

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

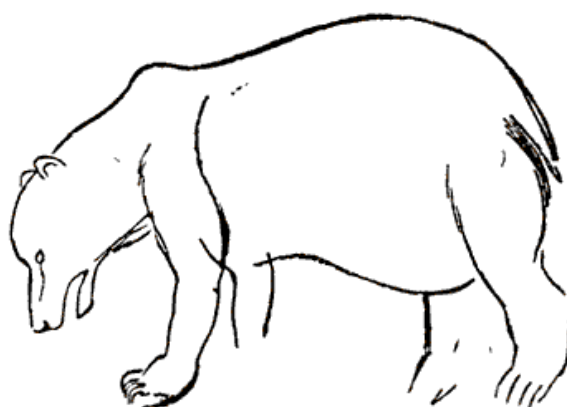


ΖΗΣΗ Α. ΝΙΚΟΛΕΤΑ

MSc Γεωλόγος

**ΜΕΛΕΤΗ ΑΠΟΛΙΘΩΜΑΤΩΝ ΑΡΚΟΥΔΑΣ
ΑΠΟ ΤΟ ΣΠΗΛΑΙΟ ΛΟΥΤΡΩΝ ΑΛΜΩΠΙΑΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ
ΙΣΟΤΟΠΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΓΕΝΕΤΙΚΩΝ ΔΕΙΚΤΩΝ:
ΜΙΑ ΝΕΑ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΩΝ
ΠΑΛΑΙΟΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2016

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

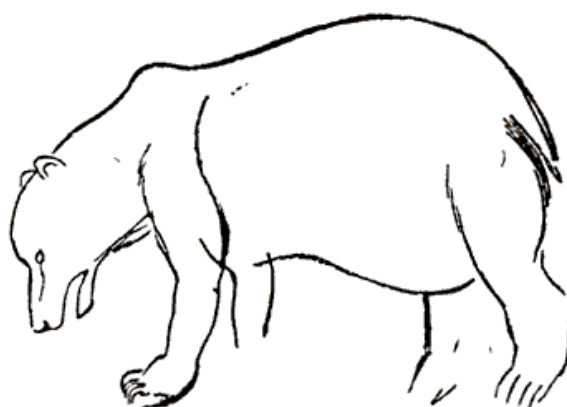


ΖΗΣΗ Α. ΝΙΚΟΛΕΤΑ

MSc Γεωλόγος

**ΜΕΛΕΤΗ ΑΠΟΛΙΘΩΜΑΤΩΝ ΑΡΚΟΥΔΑΣ
ΑΠΟ ΤΟ ΣΠΗΛΑΙΟ ΛΟΥΤΡΩΝ ΑΛΜΩΠΙΑΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ
ΙΣΟΤΟΠΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΓΕΝΕΤΙΚΩΝ ΔΕΙΚΤΩΝ:
ΜΙΑ ΝΕΑ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΩΝ
ΠΑΛΑΙΟΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2016

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

Ζήση Α. Νικολέτα

MSc Γεωλόγος

**Μελέτη απολιθωμάτων αρκούδας από το σπήλαιο
Λουτρών Αλμωπίας με χρήση ιστοτοπικών μεθόδων και
διαγενετικών δεικτών: Μια νέα προσέγγιση
των παλαιοπεριβαλλοντικών συνθηκών**

Διδακτορική Διατριβή

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας

Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 22/03/2016

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Τσουκαλά Ευαγγελία, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Επιβλέπουσα, Τμήμα Γεωλογίας ΑΠΘ

Ντότσικα Ελισάβετ, Δρ. Ερευνήτρια Α' ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ», Αθήνα

Μέλος Βασίλειος, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας ΑΠΘ

Εξεταστική Επιτροπή

Τσουκαλά Ευαγγελία, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήμα Γεωλογίας ΑΠΘ

Ντότσικα Ελισάβετ, Δρ. Ερευνήτρια Α' ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ», Αθήνα

Μέλος Βασίλειος, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας ΑΠΘ

Αθανάσιος Αργυρίου, Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, Παν. Πατρών

Σεβαστή Τριανταφύλλου, Επίκουρη Καθηγήτρια, Τμήμα Ιστορίας & Αρχαιολογίας ΑΠΘ

Νικόλαος Καντηράνης, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας ΑΠΘ Λαμρινή

Παπαδοπούλου, Επίκουρη Καθηγήτρια, Τμήμα Γεωλογίας ΑΠΘ

Αριθμός Παραρτήματος Επιστημονικής Επετηρίδας Τμήματος Γεωλογίας ΑΠΘ Νο

© Ζήση Α. Νικολέτα, 2016

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

I: *nikoleta_zissi@yahoo.gr*

Citation:

Ζήση Ν. 2016. Μελέτη απολιθωμάτων και πετρωμάτων από σπήλαια της Ελλάδος με χρήση ισοτοπικών μεθόδων: Μια νέα προσέγγιση των παλαιοπεριβαλλοντικών συνθηκών. Διδακτορική Διατριβή. Παράρτημα Επιστημονικής Επετηρίδας Τμήματος Γεωλογίας ΑΠΘ, Αρ....., Σελ.

Zisi N., 2016. Study of bear fossils from Loutra Almopias Cave by the use of isotopic methods and diagenetic indices: a new approach of the palaeoenvironmental conditions. Doctoral thesis, Scientific Annals of the School of Geology, Thessaloniki Aristotle University, Greece, no....., pp.,

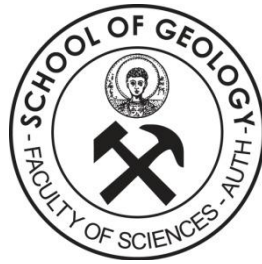
ISBN:

Εικόνα εξωφύλλου: Björn Kurtén, 1976, "The Cave Bear Story"

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

ARISTOTLE UNIVERSITY OF THESSALONIKI
SCHOOL OF SCIENCES
SCHOOL OF GEOLOGY

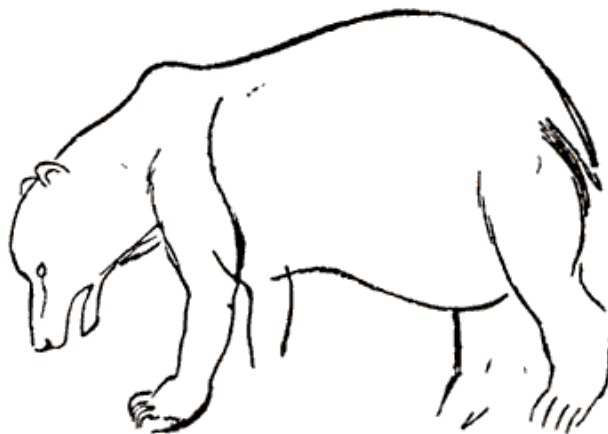


ZISI A. NIKOLETA

MSc Geologist

**STUDY OF BEAR FOSSILS FROM LOUTRA ALMOPIAS CAVE
BY THE USE OF ISOTOPIC METHODS AND
DIAGENETIC INDICES: A NEW APPROACH
OF THE PALAEOENVIRONMENTAL CONDITIONS**

DOCTORAL THESIS



THESSALONIKI

2016

Στην οικογένειά μου

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα πρωτίστως να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια της διατριβής, Αναπ. Καθηγήτρια κα Ε. Τσουκαλά για την επιστημονική επίβλεψη της εργασίας μου, καθώς και για την ηθική και ψυχολογική υποστήριξη που μου παρείχε. Μου έδειξε εμπιστοσύνη και με ενθάρρυνε κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας, τόσο στις εύκολες όσο και στις δύσκολες στιγμές. Η ακεραιότητα και η αποφασιστικότητα των συμβουλών της ήταν καθοριστικός παράγοντας σε πολλές φάσεις της περιόδου εκπόνησης της διατριβής.

Τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. κ. Β. Μέλφο, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, ευχαριστώ ιδιαίτερα για τις χρήσιμες παρατηρήσεις του σε θέματα ορυκτολογίας, διαγένεσης, παρουσίασης αναλυτικών αποτελεσμάτων και επιμέλειας του κειμένου που με βοήθησαν να ολοκληρώσω τη διατριβή μου.

Την Ερευνήτρια Α' του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος», Δρα Ε. Ντότσικα, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, ευχαριστώ για τη συνδρομή της σε θέματα σταθερών ισοτόπων και χρήσης τους στην ερμηνεία του παλαιοπεριβάλλοντος και της παλαιοδιατροφής.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Πατρών κ. Α. Αργυρίου, μέλος της εξεταστικής επιτροπής, για τις παρατηρήσεις και συμβουλές του σε θέματα ισοτοπικής γεωχημείας και στατιστικής ανάλυσης των δεδομένων.

Την Επίκουρη Καθηγήτρια του Τμήματος Ιστορίας και Αρχαιολογίας του Α.Π.Θ. κα Σ. Τριανταφύλλου, μέλος της εξεταστικής επιτροπής, θα ήθελα να ευχαριστήσω για τις συμβουλές της στον τομέα της παλαιοδιατροφής και τις παρατηρήσεις της επί του κειμένου.

Τον Επίκουρο καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. κ. Ν. Καντηράνη, μέλος της εξεταστικής επιτροπής, ευχαριστώ για τις ουσιαστικές παρατηρήσεις του στο κείμενο της διατριβής σε θέματα ορυκτολογίας και ανάλυσης των διαγενετικών δεικτών.

Την Επίκουρη Καθηγήτρια του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. κα Λ. Παπαδοπούλου, μέλος της εξεταστικής επιτροπής, ευχαριστώ πολύ για τις παρατηρήσεις της σε θέματα ορυκτολογίας, κρυσταλλογραφίας και διαγένεσης των οστών.

Ευχαριστώ θερμά τα μέλη της περιβαλλοντικής οργάνωσης "Καλλιστώ" Δρ. Αλέξανδρο Καραμανλίδη, Δρ. Γεώργιο Μερτζάνη, Δρ. Γεώργιο Ηλιόπουλο, Ορέστη Μπόσκο, Ελένη Ντελή, καθώς και Καθ. Χρήστο Βλάχο για την συνεργασία τους. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Αλέξανδρο Γιαννακόπουλο για την ανιδιοτελή προσφορά του και την καθοριστική συνεισφορά τους στη συλλογή δειγμάτων σύγχρονης καφέ αρκούσας από τις περιοχές μελέτης.

Τους συναδέλφους Δρ. Αικ. Χατζοπούλου, MSc Σπ. Παππά, Δρ. Ε. Βλάχο και Δρ. Γ. Λαζαρίδη, για την ουσιαστική βοήθειά τους στη δειγματοληψία καθώς και τις φιλικές και επιστημονικές μας συζητήσεις.

Τους Ερευνητή Β. Ψυχάρη, Ερευνητή Ν. Μπούκο, Δρ. Β. Τζιτζιό του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος», για τη βοήθειά τους σε τεχνικά θέματα της περίθλασης ακτίνων-χ, ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και φασματομετρίας υπερύθρου.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τη Δρα Γεωργία Μπασινά, την Δρα Ευαγγελία Καρατάιρη, το Νικόλαο Τζιτζιό, το Δρ. Βασίλη Τζιτζιό και τη MSc Δάφνη Κυροπούλου για την ηθική, ψυχολογική και επιστημονική υποστήριξή τους φιλική κατά τη διάρκεια της κοινής μας παρουσίας στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος».

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον πατέρα μου Αργύριο, τη μητέρα μου Σούλα και την αδερφή μου Μαρία για τη συνεχή ψυχολογική και υλική υποστήριξή τους, χωρίς την οποία θα ήταν αδύνατο να ολοκληρωθεί αυτή η διατριβή. Η ολοκλήρωσή της αποτελεί την ηθική ανταπόδοση όσων μου προσέφεραν.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω το σύζυγό μου γιατί έχει πάντα τη λύση σε κάθε πρόβλημα και γιατί ξέρει πως να φέρει πίσω το χαμένο μου χαμόγελο.

Περιεχόμενα

Κατάλογος Πινάκων vi

Κατάλογος Σχημάτων x

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ 1

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ - ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ 1

1.2 ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ..... 5

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ 6

2.1 Η ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΚΑΦΕ ΑΡΚΟΥΔΑ (*Ursus arctos*) 6

2.1.1 Πληθυσμός στην Ευρώπη και την Ελλάδα 6

2.1.2 Φυσιολογία και χαρακτηριστικά 7

2.1.3 Χειμέριος λήθαργος 11

2.1.4 Διατροφή και οδοντικά χαρακτηριστικά..... 11

2.1.5 Φυσικό περιβάλλον δραστηριοποίησης..... 13

2.1.6 Σύγχρονες μέθοδοι παρακολούθησης και προστασίας της καφέ αρκούδας 13

2.2 ΑΡΚΟΥΔΑ ΤΩΝ ΣΠΗΛΑΙΩΝ 15

2.2.1 Εξέλιξη του γένους και διαχωρισμός των ειδών 15

2.2.2 Παρουσία απολιθωμάτων εντός των σπηλαίων 19

2.2.3 Θεωρίες εξαφάνισης *Ursus spelaeus* 20

2.2.4 Αρκούδα των σπηλαίων vs καφέ αρκούδα..... 22

2.2.5 Σύνοψη 23

2.3 ΤΟ ΟΣΤΟ 25

2.3.1 Γενικά στοιχεία 25

2.3.2 Σύσταση του οστού	27
2.4 ΤΟ ΔΟΝΤΙ	31
2.4.1 Γενικά στοιχεία	31
2.4.2 Φυσιολογία δοντιού	32
2.4.3 Ιστοί δοντιού	32
2.4.4 Οστό vs δόντι.....	37
2.5 ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΣΟΤΟΠΑ	39
2.5.1 Γενικά στοιχεία	39
2.5.2 Ισοτοπική κλασμάτωση.....	41
2.5.3 Σταθερά ισότοπα και παλαιοδιατροφή.....	43
2.5.4 Σταθερά ισότοπα και παλαιοκλίμα	47
2.6 ΔΙΑΓΕΝΕΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΛΙΘΩΣΗ.....	51
2.6.1 Γενικά στοιχεία	51
2.6.2 Απολιθώματα και διαγένεση	52
2.6.3 Παράγοντες διαγένεσης.....	54
2.6.4 Μεταβολές σκελετικού υλικού κατά τη διαγένεση.....	55
2.6.5 Διαγένεση και σταθερά ισότοπα.....	57
2.6.6 Τεχνικές για ανίχνευση του βαθμού διαγένεσης	58
2.6.7 Βαθμός διαγενετικής επίδρασης σε οστά και δόντια.....	59

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ	62
3.1 ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ	62
3.2 ΣΠΗΛΛΑΙΟ ΛΟΥΤΡΩΝ ΑΛΜΩΠΙΑΣ	66
3.2.1 Εξέλιξη και Ιζηματολογία	68
3.2.2 Το ιστορικό της σπηλαιολογικής έρευνας.....	71
3.2.3 Παλαιοντολογικά ευρήματα	72

3.2.4 Χρονολογήσεις σε υλικά του σπηλαίου	74
---	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ 76

4.1 ΥΛΙΚΑ ΜΕΛΕΤΗΣ	76
4.1.1 Απολιθωμένα οστά και δόντια.....	77
4.1.2 Σύγχρονα οστά και δόντια.....	80
4.1.3 Νερά.....	81
4.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	87
4.2.1 Προετοιμασία σύγχρονων και απολιθωμένων οστών	87
4.2.2 Προετοιμασία απολιθωμένων και σύγχρονων δοντιών.....	90

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ..... 93

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	93
5.2 ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΣΟΤΟΠΑ	93
5.2.1 Ισοτοπική ανάλυση οστών και δοντιών	93
5.2.2 Ισοτοπική ανάλυση νερών.....	95
5.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (Fourier Transform - InfraRed spectroscopy, FT-IR)	96
5.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ	98
5.5 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ	101

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ..... 105

6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	105
6.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΙΣΟΤΟΠΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ	105

6.2.1 Απολιθωμένα και σύγχρονα οστά και δόντια.....	105
6.2.2 Νερά.....	116
6.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (Fourier Transform - InfraRed spectroscopy, FT-IR).....	119
6.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM) ΚΑΙ ΤΙΣ ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΕΙΣ (EDS).....	136
6.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΟΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (XRD).....	142

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	149
7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	149
7.2 ΕΠΙΜΟΛΥΝΣΕΙΣ.....	149
7.3 ΔΙΑΓΕΝΕΤΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ.....	153
7.3.1. Λόγος Ca/P.....	153
7.3.2 Κρυσταλλικότητα (CI).....	156
7.3.3 Λόγος C/P	161
7.3.4 Σχέση κρυσταλλικότητας και λόγου C/P	163
7.3.5 Σχέση των λόγων Ca/P και C/P	173
7.3.6 Δείκτες BPI, API και BAI.....	174
7.4 ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΔΙΑΓΕΝΕΤΙΚΩΝ ΔΕΙΚΤΩΝ ΜΕ ΤΙΣ ΙΣΟΤΟΠΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ	180
7.5 Σύνοψη διαγενετικής μελέτης	186
7.6 ΠΑΛΑΙΟΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΑΝΑΣΥΣΤΑΣΗ	189
7.7.1 Παλαιοδιατροφή.....	190
7.7.2 Παλαιοκλίμα.....	198
7.8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΚΑΙΝΟΤΟΜΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	206
7.8.1 Διαγενετική μελέτη.....	206

7.8.2 Ισοτοπική μελέτη 209

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΣΥΝΟΨΗ.....211

8.1 ΣΥΝΟΨΗ..... 211

8.2 ABSTRACT 212

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....215

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.....234

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.....243

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.4.1. Επί τοις εκατό κατ' όγκο (vol %) της σύστασης του νερού, του ανόργανου και οργανικού μέρους οστών, οδοντίνης και αδαμαντίνης (Skinner, 2005).....	36
Πίνακας 2.5.1. Ισοτοπική σύσταση άνθρακα και οξυγόνου στη φύση επί τοις εκατό.....	40
Πίνακας 4.1.1. Πίνακας των απολιθωμένων οστών της αρκούδας <i>Ursus ingressus</i> από το Σπήλαιο Λουτρών Αλμωπίας.	78
Πίνακας 4.1.2. Πίνακας των απολιθωμένων δοντιών της αρκούδας <i>Ursus ingressus</i> από το Σπήλαιο Λουτρών Αλμωπίας.....	79
Πίνακας 4.1.3. Δείγματα σύγχρονων οστών <i>Ursus arctos</i> και σχετικές πληροφορίες (M: αρσενικό άτομο, F: θηλυκό άτομο).....	83
Πίνακας 4.1.4. Δείγματα σύγχρονων δοντιών <i>Ursus arctos</i> και σχετικές πληροφορίες (M: αρσενικό άτομο, F: θηλυκό άτομο).....	83
Πίνακας 4.1.5. Δείγματα νερών από την περιοχή της Πίνδου.....	84
Πίνακας 4.1.6. Δείγματα νερών από την περιοχή της Ροδόπης.....	85
Πίνακας 4.1.7. Δείγματα νερών από την περιοχή του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας.....	85
Πίνακας 6.2.1. Τα αποτελέσματα της ισοτοπικής ανάλυσης των απολιθωμένων οστών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους <i>U. ingressus</i> του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, ανά θάλαμο σπηλαίου (LAC I, LAC II, LAC III, LAC Ib και LAC Ic).....	106
Πίνακας 6.2.2. Τα αποτελέσματα της ισοτοπικής ανάλυσης των απολιθωμένων δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους <i>U. ingressus</i> του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, ανά θάλαμο σπηλαίου (LAC I, LAC II, LAC III, LAC Ib και LAC Ic).....	107
Πίνακας 6.2.3. Τα αποτελέσματα της ισοτοπικής ανάλυσης των οστών της σύγχρονης καφέ αρκούδας του είδους <i>U. arctos</i> από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης.....	108
Πίνακας 6.2.4. Τα αποτελέσματα της ισοτοπικής ανάλυσης των δοντιών της σύγχρονης καφέ αρκούδας του είδους <i>U. arctos</i> από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης.....	108

Πίνακας 6.2.5. Στατιστικά δεδομένα επί των ισοτοπικών τιμών $\delta^{13}\text{C}$ των απολιθωμένων και των σύγχρονων δειγμάτων οστών και δοντιών.....	114
Πίνακας 6.2.6. Στατιστικά δεδομένα επί των ισοτοπικών τιμών $\delta^{18}\text{O}$ των απολιθωμένων και των σύγχρονων δειγμάτων οστών και δοντιών.....	115
Πίνακας 6.2.7. Ισοτοπική σύσταση δειγμάτων νερού από την περιοχή της Πίνδου.....	116
Πίνακας 6.2.8. Ισοτοπική σύσταση δειγμάτων νερού από την περιοχή της Ροδόπης.....	117
Πίνακας 6.2.9. Ισοτοπική σύσταση δειγμάτων νερού από την περιοχή του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας.....	117
Πίνακας 6.2.10. Στατιστικά δεδομένα επί των ισοτοπικών τιμών $\delta^{18}\text{O}$ των δειγμάτων νερού.....	118
Πίνακας 6.3.1. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου των απολιθωμένων οστών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους <i>U. ingressus</i> του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, ανά θάλαμο σπηλαίου (LAC I, LAC II, LAC III, LAC Ib και LAC Ic).....	122
Πίνακας 6.3.2. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου των απολιθωμένων δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους <i>U. ingressus</i> του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, ανά θάλαμο σπηλαίου (LAC I, LAC II, LAC III, LAC Ib και LAC Ic).....	123
Πίνακας 6.3.3. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου των οστών της σύγχρονης καφέ αρκούδας του είδους <i>U. arctos</i> από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης.....	124
Πίνακας 6.3.4. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου των δοντιών της σύγχρονης καφέ αρκούδας του είδους <i>U. arctos</i> από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης.....	124
Πίνακας 6.3.5. Στατιστικά δεδομένα επί των λόγων C/P των απολιθωμένων και των σύγχρονων δειγμάτων οστών και δοντιών.....	126
Πίνακας 6.3.6. Παρατηρήσεις επί του δείκτη κρυστάλλωσης των απολιθωμένων και των σύγχρονων δειγμάτων οστών και δοντιών.....	127

Πίνακας 6.3.7. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου (δείκτες API, BPI, BAI) των απολιθωμένων οστών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους <i>U. ingressus</i> του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, ανά θάλαμο σπηλαίου (LAC I, LAC II, LAC III, LAC Ib και LAC Ic).....	129
Πίνακας 6.3.8. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου (δείκτες API, BPI, BAI) των απολιθωμένων δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους <i>U. ingressus</i> του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, ανά θάλαμο σπηλαίου (LAC I, LAC II, LAC III, LAC Ib και LAC Ic).....	130
Πίνακας 6.3.9. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου (δείκτες API, BPI, BAI) των οστών της σύγχρονης καφέ αρκούδας του είδους <i>U. arctos</i> από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης.....	131
Πίνακας 6.3.10. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου (δείκτες API, BPI, BAI) των δοντιών της σύγχρονης καφέ αρκούδας του είδους <i>U. arctos</i> από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης.....	131
Πίνακας 6.3.11. Στατιστικά δεδομένα επί των τιμών του παράγοντα API των απολιθωμένων και των σύγχρονων δειγμάτων οστών και δοντιών.....	133
Πίνακας 6.3.12. Στατιστικά δεδομένα επί των τιμών του παράγοντα BPI των απολιθωμένων και των σύγχρονων δειγμάτων οστών και δοντιών.....	134
Πίνακας 6.3.13. Στατιστικά δεδομένα επί των τιμών του παράγοντα BAI των απολιθωμένων και των σύγχρονων δειγμάτων οστών και δοντιών.....	135
Πίνακας 6.4.1. Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης με SEM - EDS των απολιθωμένων οστών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους <i>U. ingressus</i> του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, ανά θάλαμο σπηλαίου (LAC I, LAC II, LAC III, LAC Ib και LAC Ic).....	137
Πίνακας 6.4.2. Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης με SEM - EDS των απολιθωμένων δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους <i>U. ingressus</i> του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, ανά θάλαμο σπηλαίου (LAC I, LAC II, LAC III, LAC Ib και LAC Ic).....	139
Πίνακας 6.4.3. Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης με SEM - EDS των σύγχρονων οστών του είδους <i>U. arctos</i> από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης.....	140

Πίνακας 6.4.4. Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης με SEM - EDS των σύγχρονων δοντιών του είδους <i>U. arctos</i> από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης.....	140
Πίνακας 6.4.5. Στατιστικά δεδομένα επί του λόγου Ca/P των απολιθωμένων και των σύγχρονων δειγμάτων οστών και δοντιών.....	141
Πίνακας 7.4.1. Σύνοψη των απολιθωμένων και σύγχρονων δειγμάτων που απορρίφθηκαν κατά τη διαγενετική μελέτη.....	187
Πίνακας 7.7.1. Πληροφορίες σχετικά με τα βιβλιογραφικά δεδομένα σύγκρισης των ισοτοπικών τιμών του οξυγόνου και του άνθρακα απολιθωμένων δειγμάτων αρκτοειδών από σπήλαια της Ευρώπης (βλ. Σχήματα 7.7.1 και 7.7.2).....	191
Πίνακας 7.7.2. Παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της ισοτοπικής σύστασης του οξυγόνου του παλαιο-νερού βάσει των οστών.....	203
Πίνακας 7.7.3. Παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της ισοτοπικής σύστασης του οξυγόνου του παλαιο-νερού βάσει των δοντιών.....	204
Πίνακας 7.7.4. Στατιστικά δεδομένα επί των ισοτοπικών τιμών $\delta^{18}\text{O}$ των νερών της περιοχής των Λουτρών Αλμωπίας και των υπολογισμένων παλαιο-νερών.....	206

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 2.1.1. Χάρτης κατανομής των δύο πληθυσμών της καφέ αρκούδας (<i>U. arctos</i>) στην Ελλάδα, στις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης (Αλ. Γιαννακόπουλος, μέλος ομάδας πεδίου «Καλλιστώ»).....	8
Σχήμα 2.2.1. Φυλογενετικό δέντρο της αρκούδας των σπηλαίων (Rabeder et al., 2004b).....	16
Σχήμα 2.2.2. Δενδρόγραμμα εξέλιξης και διαφοροποίησης των ειδών αρκούδας και διαχωρισμός του είδους <i>Ursus ingressus</i> από τα είδη <i>Ursus deningeri</i> και <i>Ursus spelaeus</i> (Rabeder et al., 2004b).....	17
Σχήμα 2.2.3. Άνω και κάτω γνάθος των <i>Ursus arctos</i> και <i>Ursus spelaeus</i> . I: Κοπήρας, C: Κυνόδοντας, P: προγόμφιος, M: γομφίος. * φατνία αντίστοιχων δοντιών (Τσουκαλά, 2003).....	24
Σχήμα 2.3.1. Μορφολογία και δομή οστού (Καλονάκης, 2007). Διακρίνεται το συμπαγές τμήμα του οστού, το περίοστεο, το σπογγώδες μέρος του οστού, τα αγγεία αίματος και ο μυελός των οστών).....	26
Σχήμα 2.4.1. Τομή και λειτουργικά μέρη κυνόδοντα (Guyton and Hall, 2006).....	33
Σχήμα 2.4.2. Τομή και λειτουργικά μέρη γομφίου (Ross et al., 2003).....	34
Σχήμα 2.5.1. Ισοτοπική κλασμάτωση ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων [τροποποιημένο (Hoefs, 2009)].....	42
Σχήμα 2.5.2. Σύνοψη των παραγόντων της ισοτοπικής κλασμάτωσης που σχετίζονται με τη μεταφορά του άνθρακα και του οξυγόνου εντός της τροφικής αλυσίδας και του υδρολογικού κύκλου, με έμφαση στους ιστούς των οστών και των δοντιών. Τα έντονα βέλη υποδεικνύουν τα βήματα στα οποία λαμβάνει χώρα σημαντική ισοτοπική κλασμάτωση (Bocherens and Drucker, 2007).....	45
Σχήμα 2.5.3. Ισοτοπικά μοντέλα τροφικής αλυσίδας για φυτοφάγα και σαρκοφάγα ζώα (Lee-Thorp et al., 1989).....	46
Σχήμα 2.5.4. Ιστογράμματα τιμών $\delta^{13}\text{C}$ σύγχρονων φυτών και αδαμαντίνης σύγχρονων θηλαστικών (Kohn and Cerling, 2002).....	46
Σχήμα 2.5.5. Εφαρμογές σταθερών και ραδιο-ισοτόπων στα μέρη του οστού (Tütken, 2003).....	50

Σχήμα 2.5.6. Σύσταση οστού και δοντιού και εφαρμογές σταθερών ισοτόπων (Bocherens and Drucker, 2007).....	51
Σχήμα 3.1.1. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής Λουτρών Αλμωπίας, τροποποιημένος από Μουντράκη (1976) (Χατζοπούλου, 2014).....	63
Σχήμα 3.2.1. Σκίτσο κάτοψης του σπηλαίου βασισμένο σε οριζοντογραφία του Θ. Χατζηθεοδώρου (Καμπούρογλου και Χατζηθεοδώρου, 1999), μορφοποιημένος από G. Withalm. Με κόκκινο τετράγωνο συμβολίζονται τα τετράγωνα οδηγία, με πορτοκαλί είναι τα τετράγωνα της ανασκαφής του Α.Π.Θ. ενώ με μπλε σημειώνονται τα τετράγωνα που ανασκάφηκαν από την Εφορεία Παλαιοανθρωπολογίας και Σπηλαιολογίας ΥΠ.ΠΟ [τροποποιημένο, (Χατζοπούλου, 2014)]. Τα δείγματα της παρούσας μελέτης ανήκουν στα ανασκαφικά τετράγωνα N10 (LAC I), B11 (LAC II), R1 (LAC III), V/W4 (LAC Ib), G10 (LAC Ic).....	67
Σχήμα 3.2.2. Στρωματογραφικές στήλες των τετραγώνων οδηγών G10 (LAC Ic), V4 (LAC Ib), N10 (LAC I), D10 (LAC II) και R2 (LAC III). Τα βάθη είναι σε cm και μετριούνται από το σημείο αναφοράς του σπηλαίου. Το απολιθωματοφόρο στρώμα τοποθετείται στο ίδιο βάθος (-130cm από το σημείο 0). Παρουσιάζει το μέγιστο πάχος του στο τετράγωνο G10. Με μαύρες γραμμές σημειώνονται οι γραμμές συσχετισμού. Τροποποιημένο από Chatzopoulou (2005) και Tsoukala et al. (2006) (Χατζοπούλου, 2014).....	70
Σχήμα 4.1.1. Θέσεις δειγμάτων αρτίγονης αρκούδας από την περιοχή της Πίνδου και της Ροδόπης, που παραχωρήθηκαν για την παρούσα μελέτη (Αλ. Γιαννακόπουλος, μέλος ομάδας πεδίου «Καλλιστώ»).....	82
Σχήμα 4.1.2. Θέσεις δειγματοληψίας νερών από την Πίνδο και την Ροδόπη (τροποποιημένο, Αλ. Γιαννακόπουλος, μέλος ομάδας πεδίου «Καλλιστώ»).....	86
Σχήμα 5.2.1. Αρχή λειτουργίας Φασματογράφου Μάζας Σταθερών Ισοτόπων [τροποποιημένο (de Groot, 2004)].....	94
Σχήμα 5.3.1. Αρχή λειτουργίας φασματοφωτόμετρου FT-IR (Τσιάπα, 2008).....	97
Σχήμα 5.4.1. Διάγραμμα λειτουργίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης [τροποποιημένο (Skoog et al., 2006)].....	100

Σχήμα 5.5.1. Ανάκλαση ακτίνων-X σε πλεγματικά επίπεδα που ισαπέχουν απόσταση d (Skoog et al., 2002).....	103
Σχήμα 6.2.1. Διάγραμμα με τις ισοτοπικές τιμές άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}$) και οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους <i>U. ingressus</i> του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας και των σύγχρονων οστών και δοντιών της σύγχρονης καφέ αρκούδας <i>U. arctos</i> από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης.....	110
Σχήμα 6.2.2. Διάγραμμα με τις ισοτοπικές τιμές άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}$) και οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) των απολιθωμένων οστών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους <i>U. ingressus</i> του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, ανά θάλαμο σπηλαίου (LAC I, LAC II, LAC III, LAC Ib και LAC Ic).....	111
Σχήμα 6.2.3. Διάγραμμα με τις ισοτοπικές τιμές άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}$) και οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) των απολιθωμένων δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους <i>U. ingressus</i> του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, ανά θάλαμο σπηλαίου (LAC I και LAC II).....	112
Σχήμα 6.2.4. Διάγραμμα με τις ισοτοπικές τιμές άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}$) και οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) των σύγχρονων οστών της καφέ αρκούδας του είδους <i>U. arctos</i> από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης, ανά είδος οστού.....	113
Σχήμα 6.2.5. Διάγραμμα με τις ισοτοπικές τιμές άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}$) και οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) των σύγχρονων δοντιών της καφέ αρκούδας του είδους <i>U. arctos</i> από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης, ανά είδος δοντιού.....	113
Σχήμα 6.2.6. Ισοτοπικές τιμές του άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}$) των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους <i>U. ingressus</i> του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας και των σύγχρονων οστών της καφέ αρκούδας του είδους <i>U. arctos</i> από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης. Το σύμβολο συν (+) συμβολίζει τη μέση (<i>mean</i>) ισοτοπική τιμή σε κάθε κατηγορία δειγμάτων, ενώ η μαύρη οριζόντια γραμμή τη διάμεσο (<i>median</i>). Οι ακραίες παρατηρήσεις (<i>outliers</i>) συμβολίζονται με κύκλο.....	114

- Σχήμα 6.2.7.** Ισοτοπικές τιμές οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας και των σύγχρονων οστών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης. Το σύμβολο συν (+) συμβολίζει τη μέση (*mean*) ισοτοπική τιμή σε κάθε κατηγορία δειγμάτων, ενώ η μαύρη οριζόντια γραμμή τη διάμεσο (*median*). Οι ακραίες παρατηρήσεις (*outliers*) συμβολίζονται με κύκλο..... 115
- Σχήμα 6.2.8.** Διάγραμμα με τις ισοτοπικές τιμές οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) των δειγμάτων νερού από τις περιοχές της Πίνδου, της Ροδόπης και του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας. Το σύμβολο συν (+) συμβολίζει τη μέση (*mean*) ισοτοπική τιμή σε κάθε κατηγορία δειγμάτων, ενώ η μαύρη οριζόντια γραμμή τη διάμεσο (*median*). Οι ακραίες παρατηρήσεις (*outliers*) συμβολίζονται με κύκλο..... 118
- Σχήμα 6.3.1.** Απεικόνιση του υπολογισμού κρυσταλλικότητας του βιοαπατίτη (Weiner and Bar-Yosef, 1990)..... 120
- Σχήμα 6.3.2.** Οι λόγοι C/P των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας και των σύγχρονων οστών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης. Το σύμβολο συν (+) συμβολίζει τη μέση (*mean*) ισοτοπική τιμή σε κάθε κατηγορία δειγμάτων, ενώ η μαύρη οριζόντια γραμμή τη διάμεσο (*median*). Οι ακραίες παρατηρήσεις (*outliers*) συμβολίζονται με κύκλο..... 125
- Σχήμα 6.3.3.** Ο δείκτης κρυστάλλωσης των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας και των σύγχρονων οστών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης. Το σύμβολο συν (+) συμβολίζει τη μέση (*mean*) ισοτοπική τιμή σε κάθε κατηγορία δειγμάτων, ενώ η μαύρη οριζόντια γραμμή τη διάμεσο (*median*). Οι ακραίες παρατηρήσεις (*outliers*) συμβολίζονται με κύκλο..... 126

- Σχήμα 6.3.4.** Οι λόγοι C/P σε σχέση με το δείκτη κρυστάλλωσης (FTIR) των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας και των σύγχρονων οστών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης..... 128
- Σχήμα 6.3.5.** Τιμές του παράγοντα API των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας και των σύγχρονων οστών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης. Το σύμβολο συν (+) συμβολίζει τη μέση (*mean*) τιμή σε κάθε κατηγορία δειγμάτων, ενώ η μαύρη οριζόντια γραμμή τη διάμεσο (*median*). Οι ακραίες παρατηρήσεις (*outliers*) συμβολίζονται με κύκλο..... 132
- Σχήμα 6.3.6.** Τιμές του παράγοντα BPI των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας και των σύγχρονων οστών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης. Το σύμβολο συν (+) συμβολίζει τη μέση (*mean*) τιμή σε κάθε κατηγορία δειγμάτων, ενώ η μαύρη οριζόντια γραμμή τη διάμεσο (*median*). Οι ακραίες παρατηρήσεις (*outliers*) συμβολίζονται με κύκλο..... 134
- Σχήμα 6.3.7.** Τιμές του παράγοντα BAI των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας και των σύγχρονων οστών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης. Το σύμβολο συν (+) συμβολίζει τη μέση (*mean*) τιμή σε κάθε κατηγορία δειγμάτων, ενώ η μαύρη οριζόντια γραμμή τη διάμεσο (*median*). Οι ακραίες παρατηρήσεις (*outliers*) συμβολίζονται με κύκλο..... 135
- Σχήμα 6.4.1.** Οι λόγοι Ca/P (SEM - EDS) των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας και των σύγχρονων οστών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης. Με διακεκομμένη γραμμή απεικονίζεται η ιδανική στοιχειομετρική αναλογία. 141

- Σχήμα 6.5.1.** Πειραματική προσέγγιση ανάλυσης του απολιθωμένου οστού A173 της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, με πέντε διαφορετικές μεθόδους εισαγωγής του, για τη χρήση της μεθόδου περίθλασης ακτίνων-X (XRD). Οι κορυφές των φασμάτων αντιστοιχούν στον βιοαπατίτη. 1: Αιώρημα σε διαφανές τζάμι, 2: Αιώρημα σε μονοκρυστάλλο, 3: Εσοχή με λείανση του υλικού με ανάγλυφη γυάλινη επιφάνεια (0,04°/3"), 4: Εσοχή με λείανση του υλικού με λεία γυάλινη επιφάνεια (0,04°/3"), 5: Εσοχή με λείανση του υλικού με λεία γυάλινη επιφάνεια (0,03°/6")..... 144
- Σχήμα 6.5.2.** Επιλεγμένα συγκριτικά φάσματα μεθόδου περίθλασης ακτίνων-X (XRD) αιωρήματος - εσοχής απολιθωμένων οστών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας. Το φάσμα κόκκινης απόχρωσης αντιστοιχεί στην ανάλυση του αιωρήματος και της μαύρης απόχρωσης στην ανάλυση με χρήση της εσοχής. Οι κορυφές των φασμάτων αντιστοιχούν στον βιοαπατίτη. Το σύνολο των φασμάτων παρατίθεται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.. 145
- Σχήμα 6.5.3.** Επιλεγμένα συγκριτικά φάσματα μεθόδου περίθλασης ακτίνων-X (XRD) σύγχρονων οστών A386, A405, C717, C718, της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos*, από την περιοχή της Πίνδου. Οι κορυφές των φασμάτων αντιστοιχούν στον υδροξυαπατίτη..... 146
- Σχήμα 6.5.4.** Πρότυπο φάσμα μεθόδου περίθλασης ακτίνων-X (XRD) καλά κρυσταλλωμένου ανθρακικού φθοριοαπατίτη (φρανκολίτη)..... 147
- Σχήμα 6.5.5.** Φάσματα μεθόδου περίθλασης ακτίνων-X (XRD) των απολιθωμένων οστών A136, A142, A135 και A300 της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, με παρουσία ασβεστίτη (Cal)..... 147
- Σχήμα 6.5.6.** Φάσματα μεθόδου περίθλασης ακτίνων-X (XRD) των απολιθωμένων οστών 870, A135 και A175 της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, με παρουσία χαλαζία (Q)..... 148

Σχήμα 7.3.1. Διάγραμμα όπου προβάλλονται οι λόγοι C/P σε σχέση με το δείκτη κρυστάλλωσης (CI) των σύγχρονων οστών της καφέ αρκούδας του είδους <i>U. arctos</i> , ανά είδος οστού (αυχέννας, γνάθος, επίμηκες, κρανίο, σπόνδυλος).....	164
Σχήμα 7.3.2. Διάγραμμα όπου προβάλλονται οι λόγοι C/P σε σχέση με το δείκτη κρυστάλλωσης (CI) των σύγχρονων δοντιών της καφέ αρκούδας του είδους <i>U. arctos</i> , ανά είδος δοντιού (C: κυνόδοντας, M2: γομφίος).....	165
Σχήμα 7.3.3. Διάγραμμα όπου προβάλλονται οι λόγοι C/P σε σχέση με το δείκτη κρυστάλλωσης των απολιθωμένων δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους <i>U. ingressus</i> του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, ανά θάλαμο σπηλαίου (LAC I και LAC II). Απεικονίζεται επίσης η γραμμική συσχέτιση μεταξύ του λόγου C/P και του δείκτη κρυστάλλωσης.....	166
Σχήμα 7.3.4. Διάγραμμα που προβάλλονται οι λόγοι C/P σε σχέση με το δείκτη κρυστάλλωσης των απολιθωμένων οστών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους <i>U. ingressus</i> του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, ανά θάλαμο σπηλαίου (LAC I, LAC II, LAC III, LAC Ib και LAC Ic).....	168
Σχήμα 7.3.5α. Διάγραμμα που προβάλλονται οι λόγοι C/P σε σχέση με το δείκτη κρυστάλλωσης των απολιθωμένων οστών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους <i>U. ingressus</i> του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας του θαλάμου LAC I.....	169
Σχήμα 7.3.5β. Διάγραμμα που προβάλλονται οι λόγοι C/P σε σχέση με το δείκτη κρυστάλλωσης των απολιθωμένων οστών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους <i>U. ingressus</i> του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας του θαλάμου LAC II.....	169
Σχήμα 7.3.5γ. Διάγραμμα που προβάλλονται οι λόγοι C/P σε σχέση με το δείκτη κρυστάλλωσης των απολιθωμένων οστών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους <i>U. ingressus</i> του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας του θαλάμου LAC III.....	170
Σχήμα 7.3.5δ. Διάγραμμα που προβάλλονται οι λόγοι C/P σε σχέση με το δείκτη κρυστάλλωσης των απολιθωμένων οστών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους <i>U. ingressus</i> του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας του θαλάμου LAC Ib.....	170

- Σχήμα 7.3.5ε.** Διάγραμμα που προβάλλονται οι λόγοι C/P σε σχέση με το δείκτη κρυστάλλωσης των απολιθωμένων οστών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας του θαλάμου LAC Ic..... 171
- Σχήμα 7.3.6.** Οι λόγοι C/P σε σχέση με το λόγο Ca/P των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας και των σύγχρονων οστών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης..... 173
- Σχήμα 7.3.7.** Διάγραμμα όπου προβάλλεται η σχέση των δεικτών BPI και API των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας και των σύγχρονων οστών και δοντιών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης..... 176
- Σχήμα 7.3.8.** Διάγραμμα όπου προβάλλεται η σχέση των δεικτών BAI και API των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας και των σύγχρονων οστών και δοντιών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης, καθώς και οι αντίστοιχες ευθείες συσχέτισης ανά ομάδα δειγμάτων..... 177
- Σχήμα 7.4.1.** Οι λόγοι Ca/P σε σχέση με τις ισοτοπικές τιμές του άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}$) των απολιθωμένων οστών (α) και δοντιών (β) της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, καθώς και των σύγχρονων οστών (γ) και δοντιών (δ) της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos*..... 181
- Σχήμα 7.4.2.** Οι λόγοι Ca/P σε σχέση με τις ισοτοπικές τιμές του οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) των απολιθωμένων οστών (α) και δοντιών (β) της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, καθώς και των σύγχρονων οστών (γ) και δοντιών (δ) της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos*..... 182
- Σχήμα 7.4.3.** Οι λόγοι C/P σε σχέση με τις ισοτοπικές τιμές του άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}$) των απολιθωμένων οστών (α) και δοντιών (β) της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, καθώς και των σύγχρονων οστών (γ) και δοντιών

(δ) της καφέ αρκούδας του είδους <i>U. arctos</i>	183
Σχήμα 7.4.4. Οι λόγοι C/P σε σχέση με τις ισοτοπικές τιμές του οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) των απολιθωμένων οστών (α) και δοντιών (β) της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους <i>U. ingressus</i> του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, καθώς και των σύγχρονων οστών (γ) και δοντιών (δ) της καφέ αρκούδας του είδους <i>U. arctos</i>	184
Σχήμα 7.4.5. Η κρυσταλλικότητα (CI) σε σχέση με τις ισοτοπικές τιμές του άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}$) των απολιθωμένων οστών (α) και δοντιών (β) της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους <i>U. ingressus</i> του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, καθώς και των σύγχρονων οστών (γ) και δοντιών (δ) της καφέ αρκούδας του είδους <i>U. arctos</i>	185
Σχήμα 7.4.6. Η κρυσταλλικότητα (CI) σε σχέση με τις ισοτοπικές τιμές του οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) των απολιθωμένων οστών (α) και δοντιών (β) της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους <i>U. ingressus</i> του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, καθώς και των σύγχρονων οστών (γ) και δοντιών (δ) της καφέ αρκούδας του είδους <i>U. arctos</i>	186
Σχήμα 7.5.1. Στατιστική επεξεργασία των ισοτοπικών τιμών του οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους <i>U. ingressus</i> του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, καθώς και των σύγχρονων οστών και δοντιών της καφέ αρκούδας του είδους <i>U. arctos</i> , μετά τη διαγενετική μελέτη. Η μαύρη οριζόντια γραμμή συμβολίζει τη διάμεσο (<i>median</i>). Οι ακραίες παρατηρήσεις (<i>outliers</i>) συμβολίζονται με κύκλο.....	188
Σχήμα 7.5.2. Στατιστική επεξεργασία των ισοτοπικών τιμών του άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}$) των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους <i>U. ingressus</i> του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, καθώς και των σύγχρονων οστών και δοντιών της καφέ αρκούδας του είδους <i>U. arctos</i> , μετά τη διαγενετική μελέτη. Η μαύρη οριζόντια γραμμή συμβολίζει τη διάμεσο (<i>median</i>). Οι ακραίες παρατηρήσεις (<i>outliers</i>) συμβολίζονται με κύκλο.....	189
Σχήμα 7.7.1. Διάγραμμα όπου προβάλλονται οι ισοτοπικές συστάσεις άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}$) και οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) απολιθωμένων δοντιών ειδών αρκούδας στην Ευρώπη (πληροφορίες Πίνακας 7.7.1).....	192

- Σχήμα 7.7.2.** Διάγραμμα όπου προβάλλονται οι ισοτοπικές συστάσεις άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}$) και οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) απολιθωμένων οστών ειδών αρκούδας στην Ευρώπη (πληροφορίες Πίνακας 7.7.1)..... 193
- Σχήμα 7.7.3.** Διάγραμμα με τη διασπορά των μέσων τιμών $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ του βιοαπατίτη των οστών διαφόρων ειδών σε σχέση με τις διατροφικές τους συνήθειες (Bösl et al., 2006) και αντίστοιχη αποτύπωση του εύρους των τιμών για τη σύγχρονη καφέ αρκούδα (*U. arctos*) και την *U. ingressus*. Σ: σαρκοφάγα, Φ: φυτοφάγα, Π: παμφάγα, Ψ: ψάρια. Η καφέ σκιασμένη περιοχή αντιστοιχεί στο εύρος των ισοτοπικών τιμών οξυγόνου και άνθρακα των δειγμάτων της σύγχρονης αρκούδας (*U. arctos*) της παρούσας μελέτης, ενώ η μπλε σκιασμένη περιοχή αντιστοιχεί το ισοτοπικό εύρος τιμών των απολιθωμένων οστών (*U. ingressus*) που αναλύθηκαν στην παρούσα μελέτη..... 197

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ - ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Το σκελετικό παλαιοντολογικό ή αρχαιολογικό υλικό είναι μια ανεξάντλητη πηγή πληροφορίας και αποτελεί αντικείμενο μελέτης εδώ και δεκαετίες. Επί της ουσίας τα ευρήματα αυτά ανοίγουν ένα παράθυρο στο παρελθόν, καθώς το σύνολο της πληροφορίας που εμπεριέχουν είναι δυνατόν να δώσει απαντήσεις σχετικά με την εξέλιξη των ειδών, το φυλετικό διμορφισμό, την παλαιοπαθολογία, την παλαιο-διατροφή, το παλαιο-κλίμα, τις μετακινήσεις πληθυσμών και πολλά άλλα. Εξαιτίας αυτής της πολυεπίπεδης προσέγγισης, επιστημονικοί τομείς όπως η χημεία, η βιολογία, η ιατρική, η γεωλογία συνεργάζονται, μελετώντας τις συνέπειες διαφόρων παραγόντων του περιβάλλοντος που αποτυπώνονται και καταγράφονται στον οργανισμό. Κοινός παρανομαστής έγινε η συνειδητοποίηση της άμεσης αλληλεπίδρασης και σύνδεσης των περιβαλλοντικών συνθηκών και παραγόντων με τα ίδια τα έμβια όντα.

Στην περιοχή Λουτρών Αλμωπίας Πέλλας η παλαιοντολογική σκαπάνη έφερε στο φως μια από τις μεγαλύτερες και σημαντικότερες συλλογές σκελετικού υλικού της αρκούδας των σπηλαίων στον ελλαδικό χώρο. Το απολιθωματοφόρο στρώμα βρίσκεται εντός του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας και η πλειονότητα του υλικού ανήκει στο είδος *U. ingressus* της πλειστοκαινικής περιόδου. Η σπουδαιότητα των ευρημάτων οφείλεται στο γεγονός ότι αρκούδες των σπηλαίων της ίδιας πλειστοκαινικής περιόδου έχουν ανασκαφεί σε πολλές παλαιοντολογικές θέσεις στην Ευρώπη. Έχοντας ως βάση την παρουσία ζώων που ανήκουν σε μια οικογένεια (αρκτοειδή) της ίδιας περιόδου, με μεγάλη

γεωγραφική εξάπλωση μπαίνει το θεμέλιο μιας συλλογικής μελέτης που δε σταματά μόνο στα χαρακτηριστικά των ειδών, αλλά συνεχίζει στην άντληση πληροφοριών για το περιβάλλον και τις συνθήκες διαβίωσής τους.

Μια επιπλέον θετική συγκυρία για την παρούσα μελέτη, αποτελεί το γεγονός ότι στον ελλαδικό χώρο διαβιώνει σήμερα εκπρόσωπος των αρκτοειδών, η σύγχρονη καφέ αρκούδα *U. arctos*, γεγονός που επιτρέπει την άμεση σύγκριση των ειδών της *U. ingressus* και των αρτίγονων εκπροσώπων του είδους *U. arctos*. Οι αρκούδες, ως παμφάγα ζώα, αποτελούν ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον αντικείμενο μελέτης σχετικά με τη διερεύνηση της διατροφής τους, διότι μπορεί να είναι ποικιλόμορφη, ενώ συχνά είναι δύσκολο να καθοριστεί βάσει των μορφολογικών τους χαρακτηριστικών. Η ανίχνευση διαφορών στη διατροφή των αρκούδων μπορεί να δώσει πληροφορίες σχετικά με τις πηγές τροφής και κατ' επέκταση τις αλλαγές του περιβάλλοντος στο οποίο δραστηριοποιείται και τρέφεται το ζώο, όπως επίσης και σχετικά με την εξέλιξη του είδους και την προσαρμοστικότητα του ζώου σε τυχόν μεταβολές του κλίματος. Έχουν καταγραφεί διαφοροποιήσεις στη διατροφή της αρκούδας από σχεδόν καθαρά φυτοφαγική έως και κυρίως σαρκοφαγική (Bocherens et al., 1994a; Barnes et al., 2002).

Η φύση του σκελετικού υλικού είναι τέτοια που επιτρέπει τη διατήρησή του στο χρόνο κάτω από κατάλληλες συνθήκες ταφής. Τα οστά και τα δόντια είναι υλικά που αποτελούνται από μια ποικιλία χημικών στοιχείων, σχηματίζοντας τόσο οργανικές όσο και ανόργανες φάσεις. Εκτός από τα κύρια στοιχεία, περιέχουν και έναν αριθμό από ιχνοστοιχεία, δηλαδή στοιχεία με μικρότερη συγκέντρωση, που συμμετέχουν στη δομή των ιστών. Τα δομικά συστατικά προμηθεύονται από τον οργανισμό μέσω της βρώσης, γεγονός που επιτρέπει στα οστά και τα δόντια να αντικατοπτρίζουν το περιβάλλον από το οποίο καταναλώνει ο οργανισμός τροφή και νερό. Η γεωχημεία αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο στη μελέτη αυτών των οργανισμών, και ως εκ τούτου τόσο τα ιχνοστοιχεία όσο και τα ισότοπα των διαφόρων στοιχείων έχουν χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή πληροφοριών σχετικά με το περιβάλλον και τη διατροφή.

Τα οστά αποτυπώνουν τη μεταβολική δραστηριότητα ενός οργανισμού, επειδή αποτελούν τους ικανούς ταμειυτήρες να απορροφήσουν και να αποδεσμεύσουν ιόντα (Dalconi et al., 2003). Η σύσταση των δοντιών μένει πιο σταθερή στη διάρκεια της ζωής του οργανισμού και ως εκ τούτου αντικατοπτρίζουν ένα μικρότερο χρονικό παράθυρο της έμβιας περιόδου ενός οργανισμού συγκριτικά με τα οστά. Η ανόργανη φάση των οστών και των δοντιών είναι κυρίως το φωσφορικό ασβέστιο με κρυσταλλική δομή που ομοιάζει αυτή του απατίτη. Δεν πρόκειται επακριβώς για τις ορυκτές φάσεις του απατίτη, υδροξυαπατίτη, ανθρακικό απατίτη ή φθοριοαπατίτη, διότι όλες οι προαναφερθείσες δομές έχουν συγκεκριμένο κρυσταλλικό πλέγμα (Krueger, 1991). Εξαιτίας αυτής της ιδιαιτερότητας στην παρούσα μελέτη η ανόργανη φάση των οστών και των δοντιών θα αναφέρεται ως βιοαπατίτης.

Οι Sullivan και Krueger (1981) ήταν οι πρώτοι που απέδειξαν ότι η ισοτοπική ανάλυση του άνθρακα του ανόργανου μέρους των οστών μπορεί να προσφέρει σημαντικές πληροφορίες, όμοιες με αυτές που εξαγόταν έως τότε μόνο από το κολλαγόνο του οστού. Παράλληλα υποστήριξαν ότι ακόμη και στην περίπτωση φτωχής διατήρησης του κολλαγόνου είναι δυνατή η εξαγωγή παλαιοδιατροφικής πληροφορίας από το βιοαπατίτη του οστού. Παρά τις αντιρρήσεις και αμφισβητήσεις (Schoeninger and DeNiro, 1982), η μεθοδολογία που σχετίζεται με τον καθορισμό της σχέσης μεταξύ της ισοτοπικής τιμής του κολλαγόνου και των ανθρακικών του βιοαπατίτη (Ambrose and Norr, 1993; Tieszen and Fagre, 1993) και των πρωτοκόλλων επεξεργασίας (Lee-Thorp, 1989; Krueger, 1991), θεμελιώθηκε το θεωρητικό υπόβαθρο της μελέτης σταθερών ισotόπων στα ανθρακικά του βιοαπατίτη.

Σημαντικά προβλήματα στις ισοτοπικές μελέτες προκαλεί η πιθανή αλλοίωση του αρχικού βιολογικού ισοτοπικού σήματος εξαιτίας διαγενετικών διεργασιών. Οι διαδικασίες αυτές εμπλουτίζουν, μειώνουν ή αντικαθιστούν τα αρχικά χημικά στοιχεία του οστού, διαφοροποιώντας τη χημική σύσταση των οστών και των δοντιών μέσω φυσικών, χημικών και βιοχημικών μηχανισμών. Το πιο συχνό αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι η ολοκληρωτική καταστροφή του οστού παρά η απολίθωσή του (Nielsen-Marsh and Hedges, 2000b; Trueman and

Martill, 2002). Σε αντίθεση με κάποια πρόσφατα αρχαιολογικά δείγματα (Hedges et al., 1995), τα παλαιότερα, απολιθωμένα οστά παρουσιάζουν μικρότερες επιδράσεις μικροβιακής δράσης (Hedges, 2002; Trueman and Martill, 2002). Μια τέτοια διαπίστωση οδηγεί στη σκέψη ότι μόνο τα οστά τα οποία δεν έχουν υποστεί μικροβιακή δράση ή εκείνα στα οποία η δράση εμποδίστηκε από φυσικές ή χημικές διεργασίες προτού η αποδόμηση προχωρήσει πολύ, μπορούν να γίνουν απολιθώματα (Trueman and Martill, 2002; Farlow and Argast, 2006). Ο βαθμός διαγένεσης που θα υποστεί ένα οργανικό υλικό εξαρτάται όχι μόνο από το χρόνο που διανύθηκε από το θάνατο του ατόμου, αλλά επίσης και από τις ιζηματολογικές συνθήκες. Σ' αυτό το μονοπάτι διερεύνησης, οι επιπτώσεις και διαφοροποιήσεις που έχει υποστεί το υλικό μετατρέπονται σε πληροφορίες σχετικές με τις συνθήκες απόθεσης.

Ενώ λοιπόν είναι σχεδόν πάντα δυνατόν να μετρηθούν οι ισοτοπικές τιμές του άνθρακα και του οξυγόνου της ανόργανης φάσης των οστών και των δοντιών, το ερώτημα που τίθεται είναι εάν και κατά πόσο οι τιμές αυτές ανταποκρίνονται σε αυτές του οργανισμού όταν βρισκόταν εν ζωή. Η εκτίμηση της διαφοροποίησης λόγω διαγένεσης μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε συγκρίνοντας τις τιμές των απολιθωμένων δειγμάτων με τις αντίστοιχες σύγχρονων, είτε χρησιμοποιώντας ενδεδειγμένες και εδραιωμένες τεχνικές. Η καλύτερη προσέγγιση είναι η αποτίμηση του βαθμού διαγένεσης με τη χρήση όσο δυνατόν περισσότερων δεικτών ώστε να καλυφθούν οι ιδιαιτερότητες της κάθε μελέτης (Kohn et al., 1999). Επιπλέον μεγάλη προσοχή απαιτεί το κομμάτι της χημικής επεξεργασίας του απολιθωμένου υλικού ώστε να απομακρυνθεί το διαγενετικό υλικό χωρίς να αλλοιωθεί το αρχικό ισοτοπικό σήμα.

Την προσέγγιση αυτή ακολούθησε η παρούσα μελέτη τόσο με τη χρήση πολλαπλών μεθόδων και διαγενετικών δεικτών, όσο και με την άμεση σύγκριση με σκελετικό υλικό από τη σύγχρονη καφέ αρκούδα. Τα δείγματα που πιστοποιήθηκαν ως κατάλληλα από τη διαγενετική μελέτη, χρησιμοποιήθηκαν για την ισοτοπική ερμηνεία. Στην ισοτοπική μελέτη συμπεριλήφθησαν επιπλέον τα δείγματα αρτίγονης αρκούδας, νερά της περιοχής της Πίνδου που διαβιώνει σήμερα η καφέ αρκούδα, καθώς και νερά από την περιοχή του Σπηλαίου

Λουτρών Αλμωπίας. Η σύνθεση των αποτελεσμάτων οδήγησαν στην ανασύσταση του παλαιοπεριβάλλοντος.

1.2 ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Πρώτος στόχος της διατριβής είναι η διαγενετική μελέτη του απολιθωμένου σκελετικού υλικού και η πιστοποίηση της καταλληλότητάς του για ισοτοπική μελέτη. Για την επίτευξη του στόχου αυτού έγινε χρήση πολλαπλών μεθόδων και υπολογισμός διαφορετικών διαγενετικών δεικτών. Παράλληλη πορεία ακολούθησε και το σκελετικό υλικό από σύγχρονη καφέ αρκούδα, ώστε να ελεγχθεί και να χρησιμοποιηθεί πιλοτικά.

Δεύτερος στόχος της διατριβής είναι η άντληση πληροφοριών σχετικά με την παλαιοδιατροφή. Τα απολιθωμένα οστά και δόντια αναλύθηκαν ισοτοπικά και οι ισοτοπικές τιμές του άνθρακα συγκρίθηκαν με βιβλιογραφικά δεδομένα από αρκτοειδή της πλειστοκαινικής περιόδου της Ευρώπης. Παράλληλα συγκρίθηκαν με τις ισοτοπικές τιμές των οστών και δοντιών της σύγχρονης καφέ αρκούδας της περιοχής της Πίνδου και της Ροδόπης.

Τρίτος στόχος είναι η ανασύσταση των παλαιοκλιματικών συνθηκών. Ο στόχος αυτός προσεγγίζεται με το συνδυασμό των ισοτοπικών τιμών του οξυγόνου των απολιθωμένων δειγμάτων της *U. ingressus*, των σύγχρονων δειγμάτων της καφέ αρκούδας *U. arctos*, των νερών που δειγματολήφθηκαν από την περιοχή της Πίνδου, της Ροδόπης και την περιοχή του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας.

Τέλος η παρούσα διατριβή φιλοδοξεί να αποδείξει ότι είναι δυνατή η μελέτη θραυσμάτων με ελάχιστο παλαιοντολογικό ή μουσειακό ενδιαφέρον προς εξαγωγή πληροφοριών πολύτιμων για τη διαμόρφωση του ψηφιδωτού του παρελθόντος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

2.1 Η ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΚΑΦΕ ΑΡΚΟΥΔΑ (*Ursus arctos*)

Τα σύγχρονα μέλη του γένους *Ursus* αποτελούν ένα σημαντικό συνδεδετικό κρίκο της σύγχρονης αλυσίδας της πανίδας και της αντίστοιχης γνώσης του παρελθόντος. Τα κοινά χαρακτηριστικά των ειδών των σύγχρονων αρκούδων, υποδηλώνουν ότι πολλά από αυτά που αφορούν τις ιδιότητες αναπαραγωγής, μεταβολισμού και χειμέριου λήθαργου χαρακτήριζαν και τις αρκούδες των σπηλαίων του Μ.-Α. Πλειστοκαίνου (Stiner, 1998). Τα κοινά αυτά χαρακτηριστικά είναι δυνατόν να χρησιμεύσουν ως βάση για μια σειρά από παρατηρήσεις και συμπεράσματα, σημαντικά για την αποσαφήνιση του παρελθόντος και ίσως ακόμη και την πρόγνωση του μέλλοντος.

2.1.1 Πληθυσμός στην Ευρώπη και την Ελλάδα

Η καφέ αρκούδα (*Ursus arctos*) αποτελεί ένα από τα οκτώ είδη αρκούδας που ζουν σήμερα (*Ursus maritimus*, *Helarctos malayanus*, *Ursus thibetanus*, *Tremarctos ornatus*, *Ursus americanus*, *Ailuropoda melanoleuca*, *Melursus ursinus*), επτά εκ των οποίων αντιμετωπίζουν τον κίνδυνο της εξαφάνισης. Από τους κυριότερους λόγους του κινδύνου αυτού, όσον αφορά την καφέ αρκούδα του ελλαδικού χώρου, είναι το κυνήγι και η συνεχιζόμενη καταστροφή του βιοτόπου τους (Μερτζάνης, 2008).

Ο συνολικός αριθμός των ατόμων της καφέ αρκούδας (*Ursus arctos*) στην Ευρώπη υπολογίζεται σήμερα σε 50.000 περίπου. Τα 2.800 περίπου άτομα

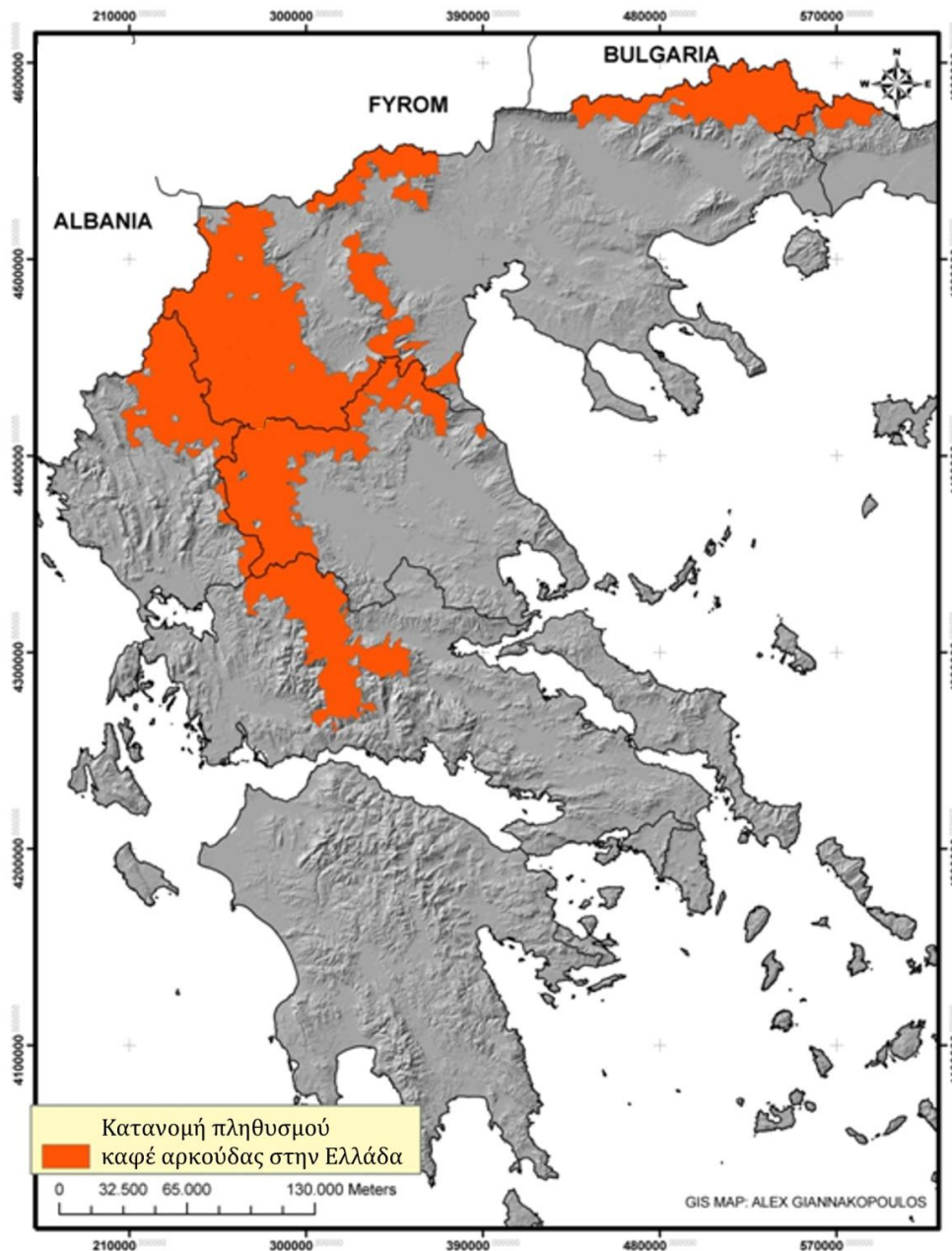
δραστηριοποιούνται στον ορεινό όγκο Άλπεων - Δειναρίδων - Πίνδου, ενώ άλλα 520 περίπου άτομα στο σύμπλεγμα Ροδόπης - Ρίλα (Zedrosser et al., 2001). Ο συνολικός πληθυσμός των Άλπεων - Δειναρίδων - Πίνδου κινδυνεύει να διαχωριστεί σε υπο-πληθυσμούς εάν οι διάδρομοι επικοινωνίας διακοπούν εξαιτίας της ανθρώπινης δραστηριότητας. Αξιοσημείωτη είναι η παρατήρηση της μετακίνησης αρσενικών ατόμων - αλλά όχι θηλυκών - από τον πληθυσμό της Αυστρίας στους υπόλοιπους πληθυσμούς των Άλπεων - Δειναρίδων - Πίνδου. Ο πληθυσμός των 520 περίπου ατόμων του συμπλέγματος Ροδόπης - Ρίλα εκτίνεται στην βορειοανατολική Ελλάδα και τη νοτιοδυτική Βουλγαρία (Mertzanis, 1999; Spassov and Spiridonov, 1999). Ο υπο-πληθυσμός της ανατολικής Ροδόπης δραστηριοποιείται εκατέρωθεν των συνόρων, κυρίως εξαιτίας της μετακίνησης αρσενικών από τη Βουλγαρία (Zedrosser et al., 2001).

Η γεωγραφική κατανομή των πληθυσμών της καφέ αρκούδας στον ελλαδικό χώρο, καλύπτει ένα μεγάλο μέρος της οροσειράς της Πίνδου με τα παρακλάδια της, καθώς και της οροσειράς της Ροδόπης σε μια συνολική έκταση περίπου 13.500 τ. χλμ., περίπου το 10% της ελληνικής επικράτειας (Σχήμα 2.1.1). Χαρακτηριστικό δε, αποτελεί το γεγονός ότι γεωγραφικά οι δύο αυτοί πυρήνες δεν επικοινωνούν μεταξύ τους, επικοινωνούν όμως εκατέρωθεν των συνόρων με τις όμορες χώρες. Σύμφωνα με ερευνητικές εργασίες και στοιχεία που προέκυψαν από τέσσερα ερευνητικά προγράμματα για τη διατήρηση της αρκούδας στη χώρα μας που πραγματοποιήθηκαν από το 1987 έως το 2002, ο συνολικός πληθυσμός της καφέ αρκούδας στον ελλαδικό χώρο υπολογίζεται σε 190-260 άτομα, ενώ στο ορεινό σύμπλεγμα της Ροδόπης ο πληθυσμός δε φαίνεται να ξεπερνά τα 25-30 άτομα (Μερτζάνης, 2008).

2.1.2 Φυσιολογία και χαρακτηριστικά

Η καφέ αρκούδα έχει άριστη ακοή και όσφρηση αλλά υστερεί στην αίσθηση της όρασης, κυρίως πέραν μιας απόστασης 80 μέτρων. Είναι εξαιρετικά ευέλικτο ζώο αναπτύσσοντας ταχύτητα που αγγίζει μέχρι και τα 60 χλμ. την ώρα, ενώ παρά το βάρος του, έχει ιδιαίτερες δεξιότητες αναρρίχησης. Πρόκειται για ζώο

εξαιρετικής ευφυΐας, προσαρμοστικότητας και διατροφικής ευελιξίας. Δεν είναι τυχαίο το γεγονός ότι δύο από τα είδη της οικογένειας των «αρκτίδων», η πολική αρκούδα (*Ursus maritimus*) και η διοπτροφόρος αρκούδα των Άνδεων (*Tremarctos ornatatus*) ζουν σήμερα στα πιο ακραία περιβάλλοντα του πλανήτη μας.



Σχήμα 2.1.1. Χάρτης κατανομής των δύο πληθυσμών της καφέ αρκούδας (*U. arctos*) στην Ελλάδα, στις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης (Αλ. Γιαννακόπουλος, μέλος ομάδας πεδίου «Καλλιστώ»).

Το βάρος της καφέ αρκούδας δεν είναι σταθερό και αυτό οφείλεται στη διαδικασία του χειμέριου λήθαργου. Τη φθινοπωρινή περίοδο φτάνει στο μέγιστο, αποθηκεύοντας λίπος προκειμένου να επιβιώσει κατά την περίοδο του λήθαργου, ενώ μετά από αυτόν έχει το ελάχιστο του βάρους της. Ο φυλετικός διμορφισμός είναι εμφανής, με τα αρσενικά άτομα να παρουσιάζουν 1,2-2,2 φορές μεγαλύτερο βάρος σε σχέση με τα θηλυκά, με πιθανότερη αιτία τον ανταγωνισμό και την κυριαρχία κυρίως την περίοδο της αναπαραγωγής. Ο διμορφισμός αυτός ξεκινά στα πρώτα χρόνια ζωής της αρκούδας και είναι απόλυτα εμφανής σε ηλικία 2-4 χρόνων. Το ενήλικο θηλυκό ζυγίζει από 70 έως 140 κιλά, ενώ το ενήλικο αρσενικό έχει βάρος που κυμαίνεται από 110 έως 250 κιλά. Η μεγάλη διακύμανση του βάρους ανάμεσα σε άτομα του ίδιου πληθυσμού οφείλεται πιθανά στην υγεία, την ηλικία, το φύλο του ατόμου, καθώς και στην ικανότητα του κάθε ατόμου να εντοπίζει και να χωνεύει συγκεκριμένες τροφές. Όσον αφορά το συνολικό μήκος ενός ενήλικου ατόμου κυμαίνεται από 1,70 έως 2,20 μέτρα (Schwartz and Haroldson, 2003; Μερτζάνης, 2008).

Στη φύση συνήθως το μέγεθος είναι καθοριστικός παράγοντας επιβίωσης ενός ζώου. Στην περίπτωση της καφέ αρκούδας το βάρος επηρεάζει και τη διαίωσιση του είδους. Ένα δυνατό αρσενικό είναι αυτό που θα κατορθώσει να ακολουθήσει με τη δυνατή του όσφρηση για μεγάλες αποστάσεις (της τάξης των δεκάδων έως και εκατοντάδων χιλιομέτρων), τα πτητικά οιστρογόνα της μελλοντικής του συντρόφου. Η εποχή του ζευγαρώματος είναι η μόνη κοινωνική περίοδος της αρκούδας και διαρκεί από τέλη Μαΐου έως τέλη Ιουλίου. Παρόλα αυτά ουσιαστικά η περίοδος της εγκυμοσύνης του θηλυκού αρχίζει πέντε μήνες αργότερα. Η λανθάνουσα αυτή κατάσταση της εγκυμοσύνης κατά την περίοδο αυτών των μηνών, ένδειξη των αξιοθαύμαστων μηχανισμών προσαρμογής της αρκούδας, αποτελεί ένα είδος αναμονής για να διαπιστωθεί εάν το ζώο θα κατορθώσει να συγκεντρώσει αρκετό λίπος ώστε να εξασφαλίσει τη επιβίωση τόσο τη δική του όσο και των νεογνών του κατά τη χειμερινή περίοδο. Εάν ένα θηλυκό δεν καταφέρει να καταναλώσει επαρκή ποσότητα τροφής αποβάλλει. Η τροφή αποτελεί τον πιο σημαντικό παράγοντα ρύθμισης του πληθυσμού της αρκούδας διότι έχει άμεση συνέπεια στις γεννήσεις. Η διατροφή της μητέρας

επιηρεάζει τόσο την εμφύτευση όσο και την ανάπτυξη του εμβρύου (Stiner, 1998; Μερτζάνης, 2008).

Η αρκούδα γεννά στα μέσα του χειμώνα σε φωλιά ειδικά διαμορφωμένη για την επιβίωση τόσο των νεογνών όσο και της μητέρας στις συνθήκες του χειμώνα. Η στενή συνήθως είσοδος της φωλιάς φράζει από το χιόνι, ενώ προτιμάται ο προσανατολισμός της να είναι τέτοιος ώστε να προφυλάσσεται από βόρειους ανέμους. Το άνετο στρώμα από φύλλα και κλαδιά, καθώς και η ζεστή αγκαλιά του θηλυκού επιτρέπουν τη δημιουργία μικροκλίματος που λειτουργεί ως θερμοκοιτίδα. Πολύ συχνά η ίδια φωλιά χρησιμοποιείται κάθε χρόνο τόσο από το ίδιο θηλυκό όσο και από γενιά σε γενιά.

Τα νεογνά ζυγίζουν 350-400 γραμμάρια, είναι τυφλά και χωρίς τρίχωμα. Μέχρι το πρώτο έτος της ηλικίας τους το βάρος τους πολλαπλασιάζεται έως και πενήντα φορές, χάρη στην πολύ υψηλή θρεπτική αξία του μητρικού γάλακτος. Τα δύο πρώτα περίπου χρόνια της ζωής τους τα περνάνε εκπαιδευόμενα από τη μητέρα τους. Την περίοδο αυτή διανύουν μεγάλες αποστάσεις μαθαίνοντας τους κανόνες της επιβίωσης. Η παρακολούθηση με τη μέθοδο της τηλεμετρίας, μιας θηλυκής αρκούδας με τα δύο μικρά της στην περιοχή της Ροδόπης, έδειξε ότι οι αποστάσεις που διένυαν ήταν πολλαπλάσιες και ο ζωτικός χώρος τριπλάσιος (σχεδόν 400.000 στρέμματα) σε σχέση με την περίοδο που το θηλυκό λειτουργούσε ως μονάδα (Μερτζάνης, 2008). Τα μικρά είναι εξαιρετικά ευάλωτα και σε περίπτωση που απομακρυνθούν ή χάσουν την προστασία της μητέρας τους, οι πιθανότητες επιβίωσης είναι μικρές (50% πιθανότητα θνησιμότητας από φυσικά αίτια και επιπλέον 25% πιθανότητα θνησιμότητας από ανθρωπογενή αίτια). Μετά το πέρας της εκπαίδευσης τα μικρά μένουν πια μόνα διότι η μητέρα τους μπαίνει εκ νέου στη διαδικασία αναπαραγωγής. Τα θηλυκά είναι ικανά να αναπαραχθούν ήδη από το τέταρτο έτος της ηλικίας τους, έχοντας συνολικά μια περίοδο γονιμότητας περίπου 15-20 χρόνια, ενώ η συνολική διάρκεια της ζωής τους είναι 20-25 χρόνια.

2.1.3 Χειμέριος λήθαργος

Ο χειμέριος λήθαργος είναι μηχανισμός προσαρμογής της αρκούδας στις αντίξοες συνθήκες του χειμώνα, κατά τη διάρκεια του οποίου μεταβολίζονται το αποθηκευμένο λίπος και ο μυϊκός ιστός του ζώου (Hellgren, 1998; Hilderbrand et al., 2000). Ο μεταβολισμός επιβραδύνεται, οι καύσεις ελαττώνονται, οι τροφικές ανάγκες μειώνονται, ενώ οι συνθήκες του μικροκλίματος της φωλιάς μειώνει στο ελάχιστο τις απώλειες θερμότητας του σώματος του ζώου. Κατά τη διάρκεια του χειμέριου λήθαργου η θερμοκρασία του σώματος της αρκούδας μειώνεται κατά 1-2°C σε σχέση με την κανονική (38°C). Οι καρδιακοί παλμοί και ο αναπνευστικός ρυθμός δεν ελαττώνονται δραστικά. Για τους ανωτέρω λόγους το επίπεδο εγρήγορσης είναι υψηλό με αποτέλεσμα την εύκολη διακοπή του μηχανισμού σε περιπτώσεις παρενόχλησης του ζώου. Μετά τη βίαιη διακοπή του μηχανισμού, το ζώο δύσκολα ξαναπέφτει σε λήθαργο, δυσκολεύεται στην εύρεση τροφής, καταναλώνει νωρίτερα το αποθηκευμένο λίπος και μειώνονται οι πιθανότητες επιβίωσής του. Αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό του χειμέριου λήθαργου της αρκούδας αποτελεί το γεγονός ότι δεν καταναλώνει τροφή και νερό αλλά επιπλέον δεν αποβάλλει ούρα και κόπρανα. Η ανακύκλωση των τοξικών αποβλήτων του οργανισμού τους και η μετατροπή σε απλούστερες ενώσεις και θρεπτικές ουσίες, αποτελεί αντικείμενο μελέτης εξαιρετικού ενδιαφέροντος. Η μέση διάρκεια χειμέριου λήθαργου σε δείγμα έξι ατόμων στην περιοχή του Γράμμου ήταν κατά μέσο όρο 84-90 ημέρες. Ωστόσο, η διάρκεια δεν είναι ίδια για όλες τις αρκούδες ενός δεδομένου πληθυσμού (Μερτζάνης, 2008).

2.1.4 Διατροφή και οδοντικά χαρακτηριστικά

Ο χειμέριος λήθαργος αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τη διακύμανση του βάρους της καφέ αρκούδας, αλλά επίσης επηρεάζει και τις διατροφικές της προτιμήσεις. Η αρκούδα είναι ζώο παμφάγο. Παρόλα αυτά όταν επανέρχεται από το λήθαργο την άνοιξη αντιμετωπίζει προβλήματα εύρεσης τροφής, μιας και οι καρποί και τα φρούτα δεν είναι ακόμη διαθέσιμα. Ούσα εξαντλημένη και φανερά αδυνατισμένη γίνεται λιγότερο επιλεκτική και καλύπτει τις ανάγκες της

τρώγοντας από μέλι και έντομα μέχρι θηλαστικά και χελώνες. Η βασική «αντιπαλότητα» μεταξύ ανθρώπου και αρκούδας οφείλεται στις επιδρομές της τελευταίας κατά την περίοδο της άνοιξης σε κοπάδια, μελισσοκομικές μονάδες και σπαρτά.

Σύμφωνα με μελέτη περιττωμάτων της αρκούδας στον ελλαδικό χώρο (ανάλυση 1.500 δειγμάτων), στο διαιτολόγιό της περιλαμβάνονται περίπου 67 είδη φυτικών και ζωικών οργανισμών. Οι βασικές της προτιμήσεις είναι φυτικής προέλευσης (85% κατά μέσο όρο προτίμηση σε τροφές φυτικής προέλευσης και 15% περίπου ζωικής) (Μερτζάνης, 2008). Πιο συγκεκριμένα σε εποχιακή δειγματοληψία περιττωμάτων διαπιστώθηκε ότι ο πιο σημαντικός τύπος τροφής το φθινόπωρο είναι η πράσινη βλάστηση, ενώ το καλοκαίρι τα φρούτα, ορισμένα εκ των οποίων βοηθούν το μεταβολισμό του ζώου εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε νερό και σάκχαρα. Την άνοιξη σκληροί καρποί, κυρίως βελανιδιάς αποτελούν σημαντικό είδος στη δίαιτα της αρκούδας. Η κατανάλωση των σπονδυλωτών είναι συχνότερη κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και του φθινοπώρου, ενώ των ασπονδύλων την άνοιξη. Στοιχεία δεν υπάρχουν για τη χειμερινή περίοδο καθώς ο χειμέριος λήθαργος και η χιονοκάλυψη της περιοχής μελέτης περιορίζουν τη συλλογή δειγμάτων. Συνοπτικά οι μελετητές των διατροφικών συνηθειών της αρκούδας καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για ένα ζώο παμφάγο που οι διατροφικές του συνήθειες προσαρμόζονται ανάλογα με το περιβάλλον που ζει, τη διαθεσιμότητα των διαφόρων ειδών τροφής σε διαφορετικές εποχές και της ανθρώπινης δραστηριότητας (Kanellopoulos et al., 2006; Paralikidis et al., 2010).

Τα δόντια της αρκούδας σε συνδυασμό με τα νύχια, αποτελούν άριστα εργαλεία άμυνας και εύρεσης τροφής. Τα δόντια είναι μεγάλα και προσαρμοσμένα για διατροφή τόσο φυτικής όσο και ζωικής προέλευσης. Ο οδοντικός τύπος της αρκούδας για κάθε ημιγνάθο (άνω/κάτω) είναι: I 3/3, C 1/1, P 4/4, M 2/3, σύνολο 42 δόντια (Pasitschniak-Arts, 1993) (I: incisor, κοπήρας, C: canine, κυνόδοντας, P: premolar, προγόμφιος, M: molar, γομφίος). Παρόλα αυτά είναι δυνατό να λείπουν κάποιοι προγόμφιοι (Schwartz and Haroldson, 2003).

2.1.5 Φυσικό περιβάλλον δραστηριοποίησης

Η γειτνίαση με αγροτικές καλλιέργειες που ερμηνεύεται σε ευκολότερη εύρεση τροφής (σιτάρι, καλαμπόκι, τριφύλλι, σπωροφόρα) είναι ένας επιπλέον παράγοντας επιλογής της ευρύτερης περιοχής δραστηριοποίησης της αρκούδας, αλλά όχι ο κύριος. Η αρκούδα είναι ένα ζώο μονήρες που κινείται κυρίως το ξημέρωμα, το σούρουπο και το βράδυ, αποφεύγοντας τις μεσημεριανές ώρες. Όντας ζώο μεγάλου όγκου και βάρους, αποφεύγει την έντονη ζέστη, γεγονός που αποδεικνύεται και από τη χαρακτηριστική κάμψη της δραστηριότητάς της στα μέσα του καλοκαιριού. Τα εκτεταμένα μικτά ή και αμιγή δάση φυλλοβόλων και κωνοφόρων καλύπτουν τόσο τις ανάγκες της για τροφή όσο και για κάλυψη, ασφάλεια και εύρεση καταφυγίου.

2.1.6 Σύγχρονες μέθοδοι παρακολούθησης και προστασίας της καφέ αρκούδας

Οι επιστήμονες της Περιβαλλοντικής Οργάνωσης «Καλλιστώ», με έδρα τη Θεσσαλονίκη, φιλοδοξούν να συγκεντρώσουν το δυνατόν περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τη δραστηριοποίηση της καφέ αρκούδας στην Ελλάδα. Σύγχρονες μέθοδοι όπως ραδιοκολάρα με σύστημα GPS/SMS βοήθησαν στη συστηματική παρακολούθηση των ζώων. Οι πληροφορίες αυτές επιβεβαίωσαν και εμπλούτισαν τις μέχρι τώρα ελλιπείς γνώσεις τόσο σχετικά με τις συνήθειες του ζώου όσο και σχετικά με την επιρροή της παρουσίας του ανθρώπου. Ενδεικτικά, αναλυτικά αποτελέσματα της ραδιοτηλεμετρίας έξι (6) αρκούδων στην περιοχή του Γράμμου, έδειξαν ότι οι αρσενικές αρκούδες διανύουν κατά μέσο όρο ημερησίως ένα χιλιόμετρο επιπλέον σε σχέση με ένα ενήλικο θηλυκό (2,56 και 1,5 χιλιόμετρα αντίστοιχα), ενώ ο ζωτικός χώρος που χρειάζονται οι αρκούδες σε όλο τον ετήσιο κύκλο κυμαίνεται από 206 έως 507 τετραγωνικά χιλιόμετρα. Η κατασκευή μεγάλων αυτοκινητοδρόμων στην Ελλάδα προκαλεί σημαντικά προβλήματα στην καφέ αρκούδα της Πίνδου. Ο πληθυσμός τους έχει

διαχωριστεί εκατέρωθεν των αυτοκινητοδρόμων και στην προσπάθεια των ατόμων να τους διασχίσουν προκαλούνται θανάσιμα ατυχήματα εις βάρος των αρκούδων (Mertzanis, 1994; Karamanlidis and Mertzanis, 2003; Karamanlidis and Georgiadis, 2009).

Για να οριοθετήσει μία τόσο μεγάλη περιοχή όσο είναι η επικράτειά της και για να κάνει γνωστή την παρουσία της, ιδιαίτερα κατά την περίοδο του ζευγαρώματος, η αρσενική αρκούδα αφήνει χαρακτηριστικά σημάδια όπως νυχιές ή δαγκωματιές, πάνω σε κορμούς κωνοφόρων κυρίως, αλλά και σε στύλους της ΔΕΗ και του ΟΤΕ, επιλέγοντας να είναι τα σημεία αυτά καίρια περάσματα του δάσους. Αυτή η "σηματοδότηση" έχει εξελιχθεί σε ένα πολύπλοκο κώδικα επικοινωνίας. Το ύψος που αφήνονται τα σημάδια πληροφορεί και προειδοποιεί για την παρουσία, το μέγεθος και την ηλικία και άρα την ιεραρχική θέση του ζώου που τα άφησε (Karamanlidis et al., 2007; Καραμανλίδης, 2008; Karamanlidis et al., 2010).

Παρόλες τις προσπάθειες για την αποκωδικοποίηση της ζωής και της βιολογίας πολλών άγριων ζώων, οι γενικές γνώσεις μας παραμένουν ελλιπείς (Karanth and Chellam, 2009), ενώ οι οικολόγοι και βιολόγοι βρίσκονται σε συνεχή προσπάθεια εύρεσης νέων μεθόδων για την πιο αποτελεσματική παρακολούθηση και προστασία τους (Long et al., 2008). Οι προσπάθειες προστασίας της καφέ αρκούδας στα Νότια Βαλκάνια παρεμποδίζεται από την έλλειψη αξιόπιστων πληροφοριών για το είδος στην περιοχή. Λίγες πληροφορίες είναι διαθέσιμες και για την Ελλάδα (Kohn and Knauer, 1998; Vlachos et al., 2000; Mertzanis et al., 2005; Kanellopoulos et al., 2006; Mertzanis et al., 2006; Karamanlidis et al., 2007; Mertzanis et al., 2008; Korsten et al., 2009), ενώ δεν υπάρχουν δημοσιευμένες πληροφορίες για την Αλβανία και την ΠΓΔΜ, πέραν κάποιας αριθμητικής προσέγγισης του πληθυσμού (Zedrosser et al., 2001).

Ο αριθμός των ατόμων της καφέ αρκούδας συρρικνώνεται κυρίως εξαιτίας της ανθρώπινης παρουσίας, η οποία χαρακτηρίζεται από παράνομη εξόντωση ζώων, υποβάθμιση και καταστροφή του βιοτόπου τους με δημιουργία μεγάλων έργων και γεωργικών εκτάσεων, καθώς και με πυρκαγιές και παράνομη υλοτομία. Η εν

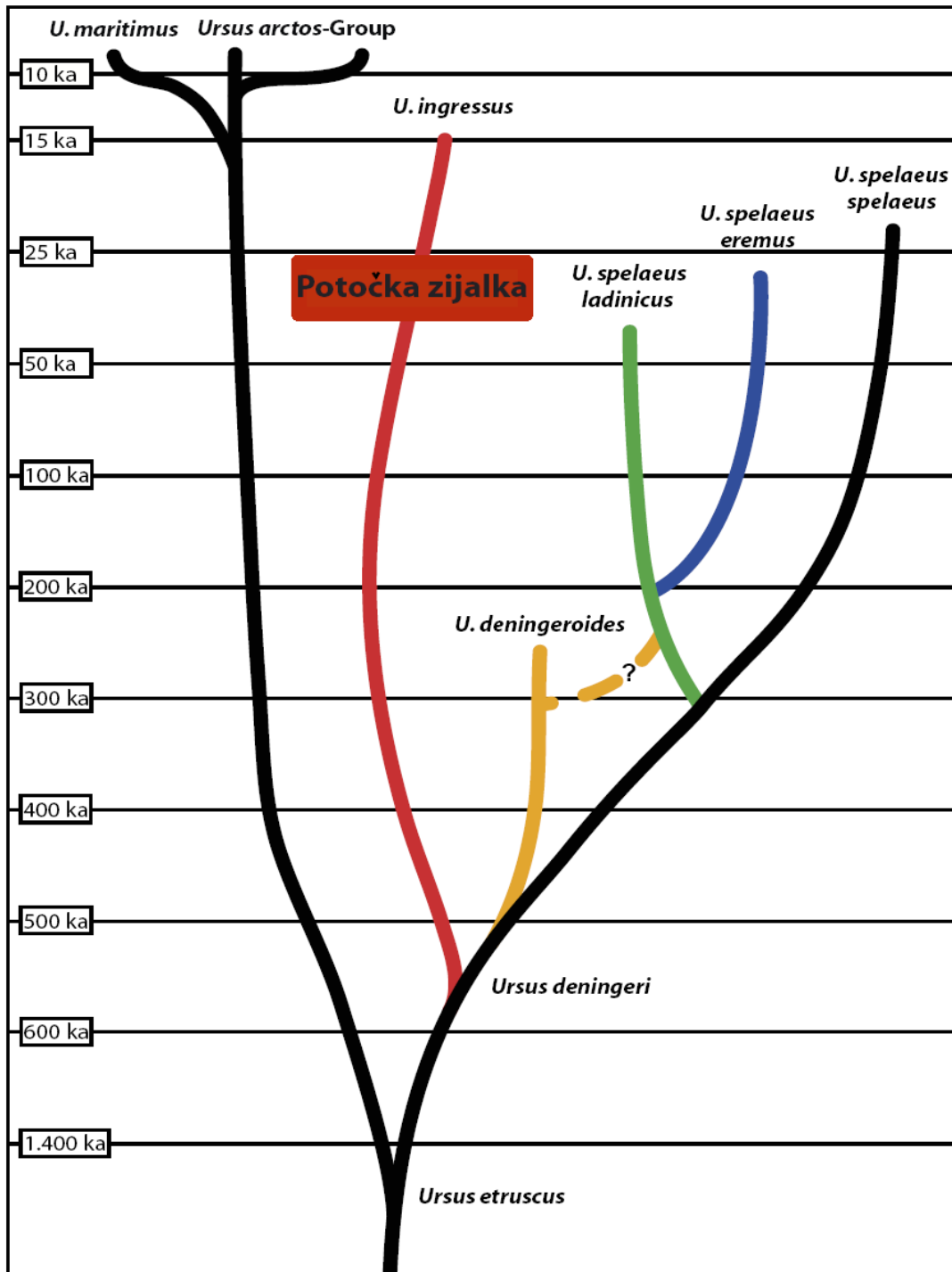
λόγω συνθήκη οδήγησε την αρκούδα και πολλά άλλα είδη στο χαρακτηρισμό τους ως απειλούμενα ή υπό εξαφάνιση. Η καφέ αρκούδα περιλαμβάνεται στο "Κόκκινο Βιβλίο των Απειλούμενων Ειδών" (Red Data Book) όπου χαρακτηρίζεται ως "κινδυνεύον" είδος. Σύμφωνα με τον παραπάνω κατάλογο, που αποτελεί και την πρώτη συστηματική και επίσημη καταγραφή μίας σημαντικής κατηγορίας απειλούμενων ειδών στη χώρα μας, η πανίδα των χερσαίων θηλαστικών της Ελλάδας (εξαιρουμένων των κητωδών) περιλαμβάνει 99 είδη. Η μεγάλη αυτή βιοποικιλότητα κατατάσσει την Ελλάδα στην τέταρτη θέση μεταξύ των 31 χωρών της Ευρώπης.

2.2 ΑΡΚΟΥΔΑ ΤΩΝ ΣΠΗΛΑΙΩΝ

2.2.1 Εξέλιξη του γένους και διαχωρισμός των ειδών

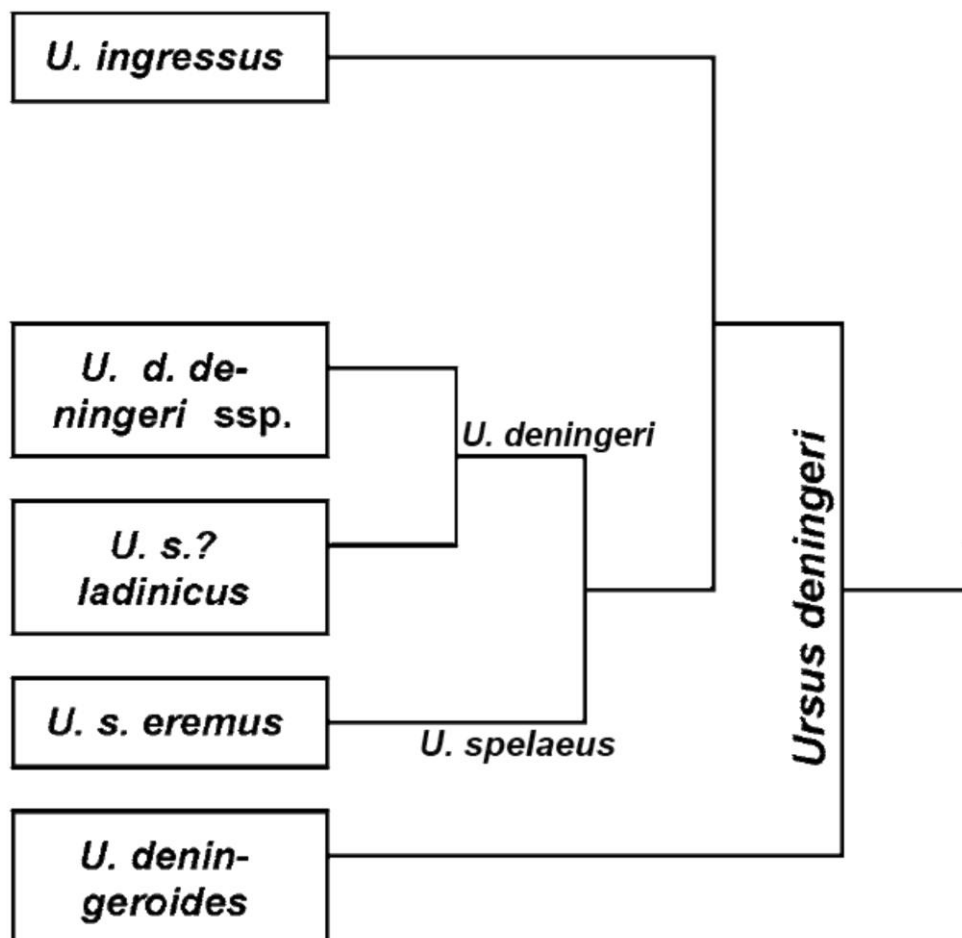
Το πρώτο μέλος του γένους *Ursus* χρονολογείται στο Πλειόκαινο, 5 εκ. χρόνια πριν από σήμερα (Before Present, BP). Το είδος ονομάζεται *Ursus minimus*, το μικρότερο σε μέγεθος από όλα τα μέλη του γένους, με αδύναμους κυνόδοντες, ολοκληρωμένη σειρά προγομφίων και ογκώδεις μασητήρες (Kurtén, 1976). Στα 2,5 εκ. χρόνια BP περίπου ένα νέο είδος εμφανίζεται, η *Ursus etruscus*, η εξέλιξη της οποίας οδηγεί στην *Ursus savini*, 1 εκ. χρόνια BP, ακολουθεί η *Ursus deningeri*, έως την εμφάνιση του είδους *Ursus spelaeus* 300 χιλιάδες χρόνια BP (Σχήμα 2.2.1)(Rabeder et al., 2004b). Σύμφωνα με μελέτες (Hänni et al., 1994; Loreille et al., 2001) ο διαχωρισμός της καφέ αρκούδας και της αρκούδας των σπηλαίων από τον κοινό τους πρόγονο πραγματοποιήθηκε 1,2-1,6 εκ. χρόνια BP.

Διάφορες επιστημονικές απόψεις που διατυπώθηκαν για περεταίρω διαχωρισμό των ειδών, δεν επικράτησαν διότι οι εν λόγω διαφοροποιήσεις θεωρήθηκε ότι οφειλόταν στο φυλετικό διμορφισμό ή ακόμη και σε διαφορές σε επίπεδο ατόμου. Μια εκ των προτάσεων έρχεται από τους Rabeder et al. (2004b), οι οποίοι βάσει μορφολογικών και γενετικών διαφορών διαχωρίζουν το είδος της *Ursus ingressus* από αυτό της *Ursus spelaeus* (το οποίο αποτελείται από τα υποείδη *Ursus s. spelaeus*, *Ursus s. ladinicus* και *Ursus s. eremus*) (Σχήμα 2.2.2).



Σχήμα 2.2.1. Φυλογενετικό δέντρο της αρκούδας των σπηλαίων (Rabeder et al., 2004b).

Η ονοματοδοσία του είδους προκύπτει από τη λατινική λέξη "*ingressus*" που σημαίνει περιπλανιέμαι, αντικατοπτρίζοντας τη μεταναστευτική κίνηση του είδους από τις Βόρειες Άλπεις, πιθανά στα 50-60 χιλιάδες χρόνια BP, περιοχές όπου κατοικούνταν από *U. eremus* και πιθανά από *U. ladinicus* ήδη από τα 80 χιλιάδες χρόνια BP (Rabeder et al., 2004a; Rabeder et al., 2008). Η προσαρμοστικότητα της *U. ingressus* σε σχέση με άλλα είδη διαπιστώνεται από το γεγονός ότι επιβίωσε του μέγιστου της τελευταίας παγετώδους περιόδου (*Last Glacial Maximum*) σε αλπικές περιοχές και εξαφανίστηκε περίπου 15 χιλιάδες χρόνια BP, σε αντίθεση με τις *U. eremus* που εξαφανίστηκαν περίπου 30 χιλιάδες χρόνια BP, ενώ οι *U. ladinicus* ακόμη νωρίτερα (Rabeder et al., 2008).



Σχήμα 2.2.2. Δενδρόγραμμα εξέλιξης και διαφοροποίησης των ειδών αρκούδας και διαχωρισμός του είδους *Ursus ingressus* από τα είδη *Ursus deningeri* και *Ursus spelaeus* (Rabeder et al., 2004b).

Μέχρι σήμερα τα πιο γειτονικά στον ελλαδικό χώρο ευρήματα του είδους *Ursus ingressus* ανασκάφηκαν στα σπήλαια Mazata και Kokalenata της Βουλγαρίας (Georgiev et al., 2010). Ανεξάρτητα από τη γενική αποδοχή ή όχι του διαχωρισμού της *Ursus ingressus* από την *Ursus spelaeus*, οι ενδείξεις αναπαραγωγικής απομόνωσης - βάσει των μέχρι σήμερα δεδομένων - μεταξύ πληθυσμών αρκούδας αποτελεί γεγονός, ακόμη και σε περιπτώσεις στις οποίες η απόσταση που χωρίζει τα κατοικημένα σπήλαια μπορεί να διανυθεί από άνθρωπο σε δύο ώρες περίπου, χωρίς την ύπαρξη φυσικών εμποδίων (Hofreiter et al., 2004; Rabeder et al., 2004a). Επιπλέον, σύμφωνα με γονιδιακή μελέτη από τους Hofreiter et al. (2004), παρόλο που επιβεβαιώνεται η δυνατότητα μετακίνησης μεγάλων αποστάσεων από θηλυκά άτομα αρκούδας των σπηλαίων, παρατηρήθηκαν περιπτώσεις απουσίας τέτοιων ενδείξεων για χρονικό διάστημα 15 χιλιάδων χρόνων (περίπου στα 30-50 χιλιάδες χρόνια BP). Πιθανός φυλο-γεωγραφικός διαχωρισμός, βιολογικές διαφοροποιήσεις ή ακόμη και οι κλιματικές διακυμάνσεις είναι παράγοντες που μπορεί να οδήγησαν στην παρατηρούμενη αναπαραγωγική απομόνωση ομάδων αρκούδων των σπηλαίων, σύμφωνα με τους ίδιους συγγραφείς.

Η γενετική απόσταση ανάμεσα στις σύγχρονες πολικές και τις καφέ αρκούδες είναι 5,4% (Hofreiter et al., 2002), ενώ η αντίστοιχη απόσταση ανάμεσα σε δύο υπό μελέτη απομονωμένους αναπαραγωγικά πληθυσμούς είναι 7,3% (Hofreiter et al., 2004). Αντίστοιχες μελέτες επεσήμαναν μικρότερη γενετική διαφορετικότητα των αρκούδων των σπηλαίων σε σχέση με τους πληθυσμούς της καφέ αρκούδας στην Ευρώπη και συγκεκριμένα 4,4% για τις αρκούδες των σπηλαίων και <7,5 για τις καφέ αρκούδες της Ευρώπης (Taberlet and Bouvet, 1994). Λαμβάνοντας ως δεδομένο ότι σε κατάσταση αιχμαλωσίας είναι δυνατή η αναπαραγωγή γόνιμων απογόνων μεταξύ πολικής και καφέ αρκούδας, συμπεραίνεται ότι η αναπαραγωγή μεταξύ των εν λόγω αρκούδων των σπηλαίων θα μπορούσε να είναι δυνατή (Hofreiter et al., 2004), παρόλα αυτά δεν έλαβε χώρα.

Η βασικότερη ίσως κινητήρια δύναμη για να διανύσουν οι αρκούδες μεγάλες αποστάσεις είναι η αναπαραγωγική διαδικασία. Το δεδομένο της

αναπαραγωγικής απομόνωσης υποδεικνύει ενδεχομένως και μια γεωγραφική απομόνωση. Κατά συνέπεια η ποικιλία της τροφής που καταλάωναν θα μπορούσε να είναι σχετικά περιορισμένη, αν λάβει κανείς υπόψιν ότι ο κύριος παράγοντας της διαφοροποίησης των ειδών χλωρίδας και πανίδας, είναι ο γεωγραφικός.

2.2.2 Παρουσία απολιθωμάτων εντός των σπηλαίων

Κατά τη διάρκεια του 19^{ου} αιώνα σπήλαια με τεράστιες ποσότητες απολιθωμένων οστών αρκούδας των σπηλαίων (*Ursus spelaeus*) ανακαλύφθηκαν στη Γερμανία, Γαλλία, Ελβετία, Αυστρία, Ιταλία, Ουγγαρία, Τσεχία, Σλοβακία, Πολωνία, Ρωσία και Βέλγιο.

Πρόσφατες μελέτες τοποθετούν την αρκούδα των σπηλαίων πολύ πέρα από την Ευρώπη, ακόμη και σε εκτεταμένες περιοχές της Β. Ασίας (Knapp et al., 2009). Η ιδιαίτερος εκτεταμένη γεωγραφική εξάπλωση του είδους υποδεικνύει ότι οι αρκούδες των σπηλαίων προσαρμόστηκαν σε ποικίλα περιβάλλοντα, καταλαμβάνοντας μεγάλο εύρος διαφορετικών οικολογικά περιοχών.

Από τα πρώτα ερωτήματα που δημιουργήθηκαν σχετικά με την παρουσία της μεγάλης αυτής ποσότητας απολιθωμάτων στις "αρκουδοσπηλιές", ήταν ο τρόπος που βρέθηκαν στο εσωτερικό τους. Τις τέσσερις κυριότερες θεωρίες που διατυπώθηκαν περιγράφει ο Kurtén (1976).

Αρχικά διατυπώθηκε η θεωρία της παρουσίας των οστών μέσα στα πετρώματα πριν το σχηματισμό των σπηλαίων. Η άποψη αυτή εγκαταλείφτηκε οριστικά μετά την εδραίωση της θεωρίας σχηματισμού των ασβεστολίθων στο θαλάσσιο πυθμένα. Η υπόθεση ότι τα οστά μεταφέρθηκαν μέσα στα σπήλαια από κάποιο κατακλυσμικό γεγονός επίσης δεν ευδοκίμησε, λόγω της απουσίας οστών άλλων ειδών. Η συμμετοχή της ανθρώπινης παρουσίας, με την ιδιότητα του εξαίρετου κυνηγού αρκούδων, ταλάνισε ιδιαίτερα τους επιστήμονες της εποχής, ιδιαίτερα τη δεκαετία του 1850, όταν και ανακαλύφθηκε ο Νεαντερτάλιος άνθρωπος, ο οποίος έζησε στην Ευρώπη κατά τη διάρκεια της τελευταίας παγετώδους περιόδου και ήταν σύγχρονος της αρκούδας των σπηλαίων. Αυτό που δεν εξηγεί

η άποψη αυτή είναι η παρόμοια εξελικτική πορεία και η ταυτόχρονη παρακμή των δύο ειδών. Η τελευταία και πιο επικρατής θεωρία υποστηρίζει την εκούσια είσοδο των αρκούδων μέσα στα σπήλαια όπου απεβίωσαν, αφήνοντας τα οστά τους να σκεπαστούν σταδιακά από ιζήματα.

Τα σπήλαια αποτελούσαν κατάλληλα καταφύγια στην προσπάθεια επιβίωσης των αρκούδων κατά τους χειμερινούς μήνες (Kurtén, 1976). Στην πορεία των μελετών διαπιστώθηκε ότι στις περισσότερες περιπτώσεις ευρημάτων, οι αρκούδες απεβίωσαν εντός του σπηλαίου κατά τη διάρκεια του χειμέρου λήθαργου. Πιθανά επρόκειτο για τα άτομα εκείνα που δεν κατόρθωσαν να αποθηκεύσουν το απαραίτητο λίπος που απαιτούνταν για την επιβίωση τους καθόλη τη διάρκεια της χειμéricaς περιόδου. Την ίδια μοίρα είχαν και τα μικρά τους, στα οποία η μητρική φροντίδα είναι απαραίτητη για την επιβίωσή τους, έχοντας σχεδόν πλήρη εξάρτηση από τη μητέρα τους τα δύο πρώτα χρόνια ζωής τους. Επιπλέον η παλαιο-παθολογία έφερε στο φως πληροφορίες που αφορούν αρρώστιες, ατυχήματα, τραυματισμούς, μολύνσεις κ.ά. Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις τα ευάλωτα άτομα είτε έβρισκαν καταφύγιο στα σπήλαια, είτε λόγω της κατάστασης τους δεν κατάφεραν να επιβιώσουν κατά τους χειμερινούς μήνες.

Τέλος, μια επιπλέον ευνοϊκή συνθήκη για τη διατήρηση μιας τέτοιας πληθώρας απολιθωμάτων αποτελεί το σταθερό περιβάλλον θερμοκρασίας και υγρασίας ενός σπηλαίου (Rabeder et al., 2004a), κυρίως σε σύγκριση με υπαίθρια περιβάλλοντα, όπου τα οστά και τα δόντια υπόκεινται καθημερινά στις θερμοκρασιακές μεταβολές και τα καιρικά φαινόμενα. Οι συγκυρίες αυτές οδήγησαν στις μεγάλες συγκεντρώσεις, ως επί το πλείστον, καλά διατηρημένων οστών και δοντιών της αρκούδας των σπηλαίων (*Ursus spelaeus*).

2.2.3 Θεωρίες εξαφάνισης *Ursus spelaeus*

Η εξαφάνιση ειδών με το πέρας του γεωλογικού χρόνου αποτελεί φυσικό επόμενο της εξέλιξης της ζωής. Το ίδιο ισχύει και στην περίπτωση της *Ursus spelaeus*, με τη διαφορά ότι η πληθώρα των ευρημάτων και οι πληροφορίες που

μπορούν να αντληθούν από τα απολιθώματα είναι δυνατόν να δώσουν απαντήσεις για τη διαλεύκανση των συνθηκών εξαφάνισης του συγκεκριμένου είδους.

Τα σενάρια που διατυπώθηκαν είναι πολλά και οι θεωρίες αφορούν τόσο αιτίες γενικευμένες όσο και περιορισμένες σε τοπικό επίπεδο, όπως π.χ. ισχύει στην περίπτωση της Μεγάλης Βρετανίας όπου η εκτεταμένη παρουσία της *Ursus arctos* θεωρήθηκε καταλυτική (McLellan and Reiner, 1994). Πέραν της παρουσίας άλλων μεγάλων θηλαστικών, η εύρεση τροφής, οι ασθένειες, ο ανταγωνισμός μεταξύ ατόμων του είδους θεωρείται ότι υπήρξαν καθοριστικοί παράγοντες (Burke, 2000).

Άλλοι συγγραφείς (Carasso and Caramiello, 1999) πραγματοποίησαν μελέτη σε τουλάχιστον 388 άτομα του είδους *Ursus spelaeus*, ηλικίας 10-100 χιλιάδων ετών, στη σπηλιά Rocala, κοντά στη Τεργέστη της ΒΑ Ιταλίας. Βάσει λοιπόν παλαιο-παθολογικών ενδείξεων υποστηρίζουν ότι η εξαφάνιση των μεγάλων αρκούδων της Ευρώπης στο τέλος της τελευταίας παγετώδους περιόδου, οφείλεται στη μη προσαρμογή των μασητικών τους οργάνων.

Στις κλιματικές αλλαγές θα μπορούσε να αποδοθεί η διαμόρφωση των γενετικών προφίλ τα οποία σταδιακά οδήγησαν στην εξαφάνιση των αρκούδων των σπηλαίων (Orlando et al., 2002). Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τους Orlando et al. (2002), η γενετική διαφορετικότητα ανάμεσα σε πληθυσμούς της αρκούδας των σπηλαίων, περιοριζόταν σε ψυχρές περιόδους. Η εξαφάνιση των αρκούδων των σπηλαίων τοποθετείται στα τέλη της τελευταίας παγετώδους περιόδου. Όταν ξεκίνησε επομένως η διαδικασία της εξαφάνισης του είδους, οι κλιματικές συνθήκες ήταν ψυχρές, ενώ ταυτόχρονα μειωνόταν η γενετική διαφορετικότητα (Orlando et al., 2002; Knapp et al., 2009).

Διατυπώθηκε επίσης η άποψη ότι στην εξαφάνιση της αρκούδας των σπηλαίων συντέλεσε η ταυτόχρονη παρουσία του Νεαντερτάλιου ανθρώπου. Σύμφωνα με πιο πρόσφατες μελέτες αυτά τα δύο είδη παρουσιάζουν εντυπωσιακές ομοιότητες σχετικά με την εξελικτική τους πορεία και το χρόνο παρακμής τους (Estévez, 2004). Ο διαχωρισμός των ειδών *Homo sapiens* και *Ursus arctos* από

τους προγόνους τους, έλαβε χώρα στο Κ.-Μ. Πλειστόκαινο και εν τέλει αντικατέστησαν πλήρως τον Νεαντερτάλιο και την αρκούδα των σπηλαίων αντίστοιχα. Αμφότερα τα εξελιγμένα είδη παρουσιάζουν μικρότερο σωματότυπο και ως εκ τούτου πιθανολογείται ότι είναι πιο ικανοί κυνηγοί. Ο ανταγωνισμός μεταξύ της αρκούδας των σπηλαίων και του Νεαντερτάλιου, εξαιτίας των κοινών τους στόχων στο κυνήγι δεν είναι εύκολο να διαπιστωθεί, διότι δεν έχει πλήρως αποσαφηνιστεί το ποσοστό συμμετοχής του κρέατος στη διαίτα της αρκούδας των σπηλαίων και το ποσοστό της χορτοφαγικής διαίτας του Νεαντερτάλιου. Ο ανταγωνισμός των δύο ειδών στο κομμάτι της χορτοφαγικής τους διαίτας θεωρείται μάλλον απίθανος. Η διαφορετική αυτή προσέγγιση και οπτική εγείρει το ερώτημα εάν η εξαφάνιση της αρκούδας των σπηλαίων οφείλεται στην παρουσία του ανθρώπου ή εάν κάποιοι άλλοι παράγοντες οδήγησαν στην εξαφάνιση και των δύο ειδών.

Το πλήθος των απολιθωμένων ευρημάτων αποδεικνύει ότι η αρκούδα των σπηλαίων ήταν είδος με εκτεταμένη γεωγραφική εξάπλωση. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η εξαφάνιση του είδους πιθανά να οφείλεται σε συνδυασμό παραγόντων παρά σε ένα και μόνο γενικευμένο παράγοντα που επηρέασε το σύνολο του πληθυσμού. Ο ανταγωνισμός με άλλα μεγάλα θηλαστικά συμπεριλαμβανομένης και της καφέ αρκούδας (*Ursus arctos*), καθώς επίσης και οι κλιματικές αλλαγές που επηρεάζουν πολυδιάστατα ένα φυσικό περιβάλλον, αποτελούν πιθανούς παράγοντες που οδήγησαν στην εξαφάνιση. Οι παράγοντες αυτοί ενδεχομένως επηρέασαν σε διαφορετικό βαθμό και με διαφορετική ένταση τους κατά τόπους πληθυσμούς της *Ursus spelaeus*.

2.2.4 Αρκούδα των σπηλαίων vs καφέ αρκούδα

Μια συνοπτική σύγκριση ανάμεσα στην ανατομία και φυσιολογία της αρκούδας των σπηλαίων με τη σύγχρονη καφέ αρκούδα, δίνει μια πρώτη ιδέα σχετικά με τις διατροφικές συνήθειες, τη διάπλαση και τις ικανότητες ή/και αδυναμίες της πρώτης.

Τόσο το κρανίο, όσο και ο σκελετός της αρκούδας των σπηλαίων υποδεικνύουν ένα αρκετά μεγαλύτερο ζώο σε σχέση με τη σύγχρονη καφέ αρκούδα. Σύμφωνα με υπολογισμούς και συγκρίσεις οστών, ο Kurtén (1976) κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η αρκούδα των σπηλαίων ήταν περίπου 2,5-3 φορές μεγαλύτερη από μια μέση σημερινή καφέ αρκούδα της Ευρώπης. Η θηλυκή θα μπορούσε να φτάσει λίγο περισσότερο από το μισό του βάρους του αρσενικού.

Η σχετικά ασθενής όραση, η ανεπτυγμένη όσφρηση και ο παρόμοιος εγκέφαλος με αυτόν μιας μέσης καφέ αρκούδας, υποδεικνύουν ότι η αρκούδα των σπηλαίων δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες διαφορές από τη σύγχρονη καφέ αρκούδα, όσον αφορά το τρόπο ζωής και την εύρεση τροφής.

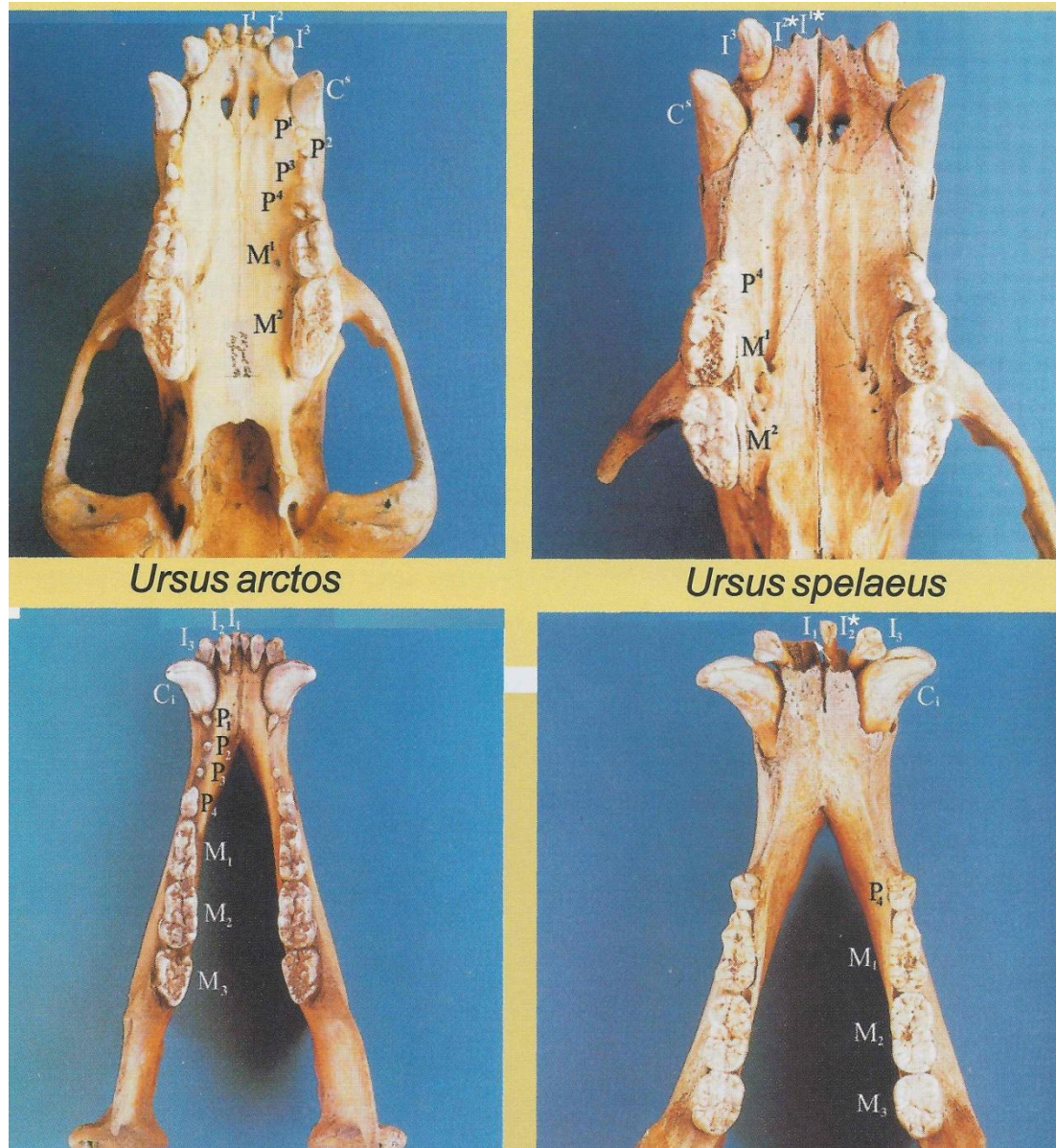
Η οδοντοστοιχία αποτελεί σημαντική ένδειξη και πηγή πληροφορίας σχετικά με τη διατροφή ενός ζώου (Kurtén, 1976). Η αρκούδα των σπηλαίων είχε μικρούς κοπτήρες, τυπικούς ενός σαρκοφάγου, μεγάλους κυνόδοντες φονικούς για το θήραμα, σχετικά αιχμηρούς προγομφίους για τεμαχισμό σάρκας και γομφίους ειδικά διαμορφωμένους για μάσηση τροφής φυτικής προέλευσης. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι σε πολλές περιπτώσεις μεγάλης ηλικίας αρκούδων των σπηλαίων παρατηρείται το φαινόμενο εκτεταμένης φθοράς των γομφίων έως και τη ρίζα, αποτέλεσμα μάσησης της σκληρής κυτταρικής μεμβράνης που περικλείει τα φυτά. Παρόμοια φαινόμενα παρατηρούνται σήμερα και στις σύγχρονες καφέ αρκούδες (Σχήμα 2.2.3).

2.2.5 Σύνοψη

Η αρκούδα των σπηλαίων εξαπλώθηκε από την Δυτική Ευρώπη μέχρι τη Μέση Ανατολή από τα 250 χιλιάδες μέχρι τα 12 χιλιάδες χρόνια BP (Orlando et al., 2002) και το Ισραήλ (Tchernov and Tsoukala, 1997).. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, οι κλιματικές μεταβολές ήταν ιδιαίτερα δυναμικές, κυμαινόμενες μεταξύ παγετωδών και εύκρατων επεισοδίων.

Η αρκούδα των σπηλαίων χαρακτηρίζεται ως είδος περιορισμένης μεταναστευτικής δραστηριότητας (Kurtén, 1968; Guerin and Patou-Mathis, 1996), ενώ έχει αποδειχθεί ότι τα ψυχρά κλιματικά επεισόδια οδήγησαν στη

μειωμένη γενετική διαφορετικότητά τους (Orlando et al., 2002). Ο συνδυασμός των επιστημονικών αυτών συμπερασμάτων υποδεικνύει μια σχετική αναπαραγωγική απομόνωση της αρκούδας των σπηλαίων πριν την εξαφάνισή της ως είδος και ως εκ τούτου μιας πιθανής περιορισμένης γεωγραφικής μετακίνησης.



Σχήμα 2.2.3. Άνω και κάτω γνάθος των *Ursus arctos* και *Ursus spelaeus*. I: Κοπήρας, C: Κυνόδοντας, P: προγόμφιος, M: γομφίος. * φατνία αντίστοιχων δοντιών (Rabeder, 1991, τροποποιημένο από Τσουκαλά, 2003).

Δεδομένης της πληθώρας των ευρημάτων, της ευρείας κατανομής τους στο χώρο και στο χρόνο και της μορφολογικής διαφορετικότητας που παρουσιάζουν, οι αρκούδες των σπηλαίων καθίστανται ως ένα πολλά υποσχόμενο μοντέλο απευθείας παρατήρησης της εξέλιξης στο χρόνο, της περιόδου εξαφάνισης και της διαφορετικότητας των πληθυσμών που διαμορφώθηκε από τις κλιματικές μεταβολές κατά τη διάρκεια του Πλειστοκαίνου (Loreille et al., 2001).

Η ιδιαίτερη επιστημονική αξία των ευρημάτων της αρκούδας των σπηλαίων είναι διάχυτη από τα πρώτα κιόλας χρόνια μελέτης τους. Το γεγονός αυτό αποδεικνύεται και από το βιβλίο "The cave bear story - life and death of a vanished animal" (Kurtén, 1976), μιας από τις πρώτες και πιο ολοκληρωμένες διεθνούς εύρους αναφορές. Το επιστημονικό ενδιαφέρον για το συγκεκριμένο είδος παραμένει αμείωτο και η ευτυχής συγκυρία παρουσίας συγγενών του (καφέ αρκούδα) προσφέρει πεδίο μελέτης για το παρελθόν, τη σύγκριση με το παρόν και ενδεχομένως την πρόβλεψη για το μέλλον.

2.3 ΤΟ ΟΣΤΟ

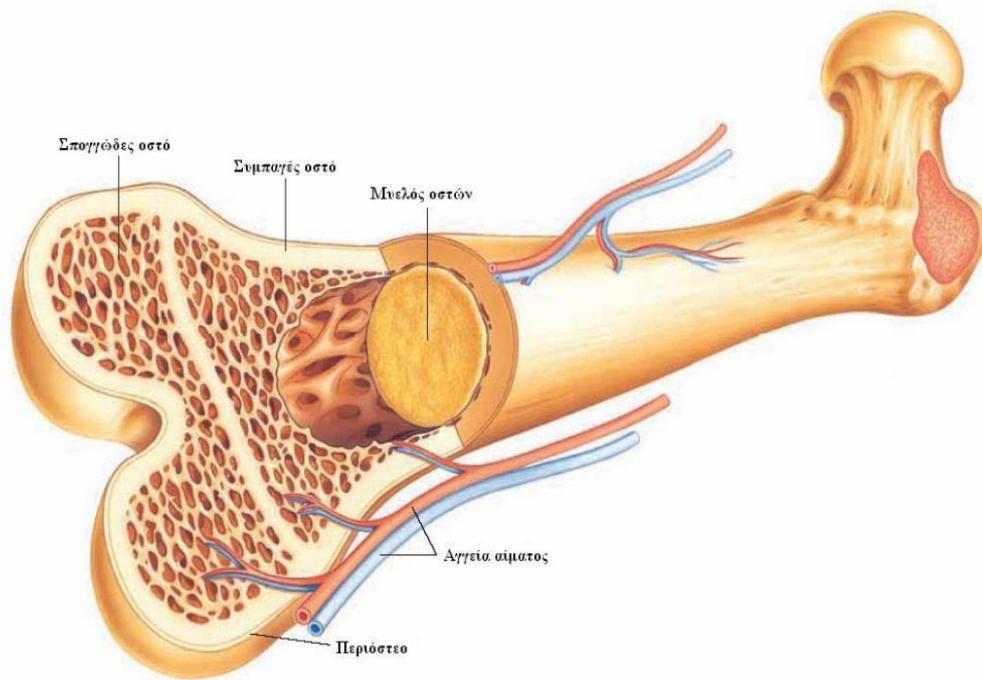
2.3.1 Γενικά στοιχεία

Τα οστά ή αλλιώς κόκκαλα ενός οργανισμού είναι υπόλευκοι, σκληροί και ανθεκτικοί ιστοί. Συνδεόμενοι μεταξύ τους με τις αρθρώσεις σχηματίζουν το σκελετό του σώματος, επιτελώντας διττό έργο. Αφενός καθιστούν δυνατή την κίνηση και στάση και αφετέρου προστατεύουν τα εσωτερικά, ευπαθή όργανα, όπως ο εγκέφαλος και τα σπλάχνα. Έχουν την ικανότητα να αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της ζωής των οργανισμών, ενώ διαφοροποιούνται ανάμεσα στα διάφορα είδη ζώων.

Ο βασικός τύπος σχηματισμού του οστού, ξεκινά με ένα άθροισμα από οστεοβλάστες (κύτταρα που δημιουργούν τον οστίτη ιστό) εμποτισμένους σε ένα στρώμα από τραχείες πλεγμένες ίνες κολλαγόνου (Σχήμα 2.3.1). Τα κύτταρα συνδέονται μέσω των κυτταρικών προεκβολών τους. Όταν αυτά τα αρχικά

μικρά τμήματα οστού ασβεστοποιηθούν, τα κύτταρα εγκλείονται σε οστικές κοιλότητες και σωληνάκια (Halstead, 1974). Επομένως πρώτα αποτίθεται η οργανική κύρια μάζα και μετά οι κρύσταλλοι του ανόργανου μέρους. Εν συνεχεία οργανώνονται σε στρώματα που ονομάζονται ελάσματα, τα οποία με τη σειρά τους οργανώνονται σε διάφορες δομές ανώτερης τάξης, ανάλογα με τον τύπο του οστού (Weiner et al., 2000).

Κάθε ίνα κολλαγόνου συμπαγούς οστού αποτελείται από επαναλαμβανόμενα κατά μήκος, περιοδικά τμήματα κάθε 640 Å. Οι κόκκοι βιοαπατίτη βρίσκονται παραπλεύρως του κάθε τμήματος της ίνας, προσκολλημένοι ισχυρά πάνω σε αυτό. Αυτός ο στενός δεσμός αποτρέπει τη διάτμηση του οστού, εμποδίζοντας τη μετατόπιση κόκκων και κολλαγόνου και προσδίδοντας σημαντική ισχύ στο οστό. Επιπλέον, τα τμήματα των γειτονικών κολλαγονούχων ινών επικαλύπτουν το ένα το άλλο, αναγκάζοντας τους κρυστάλλους του ανόργανου μέρους να πάρουν τη μορφή καλοδομημένου τείχους (Guyton and Hall, 2006).



Σχήμα 2.3.1. Μορφολογία και δομή οστού (Καλονάκης, 2007). Διακρίνεται το συμπαγές τμήμα του οστού, το περίοστεο, το σπογγώδες μέρος του οστού, τα αγγεία αίματος και ο μυελός των οστών.

Το κολλαγόνο των οστών έχει μεγάλες εφελκυστικές δυνάμεις, ενώ τα άλατα του ασβεστίου συμπιεστικές. Οι δυνάμεις αυτές σε συνδυασμό με τον ισχυρό δεσμό μεταξύ του κολλαγόνου και των κόκκων, προσδίδουν στη δομή του οστού τόσο εφελκυστική όσο και συμπιεστική δύναμη (Guyton and Hall, 2006).

2.3.2 Σύσταση του οστού

Το οστό αποτελείται από μια σκληρή οργανική θεμελιώδη μάζα, η οποία συμπαγοποιείται εξαιρετικά από αποθέσεις ανθρακικών αλάτων. Ένα μέσο συμπαγές οστό αποτελείται σε σχέση με το βάρος του, από 30% περίπου οργανική μάζα και 70% άλατα. Στην περίπτωση των νεαρών οστών το ποσοστό αυτό αλλάζει εις βάρος των αλάτων (Guyton and Hall, 2006).

2.3.2.1 Οργανική θεμελιώδης μάζα των οστών.

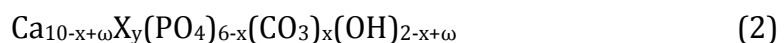
Η οργανική μάζα των οστών αποτελείται κατά 90-95% από κολλαγόνο. Οι ίνες του κολλαγόνου εκτίνονται κατά μήκος του και προσδίδουν στο οστό την ισχυρή εφελκυστική του δύναμη (Guyton and Hall, 2006).

2.3.2.2 Ορυκτά των οστών - Βιοαπατίτης

Τα κρυσταλλικά άλατα που δημιουργούνται στην οργανική θεμελιώδη μάζα των οστών, αποτελούνται κυρίως από ασβέστιο και φώσφορο. Ο χημικός τύπος του κυρίαρχου κρυσταλλικού άλατος μοιάζει με αυτόν του υδροξυαπατίτη:



Είναι πλέον κοινώς αποδεκτό ότι τα ορυκτά των οστών αποτελούνται κυρίως από μια ατελή μορφή ασβεστιτικού υδροξυαπατίτη (Dalconi et al., 2003). Εξαιτίας της βιογενούς του προέλευσης το κρυσταλλικό αυτό άλας ονομάζεται βιοαπατίτης. Η χημική του σύσταση εκφράζεται από τον τύπο (Skinner, 2000):



και εμπεριέχει την αντικατάσταση του PO_4^{3-} από το CO_3^{2-} .

Ο ιδανικός υδροξυαπατίτης περιέχει 39,8% κατά βάρος (κ.β.) ασβέστιο και 18,5% κ.β. φώσφορο ($\text{Ca/P} = 2,15$) (Montel, 1977; Katzenberg and Saunders, 2007). Ο λόγος του ασβεστίου σε σχέση με το φώσφορο του βιοαπατίτη (Ca/P) ποικίλει ανάλογα με τις διατροφικές συνθήκες και κυμαίνεται από 1,3 έως 2,0 (Guyton and Hall, 2006). Έχει αποδειχθεί ότι οστά του ίδιου είδους και του ίδιου βαθμού ωρίμανσης παρουσιάζουν παρόμοιους λόγους ασβεστίου - φωσφόρου. Με την αύξηση της ηλικίας μειώνεται η περιεκτικότητα σε νερό και μαγνήσιο, ενώ αυξάνει η περιεκτικότητα σε ασβέστιο, φώσφορο και σε ανθρακική ρίζα (Σταθοπούλου, 2006). Παράλληλα, με την ωρίμανση έχει αποδειχθεί και μια αύξηση της κρυσταλλικότητας (Glimcher et al., 1981; Bonar et al., 1983).

Μέγεθος κρυστάλλων βιοαπατίτη

Χρήση της μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD X-ray diffraction) για τον καθορισμό της κρυσταλλικότητας του βιοαπατίτη σε σύγχρονα οστά, αποκαλύπτει μέγεθος κρυστάλλων της τάξεως των νανομέτρων (10^{-9} m). Το μέγεθος αυτό είναι πολύ μικρό για να υποδεικνύει καλά σχηματισμένη κρυσταλλική δομή και συνεπώς ο βιοαπατίτης χαρακτηρίζεται ως πιο άμορφος και φτωχότερης κρυσταλλικότητας σε σχέση με τον υδροξυαπατίτη (Katzenberg and Saunders, 2007). Το μικρό μέγεθος των κρυστάλλων του βιοαπατίτη και η μεγάλη ειδική επιφάνειά του (*specific surface area*) έχουν ως αποτέλεσμα την πιο εύκολη ανταλλαγή ιόντων και ως εκ τούτου τη διαφοροποίησή του από την ιδανική σύσταση του υδροξυαπατίτη (Σταθοπούλου, 2006).

Το μέγεθος και το σχήμα των κρυστάλλων του βιοαπατίτη στα οστά αποτελεί αντικείμενο συζητήσεων στη διεθνή βιβλιογραφία (Betts et al., 1981; Glimcher et al., 1981; Bartsiakas and Middleton, 1992), καθώς φαίνεται να αλλάζουν με το γένος, την ηλικία, τη φυσική κατάσταση του ζώου, ενώ το ίδιο δείγμα μπορεί να περιέχει μια ποικιλία μεγεθών και σχημάτων (Σταθοπούλου, 2006).

Αντικαταστάσεις και ιχνοστοιχεία

Σε έμβριους ιστούς οστών η σύσταση του βιοαπατίτη μεταβάλλεται συνεχώς και περιέχει διάφορες μεταβατικές, μετασταθείς ορυκτές φάσεις [*brushite* ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), *octocalcium phosphate* ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), *whitlockite* ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) κ.ά.]. Επίσης στο βιοαπατίτη μικρές ποσότητες νατρίου, μαγνησίου, καλίου και άλλων στοιχείων είναι παρούσες. Παρόλα αυτά, υπό φυσιολογικές συνθήκες, η μόνη σταθερή ορυκτή φάση είναι ο υδροξυαπατίτης, ο οποίος προσεγγίζει ικανοποιητικά την πραγματική σύσταση των οστών: 38% ασβέστιο, 18% φώσφορο ($\text{Ca/P} = 2,13$) με ίχνη νατρίου (0,6%) και μαγνησίου (0,6%), ενώ περιέχει μικρές ποσότητες και άλλων στοιχείων (Katzenberg and Saunders, 2007).

Τα πρώτα στοιχεία που κέντρισαν το επιστημονικό ενδιαφέρον δεν ήταν τα κύρια στοιχεία της σταθερής σύστασης του οστού - το ασβέστιο και ο φώσφορος - αλλά στοιχεία μικρότερης περιεκτικότητας ακόμη και επιπέδου ιχνοστοιχείων που μπορούν να υποκαταστήσουν τα κύρια. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι το στρόντιο, το βάριο και ο μόλυβδος. Τα στοιχεία αυτά δε μεταβολίζονται, τα επίπεδά τους στον οργανισμό δε ρυθμίζονται, αλλά η παρουσία τους εξαρτάται από την ποσότητά τους στις τροφές που καταναλώθηκαν. Το γεγονός αυτό οδήγησε στη χρήση τους ως δείκτες παλαιοδιατροφής και κατ' επέκταση ως δείκτες μετανάστευσης και αποίκησης πληθυσμών (Bowen and Dymond, 1955; 1956; Blakely, 1989; Budd et al., 1998; Price et al., 2002; Budd et al., 2004; Knudson et al., 2004; Montgomery et al., 2005). Ο ψευδάργυρος αποτελεί επίσης στοιχείο που έχει τραβήξει το επιστημονικό ενδιαφέρον ως πιθανός δείκτης παλαιοδιατροφής (Katzenberg and Saunders, 2007).

Παρόλο που οι περισσότερες αναλύσεις έχουν επικεντρωθεί στα κατιόντα που αντικαθιστούν το ασβέστιο, υπάρχουν επίσης ανιόντα που υποκαθιστούν στη δομή του βιοαπατίτη τη φωσφορική ρίζα (PO_4^{3-}) και τα ιόντα του υδροξυλίου (OH^-).

Ο φώσφορος είναι ισχυρά συνδεδεμένος εντός της φωσφορικής ρίζας, καθιστώντας τον μη διαθέσιμο για ανταλλαγή και υποκατάσταση από άλλα στοιχεία, αλλά η ανθρακική ρίζα (CO_3^{2-}) μπορεί να αντικαταστήσει τη φωσφορική ρίζα ως προς το σύνολό της (αντικατάσταση τύπου B). Η ανθρακική ρίζα (CO_3^{2-}) μπορεί επίσης να πάρει τη θέση του υδροξυλίου στη δομή του υδροξυαπατίτη (αντικατάσταση τύπου A), [όπως μπορούν και τα ιόντα φθορίου (F^-) και χλωρίου (Cl^-)] (Katzenberg and Saunders, 2007). Στους βιογενείς απατίτες παρατηρείται κυρίως η αντικατάσταση τύπου B, ενώ έχει καταγραφεί και αντικατάσταση τύπου A, κάτω από κατάλληλες συνθήκες (Fleet and Liu, 2003; 2004).

Η ανθρακική ρίζα δεν ανιχνεύεται μόνον εντός του κρυσταλλικού πλέγματος εξαιτίας της αντικατάστασης (*structural carbonate*) αλλά και ως προσκολλημένη σε ασταθείς επιφανειακές θέσεις των κρυστάλλων (*absorbed carbonate*) (Lee-Thorp et al., 1989). Παράλληλα έχει αποδειχθεί ότι δεν εντοπίζεται υπό μορφή εγκλεισμάτων ανθρακικών ορυκτών (Chang et al., 1996).

Η αντικατάσταση των φωσφορικών ριζών από ανθρακικές στην κρυσταλλική δομή του βιοαπατίτη του οστού φτάνει έως και 5%. Τα ανθρακικά αυτά ιόντα θεωρείται ότι ενσωματώνονται στη δομή του βιοαπατίτη κατά τη διάρκεια της κρυσταλλικής του ανάπτυξης από τα δισανθρακικά των υγρών του σώματος με την αύξηση της ηλικίας (Krueger and Sullivan, 1984). Παρόλο που δεν υπάρχει επιστημονικό ενδιαφέρον για την ποσοτική εκτίμηση της ανθρακικής ρίζας, ωστόσο μείζονος σημασίας είναι οι ισοτοπικές τιμές του άνθρακα και του οξυγόνου στην ορυκτή φάση των οστών, όπως θα παρουσιαστεί εκτενώς σε επόμενο υποκεφάλαιο.

Τέλος, όπως αναφέρθηκε, ιόντα μαγνησίου, νατρίου και καλίου συμμετέχουν στη σύσταση του οστού, και συγκεκριμένα στην κρυσταλλική δομή του βιοαπατίτη, ως ιχνοστοιχεία παρά οργανωμένα σε ξεχωριστά ορυκτά. Η ικανότητα αυτή της συγκέντρωσης διαφόρων στοιχείων στα οστά, επεκτείνεται και σε πολλά άλλα ιόντα ξένα προς το οστό, όπως ουράνιο, πλουτώνιο, χρυσός και άλλα βαρέα μέταλλα (Guyton and Hall, 2006).

Ρόλος βιοαπατίτη στον οργανισμό

Ο βιοαπατίτης δεν αποτελεί μόνο το σταθεροποιητικό παράγοντα του σκελετού των σπονδυλωτών, αλλά επίσης ανακυκλώνει διαρκώς τους ιστούς των οστών. Λειτουργεί ως φίλτρο των διαφόρων χημικών στοιχείων τα οποία απορροφούνται από τον οργανισμό μέσω της διατροφής, τόσο των σημαντικών θρεπτικών συστατικών, όσο και κάποιων ενδεχομένως επικίνδυνων για την υγεία του οργανισμού. Τα ορυκτά των οστών διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη, την εξέλιξη και τη συντήρηση σωματικών λειτουργιών, οργάνων και ιστών (Skinner, 2005). Επομένως τα οστά αφενός προμηθεύουν στα υγρά του οργανισμού τα ιόντα που χρειάζεται και ταυτόχρονα απομακρύνουν και αποθηκεύουν τα ανεπιθύμητα ιόντα όπως ο μόλυβδος, το στρόντιο κ.τ.λ. (Posner, 1985). Εξαιτίας της πολυπλοκότητάς της, η διαδικασία κρυστάλλωσης του οστού έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών μελετών μέχρι σήμερα (Carter, 1990; Cameron et al., 1992; Boskey, 2003; Silverman and Boskey, 2004).

2.4 ΤΟ ΔΟΝΤΙ**2.4.1 Γενικά στοιχεία**

Τα δόντια κόβουν, αλέθουν και ανακατεύουν την τροφή. Για να πραγματοποιηθούν αυτές οι λειτουργίες, οι γνάθοι είναι εφοδιασμένοι με δυνατούς μύες. Τα περισσότερα θηλαστικά αναπτύσσουν δύο σειρές δοντιών κατά τη διάρκεια της ζωής τους. Την πρώτη σειρά αποτελούν τα γαλακτικά ή νεογλά δόντια (*deciduous/milk teeth*), ενώ τη δεύτερη τα μόνιμα (*permanent teeth*).

Μια πλήρης τυπική οδοντοστοιχία θηλαστικού περιλαμβάνει τέσσερα είδη δοντιών, τους κοπτήρες (*incisors - I*), τους κυνόδοντες (*canines - C*), τους προγομφίους (*premolars - PM*) και τους γομφίους (*molars - M*).

2.4.2 Φυσιολογία δοντιού

Το δόντι μπορεί να διαχωριστεί στη στεφάνη ή μύλη (crown) και τη ρίζα (root). Η στεφάνη αποτελεί το τμήμα του δοντιού που φαίνεται μέσα στη στοματική κοιλότητα, ενώ η ρίζα είναι το τμήμα του δοντιού που βρίσκεται μέσα στο φατνίο της γνάθου. Η στεφάνη με τη ρίζα διαχωρίζονται από μια νοητή γραμμή που ονομάζεται αυχέννας του δοντιού (neck) (Σχήμα 2.4.1) (Guyton and Hall, 2006).

Η στεφάνη καλύπτεται από ένα σκληρό, λευκό ιστό που ονομάζεται σμάλτο ή αδαμαντίνη. Κάτω από την αδαμαντίνη υπάρχει η οδοντίνη η οποία συμβαδίζει περισσότερο με το οστό όσον αφορά την οργανική/ανόργανη σύστασή του. Η πολφική κοιλότητα, στον πυρήνα του δοντιού, αποτελείται από μαλακούς ιστούς (αγγεία και νεύρα). Η οστεΐνη είναι ο ιστός που καλύπτει την επιφάνεια της ρίζας και αγκιστρώνει το δόντι στην υποδοχή του (Σχήμα 2.4.2) (Hillson, 1986; Carlsen, 1987; Hillson, 1996).

Η δημιουργία δοντιού ενός μικρού ζώου μπορεί να διαρκέσει από λίγες εβδομάδες έως μήνες, ενός μεγάλου θηλαστικού όπως το άλογο μπορεί να απαιτήσει πάνω από ένα χρόνο για να δημιουργηθεί πλήρως, ενώ οι χαυλιόδοντες (κοπτήρες) ενός ελέφαντα μεγαλώνουν για δεκαετίες (Kohn and Cerling, 2002).

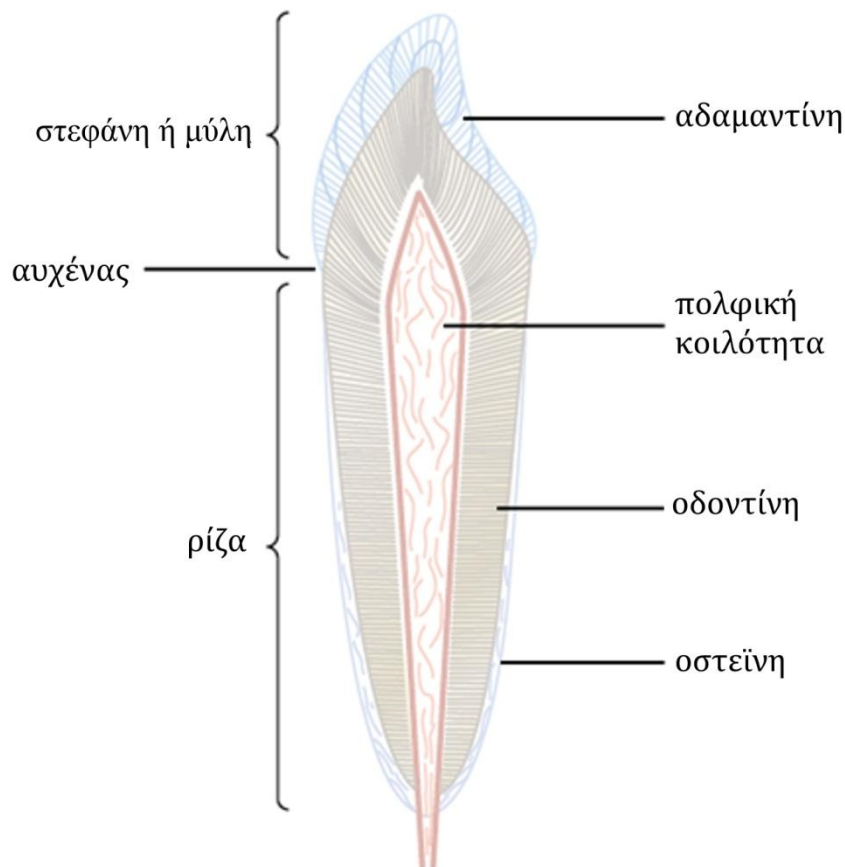
2.4.3 Ιστοί δοντιού

Στο σχήμα 2.4.1 απεικονίζεται η κάθετη τομή ενός κυνόδοντα και παρουσιάζονται οι διαφορετικοί ιστοί του [αδαμαντίνη (*enamel*), οδοντίνη (*dentine*), οστεΐνη (*cementum*) και πολφός (*pulp*)]. Τα δόντια επομένως, σε αντίθεση με τα οστά, παρουσιάζουν μια ποικιλία όσον αφορά τη σύσταση και την εσωτερική δομή τους.

2.4.3.1 Αδαμαντίνη

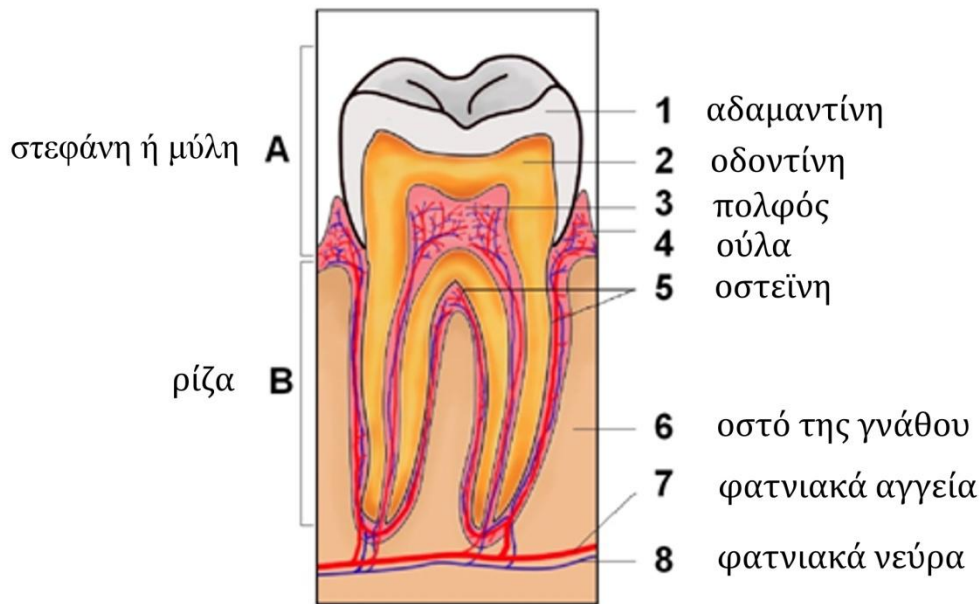
Η εξωτερική επιφάνεια της στεφάνης του δοντιού καλύπτεται από ένα στρώμα αδαμαντίνης, το οποίο σχηματίζεται πριν την ανατολή του δοντιού. Εφόσον το

δόντι ανατείλει δεν σχηματίζεται επιπλέον αδαμαντίνη. Το πάχος της φτάνει τα 1-2 χιλιοστά και αποτελεί την σκληρότερη ουσία του σώματος. Η αδαμαντίνη αποτελείται από βιοαπατίτη που περιέχει ανθρακικά, μαγνησιούχα, νατριούχα, καλιούχα και άλλα ιόντα, σε ένα δίκτυο από ισχυρές και σχεδόν αδιάλυτες πρωτεϊνικές ίνες με παρόμοια φυσικά (αλλά όχι χημικά) χαρακτηριστικά με την κερατίνη των μαλλιών (Guyton and Hall, 2006).



Σχήμα 2.4.1. Τομή και λειτουργικά μέρη κυνόδοντα (Guyton and Hall, 2006).

Η αδαμαντίνη αποτελεί την πιο σκληρή βιολογική ουσία. Πρόκειται για έναν υψηλώς ορυκτοποιημένο ιστό που αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από ανόργανα συστατικά, περίπου 97% (κατά βάρος) (Carlson, 1990) αποτελούμενο από βιοαπατίτη. Το οργανικό υλικό που αντιστοιχεί σε λιγότερο από 1% κατά βάρος, πληρεί τα κενά μεταξύ των κρυστάλλων βιοαπατίτη (Stack, 1967; Romer Sherwood and Parsons, 1977). Στην αδαμαντίνη περιέχεται νερό σε ένα ποσοστό της τάξης του 2% κατά βάρος.



Σχήμα 2.4.2. Τομή και λειτουργικά μέρη γομφίου (Ross et al., 2003).

Η αδαμαντίνη εκκρίνεται ως μια οργανική θεμελιώδης ουσία από ειδικά κυλινδροειδή εκκριτικά κύτταρα τους αδαμαντινοβλάστες (*ameloblasts*). Εικοσιτέσσερις ώρες μετά την έκκριση, η ουσία αυτή υπόκειται σε μια αρχική κρυστάλλωση, η αναλογία του βιοαπατίτη εντός του ιστού αυξάνεται μέσα από μια διαδικασία ωρίμανσης, έως ότου η αδαμαντίνη φτάσει το τελικό στάδιο σκληρότητάς της. Οι αδαμαντινοβλάστες χάνονται όταν τα δόντια ανατέλλουν, με αποτέλεσμα η αδαμαντίνη να μην αναδομείται κατά τη διάρκεια ζωής του δοντιού (Katzenberg and Saunders, 2007).

Η κρυσταλλική δομή του βιοαπατίτη, το χαμηλό πορώδες και το μικρό ποσοστό σε οργανικά συστατικά προσδίδουν στην αδαμαντίνη τη χαρακτηριστική της σκληρότητα, πυκνότητα και δυσδιαλυτότητα σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με την οδοντίνη. Επίσης το πλέγμα πρωτεΐνης αν και αποτελεί μόνο περίπου το ένα τοις εκατό ($\approx 1\%$) της συνολικής μάζας της αδαμαντίνης, κάνει την αδαμαντίνη ιδιαίτερα ανθεκτική στα οξέα, τα ένζυμα και άλλους διαβρωτικούς παράγοντες, διότι αποτελεί μία από τις πιο ανθεκτικές και αδιάλυτες γνωστές πρωτεΐνες (Guyton and Hall, 2006). Επιπλέον επιδέχεται πολύ λιγότερες χημικές μεταβολές σε σχέση με την οδοντίνη, τόσο στο βιολογικό

περιβάλλον του ζώντος δοντιού, όσο και στο μετά θάνατον διαγενετικό περιβάλλον (Currey, 1990).

Όσον αφορά τα χημικά χαρακτηριστικά της αδαμαντίνης, ο λόγος ατόμων Ca/P είναι συνήθως μικρότερος από 1,6 ενώ όπως έχει ήδη αναφερθεί ο αντίστοιχος λόγος του ιδανικού υδροξυαπατίτη $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ είναι 1,67. Η μικρή τιμή του λόγου μπορεί να οφείλεται στην αντικατάσταση του ασβεστίου από στοιχεία όπως το νάτριο και το μαγνήσιο, σε ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος και απουσία μορίων ασβεστίου από συγκεκριμένες θέσεις ή ακόμη και από την προσρόφηση πλεονάσματος φωσφορικών ριζών στις επιφάνειες των κρυστάλλων (Σταθοπούλου, 2006). Επιπλέον η αδαμαντίνη μπορεί να περιέχει αρκετή ποσότητα ανθρακικών τόσο λόγω αντικατάστασης του υδροξυλίου (αντικατάσταση τύπου A), όσο και λόγω αντικατάστασης της φωσφορικής ρίζας (αντικατάσταση τύπου B) (LeGeros, 1991). Η αντικατάσταση τύπου A αποτελεί συνήθως λιγότερο από το 20% της ανθρακικής ρίζας (Montel et al., 1981).

Οι εκ προοιμίου αναφορές κάποιας σχετικής σύγκρισης της αδαμαντίνης με την οδοντίνη αφορά στο γεγονός ότι στη διεθνή βιβλιογραφία οι δύο αυτοί ιστοί έχουν χρησιμοποιηθεί για προσέγγιση επιστημονικών θεμάτων σχετικών της παρούσας μελέτης. Ο ιστός της οδοντίνης πλησιάζει περισσότερο ως προς τη σύσταση αυτόν του οστού παρά της αδαμαντίνης.

Ενδεικτικά η επί τοις εκατό κατ' όγκο (vol %) σύσταση του νερού, του ανόργανου και οργανικού μέρους οστών, οδοντίνης και αδαμαντίνης δίδεται στον πίνακα 2.4.1 (Skinner, 2005).

2.4.3.2 Οδοντίνη

Το κύριο μέρος του δοντιού αποτελείται από την οδοντίνη, η οποία έχει μια συνεκτική, οστέινη δομή. Η οδοντίνη αποτελείται κατά 70% (κατά βάρος) από βιοαπατίτη παρόμοιο με αυτόν των οστών, αλλά πολύ πιο πυκνό. Οι κρύσταλλοι αυτοί είναι εμπεδωμένοι σε ένα ισχυρό δίκτυο ινών κολλαγόνου που παρέχει

ελαστική υποστήριξη (Katzenberg and Saunders, 2007). Το περιεχόμενο της οδοντίνης σε οργανικά συστατικά είναι 18-21% κατά βάρος, ενώ το υπόλοιπο 4-12% αποτελείται από νερό (Σταθοπούλου, 2006). Με άλλα λόγια τα κύρια συστατικά της οδοντίνης είναι όμοια με αυτά των οστών, αλλά διαφέρει ως προς τη δομή. Η ελαφρώς χαμηλότερη περιεκτικότητα σε οργανικά συστατικά την κάνουν σκληρότερη σε σχέση με τα οστά (Carlson, 1990). Τα ασβεστίτικα άλατα στην οδοντίνη την κάνουν ιδιαίτερα ανθεκτική στις συμπιεστικές δυνάμεις, ενώ οι ίνες κολλαγόνου την κάνουν να αντιστέκεται στις εφελκυστικές τάσεις (Guyton and Hall, 2006).

Πίνακας 2.4.1. Επί τοις εκατό κατ' όγκο (vol %) της σύστασης του νερού, του ανόργανου και οργανικού μέρους οστών, οδοντίνης και αδαμαντίνης (Skinner, 2005)

	Οστό (vol %)	Οδοντίνη (vol %)	Αδαμαντίνη (vol %)
Ανόργανο μέρος	49	50	90
Νερό	13	20	8
Οργανικό μέρος	38	30	2

Συγκριτικά με την αδαμαντίνη, ο λόγος Ca/P είναι συχνά μικρότερος και οι συγκεντρώσεις χλωρίου χαμηλότερες. Παρατηρείται όμως μια σημαντικά μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μαγνήσιο, γεγονός που συνδέεται και με το μικρότερο μέγεθος των κρυστάλλων βιοαπατίτη. Η παρουσία της ανθρακικής ρίζας είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την αδαμαντίνη και συγκρίσιμη με την αντίστοιχη των οστών, ενώ εμφανίζεται ομοίως με τους δύο άλλους ιστούς στις δύο θέσεις αντικατάστασης A και B (Rowles, 1967).

Τα σωληνάρια που περιέχει, γνωστά ως οδοντινοσωληνάρια, καθιστούν την οδοντίνη ως ένα αρκετά πορώδες υλικό, γεγονός που μειώνει την δομική αντοχή της. Κατά τη διάρκεια της ζωής του οργανισμού τα σωληνάρια περιέχουν νεύρα και υγρά. Μετά θάνατον όμως δρουν ως αγωγοί για τα διαγενετικά υγρά, αυξάνοντας την επιφάνεια ανταλλαγής ιόντων.

2.4.3.3 Οστεΐνη

Ίνες κολλαγόνου περνούν απευθείας από το οστό των σιαγόνων μέσω της περιοδοντικής μεμβράνης και στη συνέχεια εντός της οστεΐνης. Αυτές οι ίνες κολλαγόνου και η οστεΐνη κρατούν το δόντι στη θέση του. Όταν τα δόντια εκτίθενται σε εκτεταμένη πίεση, το στρώμα της οστεΐνης γίνεται πιο παχύ και δυνατό. Ομοίως μεταβάλλονται με την πάροδο της ηλικίας, με αποτέλεσμα το δόντι να καθίσταται πιο σταθερό στις γνάθους από την ενηλικίωση και έπειτα (Guyton and Hall, 2006).

Η έντονη παρουσία ινών κολλαγόνου την καθιστά λιγότερο ανθεκτική σε σχέση με την οδοντίνη. Το οργανικό μέρος της φτάνει σε ποσοστό 24-26% κατά βάρος, ενώ το νερό σε 4-6% (Σταθοπούλου, 2006).

2.4.3.4 Πολφός

Η πολφική κοιλότητα κάθε δοντιού περιέχει τον πολφό. Ο πολφός αποτελείται από συνδετικό ιστό, αιμοφόρα αγγεία και νεύρα. Τα κύτταρα που βρίσκονται στην επιφάνεια της πολφικής κοιλότητας είναι οι οδοντοβλάστες (*odontoblasts*), οι οποίοι κατά τη διάρκεια σχηματισμού του δοντιού αποθέτουν την οδοντίνη, ενώ ταυτόχρονα σφετερίζονται την πολφική κοιλότητα, κάνοντάς την μικρότερη. Όταν η οδοντίνη πάψει να σχηματίζεται, το μέγεθος της πολφικής κοιλότητας διατηρείται σταθερό. Οι δε οδοντοβλάστες παραμένουν ενεργοί επιτρέποντας την ανταλλαγή ιόντων με την οδοντίνη (Guyton and Hall, 2006).

2.4.4 Οστό vs δόντι

Το ανόργανο μέρος των οστών και των δοντιών αποτελείται από βιοαπατίτη και διάφορα ιόντα που έχουν απορροφηθεί συνδεδεμένα μεταξύ τους σε μια ισχυρή κρυσταλλική δομή. Νέα άλατα αποτίθενται διαρκώς ενώ παλιά άλατα απορροφούνται εκ νέου από τα δόντια, όπως συμβαίνει και στα οστά. Η απόθεση και η επανα-απορρόφηση πραγματοποιείται κυρίως στην οδοντίνη και την οστεΐνη και σε πολύ περιορισμένο βαθμό την αδαμαντίνη, στην οποία η

ανταλλαγή πραγματοποιείται κυρίως με το σάλιο αντί των υγρών της πολφικής κοιλότητας. Εξαιτίας της αργής ανταλλαγής ιόντων θεωρείται ότι η ορυκτολογική σύσταση της αδαμαντίνης παραμένει σταθερή καθόλη τη διάρκεια της ζωής του οργανισμού.

Υπό φυσιολογικές συνθήκες, εξαιρουμένης της περιόδου ανάπτυξης, η αναλογία απόθεσης και αποδόμησης του οστού είναι ίση, με αποτέλεσμα η συνολική μάζα του να παραμένει σταθερή. Η διαδικασία αυτή της συνεχούς ανανέωσης και αναδόμησης του οστού έχει πολλά πλεονεκτήματα για την ίδια τη φυσιολογία του. Καταρχάς το οστό συνήθως προσαρμόζει τη δύναμη και τη στιβαρότητά του σε σχέση με το βαθμό της υποβαλλόμενης πίεσης και καταπόνησης. Το πάχος του οστού επίσης προσαρμόζεται σε σχέση με το φορτίου που του αναλογεί να μεταφέρει. Ακόμη και το σχήμα του οστού είναι δυνατόν να αναπροσαρμοστεί ανάλογα με τις ανάγκες του οργανισμού. Όσο το άτομο μεγαλώνει τόσο φθείρεται και αδυνατίζει η οργανική θεμελιώδης μάζα του. Τα οστά των ανήλικων θηλαστικών, στα οποία η αναλογία απόθεσης και αποδόμησης είναι μεγαλύτερη, είναι λιγότερο εύθραυστα σε σχέση με αυτά των ενήλικων στους οποίους η αναλογία απόθεσης και αποδόμησης είναι μικρότερη.

Τα δόντια από τη φύση τους είναι εξαιρετικά ανθεκτικά. Το γεγονός ότι η λειτουργία κρυστάλλωσης της αδαμαντίνης λαμβάνει χώρα τόσο γρήγορα μετά τη διαδικασία έκκρισης, είναι ιδιαίτερος χρήσιμο διότι διατηρούνται τα ακριβή ιστολογικά δεδομένα της ανάπτυξής της, ενώ ταυτόχρονα δεν τροποποιείται και δεν αναδομείται κατά τη διάρκεια της ζωής του ατόμου (Katzenberg and Saunders, 2007). Η δομή και η χημική σύσταση της αδαμαντίνης προσδίδουν τα χαρακτηριστικά εκείνα που την καθιστούν ένα πολύτιμο εργαλείο σε μελέτες που η διαγενετική διαδικασία αποτελεί τροχοπέδη.

2.5 ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΣΟΤΟΠΑ

2.5.1 Γενικά στοιχεία

Τα ισότοπα αντιστοιχούν σε διαφορετικούς τύπους ατόμων ενός δεδομένου χημικού στοιχείου. Τα σταθερά ισότοπα ενός στοιχείου καταλαμβάνουν την ίδια θέση στον περιοδικό πίνακα. Έχουν το ίδιο αριθμό πρωτονίων (Z) αλλά διαφορετικό αριθμό νετρονίων (N). Γι' αυτό, είναι όμοια χημικά στοιχεία αλλά έχουν διαφορετικές μάζες (μαζικός αριθμός $A = Z+N$) (Sharp, 2007). Τα σταθερά ισότοπα ενός στοιχείου είναι, όπως υπονοεί και η ονομασία τους, μη ραδιενεργά, δηλαδή δε μεταπίπτουν σε άλλα στοιχεία (Hoefs, 2009). Αν και οι χημικές τους ιδιότητες είναι παρόμοιες, δεν είναι πανομοιότυπα εξαιτίας διαφορετικών κβαντομηχανικών ιδιοτήτων (Katzenberg and Harrison, 1997). Το γεγονός ότι διαφορετικά ισότοπα ενός στοιχείου δεν έχουν τις ίδιες φυσικοχημικές ιδιότητες σημαίνει ότι οι διαδικασίες κινητικής και ισοτοπικής ανταλλαγής μπορούν να οδηγήσουν σε διακυμάνσεις της ισοτοπικής αναλογίας. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται ισοτοπική κλασμάτωση (Sharp, 2007). Η ισοτοπική κλασμάτωση, στις περισσότερες περιπτώσεις οδηγεί σε μικρές διαφοροποιήσεις της ισοτοπικής σύστασης.

Κατά την αναφορά στα ισότοπα γίνεται χρήση του ισοτοπικού λόγου ο οποίος ορίζεται με την εξής παράσταση:

$$R = \frac{\text{περιεκτικότητα σπάνιου ισότοπου}}{\text{περιεκτικότητα πλεονάζοντος ισότοπου}}$$

Ο άνθρακας έχει δεκαπέντε γνωστά ισότοπα (από ^8C έως ^{22}C) εκ των οποίων δύο είναι σταθερά: ο άνθρακας-12 (^{12}C) και ο άνθρακας-13 (^{13}C). Αμφότερα υπάρχουν στη φύση αλλά σε διαφορετικά επίπεδα αφθονίας. Ο άνθρακας-12 (^{12}C) αγγίζει το 98,8922%, ενώ ο άνθρακας-13 (^{13}C) το 1,1078% (IUPAC, 1998). Το άτομο του ^{12}C στον πυρήνα του περιέχει έξι πρωτόνια και έξι νετρόνια, ενώ το άτομο του ^{13}C περιέχει έξι πρωτόνια και επτά νετρόνια. Συνεπώς το άτομο του ^{13}C παρουσιάζει μεγαλύτερο ατομικό βάρος σε σχέση με το άτομο του ^{12}C και συχνά αναφέρεται ως "βαρύ" ισότοπο (σε αντίθεση με το ^{12}C το οποίο αναφέρεται ως "ελαφρύ" ισότοπο). Παρόλα αυτά αμφότερα τα ισότοπα

εισχωρούν στα μόρια σχηματίζοντας τους ίδιους χημικούς δεσμούς. Η σχετική αναλογία των δύο ισοτόπων ενός δεδομένου μορίου δεν είναι τυχαία αλλά εξαρτάται από τη σχετική περιεκτικότητα των δύο ισοτόπων στην πηγή του άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε για να σχηματίσει το συγκεκριμένο μόριο και στη διαφορετική συμπεριφορά των δύο ισοτόπων κατά τη διάρκεια των χημικών αντιδράσεων (Bocherens and Drucker, 2007).

Δεκαπέντε είναι ο αριθμός των γνωστών ισοτόπων του στοιχείου του οξυγόνου (από ^{12}O έως ^{26}O), εκ των οποίων το οξυγόνο-16, το οξυγόνο-17 και το οξυγόνο-18 είναι σταθερά. Η σχετική αφθονία τους είναι 99,7628% (^{16}O), 0,0372% (^{17}O) και 0,20004% (^{18}O) (IUPAC, 1998). Το οξυγόνο-16, γνωστό και ως "ελαφρύ" ισότοπο, περιέχει στον πυρήνα του οκτώ (8) πρωτόνια και οκτώ (8) νετρόνια, ενώ τα ισότοπα οξυγόνο-17 και οξυγόνο-18 περιέχουν εννέα (9) και δέκα (10) νετρόνια αντίστοιχα. Εξαιτίας της μικρής σχετικής αφθονίας του ισοτόπου οξυγόνου-17 η επιστημονική του χρήση είναι περιορισμένη, σε αντίθεση με το "βαρύ" ισότοπο του οξυγόνου-18.

Η σχετική αφθονία των ελαφρών ισοτόπων είναι πολύ υψηλότερη σε σχέση με αυτή των βαρέων.

Πίνακας 2.5.1. Ισοτοπική σύσταση άνθρακα και οξυγόνου στη φύση επί τοις εκατό.

Χημικό στοιχείο	Ατομικό βάρος	Αφθονία στη φύση (%)
Άνθρακας	12	98,8922
	13	1,1078
Οξυγόνο	16	99,7628
	17	0,0372
	18	0,20004

Η περιεκτικότητα ενός συγκεκριμένου ισοτόπου δεν εκφράζεται συνήθως ως απόλυτος αριθμός. Οι διαφοροποιήσεις της σχετικής αφθονίας των ισοτόπων στη φύση είναι πολύ μικρές. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται με τη χρήση

φασματογράφου μάζας, ο οποίος διαχωρίζει και ποσοτικοποιεί τα βαρέα και τα ελαφρά ισότοπα ενός δεδομένου στοιχείου. Προκειμένου να εξασφαλιστεί η ακρίβεια των αναλύσεων, οι μετρήσεις πραγματοποιούνται ταυτόχρονα και σε κάποιο πρότυπο υλικό (*standard*), μετατρέποντας όλες τις αναλύσεις συγκρίσιμες σε σχέση με αυτό. Λόγω αυτής της αναλυτικής στρατηγικής, τα αποτελέσματα εκφράζονται ως λόγοι δ και για τα ισότοπα του άνθρακα και του οξυγόνου προσδιορίζονται από τις εξής εξισώσεις:

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 1000$$

$$\delta^{18}\text{O} = \left[\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{sample}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 1000$$

όπου *sample* = δείγμα και *standard* = πρότυπο υλικό.

Ως διεθνή υλικά αναφοράς για τις τιμές $\delta^{13}\text{C}$ έχει καθιερωθεί το θαλάσσιο ανθρακικό Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB), ενώ για τις τιμές $\delta^{18}\text{O}$ το ωκεάνιο νερό Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW).

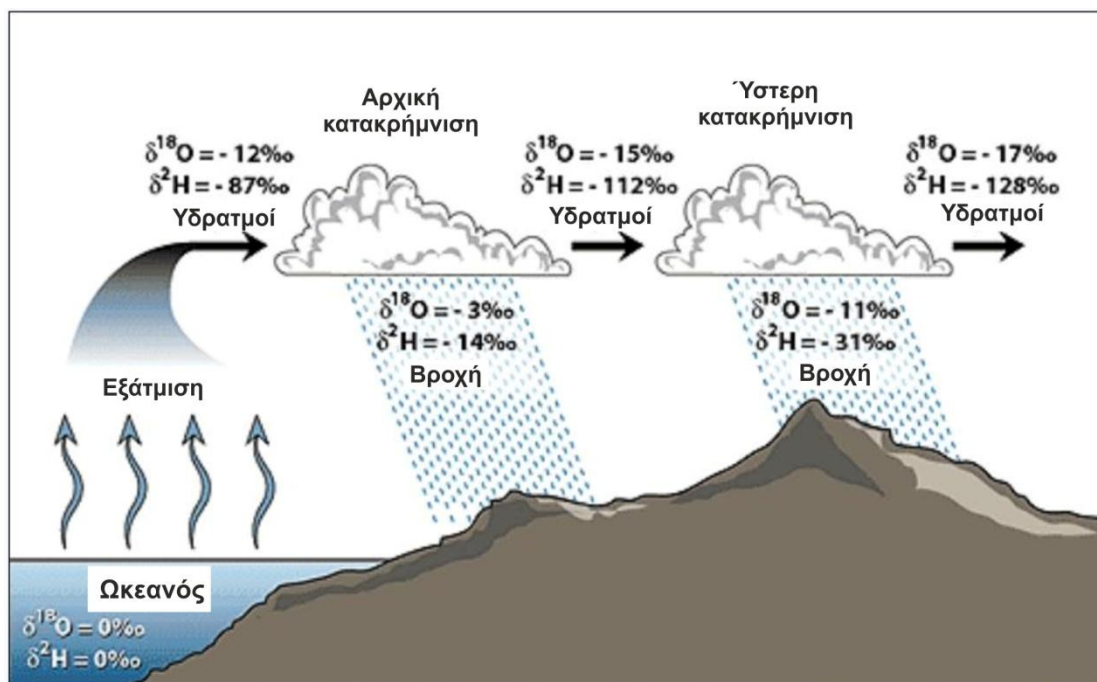
2.5.2 Ισοτοπική κλασμάτωση

Η ισοτοπική κλασμάτωση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο πραγματοποιείται σχετικός εμπλουτισμός ενός ισότοπου σε σχέση με το άλλο, μέσα από μια φυσική ή χημική διαδικασία (Hoefs, 2009).

Όταν τα φυτά υφίστανται τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης χρησιμοποιούν το στοιχείο του άνθρακα για να δημιουργήσουν τον ιστό τους. Παρατηρείται όμως μια σχετική προτίμηση στην ενσωμάτωση του άνθρακα-12 (Katzenberg and Saunders, 2007), διότι το ελαφρύ ισότοπο προβαίνει στη φωτοσυνθετική διαδικασία πιο γρήγορα και κατά συνέπεια εμπλουτίζεται. Εξαιτίας αυτού του φαινομένου ο λόγος $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ είναι μεγαλύτερος στην ατμόσφαιρα συγκριτικά με τον ιστό των φυτών. Η φυσική λοιπόν διαδικασία της φωτοσύνθεσης προκαλεί εμπλουτισμό σε ένα ισότοπο, δηλαδή προκαλεί κλασμάτωση. Τα φυτά στη γήινη επιφάνεια φωτοσυνθέτουν σε τρεις διαφορετικούς φωτοσυνθετικούς κύκλους

οι οποίοι δεν προκαλούν την ίδια ισοτοπική κλασμάτωση στον άνθρακα, γεγονός το οποίο επιτρέπει τη χρήση των σταθερών ισοτόπων στις μελέτες παλαιοδιατροφής.

Φυσικές διαδικασίες όπως η εξάτμιση και η συμπύκνωση επίσης προκαλούν σημαντική κλασμάτωση. Επί παραδείγματι, το νερό που έχει εξατμιστεί από την επιφάνεια της θάλασσας είναι εμπλουτισμένο σε οξυγόνο-16 σε σχέση με το βαρύ ισότοπο οξυγόνο-18. Αντίθετα, κάθε κατακρήμνιση είναι εμπλουτισμένη στο βαρύ ισότοπο, με αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό των υδρατμών της ατμόσφαιρας σε οξυγόνο-16 (Σχήμα 2.5.1).



Σχήμα 2.5.1. Ισοτοπική κλασμάτωση ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων [τροποποιημένο (Hoefs, 2009)].

Καθώς ο ισοτοπικός λόγος του οξυγόνου είναι ευαίσθητος σε μικρές αλλαγές της θερμοκρασίας, το επιστημονικό ενδιαφέρον στράφηκε στις ισοτοπικές μελέτες του παλαιο-κλίματος με τη χρήση των ισοτόπων του οξυγόνου.

2.5.3 Σταθερά ισότοπα και παλαιοδιατροφή

Μεγάλος αριθμός μελετών σχετικών με τις παλαιο-διατροφικές συνήθειες ανθρώπων και ζώων κάνουν χρήση αναλύσεων των σταθερών ισωτόπων του άνθρακα. Στις μελέτες αυτές τα ίδια τα φυτά αποτελούν το αντικείμενο της διερεύνησης διαδραματίζοντας σπουδαίο ρόλο στη γεωχημεία του συστήματος, διότι συνθέτουν τη βάση της διατροφικής αλυσίδας.

Τα φυτά λαμβάνουν τον άνθρακα από την ατμόσφαιρα. Μέσα από τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης τον χρησιμοποιούν ως δομικό στοιχείο για τη δημιουργία του ιστού τους. Εξαιτίας όμως της διαφορετικής μάζας των ισωτόπων, το ελαφρύ ισότοπο του άνθρακα ενσωματώνεται με μεγαλύτερη ευκολία συγκριτικά με το βαρύ. Η διαδικασία της φωτοσύνθεσης προκαλεί επομένως κλασμάτωση του ισωτοπικού λόγου του άνθρακα, με μείωση του λόγου $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ σε σχέση με αυτόν της ατμόσφαιρας.

Τα φυτά χρησιμοποιούν τρεις κύριες βιοχημικές παραλλαγές του φωτοσυνθετικού μεταβολισμού του άνθρακα ως προς την αρχική δέσμευση του CO_2 (O'Leary, 1988; Ehleringer and Monson, 1993):

α. Ο C3 κύκλος ή κύκλος του Calvin, κατά τον οποίο το πρώτο προϊόν της δέσμευσης του CO_2 είναι μια ένωση με τρία άτομα άνθρακα. Η ομάδα των φυτών που φωτοσυνθέτουν βάσει C3 κύκλου περιλαμβάνει τα περισσότερα δέντρα και θάμνους, εύκρατου κλίματος βότανα, καθώς και γρασίδι, που ευημερούν σε ψυχρά/υγρά κλίματα και/ή σε μεγάλα υψόμετρα. Τα σύγχρονα C3 φυτά έχουν μια μέση ισωτοπική τιμή $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB) της τάξεως του $-27 \pm 5\%$, το εύρος της οποίας κυμαίνεται από -20% έως -35% .

β. Η C4 οδός ή κύκλος Hatch και Slack, στον οποίο το πρώτο προϊόν της δέσμευσης του CO_2 είναι μια ένωση με τέσσερα άτομα άνθρακα. Οι ισωτοπικές τους τιμές $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB) είναι κατά μέσο όρο περίπου $-13 \pm 5\%$, ενώ γενικότερα κυμαίνονται από -9% έως -19% . Τα είδη των φυτών που φωτοσυνθέτουν βάσει κύκλου C4 περιλαμβάνουν γρασίδι προσαρμοσμένο σε άνυδρες συνθήκες, όπως επίσης θάμνους και βότανα των ερήμων, τα οποία συναντώνται σε

τροπικά, υπό-τροπικά και εύκρατα κλίματα που κυριαρχούνται από θερμές καλοκαιρινές βροχοπτώσεις.

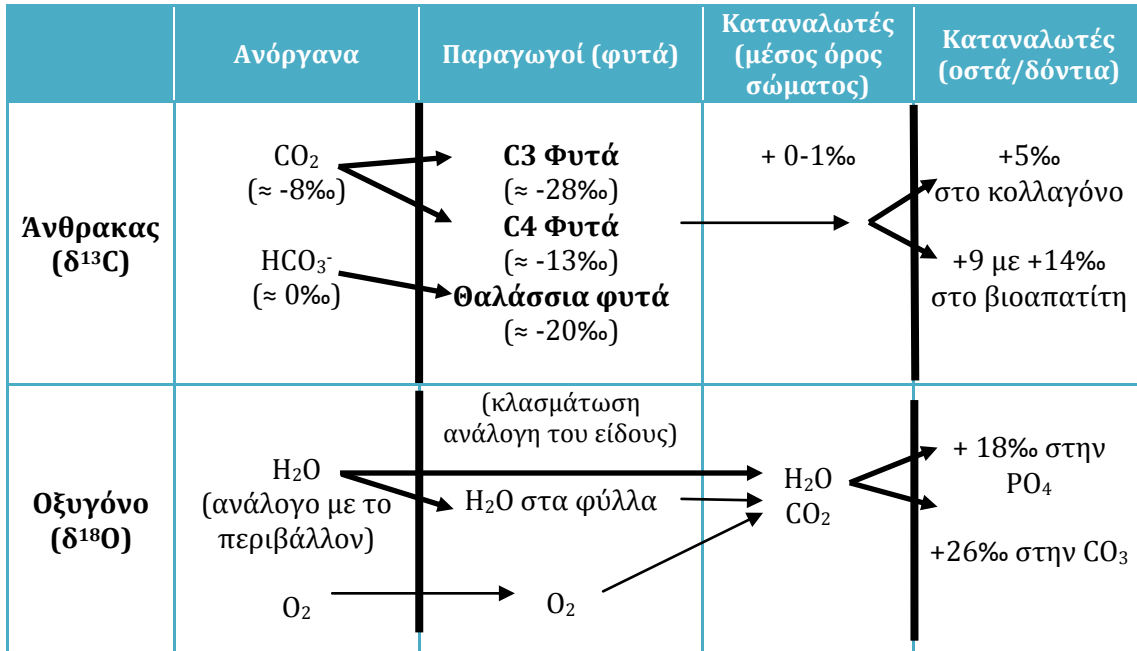
γ. Ο μεταβολισμός οξέων τύπου Crassulacean ή CAM (Crassulacean Acid Metabolism), η ονομασία του οποίου οφείλεται στο γεγονός ότι ο τρόπος αυτός δέσμευσης παρατηρήθηκε αρχικά σε παχύφυτα, μέλη της οικογένειας Crassulaceae. Αυτού του είδους η φωτοσύνθεση λαμβάνει χώρα σε κακτοειδή και κάποια βότανα και επίφυτα που ευδοκιμούν σε ορεινές περιοχές. Οι ισοτοπικές τους τιμές $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB) περιέχονται μεταξύ του εύρους των ακραίων τιμών των κύκλων C3 και C4.

Συνοπτικά οι τρεις φωτοσυνθετικοί κύκλοι έχουν διαφορετικά μονοπάτια μεταβολισμού του άνθρακα, αναπτύσσονται σε διαφορετικά κλίματα και διαφορετικά γεωγραφικά μήκη και πλάτη και ως εκ τούτου διακρίνονται όσον αφορά τις ισοτοπικές τιμές του άνθρακα. Το μεγαλύτερο ποσοστό της γήινης χλωρίδας ανήκει στο φωτοσυνθετικό κύκλο C3. Τα C4 φυτά όπως το καλαμπόκι δεν απαντώνται τόσο συχνά, ενώ ακόμη πιο σπάνια είναι τα φυτά φωτοσυνθετικού κύκλου CAM, στα οποία ανήκουν για παράδειγμα οι κάκτοι.

Στο σημείο αυτό είναι απαραίτητο να τονιστεί ότι παρόλο που οι φωτοσυνθετικοί κύκλοι ισχύουν τόσο για τη χλωρίδα του παρελθόντος όσο και του παρόντος, η άμεση σύγκριση στις ισοτοπικές τιμές εγκυμονεί κινδύνους. Οι ισοτοπικές τιμές $\delta^{13}\text{C}$ των σύγχρονων φυτών έχουν επηρεαστεί από μεταβολή της $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ σύστασης του ατμοσφαιρικού CO_2 εξαιτίας της ανθρώπινης δραστηριότητας τα τελευταία 200 χρόνια (Marino et al., 1992).

Στη συνέχεια της τροφικής αλυσίδας, τα φυτοφάγα ζώα καταναλώνουν τα φυτά από τα οποία λαμβάνουν τα απαραίτητα στοιχεία για την ανάπτυξη του οργανισμού τους. Μέσα από την περίπλοκη διαδικασία του μεταβολισμού λαμβάνει χώρα ισοτοπική κλασμάτωση, η οποία εξαρτάται από το μεταβολισμό του οργανισμού. Μέσω των υγρών του σώματος τα ισότοπα του άνθρακα φτάνουν στα οστά και τα δόντια και ενσωματώνονται στους ιστούς. Η ίδια λογική λήψης - κλασμάτωσης - ενσωμάτωσης στο σκελετικό υλικό ακολουθείται και στην συνέχεια της τροφικής αλυσίδας που ανήκουν τα σαρκοφάγα ζώα. Ως

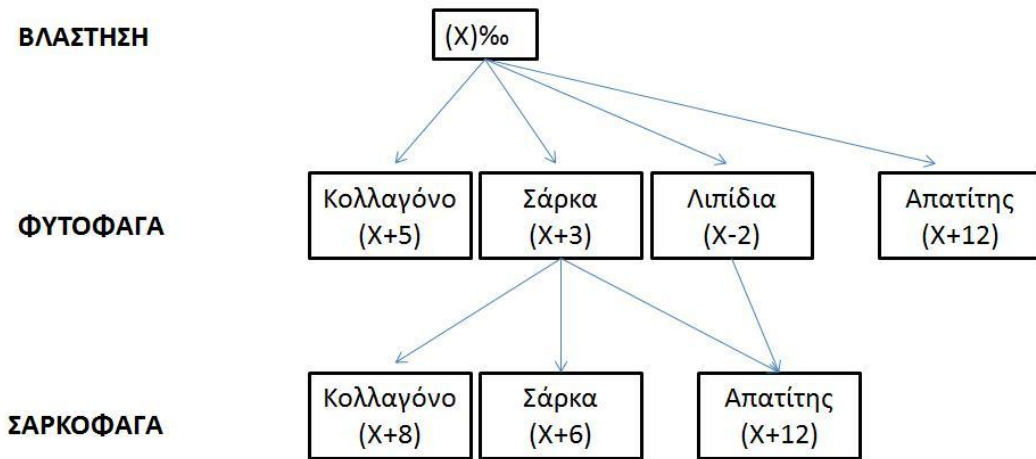
εκ τούτου, η ισοτοπική μελέτη του σκελετικού υλικού - είτε πρόκειται για αρχαιολογικού ή παλαιοντολογικού ενδιαφέροντος - κρύβει το ισοτοπικό αποτύπωμα της διατροφή του οργανισμού όταν ήταν εν ζωή. Δικαιολογημένα λοιπόν θεωρείται ότι "είμαστε ότι τρώμε" (Σχήμα 2.5.2 και Σχήμα 2.5.3).



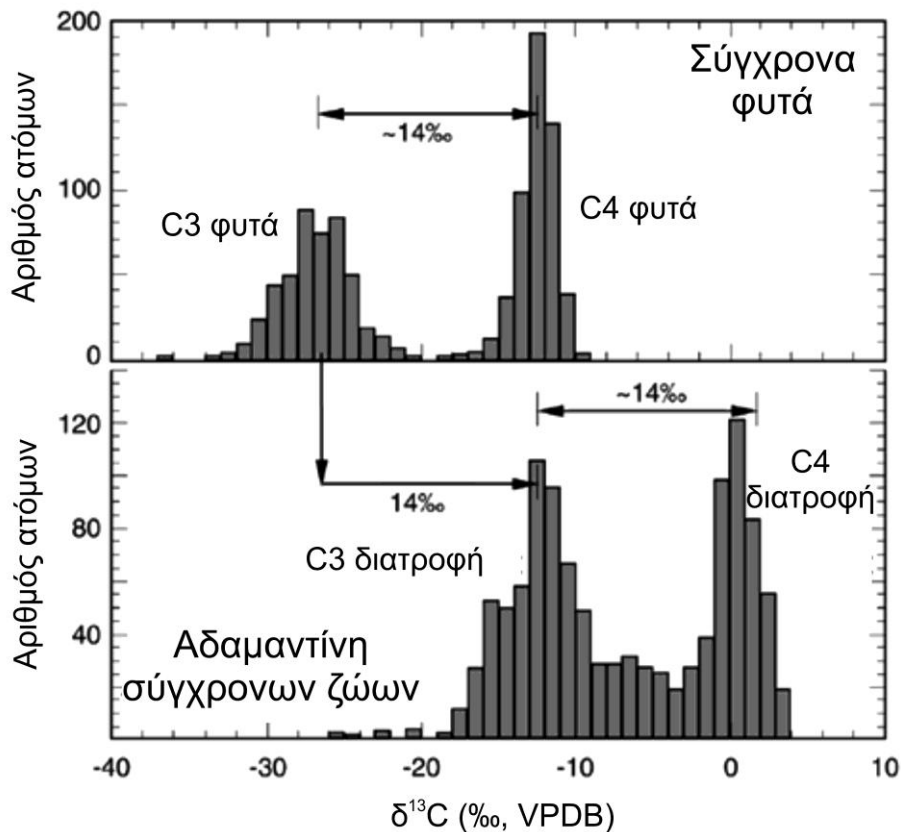
Σχήμα 2.5.2. Σύνοψη των παραγόντων της ισοτοπικής κλασμάτωσης που σχετίζονται με τη μεταφορά του άνθρακα και του οξυγόνου εντός της τροφικής αλυσίδας και του υδρολογικού κύκλου, με έμφαση στους ιστούς των οστών και των δοντιών. Τα έντονα βέλη υποδεικνύουν τα βήματα στα οποία λαμβάνει χώρα σημαντική ισοτοπική κλασμάτωση (Bocherens and Drucker, 2007).

Οι Kohn και Cerling (2002) συσχέτισαν την ισοτοπική σύσταση του άνθρακα των φυτών και το ισοτοπικό αποτύπωμα του άνθρακα της αδαμαντίνης των δοντιών σύγχρονων θηλαστικών. Η συσχέτιση αυτή έδειξε μια σχετικά σταθερή κλασμάτωση 14‰, τόσο για δίαιτα φυτών C3 όσο και C4 φωτοσυνθετικού κύκλου (Σχήμα 2.5.4).

Στη συνέχεια του κεφαλαίου θα γίνει αναλυτική αναφορά για τη διαδικασία λήψης - κλασμάτωσης - ενσωμάτωσης των σταθερών ισοτόπων του άνθρακα στο σκελετικό υλικό και ιστορική επιστημονική αναδρομή με βιβλιογραφικές αναφορές.



Σχήμα 2.5.3. Ισοτοπικά μοντέλα τροφικής αλυσίδας για φυτοφάγα και σαρκοφάγα ζώα (Lee-Thorp et al., 1989).



Σχήμα 2.5.4. Ιστογράμματα τιμών $\delta^{13}\text{C}$ σύγχρονων φυτών και αδαμαντίνης σύγχρονων θηλαστικών (Kohn and Cerling, 2002).

Μέσα στο πλαίσιο των ισοτοπικών τιμών των φυτών, που βάσει μελετών έχουν οριοθετηθεί, τα διάφορα είδη παρουσιάζουν ισοτοπικές διαφοροποιήσεις καθώς επίσης και μέλη του ίδιου είδους σε συγκεκριμένες περιοχές μπορούν να παρουσιάσουν τοπικές ή εποχικές ισοτοπικές αποκλίσεις (O'Leary, 1981; 1988; Ehleringer and Monson, 1993; Heaton, 1999). Οι αποκλίσεις ή ισοτοπικές διαφοροποιήσεις που προκύπτουν αντικατοπτρίζουν διαφορετικές διατροφικές συνήθειες ή είναι δυνατόν να περικλείουν πληροφορίες σχετικές με την αλλαγή του κλίματος/περιβάλλοντος που επηρέασαν τις ισοτοπικές τιμές της βλάστησης (Heaton, 1999).

2.5.4 Σταθερά ισότοπα και παλαιοκλίμα

Τη δεκαετία του 1950 επιστημονικές ομάδες πέτυχαν να εδραιώσουν μια θερμοκρασιακή κλίμακα βασισμένη στην ισοτοπική σύσταση του οξυγόνου των ανθρακικών κελυφών θαλάσσιων οργανισμών και την ισοτοπική σύσταση του νερού του περιβάλλοντος (McCrea, 1950; Epstein et al., 1951; Urey et al., 1951; Epstein et al., 1953; Emiliani, 1955). Κατόρθωσαν να δημιουργήσουν μια θερμοκρασιακή κλίμακα για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας, στην οποία οι θαλάσσιοι οργανισμοί δημιουργούν τα κελύφη τους, αναλύοντας την ισοτοπική σύσταση του οξυγόνου του ανθρακικού ασβεστίου των κελυφών. Στην περίπτωση των απολιθωμάτων, ο ισοτοπικός λόγος του οξυγόνου του νερού δεν ήταν δυνατόν να αναλυθεί επομένως οι παλαιοθερμοκρασίες υπολογιζόταν βάσει της παραδοχής ότι η ισοτοπική τιμή του παλαιονερού είναι ίση με τη μέση τιμή του σύγχρονου ωκεάνιου νερού, παραδοχή η οποία θα μπορούσε να οδηγήσει σε μεγάλα σφάλματα.

Την επόμενη δεκαετία ξεκίνησε μια συστηματική ισοτοπική μελέτη του οξυγόνου των φωσφορικών ριζών, οι οποίες περιέχονται σε μικρό ποσοστό μέσα στα κελύφη (Longinelli, 1965). Αναλύσεις της ισοτοπικής κλασμάτωσης ανάμεσα σε φωσφορικές (του βιοαπατίτη) και ανθρακικές ρίζες (του ανθρακικού ασβεστίου) των ίδιων απολιθωμένων θαλάσσιων κοχυλιών, καθώς και η μεταξύ τους σχέση, προσέφεραν πληροφορίες για την παλαιοθερμοκρασία των ωκεανών, απαλλαγμένες από τον παράγοντα της ισοτοπικής σύστασης του

παλαιονερού μέσα στο οποίο αναπτύχθηκε ο οργανισμός. Η προσέγγιση ήταν διπλά υποσχόμενη, διότι ο δεσμός P-O της φωσφορικής ρίζας του κρυσταλλικού πλέγματος του βιοαπατίτη - συγκριτικά με την ανθρακική ρίζα - είναι ισχυρός και λιγότερο επιρρεπής σε μεταβολές εντός του ιζηματογενούς περιβάλλοντος, κυρίως ανταλλαγής ισοτόπων του οξυγόνου με το νερό (Crowson et al., 1991). Τα δεδομένα υπέδειξαν μια σαφή εξάρτηση της ισοτοπικής σύστασης από τη θερμοκρασία, όμως δυστυχώς οι κλασματώσεις αποδείχθηκαν όμοιες. Συνεπώς η εξαγωγή συμπερασμάτων για την παλαιοθερμοκρασία, μέσω παράλληλων αναλύσεων της ισοτοπικής τιμής του οξυγόνου των φωσφορικών και των ανθρακικών ριζών δεν ήταν εφαρμόσιμη (Longinelli, 1966; Longinelli and Nuti, 1973).

Τη δεκαετία που ακολούθησε δεν υπήρξαν ιδιαίτερες εξελίξεις στο συγκεκριμένο πεδίο, έως τις μελέτες που έκαναν χρήση της μεθόδου από άλλη οπτική (Kolodny et al., 1983; Longinelli, 1984). Οι έρευνες απέδειξαν ότι οι ισοτοπικές αναλύσεις του οξυγόνου των φωσφορικών ριζών από οστά και δόντια θηλαστικών και ψαριών, μπορούν να αποτελέσουν σημαντικά εργαλεία στην έρευνα του παλαιοκλίματος.

Όταν ένα υλικό σχηματίζεται είτε ως αποτέλεσμα χημικής κατακρήμνισης είτε εξαιτίας κάποιας βιολογικής δραστηριότητας, ο λόγος των σταθερών ισοτόπων αντικατοπτρίζει τις θερμοκρασιακές συνθήκες κατά τη διαδικασία (Schwarcz, 2007). Ο ισοτοπικός λόγος ενός νεοσχηματισμένου υλικού αντικατοπτρίζει επομένως τον ισοτοπικό λόγο του μέσου, μέσω του οποίου σχηματίστηκε (συνήθως το νερό), το οποίο με τη σειρά του ελέγχεται από τις κλιματικές συνθήκες. Όταν, επί παραδείγματι, κρύσταλλοι ανθρακικού ασβεστίου καθιζάνουν σε ισορροπία, ο ισοτοπικός λόγος του οξυγόνου $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ είναι αποτέλεσμα του ισοτοπικού λόγου του υδατικού μέσου, συμπεριλαμβανομένου και ενός παράγοντα κλασμάτωσης εξαρτώμενου από τη θερμοκρασία (0.24‰/°C) (Schwarcz, 2007).

Στην πορεία των μελετών αναλύθηκαν, μελετήθηκαν και συγκρίθηκαν τα δεδομένα από διάφορα υλικά, των οποίων το ισοτοπικό αποτύπωμα υποσχόταν να δώσει παλαιοκλιματικές πληροφορίες. Κάποια από αυτά ήταν

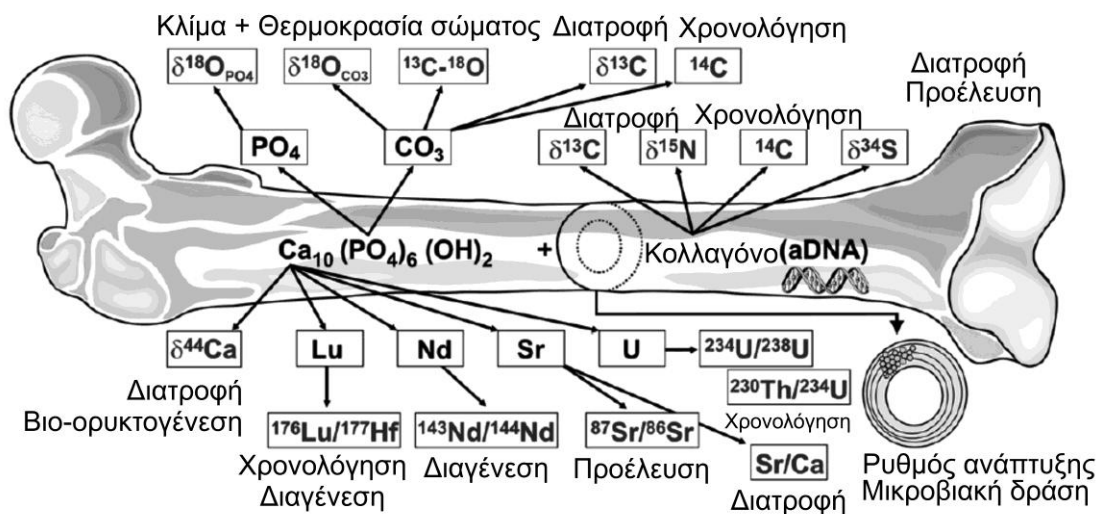
σπηλαιοθέματα, ανθρακικά ιζήματα, δακτύλιοι δέντρων και σκελετικό υλικό θηλαστικών.

Μερικά από τα πιο ακριβή και συνεχόμενα ισοτοπικά χερσαία δεδομένα έχουν ληφθεί από τις αποθέσεις ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) εντός των σπηλαίων, κυρίως από σταλαγμίτες και ροόλιθους με οριζόντια στρωμάτωση (Lachniet, 2009). Τα ανθρακικά αυτά χημικά ιζήματα σχηματίζονται από υπερκορεσμένα πλούσια σε ασβέστιο διαλύματα που στάζουν από την οροφή του σπηλαίου. Όταν αποτίθενται βαθιά μέσα σε χώρους του σπηλαίου, μικρής κυκλοφορίας αέρα, σχηματίζονται σε ισοτοπική ισορροπία με το σταλάζον νερό και επομένως έχουν τη δυνατότητα να αποτυπώσουν δεδομένα παλαιο-θερμοκρασιών. Το σταλάζον νερό προέρχεται από τη μετεωρική κατακρήμνιση εκτός του σπηλαίου επομένως ομοιάζει ισοτοπικά με αυτή. Κατά συνέπεια, η ισοτοπική τιμή $\delta^{18}\text{O}$ του ασβεστίτη εξαρτάται από το $\delta^{18}\text{O}$ των κατακρημνισμάτων (που ελέγχεται από τη θερμοκρασία, την ποσότητα της βροχόπτωσης και το υψόμετρο) και από την κλασμάτωση ανάμεσα στον ασβεστίτη και το νερό (Schwarcz, 2007).

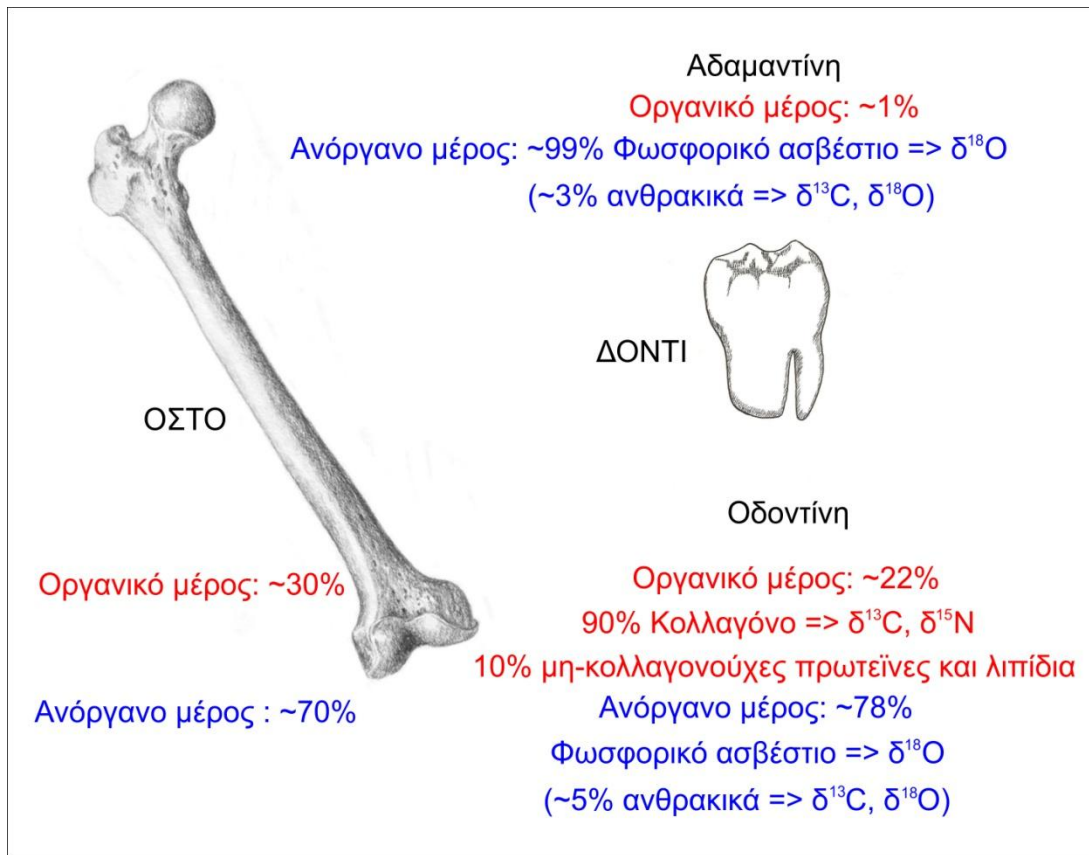
Πέρα των κελυφών που εσωκλείονται σε ιζήματα, η πλειονότητα των ίδιων των ιζημάτων μπορεί να περιέχουν χημικές ή βιοχημικές καθιζήσεις ανθρακικού ασβεστίου. Ανάλογα με τις συνθήκες απόθεσης και το περιβάλλον καθίζησης εξάγονται πληροφορίες σχετικά με τη θερμοκρασία και την υγρασία του περιβάλλοντος, από τις τιμές $\delta^{18}\text{O}$, καθώς επίσης και για τα διαλυμένα ανόργανα ανθρακικά, τα βιογενή δισανθρακικά και διοξείδιο του άνθρακα, την παρουσία φυτών διαφορετικών φωτοσυνθετικών κύκλων από τις τιμές $\delta^{13}\text{C}$. Η συνδυαστική ισοτοπική ανάλυση άνθρακα (C), οξυγόνου (O) και υδρογόνου (H) φυτικών υπολειμμάτων στα ιζήματα δύναται να προσφέρει μια σφαιρική εικόνα σχετικά με τις κλιματικές αλλαγές (Schwarcz, 2007).

Στον τομέα της χλωρίδας, οι δακτύλιοι που σχηματίζουν τα δέντρα κατά την ετήσια ανάπτυξή τους αποτελούν μια πολύ καλή πηγή συνεχόμενων πληροφοριών όσον αφορά τις κλιματικές αλλαγές, ενώ ιδιαίτερα φιλόδοξες είναι οι προσπάθειες εξαγωγής πληροφοριών από γύρη διαφόρων φυτών που βρίσκονται σε πολλά χερσαία ιζήματα (Loader and Hemming, 2004).

Μεγάλη έμφαση δόθηκε στη μελέτη των θηλαστικών. Πλεονέκτημα για τη χρήση τέτοιων δειγμάτων αποτελεί το χαρακτηριστικό τους να διατηρούν τη θερμοκρασία του σώματός τους σταθερή και ανεξάρτητη από τις μεταβολές της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος. Σε αυτή την περίπτωση η καθίζηση των χημικών ριζών στα οστά και τα δόντια των οργανισμών πραγματοποιούνται σε ισορροπία με τα υγρά του σώματος, αλλά επιπλέον και σε σταθερές θερμοκρασιακές συνθήκες, απαλείφοντας αυτόν τον παράγοντα (Kohn and Cerling, 2002). Στα Σχήματα 2.5.5 και 2.5.6 παρουσιάζονται συνοπτικά οι εφαρμογές ισοτοπικών δεικτών σε οστά και δόντια.



Σχήμα 2.5.5. Εφαρμογές σταθερών και ραδιο-ισοτόπων στα διάφορα μέρη του οστού (Tütken, 2003).



Σχήμα 2.5.6. Σύσταση οστού και δοντιού και εφαρμογές σταθερών ισοτόπων (Bocherens and Drucker, 2007).

2.6 ΔΙΑΓΕΝΕΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΛΙΘΩΣΗ

2.6.1 Γενικά στοιχεία

Τα παλαιοντολογικά και αρχαιολογικά ευρήματα οστών και δοντιών αποτελούν μια ιδιαίτερα σημαντική πηγή πληροφορίας για το παρελθόν. Η διαφοροποίησή τους με το πέρασμα του χρόνου αποτελεί ένα γεγονός που λαμβάνει χώρα από μακροσκοπικό έως νανοσκοπικό επίπεδο. Η διαφοροποίηση αυτή αφενός αποτελεί εμπόδιο, διότι εγκυμονεί τον κίνδυνο αλλοίωσης της αρχικής πληροφορίας, αφετέρου επιτρέπει την ανίχνευση, την αξιολόγηση, την "ποσοτικοποίησή" της, έως και την "διήγηση" της ιστορίας και των συνθηκών ταφής του υλικού.

Ο κίνδυνος παρερμηνείας σε περιπτώσεις μελετών που αφορούν παλαιοδιατροφή, παλαιοκλίμα, χρονολογήσεις και γενικά αναλύσεις που συνδέονται με τη χημική και ισοτοπική σύσταση του υλικού, οδηγεί στην ανάγκη εξέτασης του βαθμού διαγένεσής του, με συνδυαστική χρήση διαφορετικών αναλυτικών μεθόδων.

2.6.2 Απολιθώματα και διαγένεση

Η έννοια της διαγένεσης χρησιμοποιήθηκε αρχικά στην επιστήμη της Γεωλογίας (Larsen and Chilingar, 1979) προκειμένου να καλύψει το φάσμα εκείνο των αλλαγών - φυσικών, χημικών, βιολογικών - που υπόκειται ένα χαλαρό ίζημα στη μετατροπή του σε συμπαγές πέτρωμα. Περιλαμβάνει διαδικασίες όπως συμπίεση, συγκόλληση, ανακρυστάλλωση ορυκτών, αντικατάσταση, ανθρακοποίηση και αποικοδόμηση οργανικού υλικού (Brand et al., 1998).

Ο όρος διαγένεση έχει πλέον πολύ πιο ευρεία χρήση και εμπεριέχει την έννοια της "αλλαγής". Με την έννοια αυτή λοιπόν οι επιστήμες της παλαιοντολογίας και της αρχαιολογίας χρησιμοποιούν τον όρο της διαγένεσης για να ονοματίσουν και να συμπεριλάβουν το σύνολο των αλλαγών που υπόκεινται παλαιοντολογικά και αρχαιολογικά ευρήματα οστών και δοντιών από το θάνατο του οργανισμού έως τη στιγμή που θα ανασκαφούν. Τα ευρήματα αυτά είναι γνωστά ως απολιθώματα.

Είναι απαραίτητο να διευκρινιστεί ότι ο όρος απολίθωμα δεν περιλαμβάνει μόνο ευρήματα σκελετικού υλικού της πανίδας. Λείψανα φυτικών οργανισμών, αποτυπώματα, εκμαγεία και γενικότερα οποιαδήποτε ένδειξη ύπαρξης ζωής του παρελθόντος θεωρούνται με την ευρεία έννοια απολιθώματα. Η μελέτη τους είναι το παράθυρο της επιστήμης στο παρελθόν. Η παρούσα μελέτη αφορά σε παλαιοντολογικά ευρήματα σκελετικού υλικού, επομένως το ευρύ πεδίο της διαγένεσης και της απολίθωσης θα περιοριστεί στη σφαίρα ενδιαφέροντός της.

Το απολίθωμα λοιπόν είναι το υλικό εκείνο που διατηρήθηκε μέσα στο γεωλογικό χρόνο, πορεία η οποία ξεκίνησε από το θάνατο του οργανισμού έως τη στιγμή που αποκαλύφθηκε. Η διαγένεση, μέσω των φυσικοχημικών

διεργασιών που περιλαμβάνει η διαδικασία της, διατηρεί και σταθεροποιεί τη μορφολογία του σκελετικού υλικού, δηλαδή του απολιθώματος.

Εάν κανείς αντιμετωπίσει και προσεγγίσει τα απολιθώματα ως μέρος του ιζήματος στο οποίο έχουν αποθεθεί, τότε αντιλαμβάνεται ότι και αυτά παίρνουν μέρος στην ευρύτερη διαδικασία της διαγένεσης, καθώς βρίσκονται σε διαρκή επαφή με τα ιζήματα και το νερό που βρίσκεται στους πόρους αυτών. Δεν υπάρχει όμως τρόπος σύνδεσης και κατηγοριοποίησης του απολιθωμένου υλικού με το βαθμό της διαγένεσης, σε σχέση με παραμέτρους όπως π.χ. η ηλικία του δείγματος. Ο βαθμός διατήρησης του υλικού εξαρτάται άμεσα από το περιβάλλον κατά την διάρκεια της ταφής (Reiche et al., 2003), ενώ είναι δυνατόν να προκύψουν εκτεταμένες αποκλίσεις στο βαθμό διαφοροποίησης ακόμη και μεταξύ δειγμάτων του ίδιου χώρου (Hedges et al., 1995).

Στην πορεία των ισοτοπικών μελετών σε οστά και δόντια δεν έλειψαν οι προβληματισμοί σχετικά με την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Οι προβληματισμοί αυτοί δε συνδεόταν με την ηλικία των απολιθωμάτων, αλλά κυρίως με τις συνθήκες ταφής. Δεν υπήρξε μια, κατά γενική ομολογία, συμφωνία σχετικά με το χρόνο που απαιτείται για να προκληθούν μετρήσιμες μεταβολές στη δομή και στα ορυκτολογικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά ενός απολιθώματος. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Chillón et al., 1994) ο χρόνος είναι ένας από τους λιγότερο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν τη διατήρηση ενός απολιθώματος, ενώ για παράδειγμα το πορώδες του ιζήματος ταφής, η παρουσία νερού, το pH και η χημική σύσταση του νερού διαδραματίζουν μεγάλο ρόλο στις διαγενετικές διαδικασίες (Iacumin et al., 1996).

Το 1995 (Hedges et al., 1995) έγινε η πρώτη πιο ολοκληρωμένη προσπάθεια ποσοτικοποίησης της διαγένεσης του οστού, μετρώντας έναν αριθμό "διαγενετικών παραμέτρων". Με τον όρο αυτό αναφέρονται σε μια ενιαία μετρήσιμη προσέγγιση, που αντανακλά το βαθμό της διαγένεσης που έχει υποστεί ένα δείγμα οστού. Εξαιτίας του ενδιαφέροντος του αντικειμένου και του μεγάλου αντικτύπου που είχε σε μελέτες που περιελάμβαναν ισοτοπικές αναλύσεις, η μελέτη της διαγένεσης σκελετικών υλικών συνεχίστηκε (Lambert et al., 1985; Hedges et al., 1995; Nielsen-Marsh and Hedges, 2000a; Gutierrez,

2001; Hedges, 2002; Reiche et al., 2003; Smith et al., 2007; Lee-Thorp and Sealy, 2008).

Η διαδικασία της διαγένεσης έχει χαρακτηριστεί ως νόμισμα με δύο όψεις (Lee-Thorp and Sealy, 2008). Χωρίς τις διαγενετικές διεργασίες ελάχιστο ή και καθόλου σκελετικό υλικό δεν θα διασωζόταν. Επιπλέον η κατανόηση της διαγένεσης μπορεί να συμβάλει σημαντικά στη μελέτη της κάθε απολιθωματοφόρου θέσης από την οπτική της ταφονομίας. Όσον αφορά την ιστοπική πληροφορία, με τη χρήση των κατάλληλων μεθόδων μπορεί να διαπιστωθεί με ασφάλεια η αξιοπιστία της.

2.6.3 Παράγοντες διαγένεσης

Παρόλο που η προσφορά σκελετικού υλικού μέσα στο γεωλογικό χρόνο είναι μεγάλη, ένα μικρό ποσοστό αυτών διατηρείται (McKinney, 1991). Τα υπόλοιπα καταστρέφονται μετά το θάνατο του οργανισμού, κατά τη διάρκεια της ταφής, της απολίθωσης, είτε ακόμη και μετά από αυτήν (Shipman, 1981; Foote and Raup, 1996). Η αιτία του θανάτου, η μεταφορά τους, η πορεία προς την απόθεσή τους, η έναρξη της απολίθωσης είναι κάποιοι από τους παράγοντες που οδηγούν στην καταστροφή σκελετικού υλικού, ενώ επίσης μηχανική, αιολική και χημική αποσάθρωση, που οφείλονται σε ζώα, ρίζες φυτών, δράση υδατικών διαλυμάτων είναι εξίσου καταστροφικές διεργασίες (Nicholson, 1992; Marean and Cleghorn, 2003). Οι αλλαγές που υπόκειται το σκελετικό υλικό είναι σημαντικές γιατί καθορίζουν εάν το υλικό θα απολιθωθεί και εάν η πληροφορία που εμπεριέχει αφορά στην αρχική πληροφορία της βιολογίας του οργανισμού όταν ήταν εν ζωή. Η μελέτη όμως του τελικού προϊόντος της απολίθωσης δε σημαίνει απαραίτητα την πλήρη κατανόηση των αλλαγών που έχει υποστεί ειδικά εάν αυτές έχουν λάβει χώρα σε μικρό χρονικό διάστημα μετά το θάνατο του οργανισμού.

Κατά την περίοδο της ταφής το σκελετικό υλικό έρχεται σε επαφή με το ιζημα με το οποίο είναι καλυμμένο, με το νερό των πόρων και με το σύνολο των φυσικοχημικών συνθηκών που επικρατούν εντός του ιζήματος. Διαδικασίες

όπως μερική ή ολική διάλυση, χημική καθίζηση, ανακρυστάλλωση, ανταλλαγή ιόντων μπορεί να οδηγήσουν σε μεταβολές στη χημική σύσταση και δομή του υλικού. Ο βαθμός διατήρησης του υλικού ποικίλει και εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες του περιβάλλοντος ταφής (Reiche et al., 2003). Οι επί μέρους διεργασίες επηρεάζονται από ένα μεγάλο αριθμό συνθηκών (υγρασία, pH, Eh, ποσοστό περιεκτικότητας οργανικού υλικού, ορυκτολογία, φυσικές πιέσεις, θερμοκρασία, τοπική κίνηση νερού, μικροβιακή δράση, διάρκεια ταφής κ.ά.), ο συνδυασμός των οποίων ποικίλλει κατά θέση.

Πέραν από τους περιβαλλοντικούς παράγοντες, μελέτες γίνονται και για παραμέτρους δράσης άλλων θηλαστικών τόσο σαρκοφάγων όσο και φυτοφάγων. Οι παράμετροι αυτές περιλαμβάνουν τις αλλαγές στη χημική σύσταση οστών φυτοφάγων που προκλήθηκαν από τη διαδικασία πέψης μεγάλων σαρκοφάγων (Fernandez-Jalvo et al., 2002). Δεν είναι λίγες όμως οι περιπτώσεις που τρωκτικά και φυτοφάγα μασούν οστά είτε για να φθείρουν τους κοπτήρες τους είτε για την πρόσληψη στοιχείων απαραίτητων για τη διαίτά τους (Sutcliffe, 1973; Brothwell, 1976; Brain, 1981).

Οι περιβαλλοντικοί παράγοντες και ο συνδυασμός αυτών που επηρέασαν το σκελετικό υλικό είναι πέραν του αντικειμένου της συγκεκριμένης διατριβής. Η συνοπτική αναφορά έγινε για μια πιο σφαιρική προοπτική του φαινομένου. Αντιθέτως θα γίνει προσέγγιση στο αποτέλεσμα των διαγενετικών διεργασιών που έχει υποστεί το σκελετικό υλικό και στις κατάλληλες τεχνικές που θα εφαρμοστούν προκειμένου να διαπιστωθεί η καταλληλότητα του υλικού για ιστοπική μελέτη.

2.6.4 Μεταβολές σκελετικού υλικού κατά τη διαγένεση

Ο αριθμός των μεταβολών που επιδέχεται ένα σκελετικό στοιχείο και ειδικά ένα οστό κατά τη διαγένεση είναι μεγάλος: δημιουργία ρωγμών ή θραύση, πρόσληψη κατιόντων και κυκλοφορούντων οργανικών, ανταλλαγή κάποιων ιόντων, αποικοδόμηση και απόπλυση κολλαγόνου, μικροβιακή δράση,

μετατροπή και πιθανά απόπλυση του ορυκτού μέρους του, πλήρωση κενών από ορυκτές φάσεις κ.ά. (Σταθοπούλου, 2006).

Η διαφοροποίηση του οστού μέσω των διαγενετικών διεργασιών ξεκινά αμέσως μετά το θάνατο του οργανισμού (Bell et al., 1996), ενώ σημαντικές αλλαγές λαμβάνουν χώρα ακόμη και πριν την ταφή (Trueman et al., 2004; Fernández-Jalvo et al., 2010). Η αποδόμηση του κολλαγόνου από τη μικροβιακή δράση και/ή την υδρόλυση (Collins et al., 2002) αποτελεί μια από τις πιο θεμελιώδεις αλλαγές που υπόκειται το σκελετικό υλικό κατά τη διάρκεια της διαγένεσης. Η απώλεια του κολλαγόνου διαφοροποιεί το πορώδες του υλικού οδηγώντας σε διάλυση και/ή ανακρυστάλλωση, συνέπεια των οποίων είναι η αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων του βιοαπατίτη, μεταβολής δηλαδή της κρυσταλλικότητάς του (Person, 1995; Trueman et al., 2004; Σταθοπούλου, 2006). Ο όρος κρυσταλλικότητα αφορά τόσο στο μέγεθος όσο και στην τελειότητα των κρυστάλλων, επομένως φτωχή κρυσταλλικότητα υποδηλώνει εσωτερική παραμόρφωση και μικρό μέγεθος κρυστάλλων (Lee-Thorp, 2008). Αύξηση της κρυσταλλικότητας αναμένεται μόνον αφού έχει αποπλυθεί το σημαντικότερο τμήμα του κολλαγόνου, διότι η ανακρυστάλλωση είναι μια καθαρά εσωτερική διεργασία, η οποία δεν επηρεάζεται σημαντικά από εξωτερικούς περιβαλλοντικούς παράγοντες (Tuross et al., 1989a; Σταθοπούλου, 2006).

Κατά τη διάρκεια της απολίθωσης είναι πιθανές εκτεταμένες χημικές και ισοτοπικές ανταλλαγές του σκελετικού υλικού με το περιβάλλον, είτε με απορρόφηση ιόντων, διάχυση, ιοντική ανταλλαγή στο κρυσταλλικό πλέγμα του βιοαπατίτη, είτε ως καθίζηση δευτερογενών ορυκτών στα κενά του πορώδους (Nelson et al., 1986; Lee-Thorp, 2002; Trueman and Martill, 2002; Kohn, 2008). Η μακροσκοπική εικόνα του σκελετικού υλικού μπορεί να μην έχει καμιά σχέση με την ιστολογική του εικόνα (Σταθοπούλου, 2006). Αυτό σημαίνει ότι η μακροσκοπική παρατήρηση του υλικού δε μπορεί για κανένα λόγο να δώσει πληροφορίες σχετικά με τις αλλοιώσεις που πιθανά έχει υποστεί, καθώς και για το βαθμό διαφοροποίησης του υλικού εξαιτίας της διαγένεσης.

2.6.5 Διαγένεση και σταθερά ισότοπα

Η ίδια η κατασκευή του οστού είναι τέτοια που επιτρέπει μέσω του πορώδους του την κυκλοφορία των υγρών του σώματος, κατά τη διάρκεια της ζωής του οργανισμού, ενώ παράλληλα είναι εξαιρετικά χημικά ενεργό ώστε να επιτυγχάνεται μια ισορροπία απορρόφησης και διάλυσης στο οργανισμό. Στη μετά θάνατον περίοδο, το υψηλό πορώδες επιτρέπει την καθίζηση αλάτων από το νερό του περιβάλλοντος, καθώς επίσης και την είσοδο υλικού από το ίδιο το ίζημα. Αντιθέτως η αδαμαντίνη των δοντιών οφείλει να είναι χημικά αδρανής σε ευρύ φάσμα χημικών συνθηκών, συμπεριλαμβανομένης και της έκθεσής της σε όξινα περιβάλλοντα, στα οποία τα άλατα φωσφορικού ασβεστίου είναι διαλυτά. Παρόλα αυτά η παρατεταμένη έκθεση στις διαγενετικές διεργασίες δεν αφήνει ανεπηρέαστο ακόμη και τον ισχυρό ιστό της αδαμαντίνης.

Με τη διαδικασία της ανακρυστάλλωσης είναι δυνατόν ξένα ιόντα να εισχωρήσουν στο κρυσταλλικό πλέγμα, γεγονός το οποίο δε σημαίνει απαραίτητα μόλυνση και ισοτοπική διαφοροποίηση, καθώς οι ανακατατάξεις και οι ενσωματώσεις μπορεί να είναι εσωτερικές μέσω των υγρών των πόρων (Lee-Thorp, 2008).

Οι κύριοι μηχανισμοί που μπορούν να θεωρηθούν υπεύθυνοι για τη διαφοροποίηση των ισοτοπικών τιμών του οξυγόνου και του άνθρακα στους βιοαπατίτες είναι οι εξής (Zazzo, 2004):

1. Η δημιουργία δευτερογενών ορυκτών στην επιφάνεια και εντός των κρυστάλλων του βιοαπατίτη. Ιδιαίτερης σημασίας είναι τα ανθρακικά ορυκτά όπως ο ασβεστίτης και τα φωσφορικά όπως ο απατίτης.
2. Η απορρόφηση ιόντων στην επιφάνεια των κρυστάλλων.
3. Οι ισοτοπικές ανταλλαγές μέσω διαδικασιών διάλυσης και ανακρυστάλλωσης.

Οι μηχανισμοί αυτοί μπορούν να συμπτυχθούν σε δύο βασικούς τύπους, την προσθήκη νέου υλικού (μηχανισμοί 1. και 2.) και την ισοτοπική ανταλλαγή μεταξύ του βιοαπατίτη και του περιβάλλοντος ταφής (μηχανισμός 3.).

Εκτεταμένες μελέτες έχουν εστιάσει τόσο στην εκτίμηση του βαθμού που έχει επηρεαστεί το σκελετικό υλικό από τις διαγενετικές διεργασίες, όσο και στις μεθόδους απομάκρυνσης των επιμολύνσεων και επαναφορά της αρχικής βιολογικής πληροφορίας. Οι αρχικές διαφωνίες σχετικά με την καταλληλότητα των μεθόδων απομάκρυνσης των επιμολύνσεων καταγράφηκαν αναλυτικά (Lee-Thorp and van der Merwe, 1991) και επιβεβαιώθηκε πως με προσεκτική προετοιμασία του δείγματος, ο βιοαπατίτης μπορεί να απομονωθεί από ένα απολιθωμένο οστό (Lee-Thorp et al., 1989). Τα περισσότερα πρωτόκολλα επεξεργασίας που προηγούνται της ισοτοπικής ανάλυσης του βιοαπατίτη, έχουν ως στόχο αρχικά την αποβολή της οργανικής φάσης με τη χρήση ασθενών διαλυμάτων NaClO ή H_2O_2 , ενώ ακολουθεί ένα ασθενές ρυθμιστικό διάλυμα οξικού οξέως, το οποίο προσβάλλει τις πιο χημικά ενεργές φάσεις που περιέχονται, όπως τις ανθρακικές επιμολύνσεις και τον πιο διαλυτό βιοαπατίτη βιογενή ή διαγενετικό (Sullivan and Krueger, 1981; Lee-Thorp and van der Merwe, 1987; Krueger, 1991; Koch et al., 1997). Αμφότερα τα στάδια της επεξεργασίας μπορεί να επιδράσουν στο υλικό, επομένως η διάρκεια των αντιδράσεων πρέπει να είναι περιορισμένη, ώστε να αποφευχθεί πιθανή διάλυση και επανακρυστάλλωση του υλικού.

2.6.6 Τεχνικές για ανίχνευση του βαθμού διαγένεσης

Οι διαγενετικές παράμετροι που ποσοτικοποιούν τις μετά θάνατον αλλαγές σκελετικού υλικού είναι η ιστολογία, το πορώδες, η περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό, η κρυσταλλικότητα του βιοαπατίτη, η περιεκτικότητα σε ανθρακικά. Η έρευνα αυτών των παραμέτρων είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί από ένα συνδυασμό τεχνικών όπως η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), η μικροανάλυση με σύστημα διασποράς των ενεργειών των ακτίνων-X (EDS), η περιθλασιμετρία των ακτίνων-X, (XRD), η υπέρυθη φασματοσκοπία (IR), η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM), η μικροσκοπική παρατήρηση και μετρήσεις του πορώδους (Reiche et al., 2003).

Η συνδυαστική χρήση διαφορετικών τεχνικών προσφέρει ένα μεγάλο φάσμα πληροφορίας σχετικά με το βαθμό που έχει επηρεαστεί το σκελετικό υλικό λόγω

των διαγενετικών διεργασιών και κατ' επέκταση εάν η ιστοπική πληροφορία που περιέχεται είναι η αρχική βιολογική πληροφορία. Οι ορυκτολογικές τεχνικές επιτρέπουν την ανίχνευση δευτερογενών ορυκτών, μετασταθών ορυκτών φάσεων του βιοαπατίτη και δίνουν πληροφορίες για το κρυσταλλικό πλέγμα και την κρυσταλλικότητα (Schoeninger et al., 1989; Tuross et al., 1989b). Όταν το οργανικό μέρος του οστού καταστρέφεται η κρυσταλλικότητα αυξάνει. Εξαιτίας της μετασταθούς ή άμορφης κατάστασης του βιοαπατίτη των σύγχρονων οστών, με τη μέθοδο των ακτίνων-X προκύπτει ένα διάγραμμα με ευρείες και όχι καλά καθορισμένες κορυφές. Ο βιοαπατίτης των απολιθωμένων οστών είναι πιο καλά κρυσταλλωμένος με καθορισμένη ατομική διάταξη επομένως και οι κορυφές είναι οξείες και καλά καθορισμένες. Ομοίως η υπέρυθη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier, μέσω των φασμάτων απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας από τους χημικούς δεσμούς, παρουσιάζει πιο σαφείς και οξείες κορυφές στην περίπτωση του απολιθωμένου υλικού. Η παρατήρηση του υλικού σε μικροσκοπική κλίμακα αποκαλύπτει μεταβολές από μικροβιακή δράση, την παρουσία δευτερογενών ορυκτών ή/και την εισχώρηση ορυκτών από το περιβάλλον (White and Hannus, 1983; Grupe and Ripenbrink, 1988; Schoeninger et al., 1989). Επιπλέον με το σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων-X (EDS) είναι δυνατή η σημειακή στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκαν ιστοπικές αναλύσεις (IRMS), στοιχειακή ανάλυση (SEM - EDS), έγινε χρήση ακτίνων-X (XRD) και υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier (FTIR).

2.6.7 Βαθμός διαγενετικής επίδρασης σε οστά και δόντια

Παρόλο που η ορυκτή φάση τόσο του οστού όσο και της αδαμαντίνης των δοντιών είναι ο βιοαπατίτης, διαφέρουν σημαντικά όσον αφορά το βαθμό που επηρεάζονται από τις διαγενετικές διεργασίες. Ο βιοαπατίτης του οστού υπόκειται σε μεγαλύτερο βαθμό ιοντικών αντικαταστάσεων (περίπου 6% CO₃²⁻) και σε συνδυασμό με τη χαμηλή κρυσταλλικότητα που παρουσιάζει, χαρακτηρίζεται ως χημικά ενεργό υλικό (Driessens et al., 1978; LeGeros, 1991).

Αντιθέτως, ο βιοαπατίτης της αδαμαντίνης του δοντιού παρουσιάζει μικρότερο ποσοστό αντικαταστάσεων (περίπου 3% CO₃²⁻), μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα (LeGeros, 1991) και πρισματικές δομές υψηλότερης τάξης (Boyde, 1967). Η οργανική ύλη που περιέχεται στην αδαμαντίνη ενήλικου ατόμου αποτελεί ένα μικρό ποσοστό της τάξεως του 1%, ενώ η αναλογία του κολλαγόνου στα οστά παραμένει υψηλή (περίπου 20-30%). Στα οστά οι δείκτες κρυσταλλικότητας φανερώνουν γρήγορη αύξησή της μετά το θάνατο (Trueman et al., 2004), ενώ οι αλλαγές στο σμάλτο είναι μικρότερες ακόμη και με το πέρασ μεγάλων χρονικών περιόδων (Lee-Thorp and van der Merwe, 1987; Ayliffe et al., 1994). Η χημική σταθερότητα της αδαμαντίνης, η χαμηλή διαλυτότητα, το μικρό πορώδες και το σχετικά μεγάλο μέγεθος των κρυστάλλων της, είναι πιθανά τα χαρακτηριστικά εκείνα που συνεισφέρουν στην ικανότητα διατήρησης της αρχικής ισοτοπικής σύστασης για μεγάλες περιόδους ίσως και περισσότερο από τέσσερα εκατομμύρια χρόνια (4.0 Ma) σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία (Ayliffe et al., 1994; Bryant et al., 1994).

Η αδαμαντίνη των δοντιών δεν είναι όμως απολύτως απρόσβλητη στη διαγένεση (Schoeninger et al., 2003). Με το πέρασμα του χρόνου διαδικασίες ιοντικής και ισοτοπικής ανταλλαγής μπορεί να υπάρξουν και στους δύο ιστούς (ανόργανη φάση οστού και αδαμαντίνη δοντιών), ενώ η κατακρήμνιση εξωγενών ορυκτών σε ρωγμές και πόρους των ιστών, όπως πυριτικών και ανθρακικών ορυκτών είναι πιθανή (Hassan and Ortner, 1977).

Τα χαρακτηριστικά της αδαμαντίνης την καθιστούν - κατά γενική ομολογία - πιο αξιόπιστο υλικό σε σχέση με τα οστά όσον αφορά τη διατήρηση της αρχικής πληροφορίας και την αντίστασή της στις διαγενετικές διεργασίες (Tütken and Vennemann, 2011). Παρόλα αυτά η αδαμαντίνη και το οστό δεν είναι ισότιμα όσον αφορά το παράθυρο του χρόνου που αντικατοπτρίζει στη ζωή ενός ατόμου, διότι το οστό παρέχει μια πιο ευρεία προοπτική από αυτή της αδαμαντίνης. Η δημιουργία του δοντιού πραγματοποιείται τα πρώτα χρόνια της ζωής του οργανισμού και διατηρεί το ισοτοπικό αυτό αποτύπωμα σε όλη τη διάρκεια της ζωής του, καθώς δε λαμβάνει χώρα ανταλλαγή ιόντων του ιστού με τα υγρά του σώματος, ικανή να μεταβάλει τις ισοτοπικές τιμές, οι οποίες είναι

επηρεασμένες από την περίοδο πριν το απογαλακτισμό του οργανισμού (Delgado Huertas et al., 1997; Wright and Schwarcz, 1998). Όπως αναφέρεται χαρακτηριστικά στη βιβλιογραφία (Lee-Thorpe and Sealy, 2008) η μελέτη της αδαμαντίνης προσφέρει ένα στενό παράθυρο ενώ το οστό ένα ευρύ πανόραμα της ζωής του ατόμου. Επομένως οι ιστοποπικές τιμές των δοντιών και των οστών του ίδιου δείγματος είναι δυνατόν να διαφέρουν ως αποτέλεσμα μετακίνησης του ατόμου και χρονικής περιόδου σχηματισμού του δοντιού σε σχέση με το οστό (Levinson et al., 1987). Παράλληλα μελέτες αποδεικνύουν αποκλείσεις στις ιστοποπικές τιμές ανάμεσα σε δόντια της ίδιας γνάθου, ακόμη και στο ίδιο δόντι, διότι εμπεριέχουν εποχιακές πληροφορίες (Bryant et al., 1996; Fricke and O'Neil, 1996; Kohn et al., 1998). Οι προβληματισμοί αυτοί οδήγησαν ερευνητές (Delgado Huertas et al., 1997) να προβληματίζονται για πιθανά λάθη που μπορεί να γίνουν σε μελέτες παλαιοκλιματικής ανασύστασης, ενώ ταυτόχρονα να υποστηρίζουν ότι τα καλά διατηρημένα οστά πρέπει να προτιμούνται για τέτοιου είδους μελέτες σε σχέση με τα δόντια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

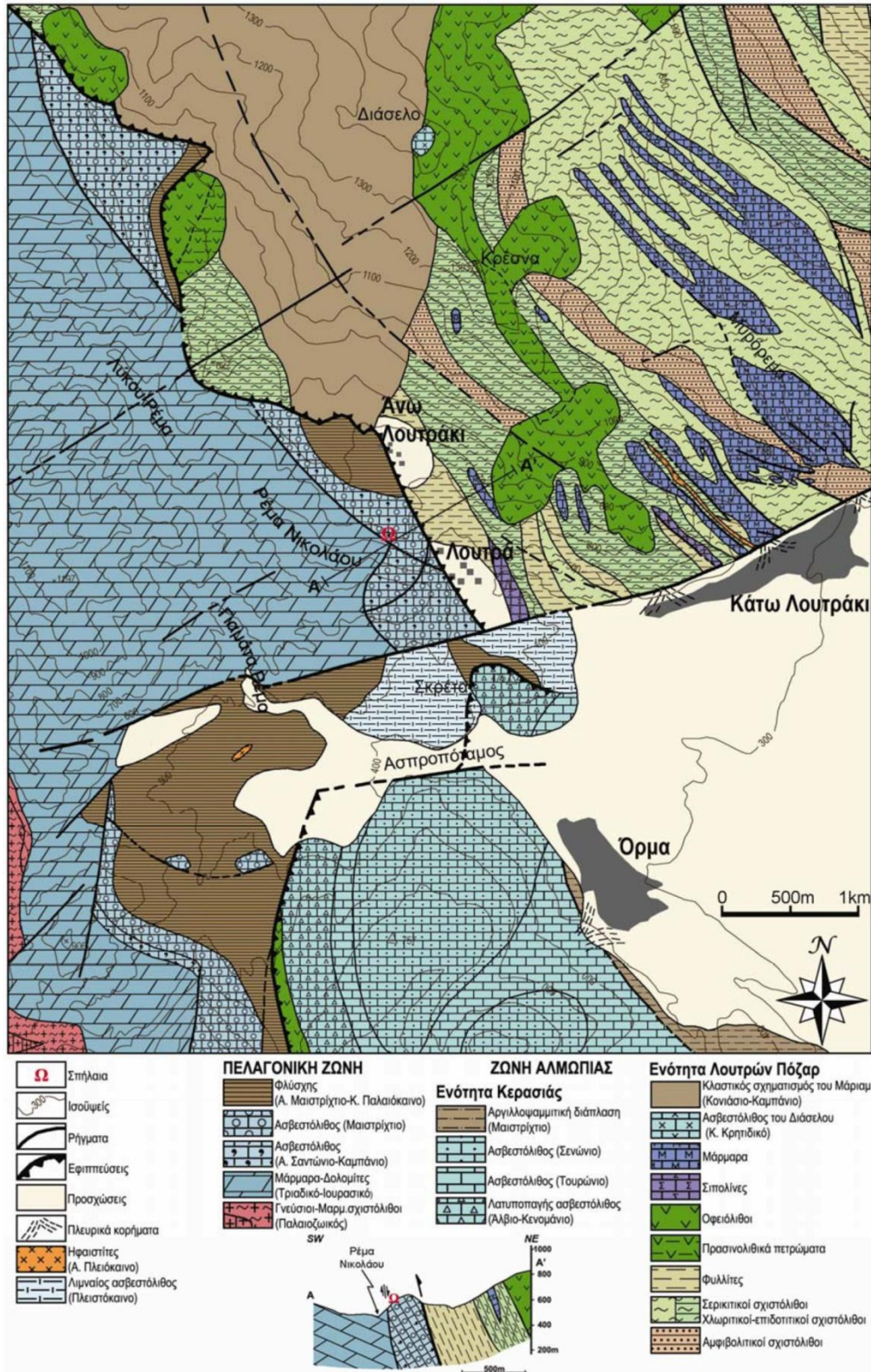
ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

3.1 ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

Η περιοχή των Λουτρών Αλμωπίας ανήκει στην περιφερειακή ενότητα Πέλλας και βρίσκεται στο ΒΔ άκρο της λεκάνης της Αλμωπίας (Σχήμα 3.1.1). Η περιοχή είναι γνωστή για τα θερμά ιαματικά λουτρά της. Από γεωλογικής απόψεως βρίσκεται στο όριο της ζώνης Αλμωπίας (ανατολικά) και της Πελαγονικής (δυτικά) (Μουντράκης, 1983; 2010) (Σχήμα 3.1.1). Κατά το τέλος του Τριτογενούς στη περιοχή της Αλμωπίας επικράτησε εφελκυστική τεκτονική που δημιούργησε νέα ρήγματα, επαναδραστηριοποίησε παλιά και συνοδεύτηκε από μαγματική άνοδο και τη συνακόλουθη ηφαιστειότητα (Χατζοπούλου, 2014).

Ζώνη Αλμωπίας

Η ζώνη της Αλμωπίας παλαιογεωγραφικά αντιπροσωπεύει το πιο δυτικό (εξωτερικό) τμήμα της παλιάς ωκεάνιας περιοχής της Τηθύος ή και το ανατολικό ηπειρωτικό περιθώριο του ηπειρωτικού τεμάχους της Πελαγονικής, πάνω στο οποίο επωθήθηκαν από τα ανατολικά οι οφειόλιθοι και τα ιζήματα βαθιάς θάλασσας του ωκεανού της Τηθύος. Το τεκτονικό χαρακτηριστικό της ζώνης Αλμωπίας είναι η λεπιοειδής δομή της, με τα πετρώματα που την απαρτίζουν να εφιππεύουν ή να επωθούνται το ένα επάνω στο άλλο από την ανατολή προς τη δύση και στο σύνολό τους επάνω στην Πελαγονική ζώνη (Μουντράκης, 2010).



Σχήμα 3.1.1. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής Λουτρών Αλμωπίας, τροποποιημένος από Μουντράκη (1976) (Χατζοπούλου, 2014).

Σαν αποτέλεσμα αυτής της λεπιοειδούς τεκτονικής, τα πετρώματα της Αλμωπίας εμφανίζονται σε συνεχείς επαναλήψεις και σχηματίζουν λέπια μικρής έκτασης, καθώς και μεγαλέπια χιλιομετρικής κλίμακας. Οι ενότητες αυτές είναι οι εξής (Μουντράκης, 1976; Μουντράκης, 2010):

- Ενότητα Λουτρών Πόζαρ. Βρίσκεται βόρεια του μεγάλου ρήγματος του Κάτω Λουτρακίου. Δομείται από τους βαθύτερους προς τους ανώτερους οριζόντες από μεταμορφωμένα πετρώματα, οφειολίθους, τον ασβεστόλιθο του Διάσελου (Κάτω Κρητιδικό) και τον κλαστικό σχηματισμό του Μάριαν (Κονιάσιο - Καμπάνιο) (Χατζοπούλου, 2014).

- Ενότητα Κερασιάς. Βρίσκεται νότια του ρήγματος του Κάτω Λουτρακίου (περιοχή Όρμας) και αποτελεί ένα διαφορετικό μεγαλέπι. Στη βάση του λεπίου βρίσκονται οφειολίθοι αντίστοιχοι με αυτούς της ενότητας Λουτρών Πόζαρ. Υπερκείμενα των οφειολίθων εμφανίζονται Μέσο-Άνω Κρητιδικά επικλυσιογενή ιζήματα της Αλμωπίας σε στρωματογραφική ασυμφωνία και με κλίση προς τα ΒΑ. Το μικρό δεξιόστροφο ρήγμα οριζόντιας μετατόπισης του Ασπροπόταμου διακόπτει τη συνέχεια των σχηματισμών. Το σύμπλεγμα οφειολίθων και ιζημάτων εφίππευει προς τα δυτικά την Πελαγονική ζώνη, πάνω σε φλύσχη (Χατζοπούλου, 2014).

Πελαγονική ζώνη

Η Πελαγονική ζώνη θεωρείται ως ένα μεγάλο ηπειρωτικό τέμαχος, τμήμα της Κιμμερικής ηπείρου, που αποσπάστηκε από τη Γκοντβάννα. Εκατέρωθεν του ηπειρωτικού αυτού τεμάχους αναπτύχθηκαν δύο ωκεάνιες περιοχές, της Παλαιο-Τηθύος (ζώνη Αξιού) και της Νεο-Τηθύος (Υποπελαγονική-Πίνδου) (Μουντράκης, 1983).

Η Πελαγονική ζώνη εκτείνεται από την Π.Γ.Δ.Μ. και περνάει στο ελληνικό έδαφος ακολουθώντας μια ΒΒΔ-ΝΝΑ (Δειναρική) διεύθυνση. Τα πετρώματά της δομούν τους ορεινούς όγκους του Βόρα (Καϊμακτσαλάν), του Βέρνου, του Βερμίου, των Πιερίων, του Ολύμπου, του Πηλίου και της Β. Εύβοιας. Σύμφωνα με

απόψεις στη συνέχεια κάμπτεται ανατολικά προς τις Σποράδες, περιλαμβάνοντας τα νησιά Σκιάθος, Σκόπελος και Σκύρος, ενώ πιθανά προεκτείνεται στα νησιά Οινούσες, απ' όπου τελικά καταλήγει στη Βόρεια Μ. Ασία. Ορισμένοι υποστηρίζουν εντούτοις ότι η Πελαγονική ζώνη μετά την Εύβοια προεκτείνεται νότια στην Αττικοκυκλαδική μάζα (Μουντράκης, 1985).

Γενικά η Πελαγονική ζώνη συγκροτείται από τα κρυσταλλοσχιστώδη πετρώματα του υποβάθρου, γνευσιωμένους γρανίτες και τα ημιμεταμορφωμένα Άνω Παλαιοζωϊκά πετρώματα, από τα Μεσοζωϊκά ανθρακικά καλύμματα και τους οφειόλιθους και από τα Άνω Κρητιδικά επικλυσιογενή ιζήματα. Τα πετρώματα του υποβάθρου (γνεύσιοι, μαρμαρυγιακοί σχιστόλιθοι, αμφιβολίτες), τα Άνω Παλαιοζωϊκά μετακλαστικά ιζήματα και οι οφειόλιθοι βρίσκονται πολύ δυτικότερα (ορεινός όγκος Καϊμακτσαλάν) από την περιοχή μελέτης (Μουντράκης, 1976). Σημαντικές εμφανίσεις παρουσιάζουν τα πετρώματα νεότερης (Αλπικής) ηλικίας, που περιλαμβάνουν το ανατολικό ανθρακικό κάλυμμα Τριαδικού-Ιουρασικού, τον ασβεστόλιθο Άνω Σαντονίου-Καμπανίου, τον ασβεστόλιθο Μαιστριχτίου και το φλύσχη Άνω Μαιστριχτίου-Κάτω Παλαιοκαίνου.

Πλειοκαινική ηφαιστειότητα της Αλμωπίας

Τα ηφαιστειακά πετρώματα της Αλμωπίας μπορούν να διακριθούν σε έξι ομάδες: Υψηλοί σε κάλιο ανδεσίτες-δακίτες, τραχειδακίτες, τραχείτες, λατίτες, ρυόλιθοι και σοσονίτες. Αυτά τα πετρώματα προέρχονται από τρία μη συμμαγματικά τήγματα (Βουγιουκαλάκης, 2002). Νέα ραδιομετρικά δεδομένα χωρίζουν την ηφαιστειακή δραστηριότητα σε τρεις διακριτές περιόδους. Η πρώτη περίοδος εκδηλώθηκε στο όριο Μειοκαίνου/Πλειοκαίνου (6,5/5,6 ως 5 εκατ. ετών) σε όλη την ορεινή περιοχή του Βόρα με τροφοδοσία από ανδεσιτικά και δακιτικά μάγματα. Η δεύτερη περίοδος ηφαιστειακής δραστηριότητας εκδηλώθηκε μεταξύ 4,9 και 4,2 εκατ. ετών στο κεντρικό και δυτικό τμήμα της οροσειράς του Βόρα με τροφοδοσία από λατιτικής ως τραχειτικής σύστασης μάγματα. Η τελευταία ηφαιστειακή δραστηριότητα συνέβη κατά το Άνω

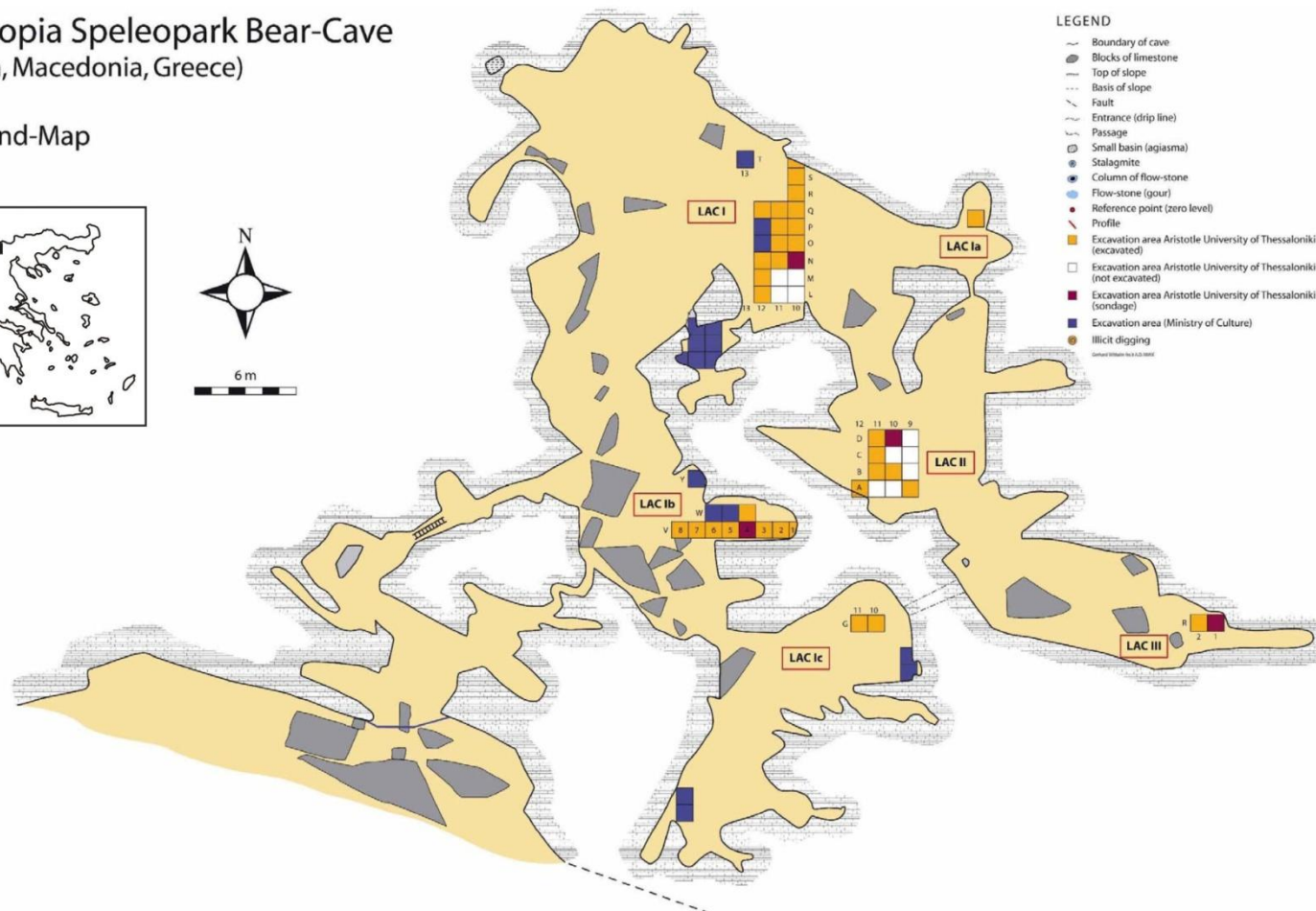
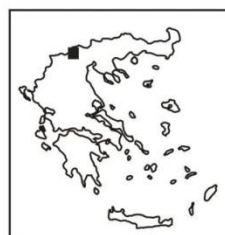
Πλειόκαινο ως το Τεταρτογενές (4-1,8 εκατ. έτη) και περιορίστηκε μόνο στο δυτικό τμήμα της ορεινής περιοχής, μεταξύ Στρογγυλής και Καλής Πεδιάδας. Η τροφοδοσία του μάγματος ήταν αρχικά τραχειτική (ως τα 3 εκατ. έτη) και κατόπιν λατιτική. Υπάρχει μια τάση μετακίνησης των ηφαιστειακών κέντρων προς τα δυτικά (Βουγιουκαλάκης, 2002).

3.2 ΣΠΗΛΑΙΟ ΛΟΥΤΡΩΝ ΑΛΜΩΠΙΑΣ

Το Σπήλαιο Λουτρών Αλμωπίας βρίσκεται στην περιοχή Λουτρών Λουτρακίου Πέλλας, κοντά στα σύνορα με την Πρώην Γιουγκοσλαβική Δημοκρατία της Μακεδονίας (Σχήμα 3.2.1). Απέχει περίπου 2 χιλιόμετρα από το χωριό Λουτράκι. Ανήκει στο σύμπλεγμα σπηλαίων του καρστικού συστήματος των Ανω-Κρητιδικών ασβεστολίθων της Πελαγονικής ζώνης, που αναπτύσσεται στο βόρειο πρηνές του φαραγγιού Νικολάου στους πρόποδες του όρους Βόρα (2524 μέτρα). Το σπήλαιο έχει δημιουργηθεί στα όρια των δύο γεωτεκτονικών ζωνών της Αλμωπίας και της Πελαγονικής. Η ευρύτερη περιοχή έχει χαρακτηριστεί ως Σπηλαιολογικό Πάρκο (Τσουκαλά, 2003). Σύμφωνα με τα στοιχεία των μέχρι σήμερα καταγραφών (Σπηλαιολογική Ομάδα Καβάλας το 1990 με υπεύθυνο τον Κ. Ατακτίδη) (Τσαμαντουρίδης, 1991; Ατακτίδης, 1999; Lazaridis, 2005; 2006), πρόκειται για 11 σπήλαια (Lazaridis, 2006) και αρκετές μικρές σπηλαιομορφές. Ο σχηματισμός των σπηλαίων πιθανά να οφείλεται στην έντονη παρουσία θερμών πηγών, οι οποίες χαρακτηρίζουν μέχρι σήμερα την περιοχή (Παππά, 2010). Η παρουσία των θερμών πηγών του Λουτρακίου είναι αποτέλεσμα των τεκτονικών γεγονότων και της ηφαιστειακής δραστηριότητας της περιοχής της Αλμωπίας.

Almopia Speleopark Bear-Cave (Pella, Macedonia, Greece)

Ground-Map



Σχήμα 3.2.1. Σκίτσο κάτοψης του σπηλαίου βασισμένο σε οριζοντογραφία του Θ. Χατζηθεοδώρου (Καμπούρογλου και Χατζηθεοδώρου, 1999), μορφοποιημένος από G. Withalm. Με κόκκινο τετράγωνο συμβολίζονται τα τετράγωνα οδηγού, με πορτοκαλί είναι τα τετράγωνα της ανασκαφής του Α.Π.Θ. ενώ με μπλε σημειώνονται τα τετράγωνα που ανασκάφηκαν από την Εφορεία Παλαιοανθρωπολογίας και Σπηλαιολογίας ΥΠ.ΠΟ [τροποποιημένο, (Χατζοπούλου, 2014)]. Τα δείγματα της παρούσας μελέτης ανήκουν στα ανασκαφικά τετράγωνα N10 (LAC I), B11 (LAC II), R1 (LAC III), V/W4 (LAC Ib), G10 (LAC Ic).

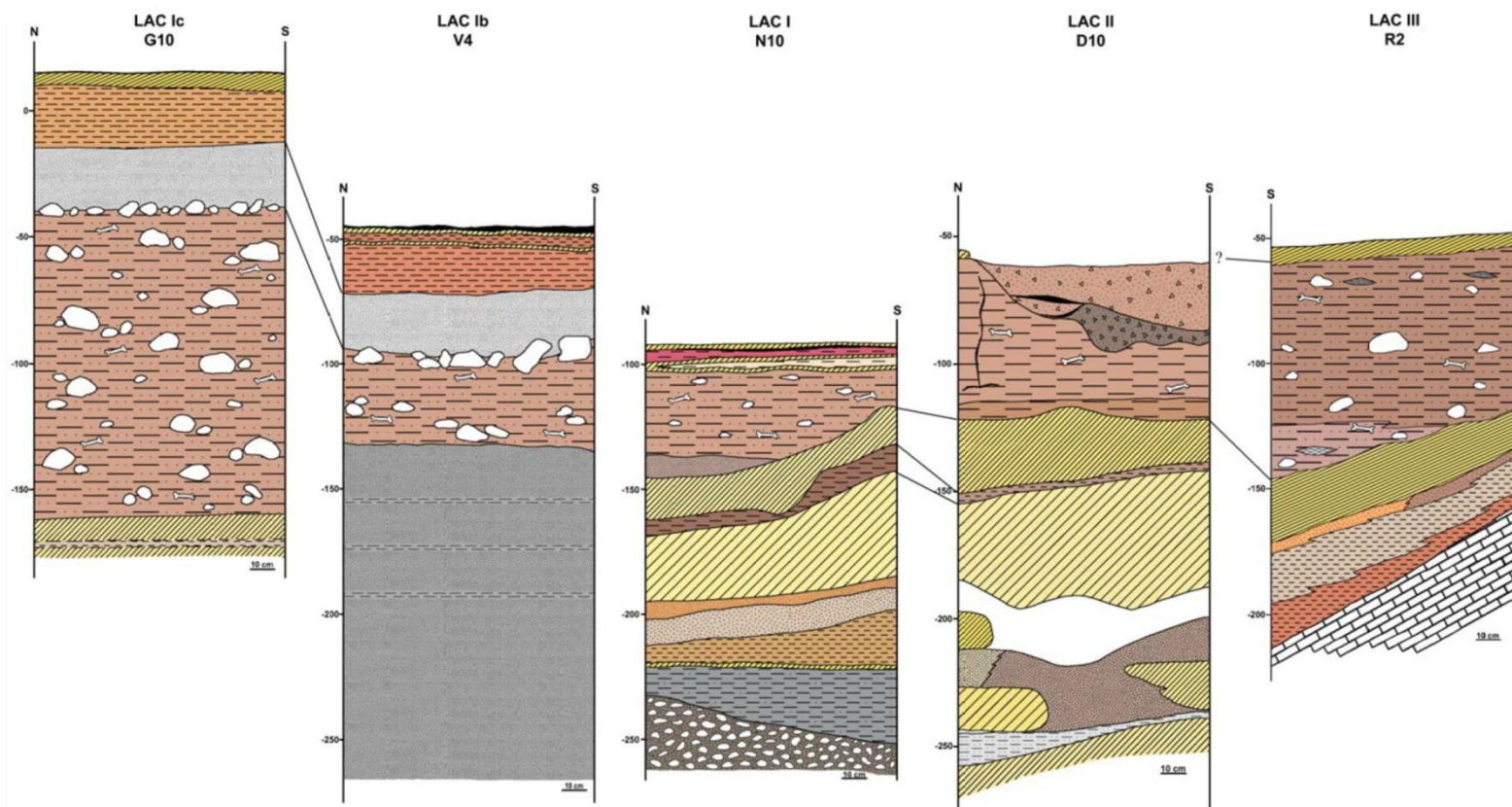
3.2.1 Εξέλιξη και Ιζηματολογία

Το Σπήλαιο Λουτρών Αλμωπίας βρίσκεται σε υψόμετρο 540 μέτρων, ενώ η είσοδος του σπηλαίου βρίσκεται περίπου 75 μέτρα πιο ψηλά από το σημερινό επίπεδο ροής του Θερμοποτάμου (Καμπούρογλου et al., 2006b). Στο βόρειο πρανάς της κοίτης του Θερμοποτάμου, στο οποίο και εντοπίζεται το σπήλαιο, βρέθηκαν τέσσερις ποτάμιες αναβαθμίδες σε ύψη 2, 4, 12 και 75 μέτρα από την σημερινή κοίτη (Καμπούρογλου και Χατζηθεοδώρου, 1999). Από στοιχεία γεωμορφολογικής και ιζηματολογικής μελέτης (Καμπούρογλου και Χατζηθεοδώρου, 1999) προέκυψε ότι υπήρξε ταχεία εκβάθυνση της κοίτης του Θερμοποτάμου που αντιστοιχεί σε κατακόρυφη μετακίνηση 75 μέτρων σε χρονικό διάστημα μικρότερο των 50.000 ετών. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πρόσφατη νεοτεκτονική δράση και μεγαλύτερη μετακίνηση του βόρειου τεμάχους του ρέματος συγκριτικά με το νότιο.

Η ιζηματογένεση στο εσωτερικό του σπηλαίου αφορά τόσο σε ιζήματα χημικής όσο και κλαστικής προέλευσης (Τσιραμπίδης, 1998). Στο δάπεδο του σπηλαίου διακρίνονται δύο κύριες φάσεις ιζηματογένεσης. Η παλαιότερη αφορά αδρόκοκκες αποθέσεις αποτέλεσμα σχετικά υψηλής ενέργειας υδραυλικών διεργασιών, ενώ η νεότερη οφείλεται σε πλημμυρικές αποθέσεις (λεπτόκοκκα υλικά) (Καμπούρογλου et al., 2006a). Η αδρόκοκκη και παλιότερη φάση ιζηματογένεσης του σπηλαίου σχετίζεται με την υψηλότερη παλαιο-αναβαθμίδα (περίπου 75 μέτρα) της κοίτης του Θερμοποτάμου. Η παρουσία της δείχνει ότι το κλαστικό φορτίο εισήλθε στη σπηλιά από διαφορετική από τη σημερινή είσοδο, σε κάποια πλημμυρική φάση του Θερμοποτάμου (Χατζοπούλου, 2014). Το απολιθωματοφόρο στρώμα αφορά εξολοκλήρου στις λεπτόκοκκες νεότερες αποθέσεις. Πρόκειται για ποτάμιες έως λιμναίες αποθέσεις με εμφανή επεισόδια έντονων υδραυλικών συνθηκών. Τα ιζήματα αποτέθηκαν κοντά στην πηγή προέλευσής τους, με ταχεία διάβρωση των μητρικών πετρωμάτων, σε συνθήκες ημι-άνυδρου έως ξηρού κλίματος, με τη δράση κυρίως της φυσικής αποσάθρωσης (Χατζοπούλου, 2014). Η κύρια πηγή τροφοδοσίας των ιζημάτων είναι το αλπικό μεταμορφωμένο υπόβαθρο, τα ανθρακικά και τα όξινα ηφαιστειακά πετρώματα της ευρύτερης περιοχής (Χατζοπούλου, 2014). Κατά τη

σημερινή περίοδο επικρατεί χημική ιζηματογένεση (Καμπούρογλου et al., 2006a).

Λεπτομερής στρωματογραφία και περιγραφή του εσωτερικού του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας δίδεται αναλυτικά από την Χατζοπούλου (2014) (Σχήμα 3.2.2). Η σημερινή είσοδος του σπηλαίου έχει ΝΑ προσανατολισμό. Η είσοδος έχει πλάτος 2,5m και ύψος λιγότερο από 1,5m. Στον αρχικό διάδρομο υπάρχει κατηφορική κλίση του δαπέδου της σπηλιάς. Ένας στενός κατηφορικός διάδρομος ΑΒΑ-ΔΝΔ διεύθυνσης μήκους 10m καταλήγει στο κύριο θάλαμο LAC I, το μεγαλύτερο του σπηλαίου. Ο LAC I βρίσκεται 1,5m ψηλότερα από το διάδρομο και το ύψος του φτάνει τα 10m. Το δάπεδο του σπηλαίου στον κύριο θάλαμο καλύπτεται από κλαστικά ιζήματα. Στη νοτιοανατολική πλευρά του θαλάμου LAC I σχηματίζεται ένας μικρός θάλαμος, ο LAC Ib (Chatzopoulou, 2005). Αυτός ο χώρος ανασκάφηκε εκτεταμένα εξαιτίας της αφθονίας των ευρημάτων των μεγάλων θηλαστικών, της καλής διατήρησής τους και της ποικιλίας στην πανίδα που βρέθηκε. Στην περιοχή ανατολικά του θαλάμου LAC Ib βρίσκονται πολλοί πεσμένοι ογκόλιθοι οι οποίοι έχουν μερικώς καλυφθεί από κλαστικά ιζήματα (Χατζοπούλου, 2014). Ο θάλαμος LAC Ic βρίσκεται νότια του κύριου θαλάμου και αποτελεί το χώρο που βρίσκεται κοντύτερα στο σημερινό πρανές του φαραγγιού. Πιθανά εκεί υπήρχε μια άλλη είσοδος του σπηλαίου, η οποία σήμερα είναι φραγμένη από πεσμένους ογκόλιθους (Χατζοπούλου, 2014). Το απολιθωματοφόρο στρώμα περιέχει εντυπωσιακού αριθμού και μεγέθους κροκάλες και τρόχμαλους. Παρατηρήθηκε επικοινωνία μεταξύ του θαλάμου LAC Ic και LAC III. Στην ανατολική πλευρά του θαλάμου LAC I βρίσκεται η είσοδος που οδηγεί στους θαλάμους LAC II και LAC III. Το πέρασμα δεν ξεπερνά τα 70cm ύψος. Υπάρχει ευρεία επικοινωνία του θαλάμου LAC II με τον LAC III. Ο θάλαμος LAC III είναι επιμήκης, ακολουθώντας μια ΔΒΔ-ΑΝΑ διεύθυνση. Στο δάπεδο υπάρχουν πεσμένοι πολλοί ογκόλιθοι οι οποίοι έχουν μερικώς καλυφθεί από κλαστικά ιζήματα (Χατζοπούλου, 2014).



Σχήμα 3.2.2. Στρωματογραφικές στήλες των τετραγώνων οδηγών G10 (LAC Ic), V4 (LAC Ib), N10 (LAC I), D10 (LAC II) και R2 (LAC III). Τα βάθη είναι σε cm και μετριοούνται από το σημείο αναφοράς του σπηλαίου. Το απολιθωματοφόρο στρώμα τοποθετείται στο ίδιο βάθος (-130cm από το σημείο 0). Παρουσιάζει το μέγιστο πάχος του στο τετράγωνο G10. Με μαύρες γραμμές σημειώνονται οι γραμμές συσχετισμού. Τροποποιημένο από Chatzorouli (2005) και Tsoukala et al. (2006) (Χατζοπούλου, 2014).

Τα τοιχώματα του σπηλαίου είναι καλυμμένα από ένα μαύρο επίχρισμα που αποδίδεται σε μεταλλικά οξείδια, περιττώματα νυχτερίδων ή ακόμη και από την αιθάλη των κεριών των προσκυνητών του "αγιάσματος" (Παππά, 2010). Το "αγίασμα" είναι μια φυσική συγκέντρωση νερού που θεωρείται θαυματουργό από τα βάθη των αιώνων (Τσουκαλά, 2003).

Το σπήλαιο παρουσιάζει διάκοσμο που περιλαμβάνει σταλακτίτες και νηματοειδείς σταλακτίτες (straws), παραπετάσματα, δακτυλιοειδή φράγματα ή ροομορφές (rimstone dams, gourts), σταλαγμίτες και σταλαγματικές κολώνες, βοτρυοειδείς σχηματισμούς (cave corals), μαργαριτάρια σπηλαίων (cave pearls) και τραβερτινικές ή ανθρακικές κρούστες (flowstones) (Lazaridis, 2005; 2006; Παππά, 2010).

3.2.2 Το ιστορικό της σπηλαιολογικής έρευνας

Το φωτογραφικό υλικό του Ευριπίδη Μπαλτάκη έστρεψε το επιστημονικό ενδιαφέρον στην περιοχή του Σπηλαιοπάρκου της Αλμωπίας. Το 1990 οργανώθηκε από τον σπηλαιοερευνητή Κώστα Ατακτίδη, η πρώτη Πανελλήνια Σπηλαιολογική Έρευνα για την περιοχή. Την επιστημονική ομάδα αποτελούσαν εκπρόσωποι φορέων όπως το Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (Α.Π.Θ.), το Ι.Γ.Μ.Ε. (Δρ. Π. Τσαμαντουρίδης), το Ε.ΚΕ.Φ.Ε. Δημόκριτος (Δρ. Γ. Μπασιάκος), η Εφορεία Παλαιοανθρωπολογίας - Σπηλαιολογίας (Ε.Π.Σ.-ΥΠΠΟ), η Ελληνική Σπηλαιολογική Εταιρεία (Ε.Σ.Ε.) και η Σπηλαιολογική Ομάδα Καβάλας. Το 1990, χάρις στη φυσική ομορφιά και στο επιστημονικό ενδιαφέρον για την περιοχή, ο σπηλαιολόγος Ι. Ιωάννου πρότεινε και ίδρυσε το πρώτο σπηλαιολογικό πάρκο στην Ελλάδα, το «Σπηλαιοπάρκο Αλμωπίας» (Τσουκαλά, 2003).

Οι παλαιοντολογικές ανασκαφές ξεκίνησαν το 1992 με την απόφαση του Υπουργείου Πολιτισμού (ΑΡΧ/Α3/40604/392/31-8-92), υπεύθυνοι των οποίων ήταν η Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Γεωλογίας (Α.Π.Θ.) Ευαγγελία Τσουκαλά και ο Ομότιμος Καθηγητής του Τμήματος Ιστορίας-Αρχαιολογίας (Α.Π.Θ.) Γεώργιος Χουρμουζιάδης, με την επίβλεψη της Ε.Π.Σ. και τη συνδρομή

του Καθηγητή Δρ. Eitan Tchernov, Δ/ντή του Ινστιτούτου Εξέλιξης του Πανεπιστημίου της Ιερουσαλήμ. Η ανασκαφική έρευνα συνεχίστηκε κατά τα έτη 1993, 1994, 1996 έως 2002 σε συνεργασία με την Ε.Π.Σ., με εκπρόσωπο τον γεωλόγο, αρχαιογεωμορφολόγο Δρα Ευάγγελο Καμπούρογλου. Το 1997 έγινε οριζοντιογραφία του σπηλαίου Α από τον τοπογράφο της Ε.Π.Σ., Θεόδωρο Χατζηθεοδώρου (Χατζοπούλου, 2014).

Η παλαιοντολογική έρευνα πραγματοποιείται από το 1996 μέχρι σήμερα σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Παλαιοντολογίας του Πανεπιστημίου της Βιέννης και την Αυστριακή Ακαδημία Επιστημών, με επικεφαλής τον Καθηγητή και ακαδημαϊκό Dr. Gernot Rabeder. Από το 1996 μέχρι το 2000 συμμετείχε στην ανασκαφική έρευνα ο Dr. Σπύρος Βεργίνης του Ινστιτούτου Γεωγραφίας του Πανεπιστημίου της Βιέννης. Από πλευράς της Ε.Π.Σ. από το 1999 έως το 2005 συμμετείχαν ο παλαιοντολόγος Δρ. Αθανάσιος Αθανασίου και ο γεωλόγος Δημήτριος Μπούζας.

3.2.3 Παλαιοντολογικά ευρήματα

Κατά τη διάρκεια των παλαιοντολογικών ανασκαφών λαμβάνει χώρα η καταγραφή του κάθε στρώματος με όσο το δυνατόν περισσότερες λεπτομέρειες. Η διαδικασία αυτή είναι αναγκαία ώστε να αναπαρασταθεί, τουλάχιστον θεωρητικά, η θέση στρώμα με στρώμα και να συμπληρωθεί με τα χαρακτηριστικά και τα δεδομένα που έχουν αποκαλυφθεί, ακόμη και πολύ μετά την ολοκλήρωση της ανασκαφικής διαδικασίας. Η ανασκαφή των τετραγώνων προχωράει σταδιακά, ανάλογα με τη φύση του στρώματος και το μέγεθος των ευρημάτων, με προσεκτική αφαίρεση των επάλληλων στρωμάτων. Ακολουθεί η συλλογή, καταγραφή και μεταφορά των ιζημάτων στο εργαστήριο για μελέτη και κοσκίνισμα (Παππά, 2010). Αναλυτική περιγραφή της ανασκαφικής διαδικασίας και της τεχνικής του κοσκίνισματος δίδεται από τη Χατζοπούλου (2014).

Η συστηματική ανασκαφή του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας έφερε στο φως πάνω από 50.000 απολιθώματα του Άνω Πλειστοκαίνου. Η αφθονία της

αρκούδας των σπηλαίων είναι αξιοσημείωτη. Αποτελεί το σπήλαιο με το μεγαλύτερο αριθμό ευρημάτων αρκούδας στην Ελλάδα, καθώς και με το μεγαλύτερο αριθμό νεογλών δοντιών (~5000 δείγματα) (Παππά, 2010). Επιπλέον αναγνωρίστηκαν 25 είδη μικρών θηλαστικών, εξαιρουμένων των νυχτερίδων, ηλικίας Αν. Πλειστοκαίνου (Χατζοπούλου, 2014). Συνολικά πάνω από είκοσι χιλιάδες (20.000) δείγματα έχουν συλλεχθεί, μελετηθεί, προσδιοριστεί, καταγραφεί ηλεκτρονικά και αρχειοθετηθεί (Tsoukala, 1994; Αποστόλου et al., 1995; Tsoukala et al., 1998; Βασιλειάδου και Χατζοπούλου, 1998; Καμπούρογλου και Τσουκαλά, 1998; Chatzopoulou, 2001; Chatzopoulou et al., 2001; Tsoukala E. et al., 2001; Pappa et al., 2005; Tsoukala and Rabeder, 2005; Tsoukala et al., 2006; Χατζοπούλου, 2014). Οι έρευνες στην περιοχή διήρκησαν περίπου είκοσι χρόνια, ενώ οι ανασκαφικοί κύκλοι από το 1992 έως το 2006 με τη συμμετοχή 100 ατόμων (ερευνητές, φοιτητές και συνεργάτες) σε δώδεκα συστηματικές ανασκαφές, 36 ανασκαμμένων τετραγώνων από 211 επίπεδα. Το πλούσιο παλαιοντολογικό υλικό αποτέλεσε τη βάση ίδρυσης δύο παλαιοντολογικών εκθέσεων: στο Φυσιογραφικό και Λαογραφικό Μουσείο Αλμωπίας στα Λουτρά, το 1992 και στο Δημοτικό Μουσείο Αριδαίας, το 2002, με στόχο τη δημιουργία πόλου έλξης τόσο για τους τουρίστες όσο και για επιστήμονες. Το 2006, στην περιοχή των Λουτρών και της Αριδαίας πραγματοποιήθηκε το 12ο Διεθνές Συμπόσιο της Αρκούδας των Σπηλαίων με συμμετοχή πολλών ειδικών επιστημόνων από την Ευρώπη.

Στη συντριπτική τους πλειοψηφία τα ευρήματα ανήκουν στην αρκούδα του είδους *Ursus ingressus*:

Ταξινόμηση

Συνομοταξία: Θηλαστικά (MAMMALIA)

Τάξη: Σαρκοφάγα (CARNIVORA BOWDICH, 1821)

Υποτάξη: Κυνοειδή (Canoidea SIMPSON, 1931) ή Αρκτοειδή (Arctoidea FLOWER, 1969)

Οικογένεια: Αρκτίδες - Ursidae FISCHER VON WALDHEIM, 1817

Γένος: *Ursus* (LINNAEUS, 1758)

Είδος: *Ursus ingressus* (RABEDER, HOFREITER, NAGEL, WITTHALM, 2004a)

Τα επιστημονικά στοιχεία της πολυετούς έρευνας προσθέτουν ένα θεμέλιο λίθο στη μελέτη ζώων που έχουν εξαφανιστεί. Η συστηματική τους μελέτη εξάγει συμπεράσματα σχετικά με τη βιολογία, τη βιομετρία και τη γεωγραφική τους εξάπλωση. Η παρούσα μελέτη φιλοδοξεί να προσθέσει στοιχεία σχετικά με το παλαιο-κλίμα, την παλαιο-διατροφή και το παλαιο-περιβάλλον, με τη χρήση παλαιοντολογικού υλικού της αρκούδας του είδους *Ursus ingressus* και τη συστηματική σύγκρισή του με αντίστοιχο υλικό της σύγχρονης καφέ αρκούδας (*Ursus arctos*).

Τα ευρήματα του εν λόγω σπηλαίου έρχονται να συμπληρώσουν εκτεταμένες εκσκαφές ανά την Ευρώπη, οι οποίες έφεραν στο φως μεγάλο αριθμό απολιθωμένων δειγμάτων του είδους *Ursus ingressus* (Rabeder et al., 2004a; Nagel et al., 2005; Rabeder et al., 2006; Georgiev et al., 2010).

3.2.4 Χρονολογήσεις σε υλικά του σπηλαίου

Στη διάρκεια της πολύχρονης μελέτης του σπηλαίου έγιναν απόπειρες χρονολόγησης διαφόρων υλικών και ευρημάτων. Με τη μέθοδο ESR (Electron Spin Resonance - Συντονισμού της Ηλεκτρονικής Στροφορμής) χρονολογήθηκε τραβερτινικό δείγμα που προέρχεται από ποτάμια αναβαθμίδα μιας παλαιοκοίτης του ρέματος Νικολάου. Το δείγμα τοποθετείται στα 35.000 χρόνια πριν από σήμερα (35 ka BP) (Καμπούρογλου et al., 2006a). Σύμφωνα με την ίδια πηγή η ποτάμια αναβαθμίδα είναι παλαιότερη του απολιθωματοφόρου στρώματος, το οποίο τοποθετούν στα 14.000-12.000 χρόνια πριν από σήμερα (14-12 ka BP).

Για τη χρονολόγηση καταλοίπων φωτιάς με τη μορφή κάρβουνων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ραδιενεργού άνθρακα-14. Οι προσδιορισθείσες ηλικίες παραπέμπουν στη νεολιθική εποχή, περίπου 5.912 έτη πριν από σήμερα

(Καμπούρογλου et al., 2006b; Καμπούρογλου et al., 2007; Καμπούρογλου et al., 2008). Μαζί με τα κάρβουνα βρέθηκαν θραύσματα αγγείων που ανήκουν στη Νεολιθική εποχή. Τα χαλαζιακά λεπτόκοκκα ιζήματα που υπόκεινται του απολιθωματοφόρου στρώματος (LAC Ic), χρονολογήθηκαν με τη μέθοδο της Οπτικής Φωταύγειας (Optically Stimulated Luminescence - OSL dating) και έδωσαν ηλικίες μεταξύ 21.910 και 26.700 ετών πριν από σήμερα (Καμπούρογλου et al., 2007; Kabourogliou et al., 2008; Zacharias et al., 2008). Δύο επιπλέον δείγματα πάρθηκαν από το στρώμα τεφρής άμμου που υπέρκειται του απολιθωματοφόρου στρώματος (LAC Ib) και χρονολογήθηκαν στα 13.400 και 11.500 ετών πριν από σήμερα (Zacharias et al., 2008). Με βάση τις χρονολογήσεις με τη μέθοδο OSL, η απόθεση του απολιθωματοφόρου στρώματος πρέπει να είχε ολοκληρωθεί πριν από 11.500 έτη.

Το Ινστιτούτο Παλαιοντολογίας του Πανεπιστημίου της Βιέννης σε συνεργασία με το Α.Π.Θ. προχώρησε σε δύο ραδιοχρονολογήσεις με τη μέθοδο U/Th (Ουρανίου/Θορίου) στο θάλαμο LAC Ic, σε ανθρακικές κρούστες των τετραγώνων G10 και G11 και είναι σε πρόοδο η επεξεργασία των στοιχείων.

Όσον αφορά τον προσδιορισμό της ηλικίας των απολιθωμάτων της αρκούδας του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, έγινε προσπάθεια χρονολόγησης σε αρκετά θραύσματα. Μόνο ένας μηρός αρκούδας από το τετράγωνο N10 έδωσε αποτελέσματα με τη μέθοδο του ραδιοάνθρακα AMS (Accelerator Mass Spectrometry) (Παππά, 2010). Τα αποτελέσματα τοποθετούν το οστό στα 42.361 χρόνια πριν από σήμερα (42,4 ka cal B.P.) (Rabeder et al., 2006), ενώ η ίδια πηγή υποστηρίζει τη μετακίνηση των απολιθωμάτων από πλημμυρικά επεισόδια μεταξύ 36.494 και 39.179 χρόνια πριν από σήμερα (36,5-39,2 ka cal B.P.), βάσει χρονολογήσεων υπερκείμενων και υποκείμενων του απολιθωματοφόρου στρώματος ανθρακικών κρουστών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

4.1 ΥΛΙΚΑ ΜΕΛΕΤΗΣ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκαν απολιθωμένα οστά και δόντια αρκούδας των σπηλαίων, ευρήματα που ανασκάφηκαν από το Σπήλαιο Λουτρών Αλμωπίας, οστά και δόντια αρτίγονης αρκούδας από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης, δείγματα τα οποία παραχωρήθηκαν για τις ανάγκες της συγκεκριμένης μελέτης από την περιβαλλοντική οργάνωση για την άγρια ζωή και φύση "Καλλιστώ" και συνεργάτες της, καθώς και δείγματα νερών από Πίνδο και Ροδόπη, περιοχές που ζει σήμερα η σύγχρονη καφέ αρκούδα.

Στο σύνολό τους τα δείγματα συνοδεύονται από δύο κωδικούς, τον κωδικό εισερχομένου και τον κωδικό επεξεργασίας. Πρόκειται για κωδικούς μοναδικούς που ονοματίζουν και χαρακτηρίζουν το κάθε δείγμα. Ο κωδικός εισερχομένου αφορά το κωδικό όνομα του δείγματος και δόθηκε με την είσοδο του δείγματος στο εργαστήριο. Το κάθε δείγμα μπορεί να επεξεργάστηκε περισσότερες από μια φορές. Κάθε επεξεργασία δίδει ένα συνοδό τετραψήφιο κωδικό δίπλα σε αυτόν του εισερχομένου.

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν και αναλύθηκαν για την παρούσα διδακτορική διατριβή, συνοδευόμενα από τους κωδικούς ονομασίας, καθώς και τις πληροφορίες της προέλευσης και των τεχνικών που εφαρμόστηκαν, παρουσιάζονται αναλυτικά στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α. Συνολικά συλλέχθηκαν και

αναλύθηκαν 49 απολιθωμένα οστά, 18 απολιθωμένα δόντια, 11 σύγχρονα οστά, 11 σύγχρονα δόντια και 46 δείγματα νερών.

4.1.1 Απολιθωμένα οστά και δόντια

Η κωδική ονομασία του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας είναι LAC (Loutra Almorias Cave). Το σπήλαιο αποτελείται από πέντε θαλάμους στο δάπεδο με τις κωδικές ονομασίες LAC I, LAC II, LAC III, LAC Ib και LAC Ic και έναν σε υψηλότερο σημείο, τον LAC Ia. Ανασκαφικές δραστηριότητες έχουν λάβει χώρα και στους πέντε θαλάμους σε πολλαπλά ανασκαφικά τετράγωνα. Προκειμένου να υπάρχει μια συνέχεια στη δειγματοληψία όσον αφορά την οριζόντια διάταξη στο χώρο του σπηλαίου, πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία από όλους τους θαλάμους του. Σε κάθε θάλαμο επιλέχθηκε ένα ανασκαφικό τετράγωνο βάσει του πλήθους των ευρημάτων. Έτσι επιλέχθηκαν τα τετράγωνα N10 (LAC I), B11 (LAC II), R1 (LAC III), V/W4 (LAC Ib) και G10 (LAC Ic) (Σχήμα 3.2.1). Κατά τη διάρκεια της ανασκαφής, η ομάδα βάσει πρωτοκόλλου ανάσκαψε το κάθε τετράγωνο, κατά την κατακόρυφη διάταξη, σε στρώματα. Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν και αναλύθηκαν δείγματα απολιθωμένου οστού από κάθε στρώμα και των πέντε τετραγώνων. Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν 49 οστά.

Μια από τις δυσκολίες που προκύπτει στις περιπτώσεις μελέτης απολιθωμένων ευρημάτων έγκειται στο γεγονός ότι ο προσδιορισμός της ποσότητας και της ποιότητας, ακόμη και η κατανομή στο χώρο και στο χρόνο, δεν είναι δυνατόν να ελεγχθούν από το μελετητή. Η προσπάθεια που έγινε στην περίπτωση των απολιθωμένων οστών αφορούσε στην επιλογή δειγμάτων το δυνατόν καλά διατηρημένων, χωρίς σπογγώδη ιστό και χωρίς να έχουν υποστεί επεξεργασία συντήρησης με χρήση ρητίνης.

Η δειγματοληψία των απολιθωμένων δοντιών δεν ήταν δυνατό να πραγματοποιηθεί βάσει της ίδιας λογικής. Σε μια προσπάθεια σύγκρισης των αποτελεσμάτων με αυτά των οστών, αναλύθηκαν δείγματα δοντιών κατά την κατακόρυφη διάσταση των περισσότερων στρωμάτων ενός εκ των τετραγώνων

(N10), καθώς και ορισμένα δείγματα από το τετράγωνο B11. Η σειρά αυτών των δειγμάτων περιέχει διαφόρων ειδών δόντια (κυνόδοντες, γομφίους, προγομφίους κτλ), ενήλικων ατόμων και δείγματα γαλακτικών δοντιών. Επιλέχθησαν πάνω από δυο δείγματα από τα περισσότερα στρώματα του τετραγώνου N10. Συνολικά πρόκειται για 18 δόντια.

Αναλυτικά τα δείγματα των δοντιών και οι συνοδές πληροφορίες καταγράφονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α. Στον Πίνακα 4.1.1 παρατίθενται συνοπτικά τα υπό μελέτη δείγματα οστών με τις πληροφορίες ανασκαφής τους (θάλαμος σπηλαίου, τετράγωνο και βάθος ανασκαφής, αύξοντας αριθμός), καθώς και το κωδικό όνομα του δείγματος. Στον Πίνακα 4.1.2 παρουσιάζονται οι πληροφορίες σχετικά με τα απολιθωμένα δόντια.

Πίνακας 4.1.1. Πίνακας των απολιθωμένων οστών της αρκούδας *Ursus ingressus* από το Σπήλαιο Λουτρών Αλμωπίας.

Θάλαμος	Τετράγωνο	Βάθος (cm)	Αριθμός Δείγματος
LAC I	N10	surf-104	A135
LAC I	N10	104-109	A136
LAC I	N10	109-114	A137
LAC I	N10	114-119	A138
LAC I	N10	119-124	A139
LAC I	N10	124-129	A140
LAC I	N10	129-end	A299
LAC II	B11	suf-92	925
LAC II	B11	92-97	926
LAC II	B11	97-107	927
LAC II	B11	107-115	928
LAC II	B11	115-120	929
LAC II	B11	120-128	930
LAC II	B11	128-135	931
LAC II	B11	135-145	932
LAC II	B11	145-crust	933
LAC III	R1	13-18	A142
LAC III	R1	18-23	A143
LAC III	R1	23-33	A300
LAC III	R1	33-39	A301
LAC III	R1	39-49	A302
LAC III	R1	49-54	A303
LAC III	R1	54-66	A304

Πίνακας 4.1.1 (συνέχεια)

Θάλαμος	Τετράγωνο	Βάθος (cm)	Αριθμός Δείγματος
LAC III	R1	66-76	A305
LAC III	R1	76-86	A306
LAC III	R1	86-96	A307
LAC III	R1	96-106	A308
LAC III	R1	106-116	C553
LAC III	R1	116-126	C554
LAC Ib	V/W4	88-103	A172
LAC Ib	V/W4	103-113	A173
LAC Ib	V/W4	113-123	A174
LAC Ib	V/W4	123-128	A175
LAC Ib	V/W4	128-133	A176
LAC Ib	V/W4	133-138	A177
LAC Ib	V/W4	138-143	A178
LAC Ib	V/W4	135-145	C499
LAC Ic	G10	55-65	869
LAC Ic	G10	65-75	870
LAC Ic	G10	75-85	871
LAC Ic	G10	85-95	872
LAC Ic	G10	95-105	873
LAC Ic	G10	105-115	874
LAC Ic	G10	115-125	875
LAC Ic	G10	125-135	B221
LAC Ic	G10	135-145	B222
LAC Ic	G10	145-155	877
LAC Ic	G10	155-160	878
LAC Ic	G10	160-crust	879

Πίνακας 4.1.2. Πίνακας των απολιθωμένων δοντιών της αρκούδας *Ursus ingressus* από το Σπήλαιο Λουτρών Αλμωπίας.

Θάλαμος	Τετράγωνο	Βάθος (cm)	Είδος	Αριθμός Δείγματος
LAC I	N10	surf-104	C	B224
LAC I	N10	surf-104	C GAL	B225
LAC I	N10	104-109	M/1	B230
LAC I	N10	104-109	M1/	B231
LAC I	N10	104-109	C GAL	B232
LAC I	N10	104-109	P GAL	B233
LAC I	N10	109-114	M/3	B226
LAC I	N10	109-114	M ROOT	B227

Πίνακας 4.1.2 (συνέχεια)

Θάλαμος	Τετράγωνο	Βάθος (cm)	Είδος	Αριθμός Δείγματος
LAC I	N10	109-114	P GAL	B228
LAC I	N10	109-114	C GAL	B229
LAC I	N10	114-119	M/1	B234
LAC I	N10	114-119	I/2	B235
LAC I	N10	114-119	C GAL	B236
LAC I	N10	114-119	P GAL	B237
LAC II	B11	92-97	I2	A484
LAC II	B11	115-120	C	A485
LAC II	B11	120-128	I1	A486
LAC II	B11	128-135	M3	A487

4.1.2 Σύγχρονα οστά και δόντια

Στον Ελλαδικό χώρο υπάρχουν δύο περιοχές που κατοικούνται από αρκούδες: η οροσειρά της Πίνδου και η ευρύτερη περιοχή της Ροδόπης. Το σπήλαιο των Λουτρών Αλμωπίας βρίσκεται σε τέτοια απόσταση από την οροσειρά της Πίνδου ώστε να είναι δυνατό να ειπωθεί ότι το κλίμα του είναι παρόμοιο, με υψηλές βροχοπτώσεις, εύκρατα καλοκαίρια και βαρείς χειμώνες. Η οροσειρά της Πίνδου διαπερνά την ηπειρωτική Ελλάδα από το Βορρά προς το Νότο και είναι αραιοκατοικημένη από ανθρώπους. Το κλίμα, η βλάστηση, η παρουσία καταφυγίων, η ευρεία έκταση σε συνδυασμό με την απουσία μεγάλων αστικών κέντρων την καθιστά κατάλληλη ως φυσική κατοικία της αρκούδας.

Στην Κεντρική Ροδόπη υπολογίζεται ότι υπάρχουν κάπου 25-30 αρκούδες, οι οποίες χρησιμοποιούν τον βιότοπο και εκατέρωθεν των ελληνο-βουλγαρικών συνόρων, κατά μήκος του ορεινού όγκου της Ροδόπης. Χαρακτηριστικό είναι ότι σε μια μικρή σχετικά έκταση συναντά κανείς όλες τις ζώνες βλάστησης της Ευρώπης: από τη ζώνη των αείφυλλων και πλατύφυλλων, της μεσογειακής ζώνης μέχρι τη μεσο-ευρωπαϊκή και σκανδιναβική ζώνη βλάστησης των ψυχρόβιων κωνοφόρων και πλατύφυλλων, όπως τα δάση σημύδας και ερυθρελάτης. Το γεγονός ότι η περιοχή της Ροδόπης δεν «πάγωσε» κατά την περίοδο των παγετώνων (Πλειστόκαινο), την καθιστά ένα βοτανικό παράδεισο ποικιλότητας ειδών εφόσον πολλά είδη βρήκαν καταφύγιο στην περιοχή, ενώ

όλη η υπόλοιπη ευρωπαϊκή ήπειρος ήταν κάτω από τους πάγους. Το κλίμα, η φυσιογραφία, η γεωλογική σύνθεση, η παρουσία αλλά και η απουσία του ανθρώπου, διαμόρφωσαν στην Κ. Ροδόπη ένα πολυποίκιλο μωσαϊκό οικοσυστημάτων. Δριμείς χειμώνες, μεγάλο ετήσιο ύψος βροχοπτώσεων και απόλυτες θερμοκρασίες που κυμαίνονται από $-18,5^{\circ}\text{C}$ έως $+38^{\circ}\text{C}$, χαρακτηρίζουν το κλίμα της Κ. Ροδόπης (<http://www.callisto.gr/rodopi.php>).

Τα δείγματα που παραχωρήθηκαν για την παρούσα μελέτη είχαν αποσυντεθεί με φυσικές διεργασίες χωρίς τη χρήση χημικών, προκειμένου να μην αλλοιωθεί η ισοτοπική σύσταση των δειγμάτων. Ιδιαίτερης σημασίας αποτέλεσε η πληροφορία των συντεταγμένων ανεύρεσης του δείγματος (Σχήμα 4.1.1). Συνολικά πρόκειται για 11 άτομα, εκ των οποίων το ένα προέρχεται από την περιοχή της Ροδόπης, ένα από την περιοχή της Φλώρινας και τα υπόλοιπα από την οροσειρά της Πίνδου.

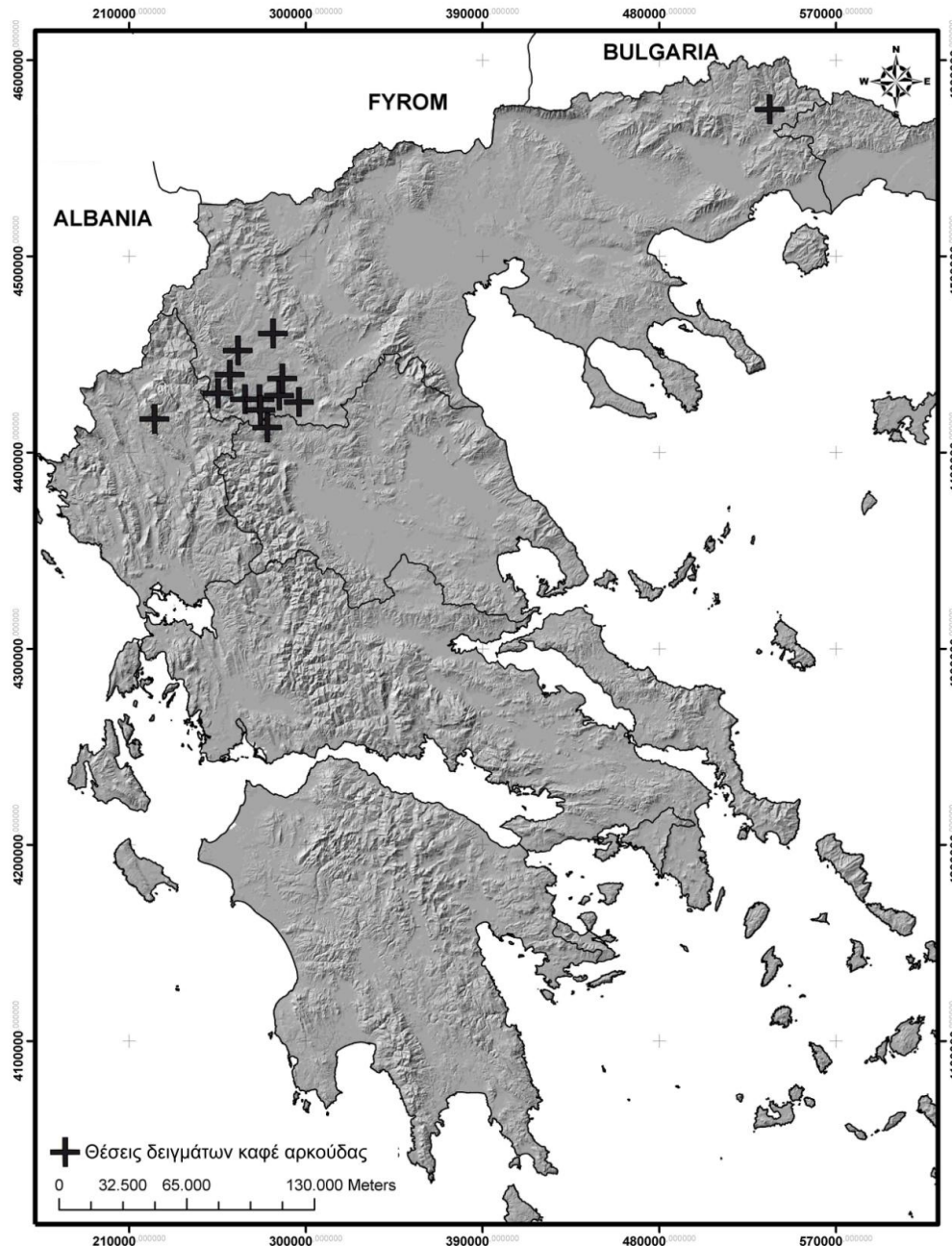
Πληροφορίες σχετικά με τα δείγματα της σύγχρονης καφέ αρκούδας παρατίθενται στους Πίνακες 4.1.3 (σύγχρονα οστά) και 4.1.4 (σύγχρονα δόντια). Αναλυτικά τα δείγματα της σύγχρονης καφέ αρκούδας, οστά και δόντια, με τις σχετικές πληροφορίες που τα συνοδεύουν, αναγράφονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.

4.1.3 Νερά

Η οροσειρά της Πίνδου αποτελεί ένα καθοριστικό παράγοντα του κλίματος στον ελλαδικό χώρο. Το ύψος της καθώς και η διεύθυνσή της προκαλούν την αποφόρτιση των δυτικών καιρικών συστημάτων, με αποτέλεσμα η περιοχή να δέχεται αυξημένες ποσότητες κατακρημνισμάτων, με ισοτοπική σύσταση που ποικίλει κυρίως εξαρτώμενη από το υψόμετρο (Lykoudis et al., 2010; Dotsika et al., 2011).

Για τις ανάγκες της παρούσας διατριβής, πραγματοποιήθηκε εκτεταμένη δειγματοληψία νερών από την ευρύτερη περιοχή της Πίνδου (14 δείγματα) και της Ροδόπης (18 δείγματα) και αναλύθηκαν ισοτοπικά, προκειμένου να διαπιστωθεί η ισοτοπική σύσταση του οξυγόνου του νερού που καταναλώνουν οι πληθυσμοί της αρκούδας. Ομοίως πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία νερών

από την ευρύτερη περιοχή του σπηλαίου της Αλμωπίας (14 δείγματα) με απώτερο στόχο τη δημιουργία μιας βάσης αναφοράς για τη σύγκριση της ιστοπικής τους σύστασης με αυτή που θα προκύψει από την παλαιοκλιματική μελέτη, ως ιστοπική σύσταση των νερών την περίοδο ζωής των απολιθωμένων ευρημάτων.



Σχήμα 4.1.1. Θέσεις δειγμάτων αρτίγονης αρκούδας από την περιοχή της Πίνδου και της Ροδόπης, που παραχωρήθηκαν για την παρούσα μελέτη (Αλ. Γιαννακόπουλος, μέλος ομάδας πεδίου «Καλλιστώ»).

Πίνακας 4.1.3. Δείγματα σύγχρονων οστών *Ursus arctos* και σχετικές πληροφορίες (M: αρσενικό άτομο, F: θηλυκό άτομο).

A/A Ατόμου	Αριθμός Δείγματος	Περιοχή	Είδος Δείγματος	Φύλο
1	A370	Φλώρινα	επίμηκες	?
2	A371	Γεωργίτσα - Ν.Γρεβενών	σπόνδυλος (ενήλικο)	?
4	A386	Ιωάννινα-Δίλοφο	επίμηκες οστό (5 ετών)	M
5	A406	Καρπερό Γρεβενών	κρανίο	F
6	A407	Αγ. Θεόδωροι	κρανίο	M
7	A408	Μεσόλακος	κρανίο	M
8	A405	Φαράγγι Τσούριαγκα	κάτω γνάθος 1	F
9	A401	Σταυροπόταμος	αυχενικός σπόνδυλος	?
11	A472	Ροδόπη	κάτω γνάθος	?
12	C717	Κοζάνη Κορυφή	άνω γνάθος	?
13	C718	Τρίκαλα Κακοπλεύρι	κάτω γνάθος 1	?

Πίνακας 4.1.4. Δείγματα σύγχρονων δοντιών *Ursus arctos* και σχετικές πληροφορίες (M: αρσενικό άτομο, F: θηλυκό άτομο).

A/A Ατόμου	Αριθμός Δείγματος	Περιοχή	Είδος Δείγματος	Φύλο
4	A387	Ιωάννινα-Δίλοφο	M2	M
5	A523	Καρπερό Γρεβενών	M2	F
6	A524	Αγ. Θεόδωροι	M2	M
7	A525	Μεσόλακος	M2	M
8	C949	Φαράγγι Τσούριαγκα	C - κάτω γνάθος A405	F
8	C948	Φαράγγι Τσούριαγκα	M2 - κάτω γνάθος A405	F
10	A403	Ρέμα Χορευτό	C	M
11	A473	Ροδόπη	M2	?
12	C943	Κοζάνη Κορυφή	M2 - άνω γνάθος C717	?
13	C947	Τρίκαλα Κακοπλεύρι	C - κάτω γνάθος C718	?
13	C946	Τρίκαλα Κακοπλεύρι	M2 - κάτω γνάθος C718	?

Η δειγματοληψία νερών για ανάλυση σταθερών ισοτόπων απαιτεί την τήρηση ορισμένων παραμέτρων, για την αποφυγή επιμόλυνσης του δείγματος ή για την αποφυγή φαινομένων ισοτοπικής κλασμάτωσης.

Για τη δειγματοληψία νερών προκειμένου να αναλυθούν ισοτοπικά, συνιστάται να γίνει χρήση γυάλινων φιαλιδίων με ασφαλές και αεροστεγές βιδωτό πώμα. Πριν τη δειγματοληψία το φιαλίδιο πρέπει να ξεπλένεται εσωτερικά με το ίδιο το νερό από το οποίο θα γίνει η δειγματοληψία. Θα πρέπει επίσης να δίνεται προσοχή κατά τη δειγματοληψία ώστε να αποφεύγεται η είσοδος ανεπιθύμητων σωματιδίων στο νερό, όπως ιζήματα, αιωρούμενα σωματίδια, σκόνη, άλλα υγρά, ακόμα και υδρατμοί ή σταγονίδια από την αναπνοή.

Το φιαλίδιο δειγματοληψίας θα πρέπει να πληρώνεται εντελώς, έτσι ώστε κατά τη σφράγιση του να μην υπάρχει αέρας μεταξύ του πώματος και της επιφάνειας του περιεχόμενου νερού. Έτσι αποφεύγεται η ανταλλαγή ισοτόπων μεταξύ των μορίων του νερού και του αέρα. Για τον ίδιο λόγο η σφράγιση του φιαλιδίου θα πρέπει να γίνεται αμέσως μετά την πλήρωση του. Τέλος, το δείγμα νερού πρέπει να διατηρείται σφραγισμένο σε θερμοκρασία δωματίου και σε σκιερή θέση, χωρίς απαίτηση για θέρμανση ή ψύξη μέχρι την ανάλυσή του.

Πληροφορίες σχετικά με τα σημεία δειγματοληψίας νερών παραθέτονται στο Σχήμα 4.1.2 καθώς και στους πίνακες 4.1.5, 4.1.6 και 4.1.7.

Πίνακας 4.1.5. Δείγματα νερών από την περιοχή της Πίνδου.

Αριθμός Δείγματος	Περιοχή	pH	Αγωγιμότητα	Ημ/νία Δειγμ/ψίας	Υψόμετρο (m)
A388	Γρεβενά	7,14	443	05/06/2009	913
A389	Γρεβενά	6,88	334	05/06/2009	1200
A390	Γρεβενά	6,87	271	05/06/2009	815
A391	Γρεβενά	7,31	554	05/06/2009	1050
A392	Γρεβενά	6,96	325	05/06/2009	1320
A393	Γρεβενά	7,00	675	05/06/2009	675
A394	Γρεβενά	7,89	241	05/06/2009	1000
A395	Γρεβενά	7,81	968	05/06/2009	512
A396	Γρεβενά	8,41	371	05/06/2009	1211
C564	Τρίκαλα			13/06/2009	865

Πίνακας 4.1.5 (συνέχεια)

Αριθμός Δείγματος	Περιοχή	pH	Αγωγιμότητα	Ημ/νία Δειγμ/ψίας	Υψόμετρο (m)
C565	Αγ. Τριάδα			13/06/2009	
A397	Γρεβενά	8,17	269	05/06/2009	944
A398	Γρεβενά	8,10	262	05/06/2009	1100
A399	Γρεβενά	8,10	274	05/06/2009	675

Πίνακας 4.1.6. Δείγματα νερών από την περιοχή της Ροδόπης.

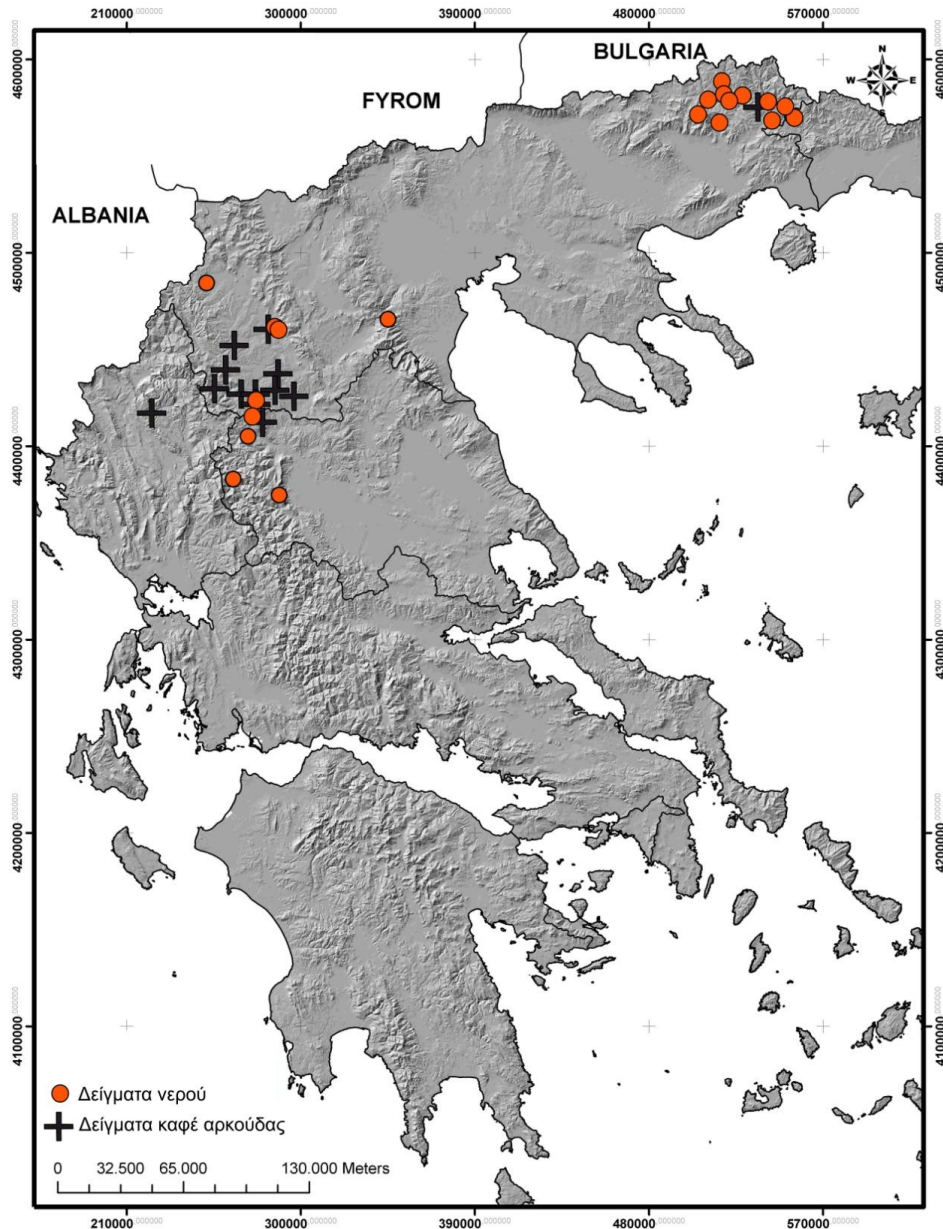
Αριθμός Δείγματος	Περιοχή	pH	Αγωγιμότητα	Ημ/νία Δειγμ/ψίας	Υψόμετρο (m)
B177	Ροδόπη	7,13	315	30/03/2010	983
B178	Ροδόπη	7,56	297	30/03/2010	1053
B179	Ροδόπη	7,53	402	30/03/2010	1223
B180	Ροδόπη	6,67	20	30/03/2010	1459
B181	Ροδόπη	7,06	282	30/03/2010	1573
B182	Ροδόπη	7,20	69	30/03/2010	1572
B183	Ροδόπη	7,77	153,5	30/03/2010	1613
B184	Ροδόπη	7,42	195	30/03/2010	1539
B185	Ροδόπη	8,03	243	30/03/2010	653
B186	Ροδόπη	7,37	192	30/03/2010	407
B187	Ροδόπη	7,05	68,3	30/03/2010	572
B188	Ροδόπη	6,88	57	31/03/2010	706
B189	Ροδόπη	7,55	247	31/03/2010	514
B190	Ροδόπη	7,69	339	31/03/2010	670
B191	Ροδόπη	7,31	404	31/03/2010	514
B192	Ροδόπη	7,00	36	31/03/2010	802
B193	Ροδόπη	7,45	150	31/03/2010	963
B194	Ροδόπη	7,00	77,5	31/03/2010	964

Πίνακας 4.1.7. Δείγματα νερών από την περιοχή του Σπηλαιίου Λουτρών Αλμωπίας.

Αριθμός Δείγματος	Περιοχή / Θέση	Ημερομηνία Δειγματοληψίας
959	Αγίασμα	04/2008
960	Σιντριβάνι	04/2008
961	Καταρράκτης	04/2008
962	Θερμά	04/2008
110	Πόζαρ	03/2008
A120	Σιντριβάνι	02/2009
A121	Καταρράκτης	02/2009
A122	Καταρράκτης	02/2009

Πίνακας 4.1.7 (συνέχεια)

Αριθμός Δείγματος	Περιοχή / Θέση	Ημερομηνία Δειγματοληψίας
A123	Ποτάμι	02/2009
A124	Πόζαρ	02/2009
A125	Καταρράκτης	02/2009
A126	Καταρράκτης	02/2009
A127	Αγίασμα	02/2009
A128	Κιόσκι	02/2009



Σχήμα 4.1.2. Θέσεις δειγματοληψίας νερών από την Πίνδο και τη Ροδόπη (τροποποιημένο, Αλ. Γιαννακόπουλος, μέλος ομάδας πεδίου «Καλλιστώ»).

4.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Η ιστοπική ανάλυση του βιοαπατίτη των οστών και των δοντιών αποτελεί ένα σπουδαίο εργαλείο στις μελέτες ανασύστασης του παλαιοπεριβάλλοντος και της παλαιοδιατροφής. Η ευπάθεια όμως των υλικών αυτών - και κυρίως των οστών - στη διαγένεση απαιτεί προσοχή στην προετοιμασία των δειγμάτων, διότι αλλοίωση του αρχικού ιστοπικού σήματος είναι καθοριστική για τα συμπεράσματα της μελέτης. Παράλληλα είναι απαραίτητο να μελετώνται τα δείγματα και από ορυκτολογική άποψη για να διαπιστωθεί εάν ο βαθμός διαγένεσης που έχει υποστεί το υλικό, του επιτρέπει να "μεταφέρει" την αρχική ιστοπική πληροφορία ή εάν δεν μπορεί να συνεισφέρει σε μια τέτοιου είδους μελέτη εξαιτίας της αλλοίωσης που έχει υποστεί.

Θα ακολουθήσει αναλυτική περιγραφή των διαδικασιών προετοιμασίας και επεξεργασίας των δειγμάτων οστών και δοντιών πριν την εφαρμογή της κάθε τεχνικής.

Στην περίπτωση των δειγμάτων νερού, αυτά χρησιμοποιήθηκαν μόνο για το ιστοπικό τους αποτύπωμα. Η τεχνική αυτή δεν απαιτεί κάποια διαδικασία προετοιμασίας ή/και επεξεργασίας πριν την εισαγωγή τους στο φασματογράφο.

4.2.1 Προετοιμασία σύγχρονων και απολιθωμένων οστών

Η πλειονότητα των δειγμάτων του παλαιοντολογικού υλικού που αφορούν σε οστά αρκούδας των σπηλαίων είχαν υποστεί καθαρισμό με τρεχούμενο νερό, από την ομάδα ανασκαφής, στην επόμενη φάση της εκσκαφής τους. Ορισμένα από αυτά πέρασαν και σε επόμενο στάδιο επεξεργασίας, σε αυτό της συντήρησης, με επάλειψη συντηρητικού (ρητίνη τύπου *paraloid*). Σε αυτή την ομάδα των υλικών πραγματοποιήθηκε αφαίρεση του εξωτερικού στρώματος με σκοπό την απομάκρυνση του συντηρητικού και του αμέσως υποκείμενου στρώματος οστού, με χρήση χειροκίνητου αδαμαντοτροχού ακριβείας. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε και στην αφαίρεση του σπογγώδους υλικού του οστού (ειδικά εφόσον πρόκειται για θραύσματα και όχι για ολόκληρα και άρτια οστά), όπου

υπήρχε, διότι πρόκειται για υλικό μεγάλης επιφάνειας αλληλεπίδρασης με το περιβάλλον, ενώ παράλληλα τα κυψελώδη κενά του συγκρατούν το ίζημα ταφής τους, το οποίο είναι σχεδόν αδύνατο να απομακρυνθεί ακόμη και μετά από πολλαπλές πλύσεις σε λουτρό υπερήχων (Sealy et al., 1991). Ακολούθησε πλύσιμο με αποσταγμένο νερό και λουτρό υπερήχων. Στη συνέχεια το κάθε οστό ξηράθηκε σε φούρνο ξήρανσης στους 60°C. Σε αχάτινο γουδί κονιορτοποιήθηκε και αποθηκεύτηκε σε δοχείο αποθήκευσης (*ependorf*).

Ομάδα παλαιοντολογικού υλικού αφορούσε σε θραύσματα μικρού μεγέθους. Τα δείγματα αυτά δεν είχαν υποστεί επεξεργασία συντήρησης, επομένως δεν υπήρχε θέμα απομάκρυνσης της ρητίνης. Σε αυτή την ομάδα δειγμάτων ακολουθήθηκε όμως ακριβώς η ίδια διαδικασία προετοιμασίας. Η απομάκρυνση του εξωτερικού στρώματος του οστού, έχει ως στόχο την αφαίρεση της επιφάνειας μέγιστης αλληλεπίδρασης με το περιβάλλον και πιθανής συγκράτησης ιζημάτων ταφής. Η αλληλεπίδραση με το περιβάλλον αλλοιώνει την αρχική ισοτοπική σύσταση και η παρουσία ιζημάτων στους πόρους των δειγμάτων είναι δυνατόν να αλλοιώσει τα αποτελέσματα όλων των τεχνικών που θα εφαρμοστούν, κυρίως εάν πρόκειται για ανθρακικό ίζημα. Για το λόγο αυτό ο επιμελής καθαρισμός του υπό μελέτη υλικού αποτελεί διαδικασία μείζονος σημασίας.

Όσον αφορά τα δείγματα οστού αρτίγονης αρκούδας (*Ursus arctos*) η διαδικασία προετοιμασίας που ακολουθήθηκε ήταν όμοια με αυτή του παλαιοντολογικού υλικού. Εφαρμόστηκε εξίσου επιμελής εξωτερικός καθαρισμός και απομάκρυνση, πέραν των ιζημάτων ταφής, οργανικού υλικού (τρίχες, υπολείμματα δέρματος) που δεν είχαν εξολοκλήρου αποσυντεθεί. Θέμα ρητίνης συντήρησης τέθηκε μόνο σε ένα δείγμα αρτίγονης αρκούδας από την περιοχή της Φλώρινας.

Το κονιορτοποιημένο υλικό διαχωρίστηκε σε δύο μέρη. Συγκεκριμένη ποσότητα του υλικού υπέστη χημική επεξεργασία, λεπτομερής περιγραφή της οποίας ακολουθεί στη συνέχεια, ενώ ποσότητα υλικού αναλύθηκε άμεσα με την μέθοδο περίθλασης ακτίνων-X.

Η επεξεργασία εξαγωγής και απομόνωσης του βιοαπατίτη χωρίζεται σε δύο διαδικασίες: την καταστροφή του οργανικού μέρους (κολλαγόνου) και την απομάκρυνση των ανθρακικών ριζών που αποτελούν προϊόν αντικατάστασης (κατά τη διάρκεια της ταφής) και επιμόλυνσης. Πιο συγκεκριμένα, ο άνθρακας που περιέχεται στα οστά και στα δόντια διαχωρίζεται σε αυτόν που αποτελεί μέλος της δομής του βιοαπατίτη και σε αυτόν που έχει απορροφηθεί από το περιβάλλον ταφής. Ο δομικός άνθρακας βρίσκεται στο κρυσταλλικό πλέγμα, ενώ ο δεύτερος απορροφάται στις επιφάνειες των κρυστάλλων του βιοαπατίτη ή ενσωματώνεται σε λιγότερο οργανωμένες περιοχές της ορυκτής αυτής φάσης, γεγονός που τον καθιστά επιρρεπή και εύκολα διαλυτό (Garvie-Lok et al., 2004). Το ισοτοπικό αποτύπωμα που κρύβει την ωφέλιμη πληροφορία βρίσκεται στον άνθρακα του κρυσταλλικού πλέγματος, ο οποίος πρέπει να απομονωθεί προκειμένου να αναλυθεί.

Τα πρωτόκολλα που έχουν χρησιμοποιηθεί για το σκοπό αυτό, βάσει της διεθνούς βιβλιογραφίας, διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τα αντιδραστήρια, τη συγκέντρωση των αντιδραστηρίων και το χρόνο που το δείγμα υπόκειται στη διαδικασία. Έως και σήμερα δεν υπάρχει μια κοινώς αποδεκτή διαδικασία αλλά παραλλαγές αυτών, βάσει της κρίσης του μελετητή και των αναγκών του υλικού και της μελέτης (Garvie-Lok et al., 2004). Το πρωτόκολλο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή είναι ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα πρωτόκολλα (Bocherens et al., 1996).

Για τη χημική επεξεργασία χρησιμοποιήθηκαν για κάθε δείγμα 30 χιλιοστόγραμμα (mg) υλικού στα οποία προστέθηκε 1,5ml NaClO συγκέντρωσης 2-3% για την απομάκρυνση του οργανικού μέρους των οστών. Το διάλυμα παρέμεινε 24 ώρες σε μηχανή ανάδευσης. Στη συνέχεια το διάλυμα φυγοκεντρήθηκε για 5 λεπτά στις 4000 στροφές, αφαιρέθηκε το υπερκείμενο υγρό και προστέθηκε αποσταγμένο νερό. Η διαδικασία επαναλήφθηκε τουλάχιστον πέντε φορές, έως ότου το pH του υπερκείμενου υγρού γίνει ίσο με του αποσταγμένου νερού. Στο απαλλαγμένο από οργανικά υλικά προστίθεται 1,5ml οξικό οξύ 1M (30ml οξικού οξέως + 39,54gr οξικού ασβεστίου σε 1lt νερού, ρυθμιστικό διάλυμα) και παρέμεινε για 24 ώρες στη μηχανή ανάδευσης.

Ακολούθησαν φυγοκέντρωση, ξέπλυμα με αποσταγμένο νερό μέχρι το pH του υπερκείμενου υγρού να γίνει ίσο με αυτό του αποσταγμένου νερού, ξήρανση του δείγματος στους 50°C και αεροστεγής αποθήκευση.

Από το προϊόν της χημικής αυτής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκαν οι ιστοτοπικές αναλύσεις, ενώ επιπλέον εφαρμόστηκαν οι τεχνικές φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform - InfraRed spectroscopy, FT-IR) και η στοιχειακή ανάλυση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (EDS-EDAX στο Scanning Electron Microscope - SEM).

4.2.2 Προετοιμασία απολιθωμένων και σύγχρονων δοντιών

Τα δείγματα δοντιών της αρκούδας των σπηλαίων στο σύνολο τους είχαν συντηρηθεί με επίστρωση ρητίνης (*paraloid*). Μικρή περιοχή της επιφάνειας του κάθε δοντιού καθαρίστηκε με χρήση σταθερής μικροδιατρητικής συσκευής ακριβείας (*bench microdriller*), στην οποία εφαρμόστηκε απόληξη αδαμαντοτροχού, για την απομάκρυνση της ρητίνης. Στη συνέχεια η περιοχή αυτή καθαρίστηκε με πεπιεσμένο αέρα, ενώ το εξάρτημα τριβής πλύθηκε με αποσταγμένο νερό, αλκοόλη και ξηράνθηκε με χρήση πεπιεσμένου αέρα.

Η δειγματοληψία της αδαμαντίνης πραγματοποιήθηκε με τον ίδιο εξοπλισμό και αποθηκεύτηκε σε δοχείο αποθήκευσης (*ependorf*) σε μορφή σκόνης κατόπιν κονιορτοποίησής της σε αχάτινο γουδί. Συλλέχθηκε δείγμα κατακόρυφα του στρώματος της αδαμαντίνης, ώστε να αντιπροσωπεύεται όλη η περίοδος δημιουργίας της, μειώνοντας τις σχετικές διακυμάνσεις που αφορούν τις εποχιακές αλλαγές του κλίματος έως την πλήρη δημιουργία του δοντιού (Iacumin and Longinelli, 2002; Schoeninger et al., 2003). Σε κάποιες περιπτώσεις η αδαμαντίνη διαχωρίστηκε - αποφλοιώθηκε από την υποκείμενη οδοντίνη. Οι μικροδομήσεις του εξοπλισμού αποκόλλησαν και διαχώρισαν τους δύο ιστούς του δοντιού. Σε λίγες περιπτώσεις που υπήρξε θραύση του δοντιού και δεν ήταν δυνατό να διαχωριστούν οι δύο ιστοί (αδαμαντίνη και οδοντίνη) το δείγμα δε χρησιμοποιήθηκε.

Το ίδιο πρωτόκολλο προετοιμασίας ακολουθήθηκε στα δείγματα δοντιών της αρτίγονης αρκούδας. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην κατακόρυφη δειγματοληψία της αδαμαντίνης, ώστε αυτή να μη συνεχιστεί στην οδοντίνη. Περιπτώσεις αποφλοιώσης και διαχωρισμού των δύο φάσεων δεν τίθενται σε μη απολιθωμένο υλικό.

Το ποσοστό του οργανικού μέρους στο προς ισοτοπική ανάλυση δείγμα αδαμαντίνης των δοντιών είναι μικρό σε σχέση με αυτό των οστών (βλ. Παράγραφο 2.4), γεγονός που το καθιστά υλικό λιγότερο επιρρεπές στη διαγένεση και πιο αξιόπιστη πηγή πληροφοριών. Παρόλα αυτά μέχρι σήμερα οι περισσότεροι ερευνητές πριν την ισοτοπική ανάλυση των δοντιών εφάρμοζαν την ίδια χημική διαδικασία με αυτή των οστών. Πιο πρόσφατες μελέτες (Passey et al., 2002) σύγκριναν τα αποτελέσματα των ισοτοπικών αναλύσεων δειγμάτων αδαμαντίνης δοντιών (σύγχρονα και απολιθωμένα), τα οποία είχαν υποστεί χημική επεξεργασία διαφορετικών αλλά κοινώς αποδεκτών πρωτοκόλλων, με εκείνα που αναλύθηκαν χωρίς να υποβληθούν σε καμία χημική επεξεργασία. Η απόκλιση των ισοτοπικών τιμών μεταξύ όσων είχαν υποβληθεί σε χημική επεξεργασία σε σχέση με εκείνα που δεν υποβλήθηκαν στην περίπτωση των σύγχρονων δειγμάτων ήταν λιγότερο από 0,2‰ και στην περίπτωση των απολιθωμένων δειγμάτων λιγότερο από 0,55‰. Στο ίδιο συμπέρασμα είχαν καταλήξει νωρίτερα και άλλοι μελετητές (Koch et al., 1997) είχαν επίσης καταλήξει σε παρόμοια αποτελέσματα υποδεικνύοντας ότι η χημική επεξεργασία δεν επηρέασε σημαντικά την ισοτοπική τιμή της αδαμαντίνης των δοντιών. Ακολουθώντας τη σύγχρονη τάση «μη υποβολής χημικής επεξεργασίας» της αδαμαντίνης των δοντιών (Passey et al., 2005; Martin et al., 2008), τα δείγματα υποβλήθηκαν μόνο σε καθαρισμό και κονιορτοποίηση σε αχάτινο γουδί πριν την ισοτοπική ανάλυση.

Από το κονιορτοποιημένο υλικό πραγματοποιήθηκαν στο σύνολο των δειγμάτων ισοτοπικές αναλύσεις, ενώ στο μεγαλύτερο μέρος αυτών εφαρμόστηκαν οι τεχνικές φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform - InfraRed spectroscopy, FT-IR) και μικροανάλυση

στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (EDS-EDAX στο Scanning Electron Microscope - SEM).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

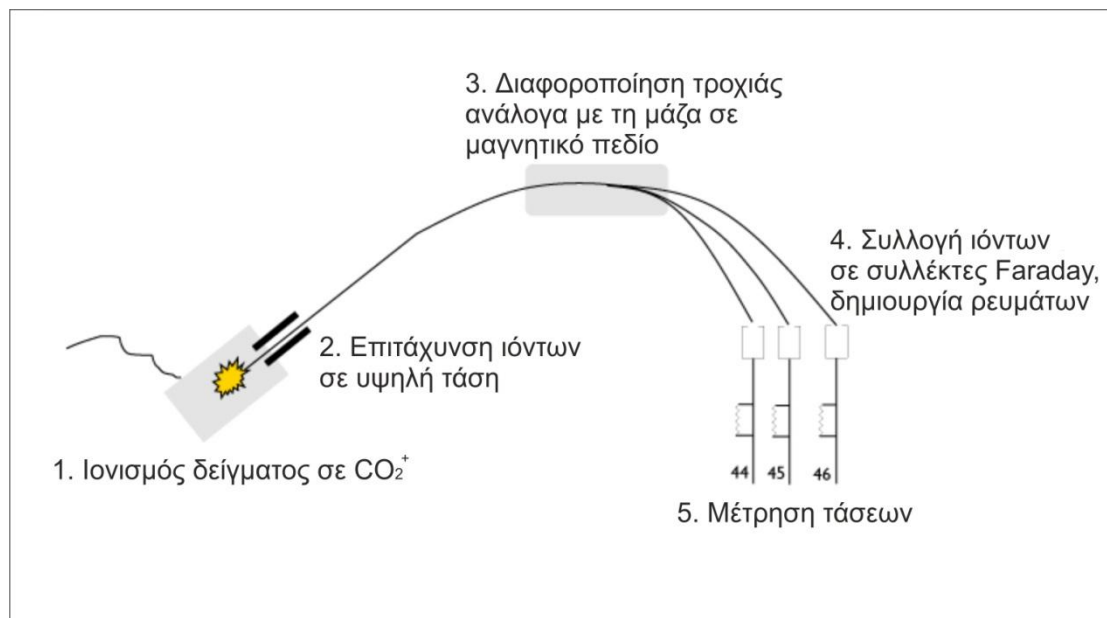
Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι αναλυτικές τεχνικές και μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Το βασικό εργαλείο για την παλαιοπεριβαλλοντική και παλαιοδιατροφική μελέτη είναι η ισοτοπική ανάλυση (Φασματομετρία Μάζας Σταθερών Ισοτόπων) των δειγμάτων οστών, δοντιών και νερών. Καθώς, όπως περιγράφηκε στην Παράγραφο 2.5, η ισοτοπική σύσταση είναι πιθανό να αλλοιωθεί σε απολιθωμένα δείγματα μέσω της διαγένεσης, είναι καθοριστικής σημασίας η μελέτη των υλικών της διατριβής με διαφορετικές τεχνικές υψηλής ακρίβειας, για τον προσδιορισμό του βαθμού διαγενετικής αλλοίωσής τους. Με αυτό το στόχο, τρεις διαφορετικές μέθοδοι ανάλυσης (Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier, Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης, Περίθλαση ακτίνων-χ) χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή και συνδυαστικά αποτέλεσαν το κριτήριο της αξιολόγησης του ισοτοπικού αποτυπώματος των υλικών της μελέτης.

5.2 ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΣΟΤΟΠΑ

5.2.1 Ισοτοπική ανάλυση οστών και δοντιών

Η ισοτοπική ανάλυση των οστών και δοντιών (απολιθωμένων και σύγχρονων) περιελάμβανε τους ισοτοπικούς λόγους $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ και $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$). Αρχικά το δείγμα μετατρέπεται σε αέριο (CO_2) το οποίο εισέρχεται μέσω του μεταφορέα (εξαιρετικά καθαρό Ήλιο 99,999%) στην πηγή ιονισμού (*ion source*)

του Φασματογράφου Μάζας Σταθερών Ισοτόπων (*Isotope Ratio Mass Spectrometer, IRMS*). Κατά την εισαγωγή το αέριο έρχεται σε επαφή με νήμα ηλεκτρισμού υψηλής τάσης (3 kV), το οποίο ιονίζει τα άτομα του αερίου, που εισέρχονται με υψηλή ταχύτητα σε περιοχή υψηλού μαγνητικού πεδίου και με βάση τη μάζα τους διαγράφουν διαφορετικές καμπυλωτές τροχιές. Οι τροχιές αυτές οδηγούν τα ιόντα στους ειδικούς υποδοχείς (*cups*), που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες μάζες. Έτσι, τα ιόντα συγκεκριμένης μάζας που κρούουν στους υποδοχείς δημιουργούν ηλεκτρικό σήμα (mV) το οποίο ποσοτικοποιείται μέσω λογισμικού και προσδιορίζονται οι ισοτοπικοί λόγοι (Σχήμα 5.2.1) (de Groot, 2004).



Σχήμα 5.2.1. Αρχή λειτουργίας Φασματογράφου Μάζας Σταθερών Ισοτόπων [τροποποιημένο (de Groot, 2004)].

Η εισαγωγή του δείγματος προς ανάλυση στο Φασματογράφο Μάζας Σταθερών Ισοτόπων έγινε μέσω μετατροπής του σε CO_2 , όπου τα αντίστοιχα άτομα προέρχονται από την 100% μετατροπή του C και O της ανθρακικής ρίζας του βιοαπατίτη. Περίπου 1mg δείγματος τοποθετήθηκε σε ειδικό φιαλίδιο, το οποίο πληρώθηκε με καθαρό Ήλιο (99,999%) (διαδικασία *flushfill*). Η μετατροπή της ρίζας CO_3^{+2} σε CO_2 έγινε με προσθήκη ορθοφωσφορικού οξέως (99% H_3PO_4) στους 72°C και η αντίδραση έλαβε χώρα για 6 ώρες ώστε να γίνει πλήρης

μετατροπή (αποφυγή κλασμάτωσης) σε CO₂ (*equilibration*). Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν 10 αναρροφήσεις από τον αέριο χώρο του φιαλιδίου και το αέριο CO₂ εισήχθη στην πηγή ιονισμού. Ο προσδιορισμός των ισοτοπικών λόγων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των διεθνών υλικών αναφοράς NBS19 και NBS18 (*National Bureau of Standards*) καθώς και ενός εσωτερικού υλικού αναφοράς (MAB, μάρμαρο Carrara) ως προς το πρότυπο VPDB.

5.2.2 Ισοτοπική ανάλυση νερών

Η ισοτοπική ανάλυση των νερών περιελάμβανε τον ισοτοπικό λόγο ¹⁸O/¹⁶O (δ^{18} O). Η διαδικασία ισοτοπικής ανάλυσης του νερού με τη μέθοδο της ισοτοπικής ισορροπίας (*equilibration*) έχει ως προϋπόθεση την εξισορρόπηση του οξυγόνου (O₂) του νερού με το οξυγόνο αερίου CO₂ (Epstein and Mayeda, 1953). Έπειτα, υπό μορφή CO₂ εισέρχεται στο Φασματογράφο Μάζας Σταθερών Ισοτόπων (*Isotope Ratio Mass Spectrometer, I.R.M.S.*) με την βοήθεια αερίου μεταφορέα (εξαιρετικά καθαρό Ήλιο 99,999%) και οι λόγοι των ισοτόπων υπολογίζονται όπως και στην περίπτωση της Παραγράφου 5.1.1.

Το κάθε δείγμα νερού τοποθετήθηκε σε γυάλινο φιαλίδιο με χρήση μικροπιπέτας, υπολογίζοντας σε κάθε φιαλίδιο 200 μ L νερού. Τα δείγματα εισήχθησαν και αναλύθηκαν εις διπλούν (*duplicates*) για μεγαλύτερη αναλυτική ακρίβεια. Για τον καθαρισμό της αέριας φάσης εντός του φιαλιδίου που βρίσκεται το δείγμα, εισάγεται μείγμα καθαρού αερίου CO₂/He (0,2%) και αποβάλλεται όλος ο όγκος του υπερκείμενου ατμοσφαιρικού αέρα (*flushfill*). Η εξισορρόπηση του ισοτοπικού λόγου μεταξύ του δείγματος νερού και της αέριας φάσης επιτυγχάνεται σε 24 ώρες σε θερμοκρασία 24°C (*equilibration*). Στη συνέχεια πραγματοποιούνται 10 αναρροφήσεις από τον αέριο χώρο του φιαλιδίου και το αναρροφώμενο αέριο εισέρχεται στην πηγή ιονισμού. Ο προσδιορισμός των ισοτοπικών λόγων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του διεθνούς υλικού αναφοράς VSMOW2 και εσωτερικών υλικών αναφοράς (DIS_EV2 και POZAR) ως προς το πρότυπο VSMOW.

Εξοπλισμός

Η αναλυτική διάταξη αποτελούνταν από ένα φασματογράφο μάζας Thermo Scientific Delta V Plus I.R.M.S., συνδεδεμένο με συσκευή εισαγωγής Gas Bench II (Thermo Scientific) του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (I.N.N.) του Ε.ΚΕ.Φ.Ε. "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ" και συνοδεύεται από διαπίστευση εργαστηρίου EN ISO 17025:2005 (αρ. πιστ. 479).

Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με την προετοιμασία των δειγμάτων πριν την εφαρμογή της τεχνικής, υπάρχουν στο Κεφάλαιο 4.

5.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (Fourier Transform - InfraRed spectroscopy, FT-IR)

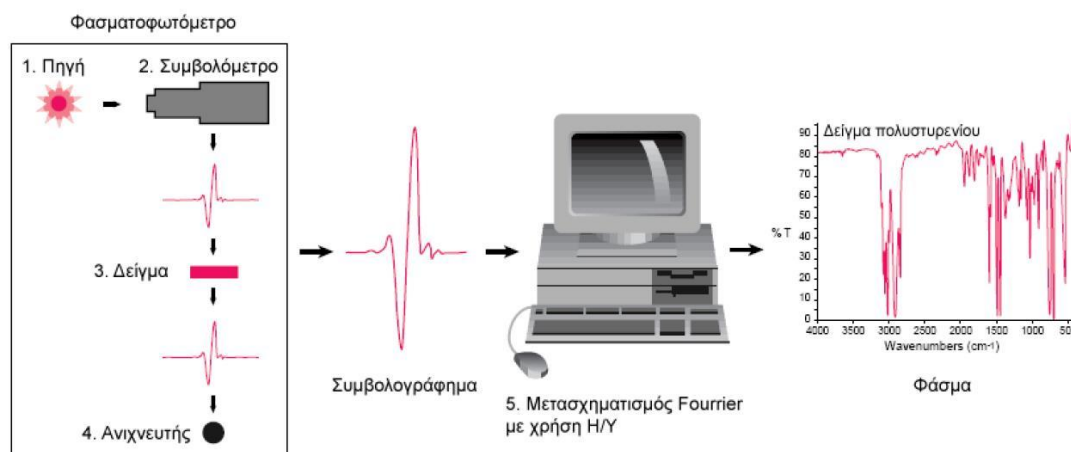
Στη φασματοσκοπία υπερύθρου μελετάται η απορρόφηση υπέρυθρου φωτός από το δείγμα συναρτήσει της συχνότητας και συνδέεται η ιδιότητα αυτή με τη χημική σύσταση ή/και τις ιδιότητες του υλικού. Η διέλευση μπορεί να πάρει οποιαδήποτε τιμή μεταξύ μηδέν και ένα.

Τα δονητικά φάσματα λαμβάνονται από ένα φασματοφωτόμετρο FT-IR (Σχήμα 5.3.1). Αυτό έχει ως βάση λειτουργίας το ιντερφερόμετρο ή συμβολόμετρο, το οποίο αποτελεί την "καρδιά" του φασματοφωτομέτρου και χρησιμοποιείται για να δημιουργηθεί ένα συμβολογράφημα. Η μαθηματική επεξεργασία του συμβολογραφήματος (μετασχηματισμός Fourier) δίνει το φάσμα απορρόφησης IR.

Εφόσον το δείγμα απορροφά σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, το συμβολογράφημα περιέχει το φάσμα της πηγής μείον το φάσμα του δείγματος. Πρώτα καταγράφεται το συμβολογράφημα του δείγματος αναφοράς (δισκία KBr) και μετασχηματίζεται σε φάσμα και έπειτα πάλι με μετασχηματισμό λαμβάνεται το φάσμα του δείγματος που έχει διασπαρθεί σε σκόνη KBr. Το φάσμα του υπό μελέτη δείγματος αποτελεί στην ουσία το πηλίκο του δεύτερου φάσματος μετά από διαίρεση του δείγματος αναφοράς. Ένα φάσμα υπερύθρου

μετασχηματισμού Fourier δίνει την διαπερατότητα συναρτήσει της συχνότητας σε κυματάρια (cm^{-1}) (Κατάκης και Πνευματικάκης, 1983; McMurphy, 1998).

Η τεχνική αυτή του FT-IR παρουσιάζει σαφή πλεονεκτήματα. Η σύνδεση του φασματοφωτόμετρου με ηλεκτρονικό υπολογιστή προσφέρει τη δυνατότητα ταχείας λήψης πολλών φασμάτων, επεξεργασίας και αποθήκευσης των δεδομένων και καταγραφή φασμάτων υψηλής ποιότητας.



Σχήμα 5.3.1. Αρχή λειτουργίας φασματοφωτόμετρου FT-IR (Τσιάπα, 2008).

Εξοπλισμός

Τα φάσματα ελήφθησαν σε φασματόμετρο μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) BRUKER EQUINOX 55/S, εφοδιασμένο με πηγή Ever-Glo (7000 – 50 cm^{-1}), διαχωριστή δέσμης KBr και ανιχνευτή DTGS/KBr, εξοπλισμός που ανήκει στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (I.N.N.) του Ε.ΚΕ.Φ.Ε. "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ". Η διάταξη αυτή προϋποθέτει παρασκευή δειγμάτων αραιωμένων με KBr, ουσία ανενεργή στη συγκεκριμένη τεχνική. Μετά το πέρας της ανάλυσης το δείγμα δεν είναι δυνατό να ανακτηθεί.

Προετοιμασία δειγμάτων για φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier

Για την προετοιμασία των δειγμάτων παρασκευάστηκαν δισκία (πελέτες) με χρήση πρέσας μεγάλης πίεσης. Το πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των δισκίων είναι σύμφωνο με τη διεθνή βιβλιογραφία (Wright and Schwarcz, 1996; Reiche et al., 2003) και τηρήθηκε με ακρίβεια για το σύνολο των δειγμάτων που αναλύθηκαν με την παρούσα τεχνική. Σε ζυγαριά ακριβείας Kern & Sohn ACS 220-4 (0,1mg) μετρήθηκαν 2 χιλιοστόγραμμα (mg) υλικού μελέτης κονιορτοποιημένου σε γουδί αχάτη και 200 χιλιοστόγραμμα (mg) βρωμιούχου καλίου (KBr). Το μίγμα κονιορτοποιήθηκε εν νέου και ομογενοποιήθηκε σε γουδί από αχάτη. Η διαδικασία επαναλήφθηκε για κάθε δείγμα υλικού μελέτης.

Πριν τη σάρωση του δισκίου του δείγματος μελέτης πραγματοποιήθηκε η καταγραφή του δείγματος αναφοράς, δηλαδή των δισκίων βρωμιούχου καλίου (KBr), που μετασχηματίζεται σε φάσμα. Μετά από αφαίρεση των δύο φασμάτων προκύπτει αυτό του υπό μελέτη δείγματος.

Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με την προετοιμασία των δειγμάτων πριν την εφαρμογή της τεχνικής, υπάρχουν στο Κεφάλαιο 4.

5.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ

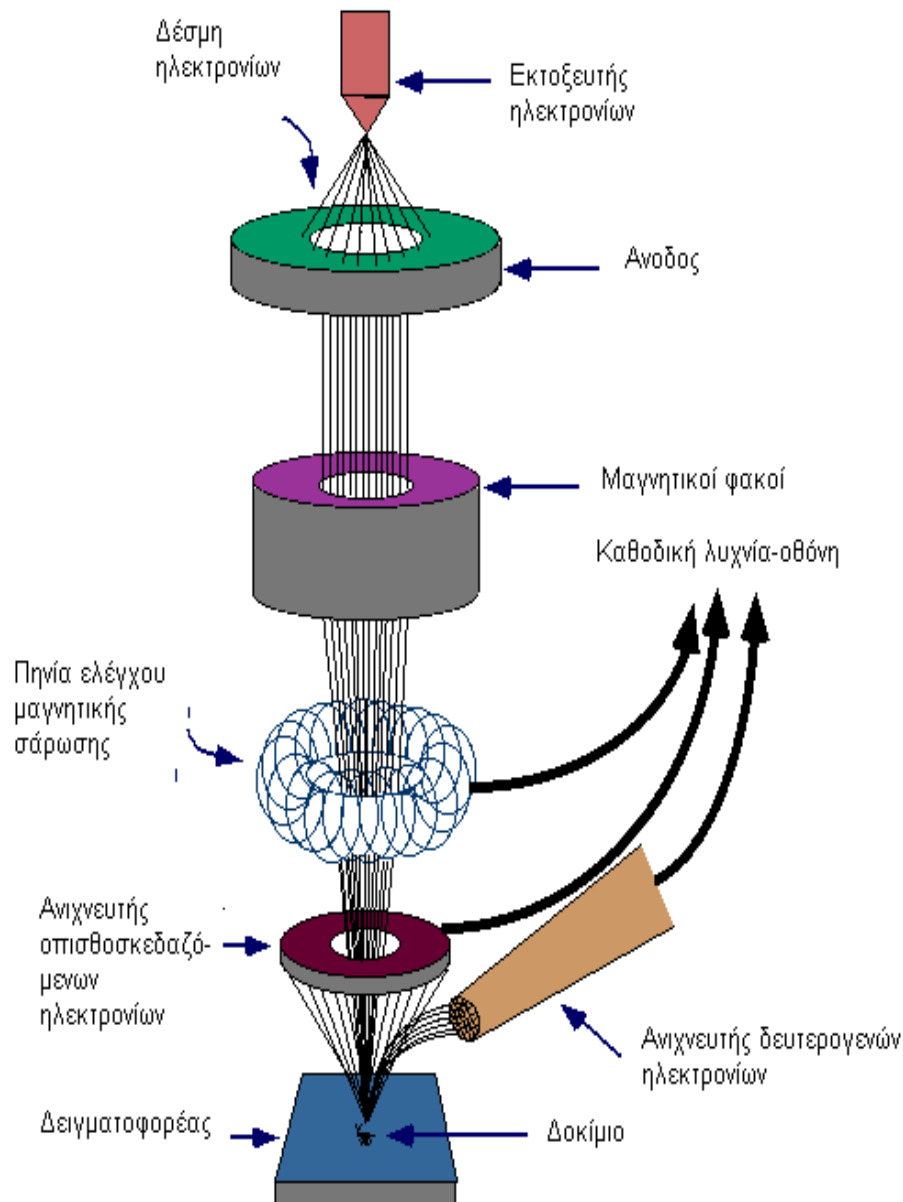
Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscope - SEM) είναι μια σύγχρονη τεχνική ιδιαίτερα διαδεδομένη. Αυτή η μέθοδος ανάλυσης προσφέρει τόσο παρατήρηση σε μεγάλες μεγεθύνσεις, όσο και ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των συστατικών μεγάλου αριθμού υλικών μελέτης.

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί με την ίδια φιλοσοφία αυτής του οπτικού μικροσκοπίου, με τη διαφορά ότι δε χρησιμοποιείται δέσμη φωτός, αλλά δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (Σχήμα 5.4.1). Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού) από αυτή των

φωτεινών κυμάτων. Η επιφάνεια του υπό μελέτη δείγματος σαρώνεται από μια δέσμη ηλεκτρονίων, με την οποία αλληλεπιδρά, παρέχοντας πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων του εξεταζόμενου υλικού. Η αλληλεπίδραση αυτή προκαλεί εκπομπή δευτερογενών (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενων (backscattered) ηλεκτρονίων καθώς και ακτίνων-X. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Η ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού προκύπτει από ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων-X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη (Goldstein et al., 1981).

Η στοιχειακή ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο σύστημα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, εξοπλισμένου με ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων-X (EDS). Το αναλυτικό σύστημα βασίζεται στη συλλογή των φωτονίων ακτίνων-X που παράγονται κατά τη σκέδαση της ακτίνας υψηλής ενέργειας στο δείγμα. Το όργανο λειτουργεί σε συνθήκες υψηλού κενού και πολύ ξηρού περιβάλλοντος ούτως ώστε να παράγεται ακτίνα ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (Skoog et al., 2006).

Τα δείγματα της παρούσας μελέτης που προορίζονταν για στοιχειακή ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, αποτελούν μη-αγώγιμα υλικά. Επομένως, πριν την εισαγωγή τους στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, επικαλύφθηκαν με ένα αγώγιμο υλικό. Τα αγώγιμα υλικά που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό είναι συνήθως χρυσός, γραφίτης ή λευκόχρυσος. Στην παρούσα μελέτη η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν επιχρύσωση (*gold coating*) σε ειδική συσκευή επικάλυψης σε κενό (Echlin, 2009).



Σχήμα 5.4.1. Διάγραμμα λειτουργίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης [τροποποιημένο (Skoog et al., 2006)].

Εξοπλισμός

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα μελέτη είναι Ηλεκτρονικό Σαρωτικό Μικροσκόπιο (S.E.M.) τύπου Philips 515 με αναλυτή windowless energy dispersive X-ray (EDS-EDAX) και συσκευή electron beam induced current

(EBIC) του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (I.N.N.) του Ε.ΚΕ.Φ.Ε. "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ", σε υψηλή τάση 25kV.

Προετοιμασία δειγμάτων για στοιχειακή ανάλυση

Το σύνολο των δειγμάτων μελέτης που ακολούθησαν την πορεία προετοιμασίας για στοιχειακή ανάλυση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, τοποθετήθηκαν σε μεταλλικό δισκίο (*stub*) και σταθεροποιήθηκαν σε αυτό με τη χρήση κολλώδους οργανικής ταινίας (*carbon adhesive tape*). Πριν την εισαγωγή τους στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης τοποθετήθηκαν σε φούρνο ξήρανσης στους 60°C για μισή ώρα περίπου, ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία από τα δείγματα και ακολούθησε η διαδικασία επιχρύσωσης, όπως περιγράφηκε παραπάνω.

Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με την προετοιμασία των δειγμάτων πριν την εφαρμογή της τεχνικής, υπάρχουν στο Κεφάλαιο 4.

5.5 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-X

Η μέθοδος περίθλασης των ακτίνων-X (X-Ray Diffraction – XRD) είναι ευρέως διαδεδομένη σε πολλούς κλάδους της επιστήμης και της τεχνολογίας. Η συγκεκριμένη τεχνική επιτρέπει τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης του δείγματος, το οποίο μπορεί να περιέχει περισσότερες από μία κρυσταλλικές δομές. Δίνει τη δυνατότητα μελέτης απλών και σύνθετων χημικών ενώσεων, μεταλλικών κραμάτων, ορυκτών και πολλών άλλων υλικών.

Η χρήση της περίθλασης των ακτίνων-X είναι ιδιαίτερως δημοφιλής στις γεωεπιστήμες. Στα χέρια της επιστήμης της Γεωλογίας αποτελεί ένα σπουδαίο εργαλείο αναγνώρισης, χαρακτηρισμού, ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης κρυσταλλικών υλικών (πετρωμάτων, ορυκτών, ιζημάτων, παλαιοντολογικού υλικού). Επιπλέον παρέχει πληροφορίες για το βαθμό κρυσταλλικότητας

ορυκτών δομών, τον προσανατολισμό των κρυστάλλων, καθώς και το περιεχόμενο σε άμορφη φάση.

Κάθε υλικό με κρυσταλλική δομή έχει το δικό του χαρακτηριστικό αποτύπωμα περίθλασης (*diffraction pattern*), το οποίο χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της δομής του. Όταν οι ακτίνες-X διέρχονται ή προσπίπτουν σε έναν κρύσταλλο περιθλώνται σε ορισμένες διευθύνσεις για τις οποίες ευθύνεται η δομή του κρυστάλλου (Skoog et al., 2002).

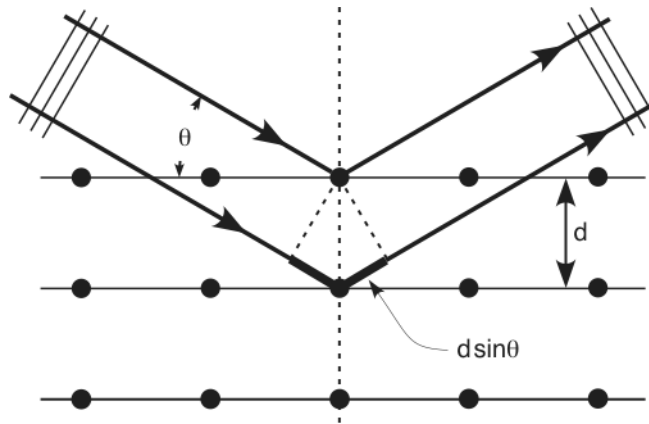
Το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από πλεγματικά επίπεδα τα οποία είναι παράλληλα και διαδέχονται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση d . Θεωρώντας ότι παράλληλες ακτίνες-X προσπίπτουν υπό γωνία θ πάνω σε ομάδα ισαπεχόντων κατά απόσταση d και παράλληλων μεταξύ τους πλεγματικών επιπέδων, παρατηρείται ότι κατά την ανάκλαση αποκτούν μια διαφορά πορείας. Μετρώντας τη διαφορά αυτή με μονάδα το μήκος κύματος λ των ακτίνων-X, προκύπτει η γνωστή ως εξίσωση του Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \eta\mu\theta$$

όπου n ακέραιος αριθμός που αναφέρεται στα διαδοχικά νοητά κρυσταλλικά επίπεδα. Για κάθε ακέραιο αριθμό n προκύπτει κατά την ανάκλαση θετική συμβολή των ακτίνων-X. Όταν το μήκος κύματος των ακτίνων-X είναι σταθερό (μονοχρωματική ακτινοβολία), είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η απόσταση d υπολογίζοντας τη γωνία θ στην οποία εμφανίζεται η θετική συμβολή (Σχήμα 5.5.1).

Εξοπλισμός

Για την περίθλαση ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο ακτίνων XD 500 της Siemens, στο οποίο η ακτινοβολία προέρχονταν από χαλκό (K α , 40 eV, 35 mA), ενώ η σάρωση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε περιοχή $2\theta=20-80^\circ$, με βήμα $0,03^\circ/3$ δευτερόλεπτα. Ο εξοπλισμός ανήκει στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (I.N.N.) του Ε.ΚΕ.Φ.Ε. "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ".



Σχήμα 5.5.1. Ανάκλαση ακτίνων-Χ σε πλεγματικά επίπεδα που ισαπέχουν απόσταση d (Skoog et al., 2002).

Προετοιμασία δειγμάτων

Στην τεχνική περίθλασης ακτίνων-Χ τα υπό μελέτη δείγματα εισήχθησαν στο περιθλασίμετρο υπό μορφή κόνεως, ώστε οι κρυσταλλικές περιοχές να έχουν τυχαίο προσανατολισμό. Προηγήθηκε προετοιμασία η οποία επαναλήφθηκε για κάθε δείγμα ξεχωριστά.

Η εισαγωγή των δειγμάτων στο περιθλασίμετρο πραγματοποιήθηκε με πλαστικούς επίπεδους δειγματοφορείς (*holders*). Οι δειγματοφορείς που συνοδεύουν εργοστασιακά τον εξοπλισμό της περίθλασης ακτίνων-Χ που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη, απαιτούσε ποσότητα υλικού που δεν ήταν διαθέσιμη στην πλειονότητα των δειγμάτων (>5γρ.). Το γεγονός αυτό οδήγησε σε πειραματισμούς που αφορούσαν την τροποποίηση εισαγωγής των δειγμάτων στο περιθλασίμετρο. Κατόπιν πειραματισμών επιλέχθηκε η μέθοδος εναπόθεσης πολύ μικρής ποσότητας του δείγματος ως υδατικό διάλυμα επάνω σε γυάλινη επιφάνεια και τοποθέτηση στον δειγματοφορέα. Το δείγμα ήταν έτοιμο για ανάλυση μετά από ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε συγκριτική ανάλυση σε επιλεγμένα δείγματα που εισήχθησαν σε δειγματοφορέα μεγαλύτερου όγκου (<1γρ.) σε σχέση με το αιώρημα.

Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με την προετοιμασία των δειγμάτων πριν την εφαρμογή της τεχνικής, υπάρχουν στο Κεφάλαιο 4.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθεται το σύνολο των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τις αναλυτικές μεθόδους που εφαρμόστηκαν στην παρούσα διατριβή. Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων θα ακολουθήσει την ίδια σειρά με αυτή του Κεφαλαίου 5, στο οποίο παρουσιάστηκαν οι μέθοδοι που εφαρμόστηκαν. Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων, ο συσχετισμός τους και η συζήτηση πάνω στη συνδυαστική μελέτη τους, θα πραγματοποιηθεί στο επόμενο κεφάλαιο της διατριβής (Κεφάλαιο 7).

6.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΙΣΟΤΟΠΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

6.2.1 Απολιθωμένα και σύγχρονα οστά και δόντια

Η ισοτοπική σύσταση των απολιθωμένων οστών και δοντιών του είδους *Ursus ingressus*, καθώς και των δειγμάτων της σύγχρονης καφέ αρκούδας *Ursus arctos*, δίνονται συγκεντρωτικά στους Πίνακες 6.2.1, 6.2.2, 6.2.3 και 6.2.4. Συνοπτικά, ο ισοτοπικές τιμές $\delta^{13}\text{C}$ στα απολιθωμένα οστά κυμαίνονται από -13,3 έως -4,1‰, στα απολιθωμένα δόντια από -14,1 έως -8,3‰, στα σύγχρονα οστά από -16,9 έως -11,5‰ και στα σύγχρονα δόντια από -17,8 έως -13,4‰. Όσον αφορά τις τιμές του $\delta^{18}\text{O}$, στα απολιθωμένα οστά κυμαίνονται από -10,0 έως -5,7‰, στα απολιθωμένα δόντια από -9,7 έως -6,1‰, στα σύγχρονα οστά από -15,8 έως -6,9‰ και στα σύγχρονα δόντια από -9,8 έως -4,8‰.

Πίνακας 6.2.1. Τα αποτελέσματα της ισοτοπικής ανάλυσης των απολιθωμένων οστών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαιού Λουτρών Αλμωπίας, ανά θάλαμο σπηλαιού (LAC I, LAC II, LAC III, LAC Ib και LAC Ic).

Θάλαμος	Τετράγωνο	Βάθος (cm)	Αριθμός Δείγματος	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) VPDB	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) VPDB
LAC I	N10	surf-104	A135	-8,5	-8,4
LAC I	N10	104-109	A136	-11,0	-8,5
LAC I	N10	109-114	A137	-10,0	-7,4
LAC I	N10	114-119	A138	-6,9	-6,0
LAC I	N10	119-124	A139	-8,0	-7,4
LAC I	N10	124-129	A140	-8,7	-8,0
LAC I	N10	129-end	A299	-9,5	-8,2
LAC II	B11	suf-92	925	-8,6	-10,0
LAC II	B11	92-97	926	-10,0	-8,4
LAC II	B11	97-107	927	-10,3	-7,7
LAC II	B11	107-115	928	-8,9	-7,8
LAC II	B11	115-120	929	-11,9	-7,0
LAC II	B11	120-128	930	-9,4	-8,2
LAC II	B11	128-135	931	-8,5	-6,8
LAC II	B11	135-145	932	-10,0	-7,3
LAC II	B11	145-crust	933	-11,3	-8,6
LAC III	R1	13-18	A142	-13,3	-8,5
LAC III	R1	18-23	A143	-10,7	-8,6
LAC III	R1	23-33	A300	-11,1	-8,6
LAC III	R1	33-39	A301	-11,7	-9,0
LAC III	R1	39-49	A302	-12,8	-9,3
LAC III	R1	49-54	A303	-10,5	-9,5
LAC III	R1	54-66	A304	-9,6	-9,9
LAC III	R1	66-76	A305	-9,3	-9,2
LAC III	R1	76-86	A306	-10,5	-9,5
LAC III	R1	86-96	A307	-6,5	-7,8
LAC III	R1	96-106	A308	-8,6	-8,3
LAC III	R1	106-116	C553	-6,5	-8,1
LAC III	R1	116-126	C554	-10,8	-7,9
LAC Ib	V/W4	88-103	A172	-10,7	-7,2
LAC Ib	V/W4	103-113	A173	-9,9	-8,4
LAC Ib	V/W4	113-123	A174	-10,1	-7,5
LAC Ib	V/W4	123-128	A175	-4,1	-5,7
LAC Ib	V/W4	128-133	A176	-10,7	-6,5
LAC Ib	V/W4	133-138	A177	-10,7	-5,7
LAC Ib	V/W4	138-143	A178	-10,8	-6,2
LAC Ib	V/W4	135-145	C499	-10,6	-7,2

Πίνακας 6.2.1 (συνέχεια)

Θάλαμος	Τετράγωνο	Βάθος (cm)	Αριθμός Δείγματος	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) VPDB	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) VPDB
LAC Ic	G10	55-65	869	-10,2	-8,5
LAC Ic	G10	65-75	870	-8,4	-7,8
LAC Ic	G10	75-85	871	-8,4	-7,4
LAC Ic	G10	85-95	872	-8,5	-8,1
LAC Ic	G10	95-105	873	-9,2	-7,7
LAC Ic	G10	105-115	874	-10,2	-7,3
LAC Ic	G10	115-125	875	-10,5	-7,2
LAC Ic	G10	125-135	B221	-10,9	-8,2
LAC Ic	G10	135-145	B222	-9,9	-9,0
LAC Ic	G10	145-155	877	-12,6	-6,6
LAC Ic	G10	155-160	878	-10,5	-8,7
LAC Ic	G10	160-crust	879	-5,0	-7,8

Πίνακας 6.2.2. Τα αποτελέσματα της ισοτοπικής ανάλυσης των απολιθωμένων δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, ανά θάλαμο σπηλαίου (LAC I, LAC II, LAC III, LAC Ib και LAC Ic).

Θάλαμος	Τετράγωνο	Βάθος (cm)	Είδος	Αριθμός Δείγματος	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) VPDB	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) VPDB
LAC I	N10	surf-104	C	B224	-12,87	-7,77
LAC I	N10	surf-104	C GAL	B225	-12,67	-8,54
LAC I	N10	104-109	M/1	B230	-10,62	-8,28
LAC I	N10	104-109	M1/	B231	-12,35	-8,74
LAC I	N10	104-109	C GAL	B232	-10,08	-6,71
LAC I	N10	104-109	P GAL	B233	-13,47	-8,11
LAC I	N10	109-114	M/3	B226	-13,21	-8,22
LAC I	N10	109-114	M ROOT	B227	-9,21	-8,27
LAC I	N10	109-114	P GAL	B228	-8,87	-7,64
LAC I	N10	109-114	C GAL	B229	-8,28	-8,32
LAC I	N10	114-119	M/1	B234	-13,24	-9,30
LAC I	N10	114-119	I/2	B235	-13,04	-9,70
LAC I	N10	114-119	C GAL	B236	-11,27	-7,92
LAC I	N10	114-119	P GAL	B237	-10,53	-7,11
LAC II	B11	92-97	I2	A484	-12,78	-7,31
LAC II	B11	115-120	C	A485	-14,15	-6,07
LAC II	B11	120-128	I1	A486	-12,88	-6,19
LAC II	B11	128-135	M3	A487	-12,20	-6,61

Πίνακας 6.2.3. Τα αποτελέσματα της ισοτοπικής ανάλυσης των οστών της σύγχρονης καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης.

Περιοχή	Είδος Δείγματος	Αριθμός Δείγματος	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) VPDB	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) VPDB
Φλώρινα	επίμηκες	A370	-11,47	-8,80
Γεωργίτσα - Ν.Γρεβενών	σπόνδυλος	A371	-15,05	-8,72
Ιωάννινα- Δίλοφο	επίμηκες	A386	-16,11	-12,91
Καρπερό Γρεβενών	κρανίο	A406	-16,53	-7,86
Αγ. Θεόδωροι	κρανίο	A407	-15,58	-7,98
Μεσόλακος	κρανίο	A408	-12,86	-8,69
Φαράγγι Τσούριαγκα	γνάθος	A405	-16,05	-9,26
Σταυροπόταμος	αυχενικός σπόνδυλος	A401	-14,06	-6,94
Ροδόπη	γνάθος	A472	-16,88	-15,85
Κοζάνη Κορυφή	γνάθος	C717	-16,18	-8,69
Τρίκαλα Κακοπλεύρι	γνάθος	C718	-15,91	-8,84

Πίνακας 6.2.4. Τα αποτελέσματα της ισοτοπικής ανάλυσης των δοντιών της σύγχρονης καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης.

Περιοχή	Είδος Δείγματος	Αριθμός Δείγματος	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) VPDB	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) VPDB
Ιωάννινα- Δίλοφο	M2	A387	-15,19	-4,80
Καρπερό Γρεβενών	M2	A523	-13,43	-7,44
Αγ. Θεόδωροι	M2	A524	-17,77	-7,52
Μεσόλακος	M2	A525	-17,50	-7,57
Φαράγγι Τσούριαγκα	C	C949	-15,30	-9,71
Φαράγγι Τσούριαγκα	M2	C948	-16,27	-9,77
Ρέμα Χορευτό	C	A403	-15,73	-6,55
Ροδόπη	M2	A473	-16,11	-5,97

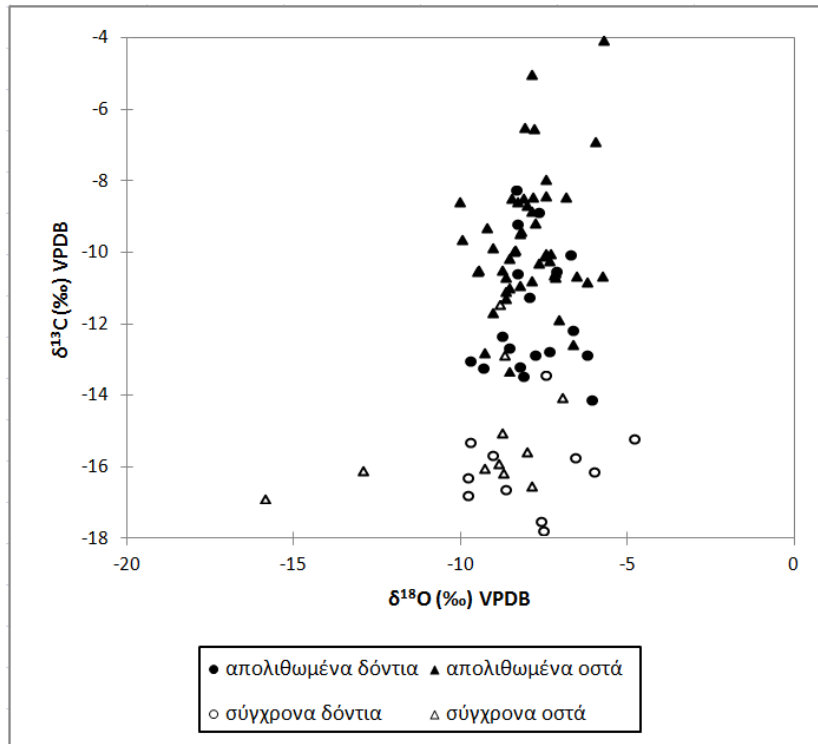
Πίνακας 6.2.3 (συνέχεια)

Περιοχή	Είδος Δείγματος	Αριθμός Δείγματος	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) VPDB	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) VPDB
Κοζάνη Κορυφή	M2	C943	-15,66	-9,02
Τρίκαλα Κακοπλεύρι	C	C947	-16,62	-8,64
Τρίκαλα Κακοπλεύρι	M2	C946	-16,79	-9,77

Στο Σχήμα 6.2.1 παρουσιάζονται οι ισοτοπικές αναλύσεις των απολιθωμένων οστών και δοντιών, καθώς και των δειγμάτων της σύγχρονης καφέ αρκούδας. Παρατηρείται ότι οι ισοτοπικές τιμές του οξυγόνου είναι πιο συγκεντρωμένες (μεταξύ περίπου -10 και -5‰) σε σύγκριση με τις ισοτοπικές τιμές του άνθρακα, που παρουσιάζουν μεγαλύτερη διασπορά (-18 με -4‰). Εξάιρεση αποτελούν δύο δείγματα σύγχρονων οστών (A386 και A472), τα οποία παρουσιάζουν εμφανώς πιο αρνητικές τιμές οξυγόνου (-12,91 και -15,85‰ αντίστοιχα). Επιπλέον παρατηρείται μια ομαδοποίηση όσον αφορά τις τιμές του άνθρακα, των απολιθωμένων και σύγχρονων δειγμάτων, με πιο αρνητικές τιμές αυτές της δεύτερης ομάδας.

Η επί μέρους παρατήρηση των ισοτοπικών τιμών των απολιθωμένων οστών παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.2.2. Η απεικόνιση των ισοτοπικών αποτελεσμάτων βάσει διαχωρισμού των δειγμάτων ανάλογα με το θάλαμο/τετράγωνο εκσκαφής δεν υποδεικνύει κάποια σχετική ομαδοποίηση.

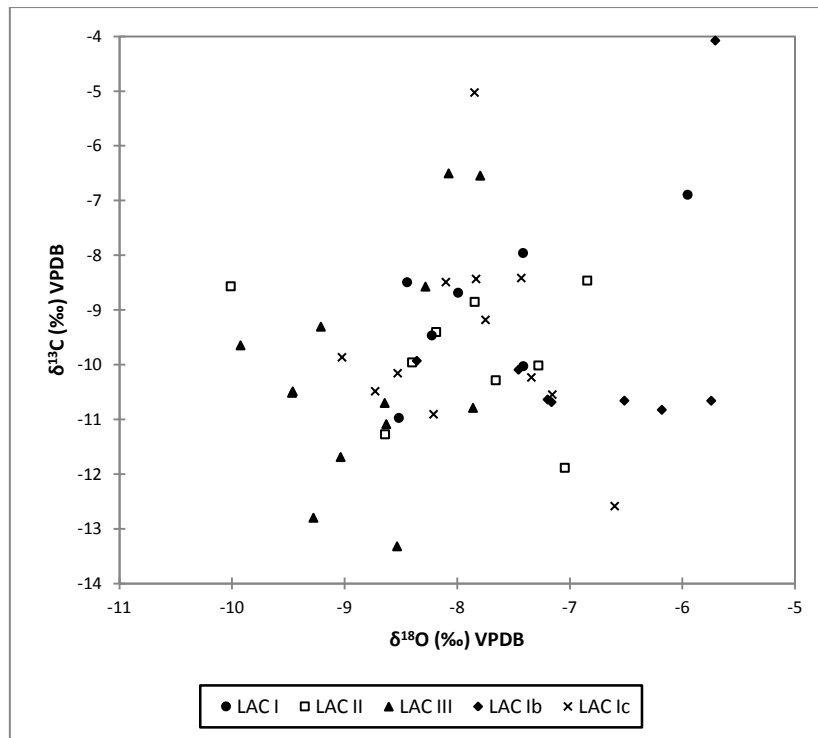
Δειγματοληψία δοντιών πραγματοποιήθηκε από δύο τετράγωνα εκσκαφής που αντιστοιχούν στους θαλάμους LAC I και LAC II του σπηλαίου (Σχήμα 6.2.3). Οι ισοτοπικές τους τιμές παρουσιάζουν παρόμοια διασπορά (εύρος τιμών) με αυτή των απολιθωμένων οστών. Βάσει του διαγράμματος (Σχήμα 6.2.3), τα δείγματα του θαλάμου LAC II, με εμπλουτισμένες ισοτοπικές τιμές οξυγόνου και απεμπλουτισμένες ισοτοπικές τιμές άνθρακα, ξεχωρίζουν από αυτά του θαλάμου LAC I. Παρόλα αυτά, ασφαλή συμπεράσματα δεν είναι δυνατό να προκύψουν εξαιτίας του περιορισμένου αριθμού δειγμάτων δοντιών από τον θάλαμο LAC II.



Σχήμα 6.2.1. Διάγραμμα με τις ισοτοπικές τιμές άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}$) και οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας και των σύγχρονων οστών και δοντιών της σύγχρονης καφέ αρκούδας *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης.

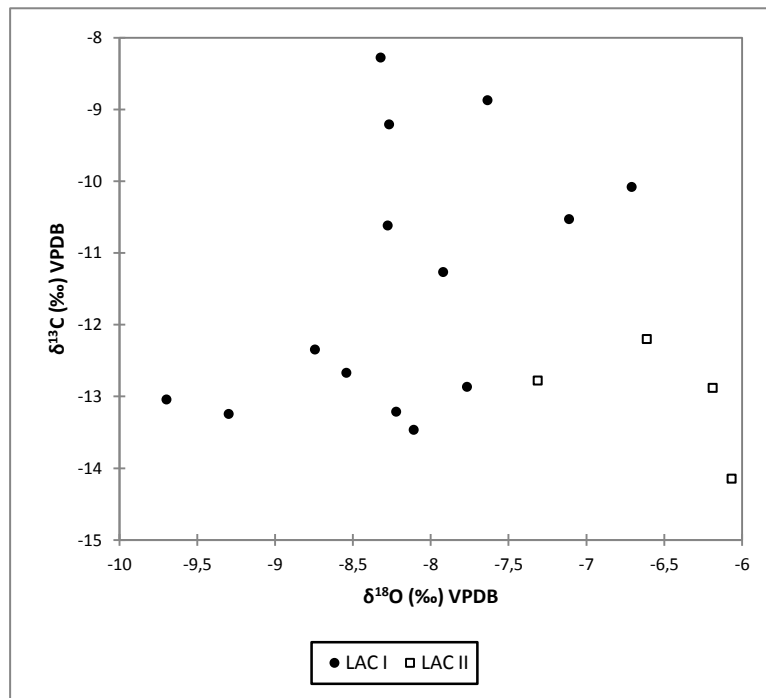
Σε ότι αφορά τα δείγματα οστών της σύγχρονης καφέ αρκούδας, οι ισοτοπικοί λόγοι του οξυγόνου παρουσιάζονται σε μικρό εύρος τιμών (2,3‰) πλην δύο δειγμάτων με πιο απεμπλουτισμένες τιμές (Σχήμα 6.2.4). Οι ακραίες αυτές τιμές ανήκουν στα δείγματα A386 και A472. Αντιθέτως στις ισοτοπικές τιμές του άνθρακα παρατηρείται μεγαλύτερη διασπορά. Σε πρώτη παρατήρηση αξιοσημείωτη είναι η ομαδοποίηση των τριών γνάθων C717, C718 και A405 τόσο στις τιμές του άνθρακα όσο και του οξυγόνου.

Σχετικά μικρότερη διασπορά έχουν οι τιμές που αφορούν στα σύγχρονα δόντια (Σχήμα 6.2.5). Διαχωρίζοντας τα δείγματα ως προς το είδος των δοντιών (C και M2) δεν παρατηρείται διαφοροποίηση της ισοτοπικής τους σύστασης, τόσο στο $\delta^{13}\text{C}$ όσο και στο $\delta^{18}\text{O}$.



Σχήμα 6.2.2. Διάγραμμα με τις ισοτοπικές τιμές άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}$) και οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) των απολιθωμένων οστών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, ανά θάλαμο σπηλαίου (LAC I, LAC II, LAC III, LAC Ib και LAC Ic).

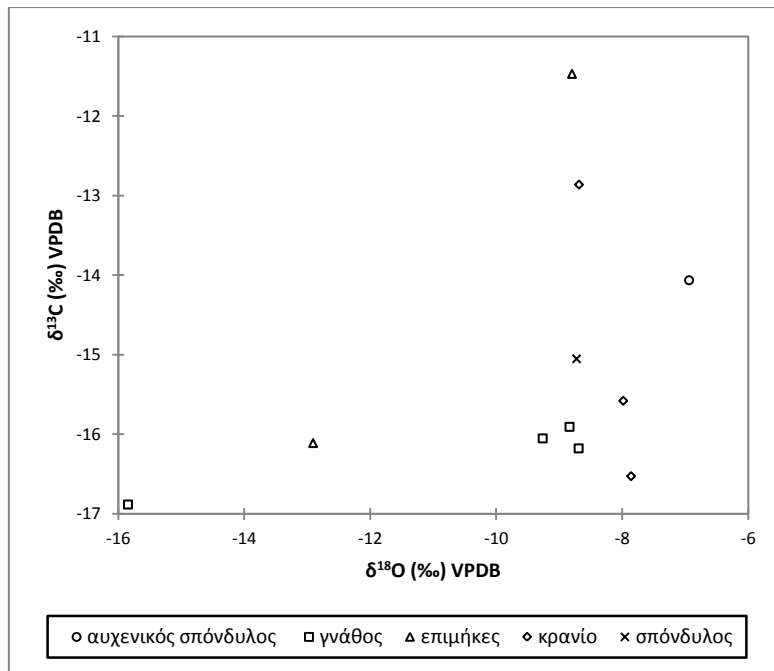
Στο Σχήμα 6.2.6 απεικονίζονται οι ισοτοπικές τιμές του άνθρακα των απολιθωμένων και των σύγχρονων δειγμάτων οστών και δοντιών. Τόσο τα απολιθωμένα όσο και τα σύγχρονα δόντια παρουσιάζουν απεμπλουτισμένες τιμές $\delta^{13}\text{C}$, σε σχέση με τα απολιθωμένα και σύγχρονα οστά αντίστοιχα. Επίσης παρατηρείται ότι τα σύγχρονα δείγματα (οστά και δόντια) κυμαίνονται σε τιμές απεμπλουτισμένες σε σχέση με τα απολιθωμένα δείγματα. Στον Πίνακα 6.2.5 καταγράφονται συνοπτικά η μέγιστη, η ελάχιστη και η μέση τιμή, καθώς και η διάμεσος για κάθε μια από τις τέσσερις κατηγορίες δειγμάτων. Οι διάμεσοι και οι μέσες τιμές δεν παρουσιάζουν αξιοσημείωτες αποκλίσεις, ενώ στις περιπτώσεις των σύγχρονων οστών και δοντιών η διαφορά είναι πολύ μικρή. Όπως έχει ήδη σχολιαστεί, μεγαλύτερη απόκλιση από τη μέση τιμή, συμπεριλαμβανομένων και των ακραίων παρατηρήσεων, παρουσιάζουν τα απολιθωμένα οστά (τυπική απόκλιση 1,8‰).



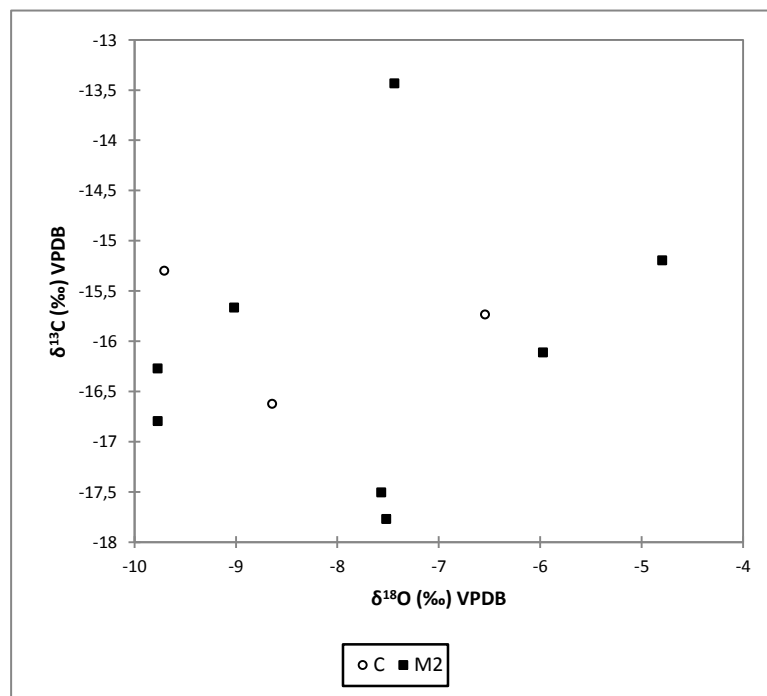
Σχήμα 6.2.3. Διάγραμμα με τις ισοτοπικές τιμές άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}$) και οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) των απολιθωμένων δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, ανά θάλαμο σπηλαίου (LAC I και LAC II).

Ακολουθούν τα απολιθωμένα δόντια (τυπική απόκλιση 1,75‰) και τα σύγχρονα οστά (τυπική απόκλιση 1,68‰), ενώ στα σύγχρονα δόντια παρατηρείται η μικρότερη διαφορά μεταξύ των ακραίων τιμών (τυπική απόκλιση 1,2‰).

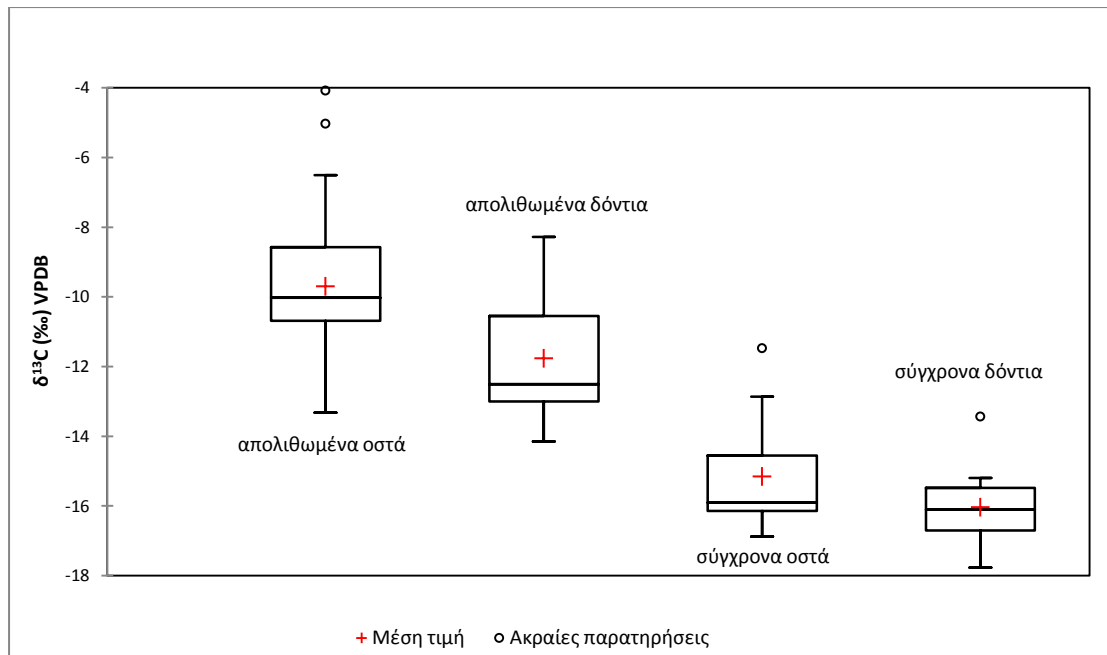
Στην περίπτωση των ισοτοπικών τιμών του οξυγόνου (Σχήμα 6.2.7), η πλειοψηφία των τιμών και των τεσσάρων κατηγοριών δειγμάτων παρουσιάζονται συγκεντρωμένες σε σχετικά μικρό εύρος. Όπως καταγράφεται και στον Πίνακα 6.2.6, σε όλες τις κατηγορίες πλην της περίπτωσης των σύγχρονων οστών, η διάμεσος και η μέση τιμή σχεδόν ταυτίζονται. Στις τρεις αυτές κατηγορίες επίσης το εύρος διακύμανσης των τιμών δεν ξεπερνά τα 5%. Στην ομάδα τιμών των σύγχρονων οστών εμφανίζονται τρεις ακραίες παρατηρήσεις, λαμβάνοντας υπόψη ένα διάστημα εμπιστοσύνης 95%. Οι τιμές αυτές (δύο απεμπλουτισμένες και μία εμπλουτισμένη) επηρεάζουν σημαντικά τη μέση τιμή του συνόλου, που απέχει περίπου 0,7‰ από τη διάμεσο.



Σχήμα 6.2.4. Διάγραμμα με τις ισοτοπικές τιμές άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}$) και οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) των σύγχρονων οστών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης, ανά είδος οστού.



Σχήμα 6.2.5. Διάγραμμα με τις ισοτοπικές τιμές άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}$) και οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) των σύγχρονων δοντιών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης, ανά είδος δοντιού.



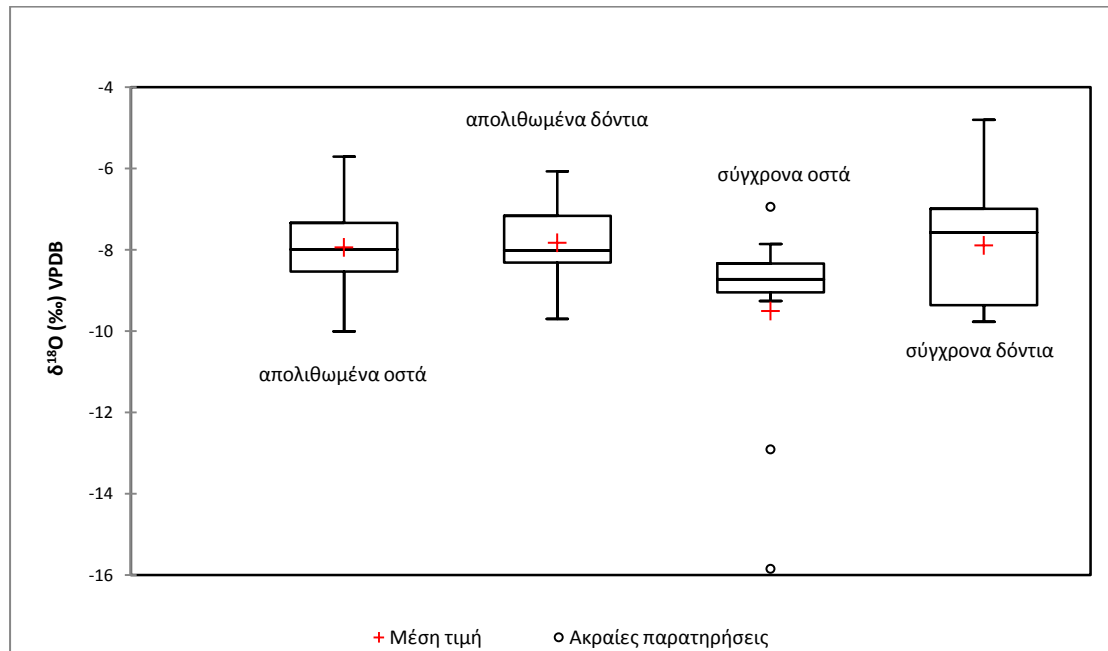
Σχήμα 6.2.6. Ισοτοπικές τιμές του άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}$) των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαιού Λουτρών Αλμωπίας και των σύγχρονων οστών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης. Το σύμβολο συν (+) συμβολίζει τη μέση (*mean*) ισοτοπική τιμή σε κάθε κατηγορία δειγμάτων, ενώ η μαύρη οριζόντια γραμμή τη διάμεσο (*median*). Οι ακραίες παρατηρήσεις (*outliers*) συμβολίζονται με κύκλο.

Πίνακας 6.2.5. Στατιστικά δεδομένα επί των ισοτοπικών τιμών $\delta^{13}\text{C}$ των απολιθωμένων και των σύγχρονων δειγμάτων οστών και δοντιών.

	απολιθωμένα οστά	απολιθωμένα δόντια	σύγχρονα οστά	σύγχρονα δόντια
Ελάχιστο	-13,32	-14,15	-16,88	-17,77
Μέγιστο	-4,08	-8,28	-11,47	-13,43
Διάμεσος	-10,03	-12,51	-15,91	-16,11
Μέση τιμή	-9,70	-11,76	-15,15	-16,04
Τυπική απόκλιση	1,80	1,75	1,69	1,20

Αντίστοιχα η τυπική απόκλιση των ισοτοπικών τιμών του οξυγόνου των σύγχρονων οστών παρουσιάζει ιδιαίτερα υψηλή τιμή (περίπου 2,6‰). Αξιοσημείωτο είναι επίσης πως οι υπόλοιπες παρατηρήσεις των τιμών του

οξυγόνου των σύγχρονων οστών κυμαίνονται εντός αρκετά μικρού εύρους (περίπου 0,7‰), σε σύγκριση με τις άλλες τρεις ομάδες δειγμάτων (περίπου 1,2‰ για τα απολιθωμένα οστά και δόντια και περίπου 2,4‰ για τα σύγχρονα δόντια).



Σχήμα 6.2.7. Ισοτοπικές τιμές οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαιού Λουτρών Αλμωπίας και των σύγχρονων οστών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης. Το σύμβολο συν (+) συμβολίζει τη μέση (*mean*) ισοτοπική τιμή σε κάθε κατηγορία δειγμάτων, ενώ η μαύρη οριζόντια γραμμή τη διάμεσο (*median*). Οι ακραίες παρατηρήσεις (*outliers*) συμβολίζονται με κύκλο.

Πίνακας 6.2.6. Στατιστικά δεδομένα επί των ισοτοπικών τιμών $\delta^{18}\text{O}$ των απολιθωμένων και των σύγχρονων δειγμάτων οστών και δοντιών.

	απολιθωμένα οστά	απολιθωμένα δόντια	σύγχρονα οστά	σύγχρονα δόντια
Ελάχιστο	-10,01	-9,69	-15,85	-9,77
Μέγιστο	-5,70	-6,07	-6,94	-4,80
Διάμεσος	-7,99	-8,02	-8,72	-7,57
Μέση τιμή	-7,93	-7,82	-9,50	-7,89
Τυπική απόκλιση	1,01	1,01	2,58	1,67

6.2.2 Νερά

Στους Πίνακες 6.2.7, 6.2.8 και 6.2.9 παρατίθενται οι ισοτοπικές τιμές του οξυγόνου δειγμάτων νερού από την Πίνδο, τη Ροδόπη και την περιοχή του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας αντίστοιχα. Συνοπτικά, οι ισοτοπικές τιμές του οξυγόνου στην περιοχή της Πίνδου κυμαίνονται από -10,1 έως -8,9‰, στην περιοχή της Ροδόπης από -18,3 έως -7,1‰ και στην περιοχή των Λουτρών Αλμωπίας από -9,8 έως -4,9‰.

Πίνακας 6.2.7. Ισοτοπική σύσταση δειγμάτων νερού από την περιοχή της Πίνδου.

Αριθμός Δείγματος	Περιοχή	Υψόμετρο (μ)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) VSMOW
A388	Γρεβενά	913	-9,17
A389	Γρεβενά	1200	-9,61
A390	Γρεβενά	815	-8,89
A391	Γρεβενά	1050	-9,39
A392	Γρεβενά	1320	-10,08
A393	Γρεβενά	675	-8,96
A394	Γρεβενά	1000	-9,78
A395	Γρεβενά	512	-8,86
A396	Γρεβενά	1211	-10,14
C564	Τρίκαλα	865	-9,66
C565	Αγ. Τριάδα	-	-9,08
A397	Γρεβενά	944	-9,45
A398	Γρεβενά	1100	-9,44
A399	Γρεβενά	675	-9,14

Στο Σχήμα 6.2.8 παρουσιάζεται το εύρος τιμών του $\delta^{18}\text{O}$ για τα δείγματα νερού σε κάθε περιοχή. Στην ομάδα δειγμάτων της Πίνδου δεν παρουσιάζονται ακραίες τιμές, σε αντίθεση με τις άλλες δύο ομάδες. Επιπλέον, το εύρος τιμών είναι μικρό (<1,5‰), ενώ η μέση τιμή και η διάμεσος έχουν πολύ μικρή απόκλιση (Πίνακας 6.2.10). Η πλέον αρνητική τιμή (ομάδα Ροδόπης) και η πλέον εμπλουτισμένη (ομάδα Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας) αποτελούν ιδιαίτερα δείγματα, καθώς στην πρώτη περίπτωση πρόκειται για χιόνι και στη δεύτερη για λιμνάζον νερό εντός του σπηλαίου.

Πίνακας 6.2.8. Ισοτοπική σύσταση δειγμάτων νερού από την περιοχή της Ροδόπης.

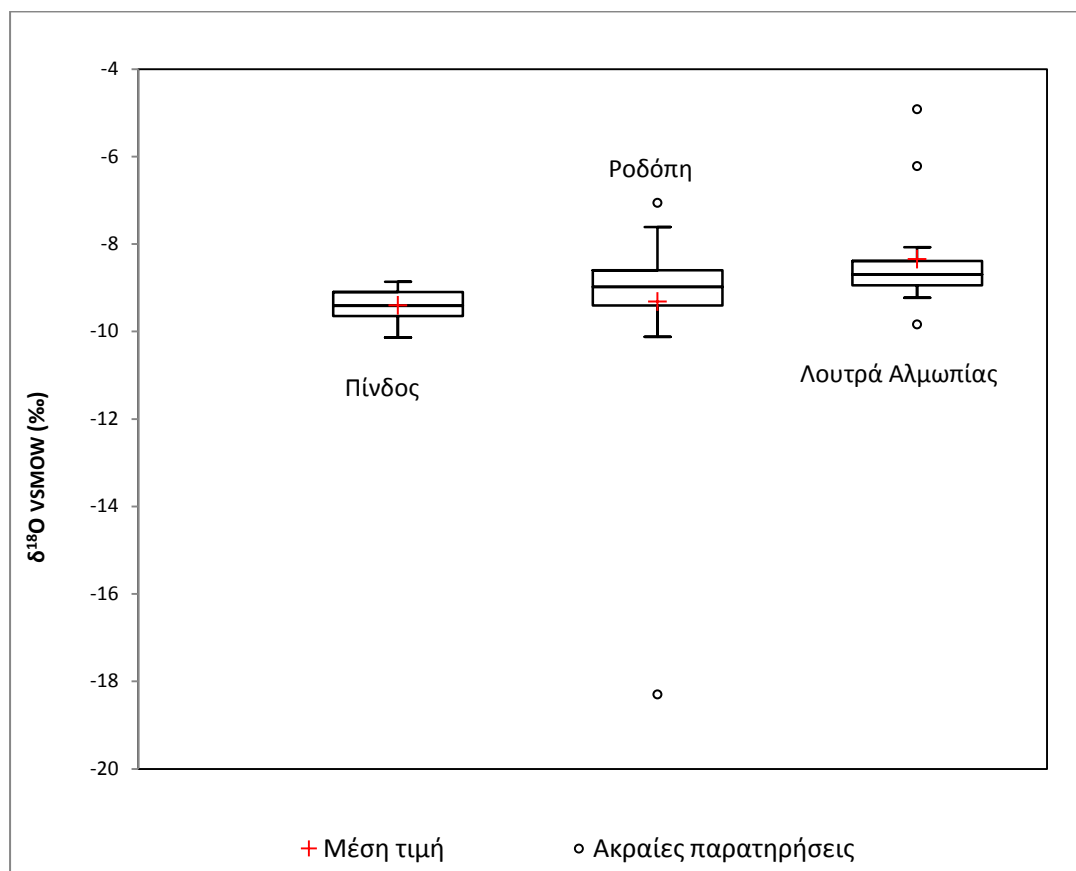
Αριθμός Δείγματος	Περιοχή	Υψόμετρο (μ)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) VSMOW
B177	Ροδόπη	983	-9,25
B178	Ροδόπη	1053	-9,26
B179	Ροδόπη	1223	-8,82
B180	Ροδόπη	1459	-18,30
B181	Ροδόπη	1573	-9,16
B182	Ροδόπη	1572	-9,51
B183	Ροδόπη	1613	-8,71
B184	Ροδόπη	1539	-9,53
B185	Ροδόπη	653	-9,14
B186	Ροδόπη	407	-10,12
B187	Ροδόπη	572	-8,61
B188	Ροδόπη	706	-8,67
B189	Ροδόπη	514	-7,06
B190	Ροδόπη	670	-7,69
B191	Ροδόπη	514	-7,61
B192	Ροδόπη	802	-9,45
B193	Ροδόπη	963	-8,22
B194	Ροδόπη	964	-8,60

Πίνακας 6.2.9. Ισοτοπική σύσταση δειγμάτων νερού από την περιοχή του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας.

Αριθμός Δείγματος	Περιοχή /Θέση	$\delta^{18}\text{O}$ (VSMOW)
959	Αγίασμα	-4,92
960	Σιντριβάνι	-8,58
961	Καταρράκτης	-8,07
962	Θερμά	-8,52
110	Πόζαρ	-9,84
A120	Σιντριβάνι	-9,23
A121	Καταρράκτης	-8,98
A122	Καταρράκτης	-8,90
A123	Ποτάμι	-8,73
A124	Πόζαρ	-8,91
A125	Καταρράκτης	-8,95
A126	Καταρράκτης	-8,66
A127	Αγίασμα	-6,22
A128	Κίосκι	-8,34

Πίνακας 6.2.10. Στατιστικά δεδομένα επί των ισοτοπικών τιμών $\delta^{18}\text{O}$ των δειγμάτων νερού.

	Πίνδος	Ροδόπη	Λουτρά Αλμωπίας
Ελάχιστο	-10,14	-18,30	-9,84
Μέγιστο	-8,86	-7,06	-4,92
Διάμεσος	-9,42	-8,98	-8,70
Μέση τιμή	-9,40	-9,32	-8,35
Τυπική απόκλιση	0,42	2,37	1,27



Σχήμα 6.2.8. Διάγραμμα με τις ισοτοπικές τιμές οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) των δειγμάτων νερού από τις περιοχές της Πίνδου, της Ροδόπης και του Σπηλαιίου Λουτρών Αλμωπίας. Το σύμβολο συν (+) συμβολίζει τη μέση (*mean*) ισοτοπική τιμή σε κάθε κατηγορία δειγμάτων, ενώ η μαύρη οριζόντια γραμμή τη διάμεσο (*median*). Οι ακραίες παρατηρήσεις (*outliers*) συμβολίζονται με κύκλο.

6.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (Fourier Transform - InfraRed spectroscopy, FT-IR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να εξεταστεί η σύσταση του βιοαπατίτη των οστών και των δοντιών. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη συγκεκριμένη μέθοδο ήταν μέρος του υλικού που χρησιμοποιήθηκε για τις ιστοτοπικές αναλύσεις. Επομένως στην περίπτωση των οστών απολιθωμένων και των σύγχρονων δειγμάτων, εξετάστηκε το ανόργανο μέρος του οστού που προέκυψε κατόπιν της χημικής επεξεργασίας (Κεφάλαιο 4). Στην περίπτωση των δοντιών δεν προηγήθηκε χημική επεξεργασία για τους λόγους που έχουν αναφερθεί στο Κεφάλαιο 4.

Κάθε φάσμα διορθώθηκε σε σχέση με δείγμα αναφοράς (KBr), ουσία ανενεργή στη συγκεκριμένη τεχνική. Σε κάθε φάσμα μετρήθηκαν οι κορυφές απορρόφησης στους 565 (ν_4 PO₄), 605 (ν_4 PO₄), 1035 (ν_3 PO₄), 1415 (ν_3 CO₃) κυματάρια (cm⁻¹) και η κοιλάδα μεταξύ των κορυφών 565 και 605, περίπου στους 595 κυματάρια.

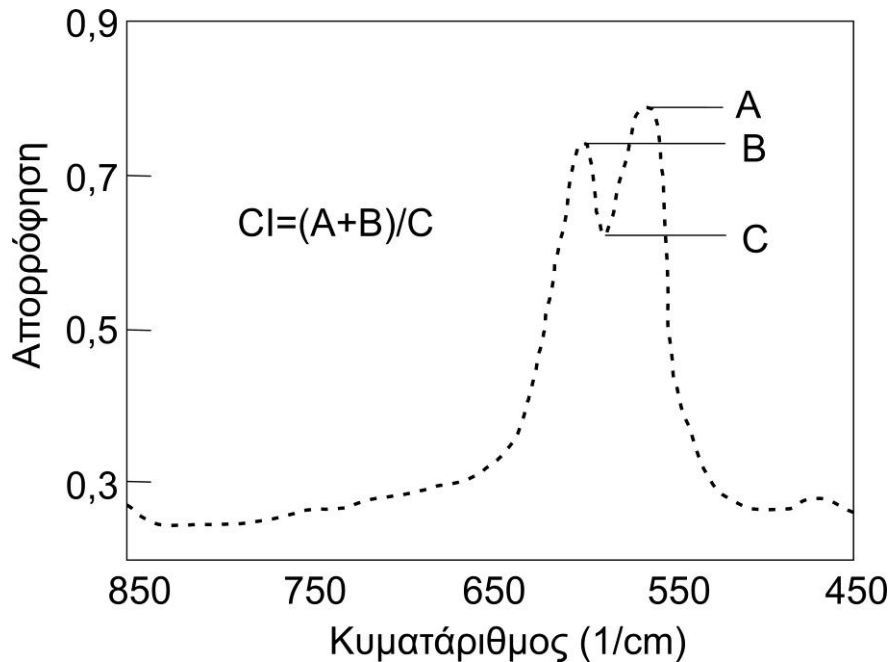
Προκειμένου να εκτιμηθούν τα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά, εξετάστηκε η κρυσταλλική δομή με υπολογισμό της κρυσταλλικότητας του υλικού (*Crystallinity Index* - CI) από το βαθμό διαχωρισμού των κορυφών της φωσφορικής ρίζας στους 565–605 cm⁻¹ (Shemesh, 1990) (Σχήμα 6.3.1). Ο υπολογισμός αυτού του δείκτη αποτελεί ένδειξη του βαθμού κρυστάλλωσης του υλικού και ο μαθηματικός τύπος που τον εκφράζει είναι ο εξής:

$$CI = (A_{565} + A_{605}) / A_{595}$$

όπου A_x είναι η απορρόφηση στους κυματάρια x (Shemesh, 1990).

Βιοαπατίτες με μεγαλύτερους και πιο καλά οργανωμένους κρυστάλλους, παρουσιάζουν μεγαλύτερο διαχωρισμό μεταξύ των κορυφών στους 565 και 605 κυματάρια και κατά συνέπεια μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας.

Αντιθέτως σε φτωχά κρυσταλλωμένους βιοαπατίτες οι δύο κορυφές επικαλύπτονται περισσότερο και επομένως παρουσιάζουν μικρότερο βαθμό κρυσταλλικότητας. Υψηλός βαθμός κρυσταλλικότητας CI σε παλαιοντολογικό υλικό μπορεί να αποτελέσει δείκτη της μετά θάνατον ανακρυστάλλωσης ή επιλεκτικής διάλυσης των περισσότερο διαλυτών κρυστάλλων.



Σχήμα 6.3.1. Απεικόνιση του υπολογισμού κρυσταλλικότητας του βιοαπατίτη (Weiner and Bar-Yosef, 1990).

Η παρουσία των ανθρακικών εκτιμάται μέσω του λόγου των κορυφών απορρόφησης των CO_3 και PO_4 του φάσματος φασματοσκοπίας υπερύθρου (Wright and Schwarcz, 1996; Sponheimer and Lee-Thorp, 1999; Garvie-Lok et al., 2004). Στην παρούσα μελέτη έγινε χρήση των κορυφών απορρόφησης στους 1415 (CO_3) και 1035 (PO_4) κυματάριθμους. Επομένως ο λόγος C/P εκφράζεται ως A1415/A1035 (Wright and Schwarcz, 1996). Σε παλαιότερες βιβλιογραφικές πηγές γινόταν χρήση των κορυφών στους 565 ή 605 κυματάριθμους για τη φωσφορική ρίζα (Lee-Thorp and van der Merwe, 1991), όμως πλεονέκτημα της κορυφής 1035 αποτελεί το γεγονός ότι είναι ανεξάρτητη από την επίδραση της διάστασης των κορυφών των φωσφορικών (splitting). Η επιλογή των συγκεκριμένων κορυφών έγινε βάσει της διεθνούς βιβλιογραφίας (Wright and Schwarcz, 1996).

Σύμφωνα με τους Wright και Schwarcz (1996), η εφαρμογή της μεθόδου FTIR για να διαπιστωθεί η αντικατάσταση των φωσφορικών ριζών από ανθρακικές και να ποσοτικοποιηθεί το περιεχόμενο CO₃ σε αρχαιολογικά (και κατ' επέκταση σε παλαιοντολογικά) οστά, είναι ενδεδειγμένη καθώς απέδειξαν ότι ο λόγος C/P συνδέεται γραμμικά με το επί τοις εκατό βάρος του CO₂, το οποίο μέτρησαν μανομετρικά. Η μεταξύ τους σχέση είναι η εξής:

$$C/P = 0.025 + 0.039(\%CO_2)$$

Η ποσότητα των ανθρακικών ριζών στον βιοαπατίτη των οστών και η κρυσταλλικότητα δεν είναι παράγοντες ανεξάρτητοι μεταξύ τους. Η ποσότητα των περιεχόμενων ανθρακικών ριζών επηρεάζει την κρυσταλλικότητα, καθώς η αντικατάσταση των φωσφορικών ριζών από τις ανθρακικές οδηγεί σε δημιουργία μικρότερων κρυστάλλων. Επομένως βιοαπατίτες υψηλής περιεκτικότητας σε ανθρακικές ρίζες παρουσιάζουν μικρότερη κρυσταλλικότητα (LeGeros, 1981).

Στους Πίνακες 6.3.1 έως 6.3.4 παρουσιάζονται οι τιμές του λόγου των ανθρακικών προς τις φωσφορικές ρίζες C/P και της κρυσταλλικότητας CI, που προέκυψαν από τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπερύθρου. Συντοπτικά, οι τιμές του λόγου C/P κυμαίνονται στα απολιθωμένα οστά από 0,14 έως 0,28, στα απολιθωμένα δόντια από 0,13 έως 0,26, στα σύγχρονα οστά από 0,20 έως 0,63 και στα σύγχρονα δόντια από 0,12 έως 0,18. Όσον αφορά το δείκτη κρυσταλλικότητας, οι τιμές κυμαίνονται στα απολιθωμένα οστά από 2,6 έως 3,7, στα απολιθωμένα δόντια από 2,8 έως 3,5, στα σύγχρονα οστά από 2,3 έως 3,3 και στα σύγχρονα δόντια από 2,9 έως 3,4.

Στο Σχήμα 6.3.2 απεικονίζεται το εύρος των λόγων C/P που προέκυψαν από την μελέτη των φασμάτων της φασματοσκοπίας υπερύθρου. Οι λόγοι που αντιπροσωπεύουν τα δείγματα των απολιθωμένων οστών και δοντιών, καθώς και των σύγχρονων δοντιών παρουσιάζουν παρόμοιο εύρος τιμών (C/P < 0,3). Το εύρος τιμών είναι μικρό και η διάμεσος σχεδόν ταυτίζεται με τη μέση τιμή. Στην περίπτωση των απολιθωμένων οστών σημειώνονται τρεις ακραίες τιμές ενώ στα σύγχρονα δόντια μία.

Πίνακας 6.3.1. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου των απολιθωμένων οστών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, ανά θάλαμο σπηλαίου (LAC I, LAC II, LAC III, LAC Ib και LAC Ic).

Θάλαμος	Τετράγωνο	Βάθος (cm)	Αριθμός Δείγματος	CI	C/P
LAC I	N10	surf-104	A135	3,5	0,20
LAC I	N10	104-109	A136	3,5	0,18
LAC I	N10	109-114	A137	3,3	0,18
LAC I	N10	114-119	A138	3,2	0,18
LAC I	N10	119-124	A139	3,3	0,20
LAC I	N10	124-129	A140	3,4	0,19
LAC I	N10	129-end	A299	3,3	0,18
LAC II	B11	suf-92	925	3,4	0,16
LAC II	B11	92-97	926	3,2	0,22
LAC II	B11	97-107	927	3,4	0,18
LAC II	B11	107-115	928	3,2	0,17
LAC II	B11	115-120	929	3,5	0,15
LAC II	B11	120-128	930	3,4	0,19
LAC II	B11	128-135	931	3,3	0,21
LAC II	B11	135-145	932	3,2	0,19
LAC II	B11	145-crust	933	3,1	0,21
LAC III	R1	13-18	A142	3,4	0,15
LAC III	R1	18-23	A143	3,2	0,20
LAC III	R1	23-33	A300	2,9	0,26
LAC III	R1	33-39	A301	3,2	0,24
LAC III	R1	39-49	A302	3,2	0,19
LAC III	R1	49-54	A303	3,2	0,22
LAC III	R1	54-66	A304	3,4	0,17
LAC III	R1	66-76	A305	3,3	0,21
LAC III	R1	76-86	A306	3,6	0,28
LAC III	R1	86-96	A307	3,3	0,19
LAC III	R1	96-106	A308	3,1	0,25
LAC III	R1	106-116	C553	3,2	0,19
LAC III	R1	116-126	C554	3,0	0,21
LAC Ib	V/W4	88-103	A172	3,3	0,21
LAC Ib	V/W4	103-113	A173	3,7	0,15
LAC Ib	V/W4	113-123	A174	3,7	0,14
LAC Ib	V/W4	123-128	A175	3,5	0,18
LAC Ib	V/W4	128-133	A176	3,6	0,16
LAC Ib	V/W4	133-138	A177	3,3	0,21
LAC Ib	V/W4	138-143	A178	3,3	0,15

Πίνακας 6.3.1 (συνέχεια)

Θάλαμος	Τετράγωνο	Βάθος (cm)	Αριθμός Δείγματος	CI	C/P
LAC Ib	V/W4	135-145	C499	3,2	0,20
LAC Ic	G10	55-65	869	3,4	0,20
LAC Ic	G10	65-75	870	3,0	0,26
LAC Ic	G10	75-85	871	3,5	0,17
LAC Ic	G10	85-95	872	3,6	0,21
LAC Ic	G10	95-105	873	3,2	0,25
LAC Ic	G10	105-115	874	3,4	0,19
LAC Ic	G10	115-125	875	2,7	0,18
LAC Ic	G10	125-135	B221	3,4	0,19
LAC Ic	G10	135-145	B222	3,4	0,20
LAC Ic	G10	145-155	877	3,1	0,18
LAC Ic	G10	155-160	878	2,6	0,19
LAC Ic	G10	160-crust	879	3,5	0,18

Πίνακας 6.3.2. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου των απολιθωμένων δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, ανά θάλαμο σπηλαίου (LAC I, LAC II, LAC III, LAC Ib και LAC Ic).

Θάλαμος	Τετράγωνο	Βάθος (cm)	Είδος	Αριθμός Δείγματος	CI	C/P
LAC I	N10	surf-104	C	B224	3,3	0,18
LAC I	N10	surf-104	C GAL	B225	3,1	0,15
LAC I	N10	104-109	M/1	B230	3,2	0,21
LAC I	N10	104-109	M1/	B231	3,4	0,17
LAC I	N10	104-109	C GAL	B232	3,1	0,22
LAC I	N10	104-109	P GAL	B233	3,1	0,13
LAC I	N10	109-114	M/3	B226	3,5	0,14
LAC I	N10	109-114	M ROOT	B227	2,8	0,26
LAC I	N10	109-114	P GAL	B228	3,4	0,16
LAC I	N10	109-114	C GAL	B229	3,0	0,24
LAC I	N10	114-119	M/1	B234	3,2	0,18
LAC I	N10	114-119	I/2	B235	3,2	0,21
LAC I	N10	114-119	C GAL	B236	3,0	0,22
LAC I	N10	114-119	P GAL	B237	2,9	0,26
LAC II	B11	92-97	I2	A484	3,4	0,17
LAC II	B11	115-120	C	A485	3,3	0,24
LAC II	B11	120-128	I1	A486	3,3	0,20
LAC II	B11	128-135	M3	A487	3,0	0,24

Πίνακας 6.3.3. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου των οστών της σύγχρονης καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης.

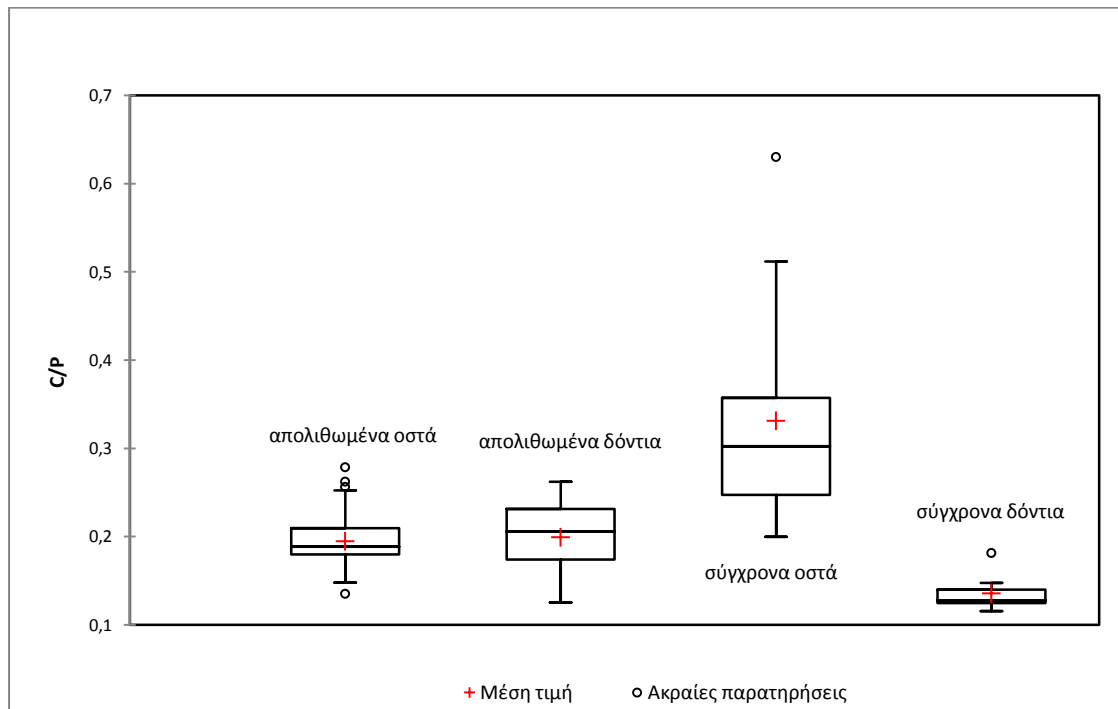
Περιοχή	Είδος Δείγματος	Αριθμός Δείγματος	CI	C/P
Φλώρινα	επίμηκες	A370	3,3	0,20
Γεωργίτσα - Ν.Γρεβενών	σπόνδυλος	A371	2,3	0,63
Ιωάννινα-Δίλοφο	επίμηκες	A386	2,7	0,30
Καρπερό Γρεβενών	κρανίο	A406	2,6	0,38
Αγ. Θεόδωροι	κρανίο	A407	2,9	0,23
Μεσόλακος	κρανίο	A408	2,7	0,34
Φαράγγι Τσούριαγκα	γνάθος	A405	2,9	0,26
Σταυροπόταμος	αυχενικός σπόνδυλος	A401	2,5	0,51
Ροδόπη	γνάθος	A472	2,9	0,25
Κοζάνη Κορυφή	γνάθος	C717	2,7	0,31
Τρίκαλα Κακοπλεύρι	γνάθος	C718	2,8	0,25

Πίνακας 6.3.4. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου των δοντιών της σύγχρονης καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης.

Περιοχή	Είδος Δείγματος	Αριθμός Δείγματος	CI	C/P
Ιωάννινα-Δίλοφο	M2	A387	3,3	0,13
Φαράγγι Τσούριαγκα	C	C949	3,2	0,12
Φαράγγι Τσούριαγκα	M2	C948	3,1	0,12
Ρέμα Χορευτό	C	A403	3,4	0,15
Ροδόπη	M2	A473	3,2	0,14
Κοζάνη Κορυφή	M2	C943	3,1	0,12
Τρίκαλα Κακοπλεύρι	C	C947	3,2	0,13
Τρίκαλα Κακοπλεύρι	M2	C946	2,9	0,18

Διαφοροποίηση παρατηρείται στην ομάδα των σύγχρονων οστών. Η τιμή της ακραίας παρατήρησης είναι αξιοσημείωτα μεγαλύτερη σε σχέση με το υπόλοιπο σύνολο των τιμών. Εξαιτίας αυτού, η μέγιστη και η ελάχιστη τιμή απέχουν σημαντικά μεταξύ τους σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δεδομένα (Πίνακας 6.3.5).

Οι ακραίες παρατηρήσεις στα αποτελέσματα του δείκτη κρυστάλλωσης CI, εμφανίζονται σε όλες τις ομάδες δειγμάτων πλην των απολιθωμένων δοντιών (Σχήμα 6.3.3). Η ιδιαιτερότητα στη συγκεκριμένη παράμετρο είναι το γεγονός ότι οι ακραίες παρατηρήσεις εντοπίζονται εκατέρωθεν της μέσης τιμής, με αποτέλεσμα την αξιοσημείωτη διαφορά του μέγιστου και του ελάχιστου (Πίνακας 6.3.6). Όσον αφορά τις διαμέσους σε σχέση με τις μέσες τιμές σχεδόν ταυτίζονται και στις τέσσερις ομάδες.

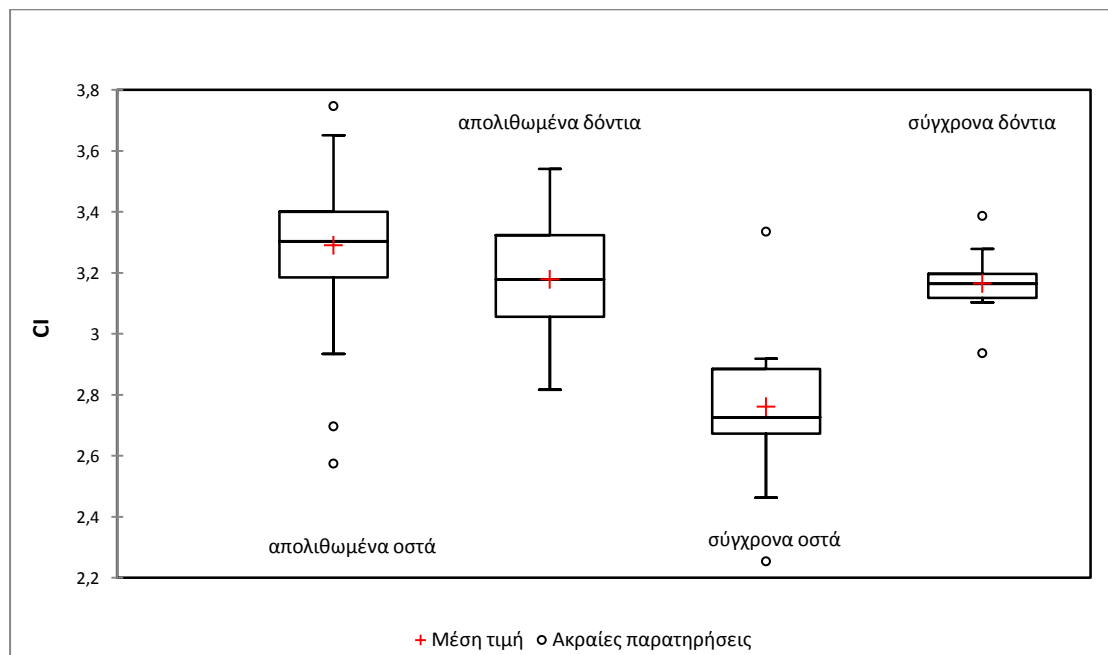


Σχήμα 6.3.2. Οι λόγοι C/P των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας και των σύγχρονων οστών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης. Το σύμβολο συν (+) συμβολίζει τη μέση (*mean*) ισοτοπική τιμή σε κάθε κατηγορία δειγμάτων, ενώ η μαύρη οριζόντια γραμμή τη διάμεσο (*median*). Οι ακραίες παρατηρήσεις (*outliers*) συμβολίζονται με κύκλο.

Πίνακας 6.3.5. Στατιστικά δεδομένα επί των λόγων C/P των απολιθωμένων και των σύγχρονων δειγμάτων οστών και δοντιών.

	απολιθωμένα οστά	απολιθωμένα δόντια	σύγχρονα οστά	σύγχρονα δόντια
Ελάχιστο	0,14	0,16	0,20	0,12
Μέγιστο	0,28	0,26	0,63	0,18
Διάμεσος	0,19	0,21	0,30	0,13
Μέση τιμή	0,20	0,20	0,33	0,14
Τυπική απόκλιση	0,03	0,04	0,13	0,02

Σε αντίθεση με το λόγο C/P, η κρυσταλλικότητα των σύγχρονων οστών παρουσιάζει σημαντικά μειωμένες τιμές σε σχέση με τις υπόλοιπες ομάδες δειγμάτων. Το δε εύρος τιμών των σύγχρονων δοντιών είναι μικρότερο από το αντίστοιχο των άλλων ομάδων.



Σχήμα 6.3.3. Ο δείκτης κρυστάλλωσης των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας και των σύγχρονων οστών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης. Το σύμβολο συν (+) συμβολίζει τη μέση (*mean*) ιστοτοπική τιμή σε κάθε κατηγορία δειγμάτων, ενώ η μαύρη οριζόντια γραμμή τη διάμεσο (*median*). Οι ακραίες παρατηρήσεις (*outliers*) συμβολίζονται με κύκλο.

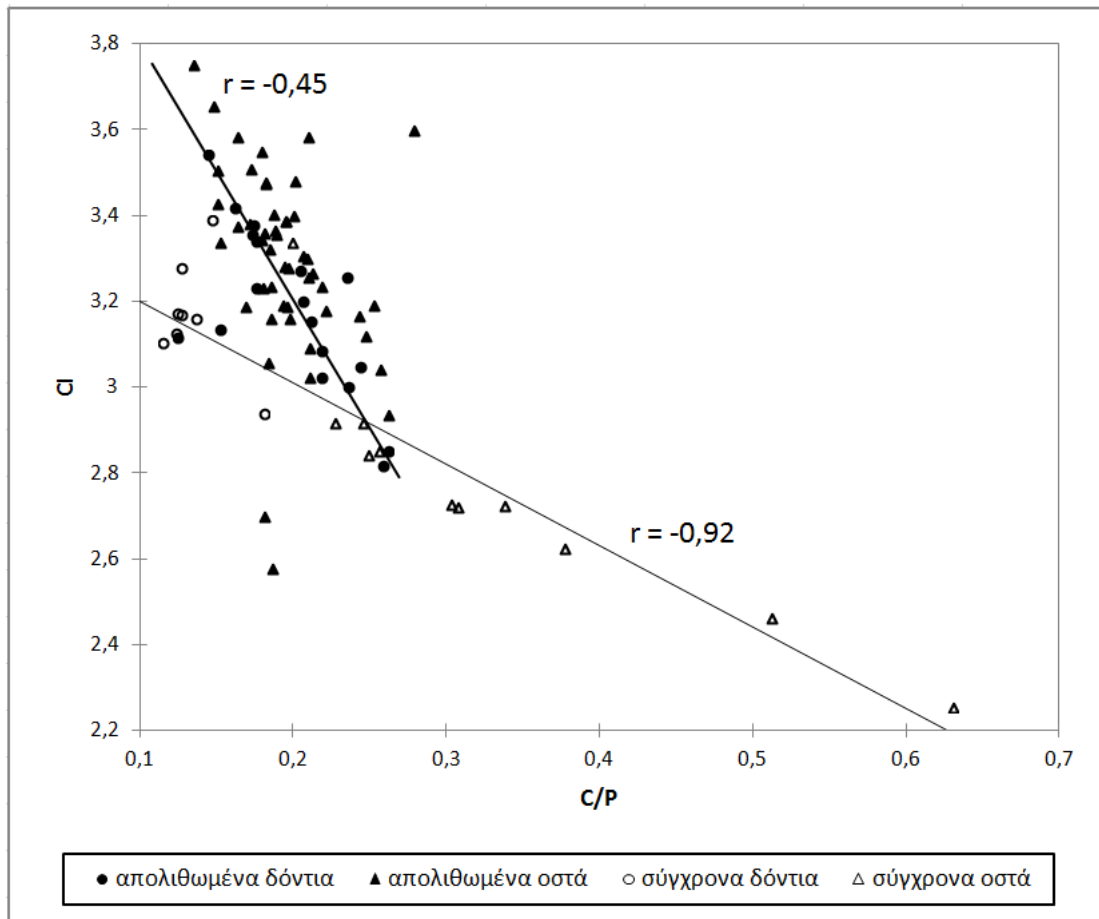
Πίνακας 6.3.6. Παρατηρήσεις επί του δείκτη κρυστάλλωσης των απολιθωμένων και των σύγχρονων δειγμάτων οστών και δοντιών.

	απολιθωμένα οστά	απολιθωμένα δόντια	σύγχρονα οστά	σύγχρονα δόντια
Ελάχιστο	2,58	2,82	2,25	2,94
Μέγιστο	3,75	3,54	3,34	3,39
Διάμεσος	3,30	3,18	2,73	3,16
Μέση τιμή	3,29	3,18	2,76	3,17
Τυπική απόκλιση	0,22	0,19	0,28	0,13

Στο Σχήμα 6.3.4 απεικονίζονται οι τιμές του λόγου C/P σε σχέση με την κρυσταλλικότητα CI που αφορά στο σύνολο των δειγμάτων, απολιθωμένων και σύγχρονων. Είναι εμφανής μια γραμμική σχέση μεταξύ των δύο παραμέτρων, καθώς και μία διαφοροποίηση της γραμμικότητας σε δύο επι μέρους ευθείες που χαρακτηρίζουν και διαχωρίζουν τα απολιθωμένα από τα σύγχρονα δείγματα. Ιδιαίτερα η σχέση των δύο μεγεθών για τα σύγχρονα δείγματα (οστά και δόντια) δείχνει υψηλό βαθμό συσχέτισης του λόγου C/P και της κρυσταλλικότητας (συντελεστής συσχέτισης $r = -0,92$). Αντίθετα, τα απολιθωμένα οστά και δόντια δείχνουν μικρότερο συντελεστή συσχέτισης ($r = -0,45$).

Εμβαθύνοντας στη σύσταση των ανθρακικών ιόντων του βιοαπατίτη, έγινε χρήση των κορυφών στους 1540 και 1415 κυματάρια για την αντιπροσώπευση των ανθρακικών ιόντων A και B τύπου αντίστοιχα. Η επιλογή των συγκεκριμένων κυματαρίων κρίθηκε ως αξιόπιστη και κατάλληλη, αφενός διότι οι εν λόγω κορυφές δεν επικαλύπτονται και αφετέρου διότι φαίνεται να μην επηρεάζονται από ειδικές περιβαλλοντικές συνθήκες (Sponheimer and Lee-Thorp, 1999).

Ο παράγοντας BPI (*type B carbonate to Phosphate Index*) υπολογίστηκε ως ο λόγος της έντασης της κορυφής στους 1415 κυματάρια προς την αντίστοιχη στους 605 που αντιπροσωπεύει τις φωσφορικές ρίζες. Ο λόγος BPI αντικατοπτρίζει σχεδόν το σύνολο των περιεχόμενων ανθρακικών ιόντων, καθώς η συμμετοχή των ανθρακικών τύπου A είναι συγκριτικά μικρή (Sponheimer and Lee-Thorp, 1999).



Σχήμα 6.3.4. Οι λόγοι C/P σε σχέση με το δείκτη κρυστάλλωσης (FTIR) των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαιίου Λουτρών Αλμωπίας και των σύγχρονων οστών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης.

Ο παράγοντας API (*type A carbonate to Phosphate Index*) προέκυψε από το λόγο της έντασης της κορυφής στους 1540 κυματάριθμους προς την αντίστοιχη ένταση στους 605. Τέλος ο παράγοντας BAI (*type B carbonate to type A Index*) ισούται με το λόγο της έντασης στους 1415 προς την ένταση στους 1540 κυματάριθμους. Οι τιμές των παραγόντων BPI, API και BAI για το σύνολο των απολιθωμένων και σύγχρονων δειγμάτων οστών και δοντιών της παρούσας μελέτης παρατίθενται στους Πίνακες 6.3.7, 6.3.8, 6.3.9 και 6.3.10.

Πίνακας 6.3.7. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου (δείκτες API, BPI, BAI) των απολιθωμένων οστών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, ανά θάλαμο σπηλαίου (LAC I, LAC II, LAC III, LAC Ib και LAC Ic).

Θάλαμος	Τετράγωνο	Βάθος (cm)	Αριθμός Δείγματος	API	BPI	BAI
LAC I	N10	surf-104	A135	0,17	0,46	2,68
LAC I	N10	104-109	A136	0,12	0,46	3,75
LAC I	N10	109-114	A137	0,21	0,47	2,25
LAC I	N10	114-119	A138	0,20	0,45	2,21
LAC I	N10	119-124	A139	0,22	0,50	2,22
LAC I	N10	124-129	A140	0,20	0,49	2,51
LAC I	N10	129-end	A299	0,15	0,46	3,02
LAC II	B11	suf-92	925	0,17	0,42	2,49
LAC II	B11	92-97	926	0,23	0,54	2,35
LAC II	B11	97-107	927	0,18	0,42	2,33
LAC II	B11	107-115	928	0,26	0,48	1,84
LAC II	B11	115-120	929	0,14	0,42	2,97
LAC II	B11	120-128	930	0,19	0,47	2,51
LAC II	B11	128-135	931	0,30	0,55	1,85
LAC II	B11	135-145	932	0,29	0,52	1,80
LAC II	B11	145-crust	933	0,26	0,52	2,01
LAC III	R1	13-18	A142	0,15	0,41	2,70
LAC III	R1	18-23	A143	0,25	0,51	2,02
LAC III	R1	23-33	A300	0,42	0,67	1,59
LAC III	R1	33-39	A301	0,26	0,59	2,30
LAC III	R1	39-49	A302	0,20	0,54	2,71
LAC III	R1	49-54	A303	0,29	0,57	1,96
LAC III	R1	54-66	A304	0,19	0,47	2,47
LAC III	R1	66-76	A305	0,22	0,47	2,13
LAC III	R1	76-86	A306	0,16	0,45	2,77
LAC III	R1	86-96	A307	0,19	0,51	2,63
LAC III	R1	96-106	A308	0,36	0,64	1,77
LAC III	R1	106-116	C553	0,23	0,50	2,14
LAC III	R1	116-126	C554	0,33	0,61	1,87
LAC Ib	V/W4	88-103	A172	0,34	0,57	1,69
LAC Ib	V/W4	103-113	A173	0,17	0,43	2,50
LAC Ib	V/W4	113-123	A174	0,21	0,44	2,13
LAC Ib	V/W4	123-128	A175	0,23	0,51	2,18
LAC Ib	V/W4	128-133	A176	0,18	0,44	2,38
LAC Ib	V/W4	133-138	A177	0,30	0,56	1,84
LAC Ib	V/W4	138-143	A178	0,14	0,40	2,79

Πίνακας 6.3.7 (συνέχεια)

Θάλαμος	Τετράγωνο	Βάθος (cm)	Αριθμός Δείγματος	API	BPI	BAI
LAC Ib	V/W4	135-145	C499	0,28	0,57	2,04
LAC Ic	G10	55-65	869	0,25	0,55	2,22
LAC Ic	G10	65-75	870	0,41	0,64	1,55
LAC Ic	G10	75-85	871	0,21	0,46	2,23
LAC Ic	G10	85-95	872	0,19	0,46	2,48
LAC Ic	G10	95-105	873	0,36	0,66	1,83
LAC Ic	G10	105-115	874	0,22	0,52	2,34
LAC Ic	G10	115-125	875	0,50	0,76	1,53
LAC Ic	G10	125-135	B221	0,20	0,53	2,68
LAC Ic	G10	135-145	B222	0,19	0,50	2,63
LAC Ic	G10	145-155	877	0,20	0,45	2,20
LAC Ic	G10	155-160	878	0,39	0,70	1,81
LAC Ic	G10	160-crust	879	0,22	0,50	2,32

Πίνακας 6.3.8. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου (δείκτες API, BPI, BAI) των απολιθωμένων δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαιού Λουτρών Αλμωπίας, ανά θάλαμο σπηλαιού (LAC I, LAC II, LAC III, LAC Ib και LAC Ic).

Θάλαμος	Τετράγωνο	Βάθος (cm)	Είδος	Αριθμός Δείγματος	API	BPI	BAI
LAC I	N10	surf-104	C	B224	0,27	0,44	1,61
LAC I	N10	surf-104	C GAL	B225	0,22	0,42	1,91
LAC I	N10	104-109	M/1	B230	0,28	0,58	2,04
LAC I	N10	104-109	M1/	B231	0,23	0,44	1,92
LAC I	N10	104-109	C GAL	B232	0,29	0,56	1,91
LAC I	N10	104-109	P GAL	B233	0,18	0,33	1,80
LAC I	N10	109-114	M/3	B226	0,22	0,38	1,76
LAC I	N10	109-114	M ROOT	B227	0,40	0,72	1,78
LAC I	N10	109-114	P GAL	B228	0,21	0,41	1,97
LAC I	N10	109-114	C GAL	B229	0,34	0,59	1,71
LAC I	N10	114-119	M/1	B234	0,20	0,42	2,16
LAC I	N10	114-119	I/2	B235	0,32	0,51	1,58
LAC I	N10	114-119	C GAL	B236	0,33	0,51	1,56
LAC I	N10	114-119	P GAL	B237	0,42	0,59	1,41
LAC II	B11	92-97	I2	A484	0,26	0,44	1,66
LAC II	B11	115-120	C	A485	0,38	0,53	1,39
LAC II	B11	120-128	I1	A486	0,28	0,50	1,80
LAC II	B11	128-135	M3	A487	0,37	0,59	1,61

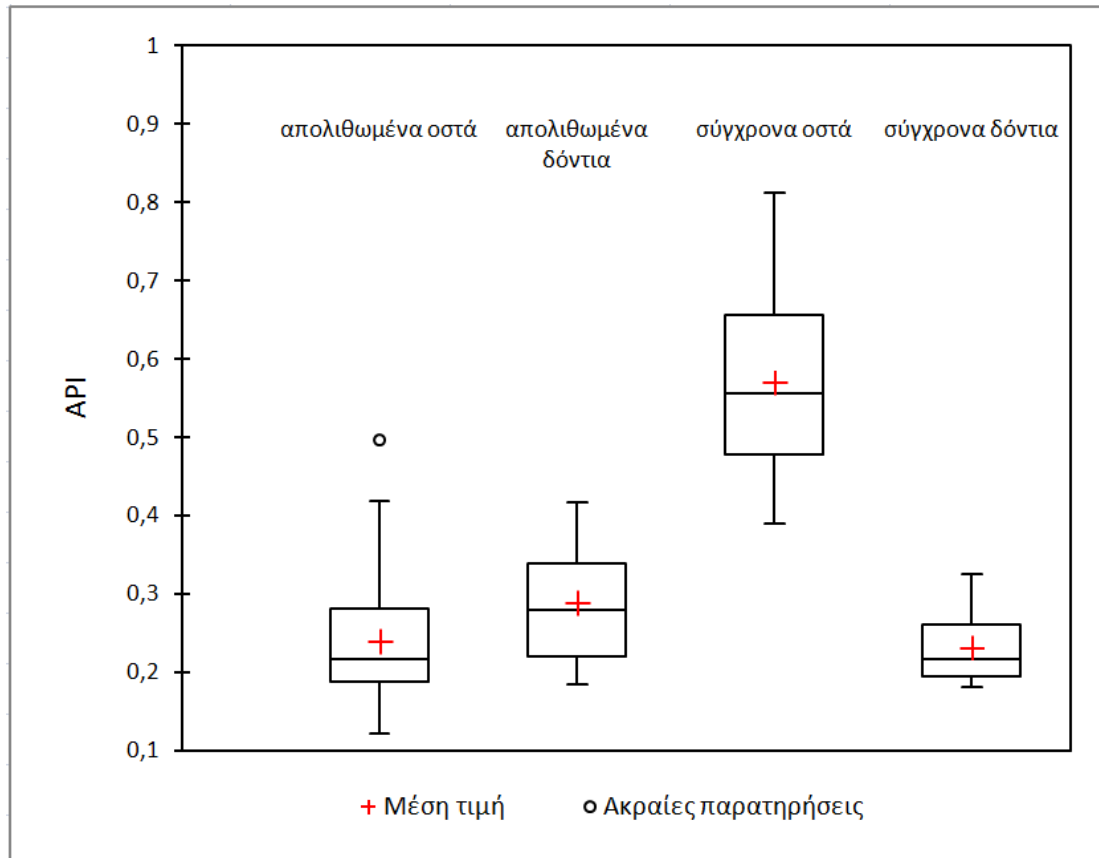
Πίνακας 6.3.9. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου (δείκτες API, BPI, BAI) των οστών της σύγχρονης καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης.

Περιοχή	Είδος Δείγματος	Αριθμός Δείγματος	API	BPI	BAI
Φλώρινα	επίμηκες	A370	0,42	0,53	1,25
Γεωργίτσα - Ν.Γρεβενών	σπόνδυλος	A371	0,77	0,74	0,96
Ιωάννινα-Δίλοφο	επίμηκες	A386	0,56	0,58	1,04
Καρπερό Γρεβενών	κρανίο	A406	0,68	0,66	0,97
Αγ. Θεόδωροι	κρανίο	A407	0,39	0,49	1,26
Μεσόλακος	κρανίο	A408	0,63	0,68	1,08
Φαράγγι Τσούριαγκα	γνάθος	A405	0,48	0,56	1,17
Σταυροπόταμος	αυχενικός σπόνδυλος	A401	0,81	0,75	0,92
Ροδόπη	γνάθος	A472	0,48	0,58	1,23
Κοζάνη Κορυφή	γνάθος	C717	0,56	0,59	1,05
Τρίκαλα Κακοπλεύρι	γνάθος	C718	0,49	0,57	1,17

Πίνακας 6.3.10. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου (δείκτες API, BPI, BAI) των δοντιών της σύγχρονης καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης.

Περιοχή	Είδος Δείγματος	Αριθμός Δείγματος	API	BPI	BAI
Ιωάννινα-Δίλοφο	M2	A387	0,25	0,36	1,40
Φαράγγι Τσούριαγκα	C	C949	0,21	0,33	1,56
Φαράγγι Τσούριαγκα	M2	C948	0,18	0,31	1,70
Ρέμα Χορευτό	C	A403	0,20	0,33	1,68
Ροδόπη	M2	A473	0,28	0,37	1,34
Κοζάνη Κορυφή	M2	C943	0,19	0,31	1,68
Τρίκαλα Κακοπλεύρι	C	C947	0,22	0,34	1,54
Τρίκαλα Κακοπλεύρι	M2	C946	0,33	0,44	1,34

Στο Σχήμα 6.3.5 απεικονίζονται οι τιμές του παράγοντα API των απολιθωμένων και σύγχρονων οστών και δοντιών. Αν και οι τιμές των απολιθωμένων δειγμάτων και των σύγχρονων δοντιών προβάλλονται στα ίδια επίπεδα, οι τιμές των σύγχρονων οστών εμφανίζονται αυξημένες. Μοναδική ακραία παρατήρηση αποτελεί το δείγμα 875 απολιθωμένου οστού με τιμή ίση με 0,5.



Σχήμα 6.3.5. Τιμές του παράγοντα API των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας και των σύγχρονων οστών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης. Το σύμβολο συν (+) συμβολίζει τη μέση (*mean*) τιμή σε κάθε κατηγορία δειγμάτων, ενώ η μαύρη οριζόντια γραμμή τη διάμεσο (*median*). Οι ακραίες παρατηρήσεις (*outliers*) συμβολίζονται με κύκλο.

Η αποτύπωση των τιμών του παράγοντα BPI παρουσιάζει μια διαφορετική εικόνα (Σχήμα 6.3.6). Οι τιμές στα απολιθωμένα οστά και δόντια εμφανίζουν ίδιο εύρος τιμών και σχεδόν ταυτίζονται οι διάμεσοί τους.

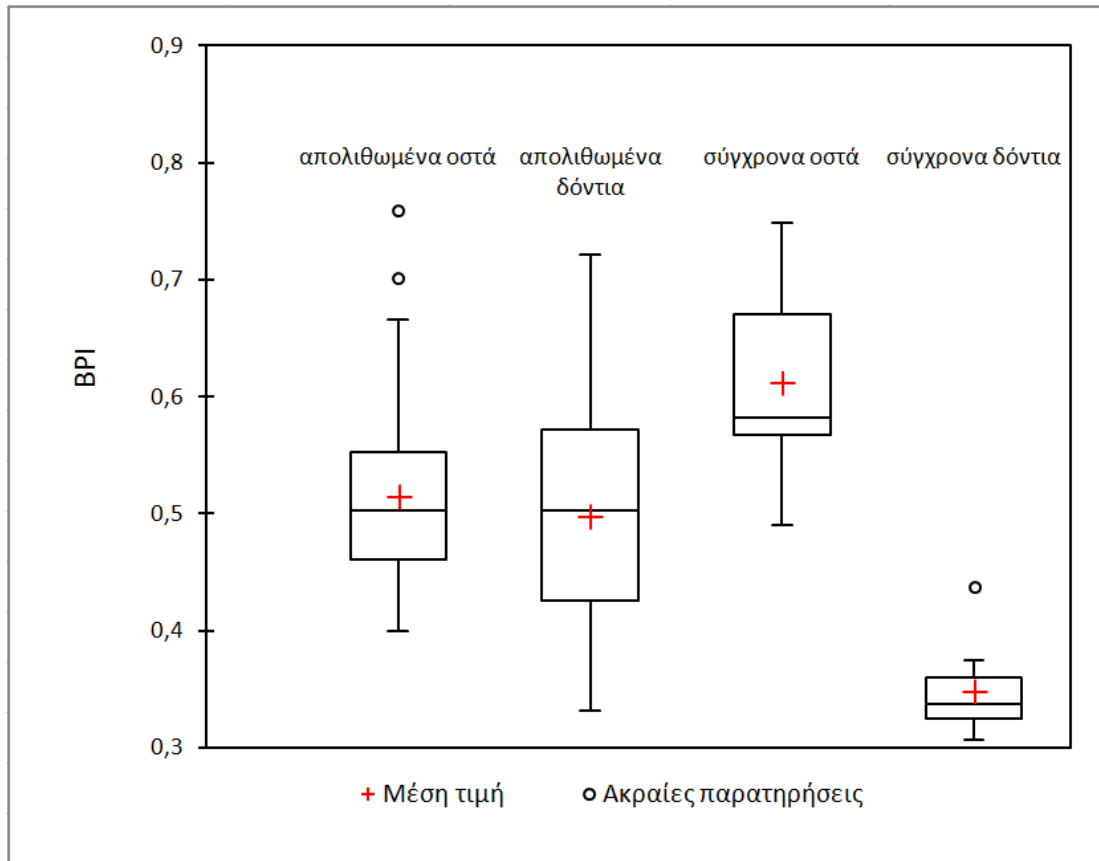
Πίνακας 6.3.11. Στατιστικά δεδομένα επί των τιμών του παράγοντα API των απολιθωμένων και των σύγχρονων δειγμάτων οστών και δοντιών.

	απολιθωμένα οστά	απολιθωμένα δόντια	σύγχρονα οστά	σύγχρονα δόντια
Ελάχιστο	0,12	0,18	0,39	0,18
Μέγιστο	0,50	0,42	0,81	0,33
Διάμεσος	0,22	0,28	0,56	0,22
Μέση τιμή	0,24	0,29	0,57	0,23
Τυπική απόκλιση	0,08	0,07	0,14	0,05

Τα σύγχρονα οστά παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές, ενώ τα σύγχρονα δόντια χαμηλότερες συγκριτικά με τα απολιθωμένα δείγματα. Περιπτώσεις ακραίων παρατηρήσεων σημειώνονται στις περιπτώσεις των απολιθωμένων οστών και των σύγχρονων δοντιών. Τη υψηλότερη τιμή στα απολιθωμένα οστά την κατέχει το δείγμα 875 (ακραία παρατήρηση 0,76), ενώ ακολουθεί το δείγμα 878 (ακραία παρατήρηση 0,70). Το εύρος των τιμών στην περίπτωση των σύγχρονων δοντιών είναι μικρό. Στατιστικά η ακραία παρατήρηση απέχει 0,1 από τη διάμεσο της ομάδας και ανήκει στο δείγμα C946, το μοναδικό δείγμα δοντιού της συλλογής που προέρχεται από την περιοχή της Ροδόπης.

Το εύρος τιμών του παράγοντα BAI στις περιπτώσεις τόσο των απολιθωμένων δοντιών όσο και των σύγχρονων οστών και δοντιών είναι μικρό και χωρίς ακραίες παρατηρήσεις (Σχήμα 6.3.7). Τα απολιθωμένα οστά παρουσιάζουν διαφορετική εικόνα με μεγαλύτερο εύρος και ακραία παρατήρηση η οποία ανήκει στο δείγμα A136 (3,75 ακραία παρατήρηση). Οι τιμές των δοντιών απολιθωμένων και σύγχρονων, προβάλλονται σε παρόμοια επίπεδα, τα σύγχρονα οστά παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές, ενώ τα απολιθωμένα υψηλότερες.

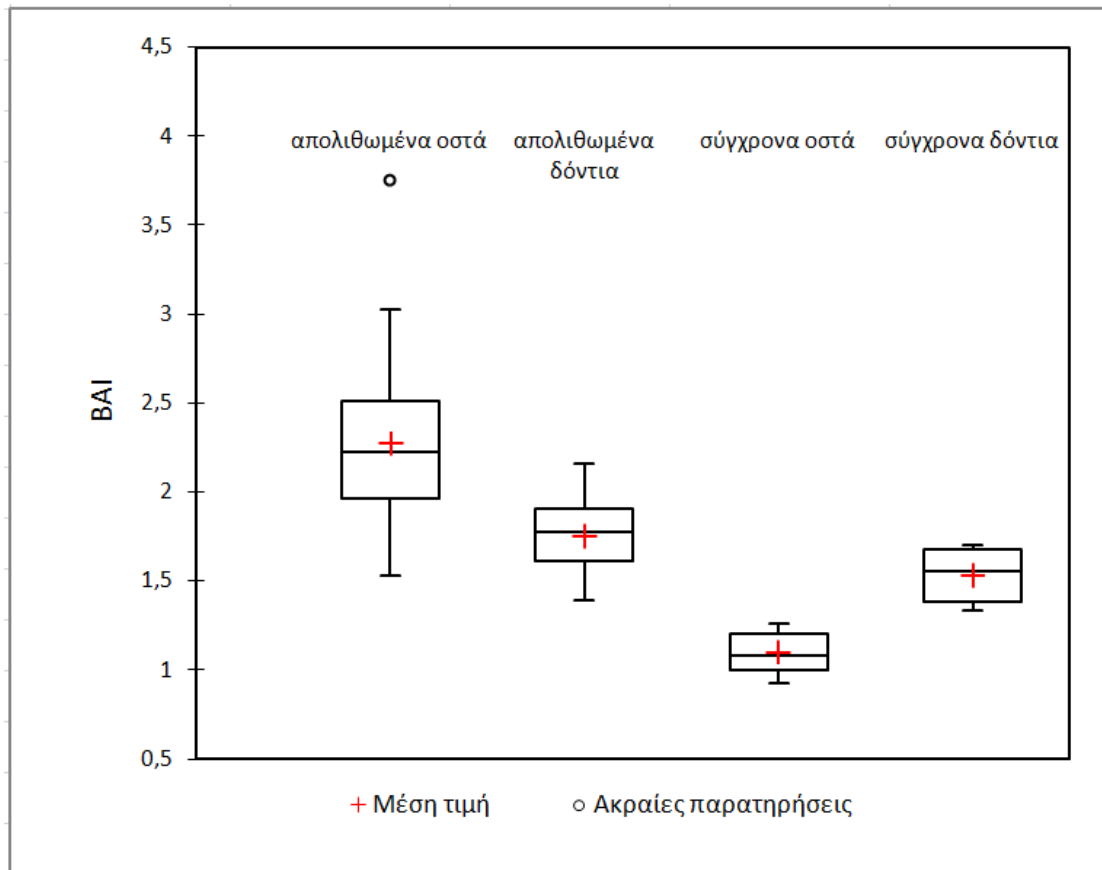
Επιπλέον στην παρούσα μελέτη εξετάστηκε στα φάσματα της φασματοσκοπίας υπεριώθρου η παρουσία άλλων κρυσταλλικών δομών, όπως ο ασβεστίτης (CaCO₃) (Lee-Thorp and van der Merwe, 1991) στους 710 κυματάριθμους και ο ανθρακικός φθοριοαπατίτης ή φρανκολίτης (F-apatite) με χαρακτηριστική κορυφή στους 1096 κυματάριθμους (Shemesh, 1990).



Σχήμα 6.3.6. Τιμές του παράγοντα BPI των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας και των σύγχρονων οστών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης. Το σύμβολο συν (+) συμβολίζει τη μέση (*mean*) τιμή σε κάθε κατηγορία δειγμάτων, ενώ η μαύρη οριζόντια γραμμή τη διάμεσο (*median*). Οι ακραίες παρατηρήσεις (*outliers*) συμβολίζονται με κύκλο.

Πίνακας 6.3.12. Στατιστικά δεδομένα επί των τιμών του παράγοντα BPI των απολιθωμένων και των σύγχρονων δειγμάτων οστών και δοντιών.

	απολιθωμένα οστά	απολιθωμένα δόντια	σύγχρονα οστά	σύγχρονα δόντια
Ελάχιστο	0,40	0,33	0,49	0,31
Μέγιστο	0,76	0,72	0,75	0,44
Διάμεσος	0,50	0,50	0,58	0,34
Μέση τιμή	0,52	0,50	0,61	0,35
Τυπική απόκλιση	0,08	0,10	0,08	0,04



Σχήμα 6.3.7. Τιμές του παράγοντα BAI των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλωπίας και των σύγχρονων οστών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης. Το σύμβολο συν (+) συμβολίζει τη μέση (*mean*) τιμή σε κάθε κατηγορία δειγμάτων, ενώ η μαύρη οριζόντια γραμμή τη διάμεσο (*median*). Οι ακραίες παρατηρήσεις (*outliers*) συμβολίζονται με κύκλο.

Πίνακας 6.3.13. Στατιστικά δεδομένα επί των τιμών του παράγοντα BAI των απολιθωμένων και των σύγχρονων δειγμάτων οστών και δοντιών.

	απολιθωμένα οστά	απολιθωμένα δόντια	σύγχρονα οστά	σύγχρονα δόντια
Ελάχιστο	1,53	1,39	0,92	1,34
Μέγιστο	3,75	2,16	1,26	1,70
Διάμεσος	2,23	1,77	1,08	1,55
Μέση τιμή	2,27	1,76	1,10	1,53
Τυπική απόκλιση	0,43	0,21	0,12	0,15

Η τελευταία είναι χαρακτηριστική στους απατίτες όπου το φθόριο αντικαθίσταται στις θέσεις των υδροξυλίων (φρανκολίτης). Ο βιοαπατίτης περιέχει σε μικρό ποσοστό φθόριο και η χαμηλή διαλυτότητά του συμβάλει στην όξυνση της κορυφής στους 1096 κυματάριθμους. Η παρουσία διακριτής κορυφής αποτελεί σημαντική ένδειξη διαγενετικής επίδρασης στη δομή του βιοαπατίτη (Wright and Schwarcz, 1996). Όσον αφορά λοιπόν τον ανθρακικό φθοριοαπατίτη (φρανκολίτη), στο σύνολο των δειγμάτων, απολιθωμένων και σύγχρονων οστών και δοντιών, παρατηρείται ελαφρά κύρτωση του φάσματος (μορφής "ώμου" - *shoulder*) στους 1096 κυματάριθμους. Μοναδική εξέρεση αποτελεί το δείγμα A370 όπου εμφανίζεται ως διακριτή κορυφή. Η παρατήρηση των φασμάτων της φασματοσκοπίας υπερύθρου όλων των δειγμάτων της μελέτης (σύγχρονων και απολιθωμένων) δεν έδειξε παρουσία ασβεστίτη (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β).

6.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM) ΚΑΙ ΤΙΣ ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΕΙΣ (EDS)

Στο πλαίσιο μελέτης της διαγένεσης αρχαιολογικού ή παλαιοντολογικού υλικού οι λόγοι διαφόρων χημικών στοιχείων χρησιμοποιούνται ευρέως στη διεθνή βιβλιογραφία. Ένας από τους σημαντικότερους είναι ο λόγος ασβεστίου προς φώσφορο (Ca/P) (Σταθοπούλου, 2006), ενώ όπως προκύπτει από τη διεθνή βιβλιογραφία η προσέγγιση γίνεται τόσο με στοιχειακή αναλογία, όσο και με αναλογία περιεκτικότητας επί τοις εκατό κατά βάρος (% κ.β.). Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 2 η ιδανική στοιχειομετρία του απατίτη είναι τέτοια όπου ο λόγος Ca/P = 1,67. Ο λόγος αυτός εκφρασμένος σε επί τοις εκατό κατά βάρος είναι περίπου 2,16.

Οι δύο εκδοχές συνδέονται μαθηματικά μεταξύ τους επομένως η παράθεση των αποτελεσμάτων και με τις δύο μορφές δεν προσφέρει περαιτέρω πληροφορία. Παρόλα αυτά στην παρούσα μελέτη οι λόγοι που προέκυψαν από στοιχειακή ανάλυση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM - EDS) έχουν εκφραστεί

τόσο σε επί τοις εκατό κατά βάρος όσο και σε ατομική αναλογία, προκειμένου η σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα να γίνεται άμεσα.

Η μελέτη της αναλογίας του ασβεστίου ως προς το φώσφορο προσφέρει πληροφορία σχετικά με τη στοιχειομετρία του απατίτη και το περιβάλλον ταφής. Η αποδόμηση του βιοαπατίτη θεωρείται ότι ξεκινά εξαιτίας της δράσης οργανικών και ανθρακικών οξέων που σχηματίζονται παρουσία νερού και οξυγόνου από τη μικροβιακή αποσύνθεση του κολλαγόνου (Ζούγρου, 2010). Αύξηση του λόγου Ca/P προκαλείται από τη μείωση του παρανομαστή, εξαιτίας της αντικατάστασης των φωσφορικών ριζών από ανθρακικές. Τιμές Ca/P μεγαλύτερες από 4,3 (% κ.β.), που αντιστοιχούν στον ανθρακικό υδροξυαπατίτη, αποδίδονται σε προσθήκη ασβεστίου από περιβάλλον ταφής πλούσιο σε ανθρακικό ασβέστιο (Ζούγρου, 2010).

Τα αποτελέσματα με τις συνοδές πληροφορίες παραθέτονται στους Πίνακες 6.4.1 (απολιθωμένα οστά), 6.4.2 (απολιθωμένα δόντια), 6.4.3 (σύγχρονα οστά) και 6.4.4 (σύγχρονα δόντια). Οι τιμές που χαρακτηρίζουν το κάθε δείγμα προέκυψαν από το μέσο όρο των τιμών έξι αναλύσεων σε διαφορετικά σημεία του κάθε δείγματος.

Πίνακας 6.4.1. Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης με SEM - EDS των απολιθωμένων οστών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, ανά θάλαμο σπηλαίου (LAC I, LAC II, LAC III, LAC Ib και LAC Ic).

Θάλαμος	Τετράγωνο	Βάθος (cm)	Αριθμός Δείγματος	Ca (% κ.β.)	P (% κ.β.)	Ca/P (% κ.β.)	Ca/P (ατομική αναλογία)
LAC I	N10	surf-104	A135	69,37	30,63	2,26	1,75
LAC I	N10	104-109	A136	70,93	29,07	2,44	1,89
LAC I	N10	109-114	A137	69,83	30,17	2,31	1,79
LAC I	N10	114-119	A138	69,75	30,25	2,31	1,78
LAC I	N10	119-124	A139	68,94	31,06	2,22	1,72
LAC I	N10	124-129	A140	68,72	31,29	2,20	1,70
LAC I	N10	129-end	A299	69,16	30,84	2,24	1,73
LAC II	B11	suf-92	925	68,80	31,20	2,20	1,70
LAC II	B11	92-97	926	68,85	31,16	2,21	1,71

Πίνακας 6.4.1 (συνέχεια)

Θάλαμος	Τετράγωνο	Βάθος (cm)	Αριθμός Δείγματος	Ca (% κ.β.)	P (% κ.β.)	Ca/P (% κ.β.)	Ca/P (ατομική αναλογία)
LAC II	B11	97-107	927	69,20	30,80	2,25	1,74
LAC II	B11	107-115	928	70,54	29,46	2,39	1,85
LAC II	B11	115-120	929	68,88	31,12	2,21	1,71
LAC II	B11	120-128	930	69,91	30,09	2,32	1,80
LAC II	B11	128-135	931	68,84	31,16	2,21	1,71
LAC II	B11	135-145	932	66,84	33,16	2,02	1,56
LAC II	B11	145-crust	933	70,75	29,25	2,42	1,87
LAC III	R1	13-18	A142	67,96	32,04	2,12	1,64
LAC III	R1	18-23	A143	72,29	27,71	2,61	2,02
LAC III	R1	23-33	A300	69,63	30,38	2,29	1,77
LAC III	R1	33-39	A301	70,13	29,87	2,35	1,81
LAC III	R1	39-49	A302	68,72	31,29	2,20	1,70
LAC III	R1	49-54	A303	70,30	29,70	2,37	1,83
LAC III	R1	54-66	A304	69,14	30,87	2,24	1,73
LAC III	R1	66-76	A305	69,09	30,91	2,24	1,73
LAC III	R1	76-86	A306	68,23	31,77	2,15	1,66
LAC III	R1	86-96	A307	68,98	31,02	2,22	1,72
LAC III	R1	96-106	A308	68,70	31,30	2,20	1,70
LAC III	R1	106-116	C553	68,89	31,11	2,21	1,71
LAC III	R1	116-126	C554	67,23	32,77	2,05	1,59
LAC Ib	V/W4	88-103	A172	67,70	32,30	2,10	1,62
LAC Ib	V/W4	103-113	A173	68,19	31,81	2,14	1,66
LAC Ib	V/W4	113-123	A174	68,01	31,99	2,13	1,64
LAC Ib	V/W4	123-128	A175	69,77	30,23	2,31	1,78
LAC Ib	V/W4	128-133	A176	68,96	31,04	2,22	1,72
LAC Ib	V/W4	133-138	A177	67,93	32,07	2,12	1,64
LAC Ib	V/W4	138-143	A178	68,47	31,53	2,17	1,68
LAC Ib	V/W4	135-145	C499	69,24	30,76	2,25	1,74
LAC Ic	G10	55-65	869	70,24	29,76	2,36	1,82
LAC Ic	G10	65-75	870	68,89	31,11	2,21	1,71
LAC Ic	G10	75-85	871	68,21	31,79	2,15	1,66
LAC Ic	G10	85-95	872	67,51	32,49	2,08	1,61
LAC Ic	G10	95-105	873	68,50	31,50	2,17	1,68
LAC Ic	G10	105-115	874	67,08	32,92	2,04	1,57
LAC Ic	G10	115-125	875	68,02	31,98	2,13	1,64
LAC Ic	G10	125-135	B221	68,41	31,59	2,17	1,67
LAC Ic	G10	135-145	B222	67,54	32,46	2,08	1,61
LAC Ic	G10	145-155	877	69,62	30,38	2,29	1,77
LAC Ic	G10	155-160	878	68,58	31,42	2,18	1,69
LAC Ic	G10	160-crust	879	67,64	32,36	2,09	1,62

Πίνακας 6.4.2. Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης με SEM - EDS των απολιθωμένων δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, ανά θάλαμο σπηλαίου (LAC I, LAC II, LAC III, LAC Ib και LAC Ic).

Θάλαμος	Τετράγωνο	Βάθος (cm)	Αριθμός Δείγματος	Ca (% κ.β.)	P (% κ.β.)	Ca/P (% κ.β.)	Ca/P (ατομική αναλογία)
LAC I	N10	surf-104	B224	70,01	29,99	2,33	1,80
LAC I	N10	surf-104	B225	69,53	30,47	2,28	1,76
LAC I	N10	104-109	B230	69,65	30,35	2,29	1,77
LAC I	N10	104-109	B231	69,80	30,20	2,31	1,79
LAC I	N10	104-109	B232	71,31	28,69	2,49	1,92
LAC I	N10	104-109	B233	68,86	31,14	2,21	1,71
LAC I	N10	109-114	B226	68,79	31,21	2,20	1,70
LAC I	N10	109-114	B227	71,40	28,60	2,50	1,93
LAC I	N10	109-114	B228	70,18	29,82	2,35	1,82
LAC I	N10	109-114	B229	69,00	31,00	2,23	1,72
LAC I	N10	114-119	B234	71,33	28,67	2,49	1,92
LAC I	N10	114-119	B235	69,42	30,58	2,27	1,75
LAC I	N10	114-119	B236	68,81	31,19	2,21	1,70
LAC I	N10	114-119	B237	71,30	28,70	2,48	1,92

Συνοπτικά, οι τιμές του λόγου Ca/P κυμαίνονται στα απολιθωμένα οστά από 1,56 έως 2,02, στα απολιθωμένα δόντια από 1,70 έως 1,93, στα σύγχρονα οστά από 1,54 έως 1,89 και στα σύγχρονα δόντια από 1,59 έως 1,79. Ακραίες παρατηρήσεις παρατηρούνται στις τρεις ομάδες δειγμάτων πλην των απολιθωμένων δοντιών (Σχήμα 6.4.1). Συμπεριλαμβανομένων των ακραίων παρατηρήσεων, τη μικρότερη διαφορά μεταξύ μέγιστου και ελάχιστου εμφανίζουν τα δόντια, απολιθωμένα και σύγχρονα (Πίνακας 6.4.5). Το γεγονός αυτό συνάδει με τη διαφορά της φύσης των οστών και δοντιών. Τα οστά ως πιο πορώδη υλικά προσφέρουν περισσότερες θέσεις σε άτομα να ενσωματωθούν στη δομή τους και ως εκ τούτου είναι πιο ευάλωτα σε διαδικασίες διαγένεσης. Επιπλέον στην περίπτωση των σύγχρονων δοντιών, εάν εξαιρεθεί η ακραία παρατήρηση, οι τιμές του λόγου των υπολοίπων δειγμάτων κυμαίνονται σε στενά πλαίσια γύρω από την ιδανική στοιχειομετρική αναλογία.

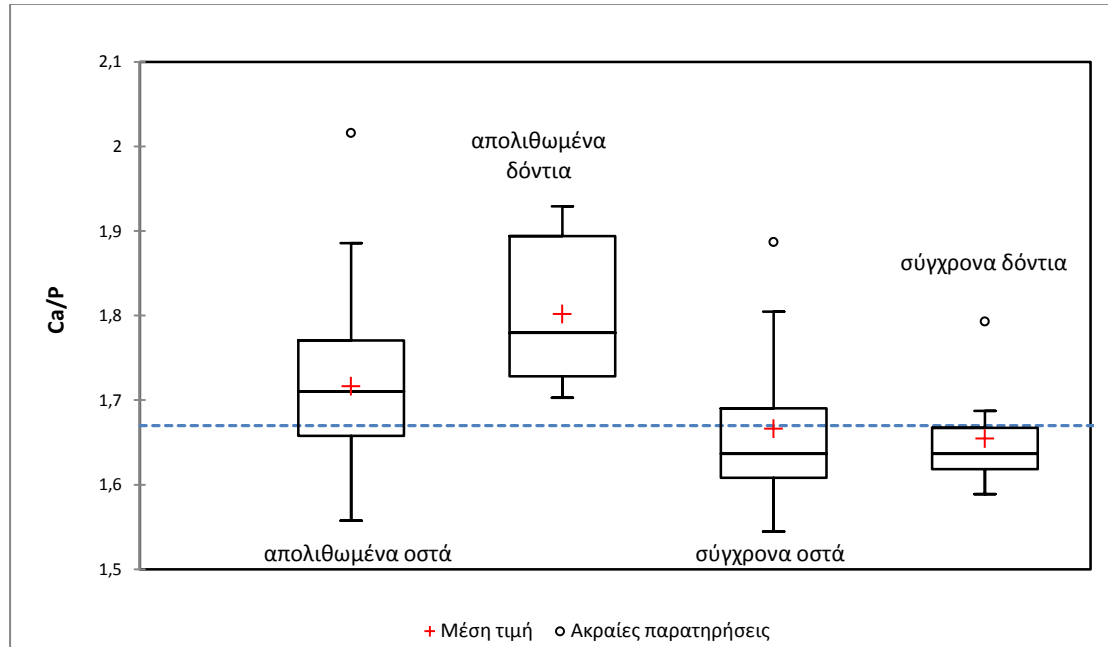
Πίνακας 6.4.3. Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης με SEM - EDS των σύγχρονων οστών του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης.

Περιοχή	Είδος Δείγματος	Αριθμός Δείγματος	Ca (% κ.β.)	P (% κ.β.)	Ca/P (% κ.β.)	Ca/P (ατομική αναλογία)
Φλώρινα	επιμήκες	A370	66,65	33,35	2,00	1,54
Γεωργίτσα - Ν.Γρεβενών	σπόνδυλος	A371	68,83	31,17	2,21	1,71
Ιωάννινα- Δίλοφο	επιμήκες	A386	68,43	31,57	2,17	1,67
Καρπερό Γρεβενών	κρανίο	A406	67,93	32,07	2,12	1,64
Αγ. Θεόδωροι	κρανίο	A407	68,03	31,97	2,13	1,64
Μεσόλακος	κρανίο	A408	70,02	29,98	2,34	1,80
Φαράγγι Τσούριαγκα	γνάθος	A405	67,91	32,09	2,12	1,64
Σταυροπόταμος	αυχενικός σπόνδυλος	A401	67,14	32,86	2,04	1,58
Ροδόπη	γνάθος	A472	70,95	29,05	2,44	1,89
Κοζάνη Κορυφή	γνάθος	C717	67,54	32,46	2,08	1,61
Τρίκαλα Κακοπλεύρι	γνάθος	C718	67,54	32,46	2,08	1,61

Πίνακας 6.4.4. Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης με SEM - EDS των σύγχρονων δοντιών του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης.

Περιοχή	Είδος Δείγματος	Αριθμός Δείγματος	Ca (% κ.β.)	P (% κ.β.)	Ca/P (% κ.β.)	Ca/P (ατομική αναλογία)
Ιωάννινα- Δίλοφο	M2	A387	68,25	31,75	2,15	1,66
Φαράγγι Τσούριαγκα	C - κάτω γνάθος A405	C949	69,88	30,12	2,32	1,79
Φαράγγι Τσούριαγκα	M2 - κάτω γνάθος A405	C948	67,92	32,08	2,12	1,64
Ρέμα Χορευτό	κυνόδοντας	A403	68,59	31,41	2,18	1,69
Ροδόπη	M2	A473	67,93	32,07	2,12	1,64
Κοζάνη Κορυφή	M2 - άνω γνάθος	C943	67,70	32,30	2,10	1,62
Τρίκαλα Κακοπλεύρι	C - κάτω γνάθος C718	C947	67,28	32,72	2,06	1,59
Τρίκαλα Κακοπλεύρι	M2 - κάτω γνάθος C719	C946	67,63	32,37	2,09	1,61

Στο σύνολό τους τα δείγματα βρίσκονται πολύ κοντά στην ιδανική στοιχειακή αναλογία Ca/P του βιοαπατίτη. Σχετικές διακυμάνσεις είναι αναμενόμενες, καθώς κάθε βιογενές υλικό δεν μπορεί να ταυτίζεται πλήρως με τη θεωρητική χημική σύστασή του.



Σχήμα 6.4.1. Οι λόγοι Ca/P (SEM - EDS) των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας και των σύγχρονων οστών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης. Με διακεκομμένη γραμμή απεικονίζεται η ιδανική στοιχειομετρική αναλογία.

Πίνακας 6.4.5. Στατιστικά δεδομένα επί του λόγου Ca/P των απολιθωμένων και των σύγχρονων δειγμάτων οστών και δοντιών.

	απολιθωμένα οστά	απολιθωμένα δόντια	σύγχρονα οστά	σύγχρονα δόντια
Ελάχιστο	1,56	1,70	1,54	1,59
Μέγιστο	2,02	1,93	1,89	1,79
Διάμεσος	1,71	1,78	1,64	1,64
Μέσος όρος	1,72	1,80	1,67	1,66
Τυπική απόκλιση	0,09	0,09	0,10	0,06

6.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΟΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (XRD)

Η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε διαγνωστικά σε αυτή τη μελέτη, για τη διερεύνηση παρουσίας εξωγενών ανθρακικών ή άλλων επιμολύνσεων στα παλαιοντολογικά δείγματα. Η ανάλυση λοιπόν έλαβε χώρα στα δείγματα πριν την χημική τους επεξεργασία. Στο σύνολο των δειγμάτων που αναλύθηκαν με τη συγκεκριμένη μέθοδο περιλαμβάνονται και τέσσερα σύγχρονα οστά για σύγκριση με τα παλαιοντολογικά δείγματα.

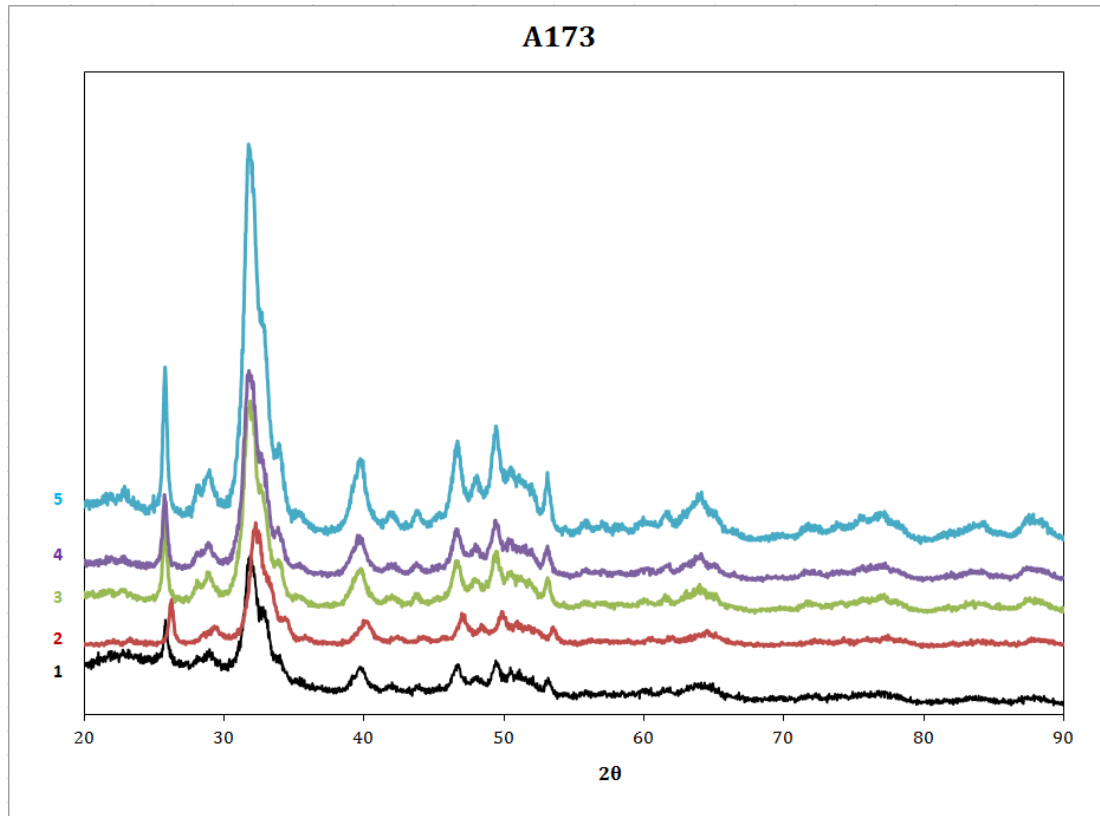
Ένας από τους στόχους της παρούσας μελέτης είναι ο καθορισμός της ισορροπίας μεταξύ της χρήσης του ελάχιστου δυνατού υλικού, με τα καλύτερα δυνατά αναλυτικά αποτελέσματα. Καθώς λοιπόν τα παλαιοντολογικά δείγματα συχνά παρέχουν περιορισμένη ποσότητα υλικού προς ανάλυση, έγινε αρχικά μια πειραματική προσέγγιση για την επιλογή του τρόπου εισαγωγής του δείγματος προς ανάλυση. Μία βασική επομένως παράμετρος της μεθόδου είναι η βελτιστοποίηση της σχέσης ακρίβειας της μέτρησης σε σχέση με την διαθέσιμη ποσότητα δείγματος. Η πειραματική αυτή διαδικασία οδήγησε στην επιλογή της κατάλληλης μεθόδου προετοιμασίας και εισαγωγής του δείγματος και η επαναληψιμότητα της μεθόδου αυτής ελέγχθηκε με δοκιμές ανάλυσης μεταξύ των ίδιων δειγμάτων. Τέλος, ολοκληρώθηκε η ανάλυση όλων των παλαιοντολογικών οστών με την επιλεγθείσα μέθοδο και τεσσάρων σύγχρονων οστών, καθώς και ενός δείγματος καλά κρυσταλλωμένου ανθρακικού φθοριοαπατίτη (φρανκολίτη). Τα δόντια δεν ήταν δυνατό να παρέχουν αρκετή ποσότητα για ανάλυση, διατηρώντας παράλληλα τη βεβαιότητα ότι το δείγμα αποτελείται από 100% αδαμαντίνη.

Τα αποτελέσματα της πειραματικής προσέγγισης για την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου εισαγωγής του υλικού προς ανάλυση με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων-X απεικονίζεται στο Σχήμα 6.5.1. Το απολιθωμένο οστό A173 αναλύθηκε πέντε φορές. Αρχικά η εισαγωγή του δείγματος πραγματοποιήθηκε σε αιώρημα που αποξηράνθηκε πάνω σε διαφανές τζάμι (A173_1) και σε μονοκρύσταλλο (A173_2). Στη συνέχεια κατασκευάστηκε ειδική

εσοχή μικρής χωρητικότητας σε τζάμι. Το οστό στην εσοχή αναλύθηκε τρεις φορές. Στην πρώτη ανάλυση η λείανση του επιπέδου του υλικού πραγματοποιήθηκε με γυάλινη ανάγλυφη επιφάνεια προς αποφυγή προσανατολισμού των κρυστάλλων (A173_3) και έπειτα με γυάλινη λεία επιφάνεια (A173_4). Τέλος επαναλήφθηκε η ανάλυση του δείγματος στην εσοχή με λείανση ανάγλυφης γυάλινης επιφάνειας με διαφορετικό αναλυτικό βήμα (A173_5). Στην τελευταία περίπτωση το βήμα ήταν $0,03^\circ$ ανά 6 δευτερόλεπτα, ενώ σε όλες τις προηγούμενες αναλύσεις το βήμα ήταν $0,04^\circ$ ανά 3 δευτερόλεπτα.

Η μελέτη του Σχήματος 6.5.1 οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η εισαγωγή των δειγμάτων με τη μέθοδο της εσοχής είναι πιο ακριβής, σε σχέση με το αιώρημα και τον μονοκρύσταλλο, καθώς οι κορυφές είναι πιο σαφείς. Επιπλέον η τελευταία προσέγγιση διαφορετικού αναλυτικού βήματος δίνει ένα φάσμα με πιο έντονες κορυφές. Η χρήση της μεθόδου περίθλασης ακτίνων-X στα πλαίσια των αναγκών της παρούσας μελέτης είναι διαγνωστική. Στο επίπεδο αυτό λοιπόν και κατόπιν της ολοκλήρωσης του πειράματος, διαπιστώνεται ότι και οι πέντε προσεγγίσεις είναι κατάλληλες για τον εντοπισμό εξωγενών κρυσταλλικών δομών εντός των δειγμάτων.

Κατά συνέπεια, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί το δυνατόν λιγότερο υλικό, το σύνολο των δειγμάτων αναλύθηκε ως αιώρημα. Η αξιοπιστία της χρήσης αιωρήματος για την ανάλυση των παλαιοντολογικών δειγμάτων με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων-X, καθώς και η επαναληψιμότητα της ανάλυσης επαληθεύτηκε με τη σύγκριση των φασμάτων αιωρήματος και εσοχής των ίδιων δειγμάτων. Στο Σχήμα 6.5.2 παρατίθενται τέσσερα παραδείγματα σύγκρισης των φασμάτων περίθλασης ακτίνων-X αιωρήματος και εσοχής. Η σύγκριση έδειξε πως η χρήση αιωρήματος σε δείγματα όπου δεν διατίθεται αρκετό υλικό για εσοχή μειώνει μεν την αναλυτική ικανότητα της μεθόδου, δεν αλλοιώνει όμως το αποτέλεσμα κατά τη χρήση της περίθλασης ακτίνων-X ως διαγνωστική μέθοδο.

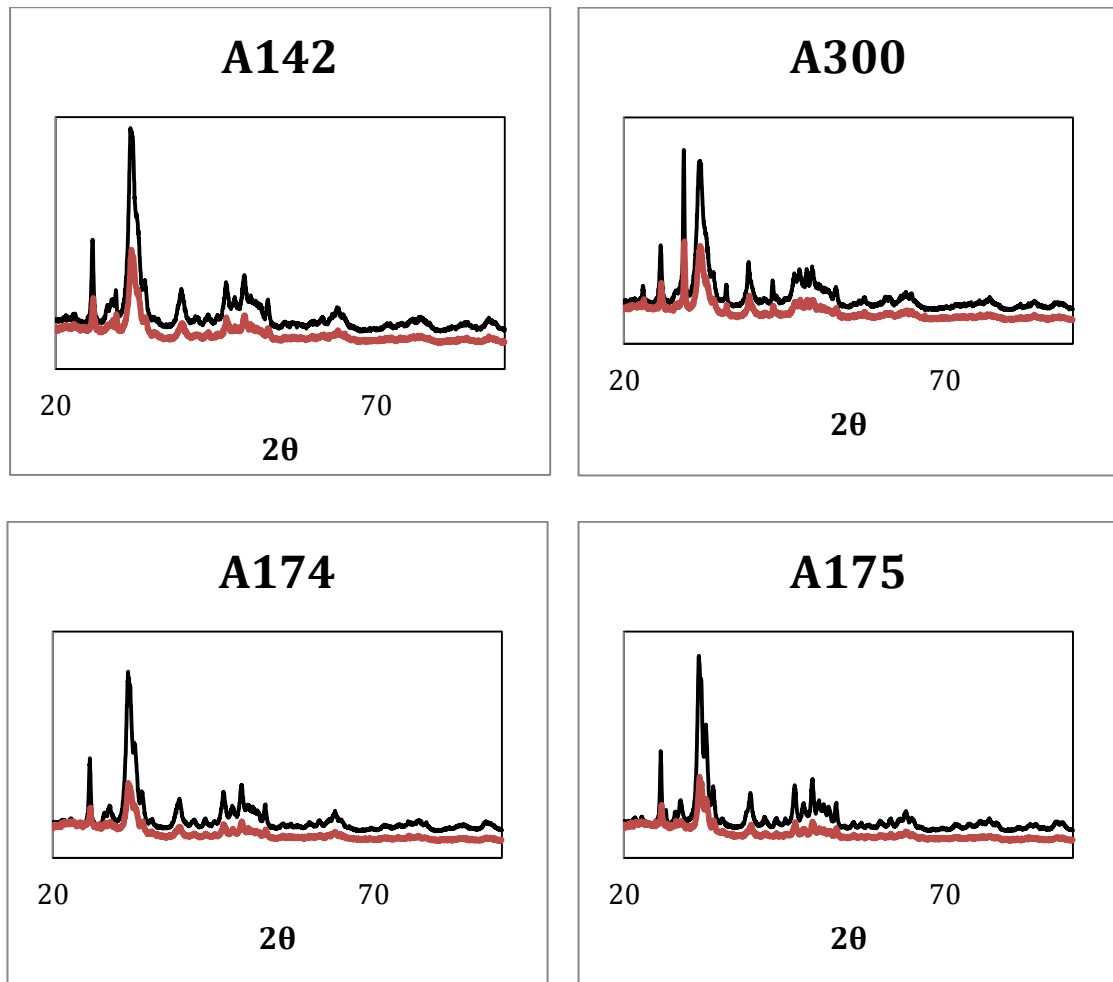


Σχήμα 6.5.1. Πειραματική προσέγγιση ανάλυσης του απολιθωμένου οστού A173 της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, με πέντε διαφορετικές μεθόδους εισαγωγής του, για τη χρήση της μεθόδου περίθλασης ακτίνων-X (XRD). Οι κορυφές των φασμάτων αντιστοιχούν στον βιοαπατίτη. 1: Αιώρημα σε διαφανές τζάμι, 2: Αιώρημα σε μονοκρύσταλλο, 3: Εσοχή με λείανση του υλικού με ανάγλυφη γυάλινη επιφάνεια ($0,04^\circ/3''$), 4: Εσοχή με λείανση του υλικού με λεία γυάλινη επιφάνεια ($0,04^\circ/3''$), 5: Εσοχή με λείανση του υλικού με λεία γυάλινη επιφάνεια ($0,03^\circ/6''$).

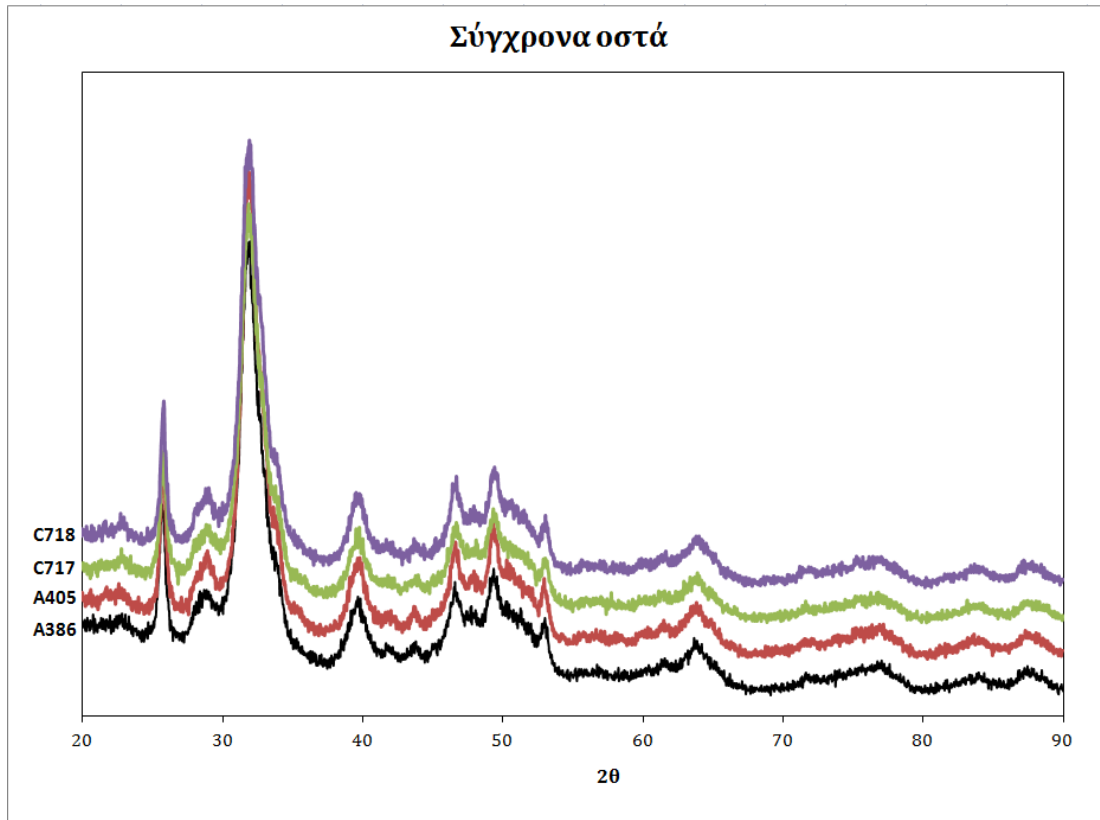
Τα τέσσερα σύγχρονα οστά που χρησιμοποιήθηκαν ως πιλοτικά δείγματα σύγκρισης των απολιθωμένων, αναλύθηκαν με εσοχή και παρουσιάζουν αξιοσημείωτη ομοιότητα στη σύστασή τους (υδροξυαπατίτης, Σχήμα 6.5.3), δείχνοντας πως δεν υπάρχουν επιμολύνσεις ή/και αντικαταστάσεις σε αυτή την ομάδα δειγμάτων, όπως αναμενόταν.

Η συνολική παρατήρηση των φασμάτων των παλαιοντολικών δειγμάτων (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β) βασίστηκε στη σύγκριση τόσο με τα φάσματα των σύγχρονων

οστών (Σχήμα 6.5.3), όσο και με την τυπική ορυκτολογική σύσταση ενός δείγματος αναφοράς καλά κρυσταλλωμένου ανθρακικού φθοριοαπατίτη (φρανκολίτη), ο οποίος έχει την πλησιέστερη δυνατή χημική σύσταση προς αυτή του βιοαπατίτη (Σχήμα 6.5.4).



Σχήμα 6.5.2. Επιλεγμένα συγκριτικά φάσματα μεθόδου περίθλασης ακτίνων-X (XRD) αιωρήματος - εσοχής απολιθωμένων οστών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαιίου Λουτρών Αλμωπίας. Το φάσμα κόκκινης απόχρωσης αντιστοιχεί στην ανάλυση του αιωρήματος και της μαύρης απόχρωσης στην ανάλυση με χρήση της εσοχής. Οι κορυφές των φασμάτων αντιστοιχούν στον βιοαπατίτη. Το σύνολο των φασμάτων παρατίθεται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.



Σχήμα 6.5.3. Επιλεγμένα συγκριτικά φάσματα μεθόδου περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD) σύγχρονων οστών A386, A405, C717, C718, της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos*, από την περιοχή της Πίνδου. Οι κορυφές των φασμάτων αντιστοιχούν στον υδροξυαπατίτη.

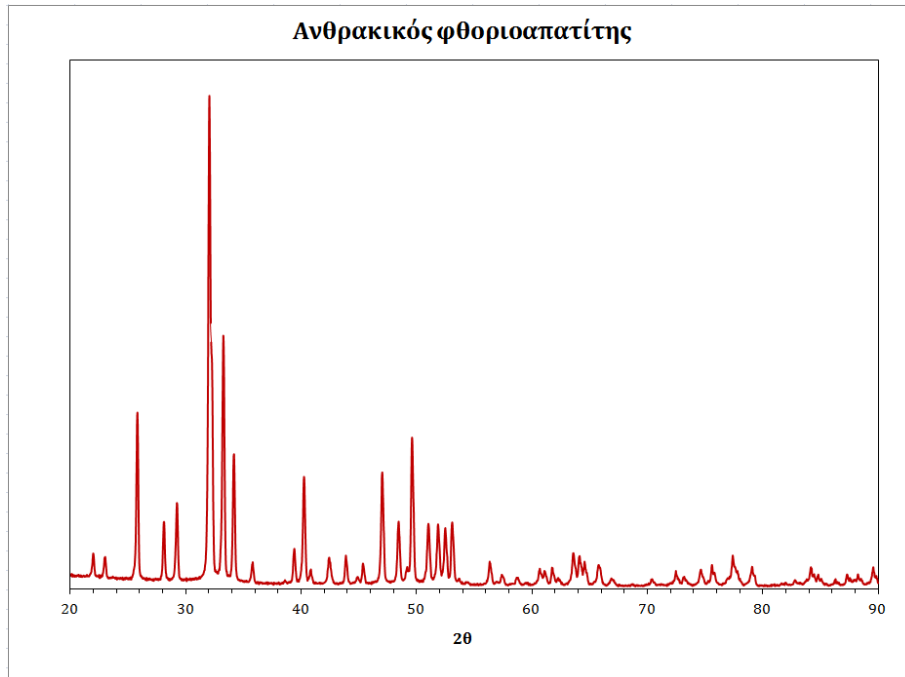
Οι αποκλίσεις που παρατηρήθηκαν από πιθανές επιμολύνσεις ή/και αντικαταστάσεις είναι οι παρακάτω:

Ασβεστίτης ($2\theta=29,4^\circ$)

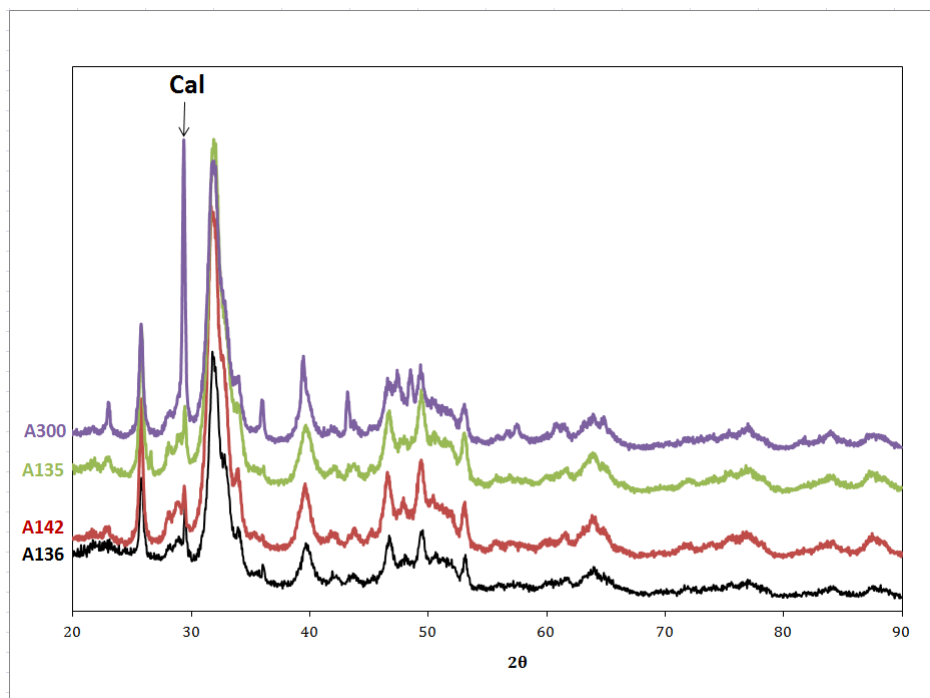
Τα δείγματα A136, A142 και A135 εμφανίζουν ενδείξεις παρουσίας ασβεστίτη στο ανεπεξέργαστο υλικό, ενώ το δείγμα A300 περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα ασβεστίτη παρουσιάζοντας διακριτή κορυφή (Σχήμα 6.5.5).

Χαλαζίας ($2\theta=26,65^\circ$)

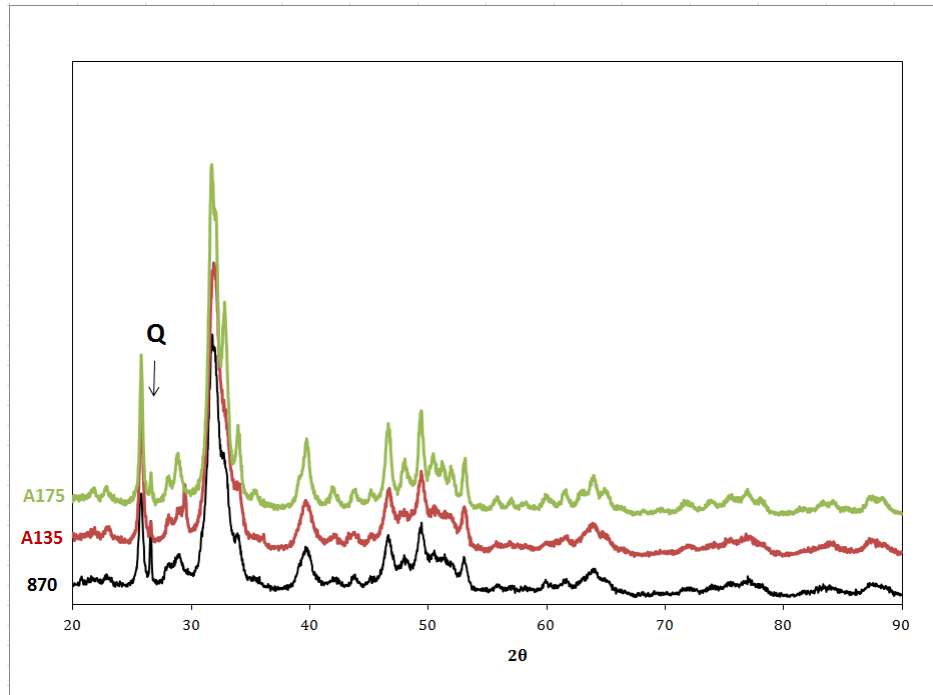
Τα δείγματα 870, A135 και A175 δείχνουν πιθανή παρουσία χαλαζία στο ανεπεξέργαστο υλικό. Η παρουσία χαλαζία πάντως είναι σε αρκετά χαμηλή περιεκτικότητα (Σχήμα 6.5.6).



Σχήμα 6.5.4. Πρότυπο φάσμα μεθόδου περίθλασης ακτίνων-X (XRD) καλά κρυσταλλωμένου ανθρακικού φθοριοαπατίτη (φρανκολίτη).



Σχήμα 6.5.5. Φάσματα μεθόδου περίθλασης ακτίνων-X (XRD) των απολιθωμένων οστών A136, A142, A135 και A300 της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, με παρουσία ασβεστίτη (Cal).



Σχήμα 6.5.6. Φάσματα μεθόδου περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD) των απολιθωμένων οστών 870, A135 και A175 της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, με παρουσία χαλαζία (Q).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο τελευταίο κεφάλαιο της παρούσας μελέτης θα πραγματοποιηθεί η ερμηνεία των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τις αναλυτικές μεθόδους. Τα συμπεράσματα που θα εξαχθούν θα συνθέσουν σε πρώτη φάση τη ποιοτική εικόνα του παλαιοντολογικού υλικού και την καταλληλότητα του κάθε δείγματος χωριστά για ισοτοπική μελέτη. Η συνδυαστική χρήση των αναλυτικών μεθόδων και ο συσχετισμός των αποτελεσμάτων έχει ως στόχο μια ολοκληρωμένη διαγενετική μελέτη του υλικού. Εν συνεχεία τα δείγματα τα οποία αποδεδειγμένα δεν έχουν επηρεαστεί διαγενετικά σε τέτοιο βαθμό ώστε να έχει επηρεαστεί το αρχικό ισοτοπικό τους αποτύπωμα, θα χρησιμοποιηθούν για την ανασύσταση του παλαιοπεριβάλλοντος και την εξαγωγή πληροφορίας σχετικά με τη διατροφή του υπό μελέτη είδους. Τέλος θα ακολουθήσει μια σύντομη παράθεση των συμπερασμάτων.

7.2 ΕΠΙΜΟΛΥΝΣΕΙΣ

Το οστό ως υλικό μελέτης με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων-Χ παρουσιάζει δυσκολίες. Πρόκειται για ένα υλικό ατελούς και φτωχής κρυσταλλικής δομής, το οποίο δίνει ευρείες κορυφές, γεγονός το οποίο δυσχεραίνει την ερμηνεία των φασμάτων της συγκεκριμένης τεχνικής (Dalconi et al., 2003). Επιπλέον, όπως παρατηρείται και σε άλλη πηγή (Meneghini et al., 2003) πέραν των φασμάτων της παρούσας μελέτης, τα φάσματα χαρακτηρίζονται από ένα έντονο υπόβαθρο.

Η παρατήρηση αυτή, σύμφωνα με την ίδια βιβλιογραφία, ισχύει ακόμη και στην περίπτωση του συνθετικού υδροξυαπατίτη, και οφείλεται κυρίως στη συμμετοχή της γυάλινης επιφάνειας του υποδοχέα του δείγματος. Στην προκειμένη περίπτωση δεν τίθεται θέμα προβληματισμού διότι εξυπηρετεί άρτια τους στόχους της μελέτης.

Οι ισοτοπικές αναλύσεις καθώς και οι μέθοδοι της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και της φασματοσκοπίας υπερύθρου πραγματοποιήθηκαν σε υλικό το οποίο προηγουμένως είχε υποστεί χημική επεξεργασία. Η χρήση της περίθλασης ακτίνων-X κρίθηκε απαραίτητη προκειμένου να διαπιστωθεί η οποιαδήποτε παρουσία κρυσταλλικής δομής στο αρχικό υλικό, πέραν του βιοαπατίτη. Τα ακτινοδιαγράμματα αποτελούν την "αρχική ταυτότητα" των δειγμάτων. Η χημική προετοιμασία των δειγμάτων για τις μετέπειτα αναλύσεις, είναι μια διαδικασία που συντελεί μεταξύ άλλων στην απομάκρυνση πιθανών επιμολύνσεων. Το γεγονός αυτό σημαίνει επί της ουσίας ότι, εάν με το πέρας των αναλύσεων προέκυπταν ερωτηματικά σχετικά με το αρχικό υλικό, δεν θα υπήρχε δυνατότητα να διερευνηθεί η αρχική του κατάσταση.

Συχνά παρατηρούνται εξωγενείς κρυσταλλικές δομές στους πόρους των οστών που προέρχονται είτε από καθίζηση των αλάτων του περιβάλλοντος νερού ή από το ίδιο το ίζημα που φιλοξενεί τα απολιθώματα. Ειδικά στην περίπτωση των οστών μια τέτοια πιθανότητα είναι αυξημένη, καθώς η απομάκρυνση του κολλαγόνου με την πάροδο του χρόνου δημιουργεί κοιλότητες. Επιπλέον η ίδια η πορώδης φύση του σπογγώδους ιστού του οστού είναι πρόσφορη για επιμολύνσεις. Προκειμένου να μειωθούν οι πιθανότητες παρουσίας εξωγενών δομών στο υλικό της παρούσας διατριβής, απομακρύνθηκε ο σπογγώδης ιστός από το σύνολο των δειγμάτων και πραγματοποιήθηκε προσεκτικός καθαρισμός, όπως περιγράφεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 4.

Στην παρούσα μελέτη μείζονος σημασίας είναι κυρίως η διερεύνηση της ύπαρξης ανθρακικών δομών εντός των δειγμάτων, καθώς θα επηρέαζαν τα αποτελέσματα των ισοτοπικών αναλύσεων, τόσο του άνθρακα όσο και του οξυγόνου. Στο σημείο αυτό είναι απαραίτητο να επαναληφθεί ότι ένας από τους στόχους της χημικής επεξεργασίας είναι και η απομάκρυνση εξωγενών

ανθρακικών επιμολύνσεων. Η χρήση της μεθόδου των ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε επομένως για να ανιχνευτούν τυχόν επιμολύνσεις εντός των δειγμάτων πριν αυτά υποστούν τη χημική επεξεργασία, ενώ σε επόμενη φάση η χρήση της φασματοσκοπίας υπερύθρου έρχεται να αποσαφηνίσει εάν οι ανθρακικές αυτές δομές εξαλήφθησαν μέσω της χημικής επεξεργασίας.

Τα αποτελέσματα της μεθόδου ακτίνων-X δίνουν ενδείξεις παρουσίας ασβεστίτη στα δείγματα A136, A142 και A135, ενώ η μόνη περίπτωση διακριτής κορυφής του ασβεστίτη είναι αυτή του δείγματος A300 (Σχήμα 6.5.5). Επιπλέον ενδείξεις για παρουσία χαλαζία υπάρχουν στις περιπτώσεις των δειγμάτων 870, A135 και A175 (Σχήμα 6.5.6).

Καθώς το ίζημα του σπηλαίου που φιλοξενεί τα απολιθώματα αποτελεί το σύνολο των φερτών υλικών πλημμυρικών γεγονότων, η παρουσία χαλαζία και ασβεστίτη δικαιολογείται πλήρως από τα πετρώματα της περιοχής (βλ. Κεφάλαιο 3). Εντούτοις, η παρουσία ασβεστίτη εντός των πόρων των απολιθωμάτων, πιθανώς να οφείλεται στην καθίζηση των ανθρακικών αλάτων του περιβάλλοντος νερού. Τα σπήλαια αποτελούν κατ' εξοχήν ένα περιβάλλον με έντονη την παρουσία νερού εμπλουτισμένου σε ανθρακικά άλατα. Το νερό στην πορεία του εντός των ασβεστολίθων διαλύει και μεταφέρει ανθρακικά άλατα, τα οποία καθιζάνουν υπό κατάλληλες συνθήκες.

Ένας άλλος πιθανός μηχανισμός δημιουργίας ασβεστίτη είναι η τροφοδότηση ασβεστίου από την ίδια την κρυσταλλική δομή του βιοαπατίτη. Μια τέτοια περίπτωση συνεπάγεται περαιτέρω αποσύνθεση του ιστού. Εάν το ασβέστιο προέρχεται από το περιβάλλον τότε αναμένονται αυξημένοι λόγοι Ca/P (Σταθοπούλου, 2006). Αντιστρόφως, εάν οι λόγοι Ca/P παρουσιάζουν ελάττωση, αυτό μπορεί να οφείλεται στην απομάκρυνση του ασβεστίου από την κρυσταλλική δομή, προς σχηματισμό ασβεστίτη. Ένας τρόπος για να διερευνηθεί εάν ισχύει κάτι τέτοιο στα δείγματα οστών της παρούσας μελέτης είναι η χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης για τον υπολογισμό των περιεκτικότητων σε Ca και P και του λόγου τους Ca/P.

Το πρώτο στάδιο του πρωτοκόλλου της χημικής επεξεργασίας του υλικού, αφορά στην απομάκρυνση του οργανικού μέρους των οστών, που αποτελείται κατά κύριο λόγο από κολλαγόνο (Παράγραφος 2.3 και Παράγραφος 4.2). Στην περίπτωση των απολιθωμένων δειγμάτων η πιθανότητα πλήρους απουσίας οργανικού υλικού υφίσταται, παρόλα ταύτα το πρωτόκολλο ακολουθείται σε κάθε περίπτωση, χωρίς προσαρμογές και εξαιρέσεις. Εάν η απομάκρυνση δεν είναι επιτυχής, η ισχυρή παρουσία του κολλαγόνου θα επηρεάσει πιθανά τις ιστοτοπικές τιμές, κυρίως του άνθρακα. Με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπερύθρου είναι δυνατόν να διαπιστωθεί η παρουσία οργανικής ύλης, μελετώντας την ένταση των κορυφών απορρόφησης στους 1650, 1550 και 1235 κυματάριθμους (Reiche et al., 2002). Η μελέτη των φασμάτων δεν υποδεικνύει στην προκειμένη περίπτωση παρουσία οργανικής ύλης στα δείγματα των απολιθωμένων οστών, ενώ στην περίπτωση των σύγχρονων οστών της καφέ αρκούδας παρατηρούνται ίχνη οργανικής ύλης, γεγονός αναμενόμενο βάσει του ιδιαίτερα αυξημένου αρχικά οργανικού κλάσματος στα σύγχρονα οστά. Η παρατηρημένη μηδενική ή ελάχιστη παρουσία οργανικής ύλης στα επεξεργασμένα δείγματα της παρούσας μελέτης αποδεικνύει ότι η χημική επεξεργασία απομάκρυνε αποτελεσματικά το οργανικό μέρος των οστών.

Με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων-X ανιχνεύτηκε ασβεστίτης στα δείγματα A136, A142, A135 και A300. Οι τιμές των λόγων Ca/P που προέκυψαν με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης κυμαίνονται σε αποδεκτά επίπεδα και στα τέσσερα δείγματα, υποδεικνύοντας ότι η χημική επεξεργασία απομάκρυνε τις εξωγενείς ανθρακικές δομές. Κατά τη μελέτη των φασμάτων της φασματοσκοπίας υπερύθρου δε διαπιστώθηκε η παρουσία ασβεστίτη στο σύνολο των δειγμάτων της παρούσας μελέτης, συμπεριλαμβανομένων και των προαναφερθέντων δειγμάτων. Με την παρατήρηση αυτή ολοκληρώνεται η εικόνα σχετικά με τις επιμολύνσεις. Το τελικό προϊόν της χημικής επεξεργασίας αποτελείται από καθαρό βιοαπατίτη.

7.3 ΔΙΑΓΕΝΕΤΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ

7.3.1. Λόγος Ca/P

Τα δύο βασικά στοιχεία του υδροξυαπατίτη είναι το ασβέστιο και ο φώσφορος. Η θεωρητική στοιχειομετρική αναλογία τους (Ca/P) είναι ίση με 1,67, ενώ όσον αφορά την κατά βάρος αναλογία τους ισούται με 2,15 (Κεφάλαιο 2). Στην περίπτωση του βιοαπατίτη, εξαιτίας της βιογενούς του φύσης, οι τιμές κυμαίνονται και εξαρτώνται από παράγοντες όπως οι διατροφικές συνήθειες και ο βαθμός ωρίμανσης του οστού, με το ασβέστιο να αυξάνεται στη δεύτερη περίπτωση (Κεφάλαιο 2).

Στην περίπτωση των δειγμάτων της παρούσας μελέτης, σε πρώτη ανάγνωση οι τιμές στο σύνολο των δειγμάτων είναι πολύ κοντά στην θεωρητική στοιχειομετρική αναλογία. Μια δεύτερη παρατήρηση είναι η γενικότερη τάση των σύγχρονων δειγμάτων να κυμαίνονται κυρίως κάτω από τη στοιχειομετρική αναλογία, ενώ τα απολιθωμένα να παρουσιάζουν ελαφρώς αυξημένες τιμές. Η διαπίστωση αυτή συμφωνεί με τα δημοσιευμένα αποτελέσματα (Quattropani et al., 1999), όπου τα απολιθωμένα δείγματα παρουσιάζουν μια στοιχειομετρική αναλογία που κυμαίνεται από 1,72 έως 1,84, τα σύγχρονα δείγματα τοποθετούνται στα 1,66 περίπου, ενώ η θεωρητική αναλογία είναι 1,67.

Εξετάζοντας με περισσότερη λεπτομέρεια τα αποτελέσματα των δειγμάτων της παρούσας μελέτης διαπιστώνεται ότι το δείγμα απολιθωμένου οστού A143 παρουσιάζει την μέγιστη τιμή Ca/P = 2,02 στο σύνολο του υπό μελέτη υλικού και στατιστικά ορίζεται ως ακραία παρατήρηση επί του συνόλου των απολιθωμένων οστών, ενώ το απολιθωμένο δόντι B227 (Ca/P = 1,93), το σύγχρονο οστό γνάθου από τη Ροδόπη A472 (Ca/P = 1,89, ακραία παρατήρηση) και το σύγχρονο δόντι C949 (Ca/P = 1,79, ακραία παρατήρηση) παρουσιάζουν το μέγιστο λόγο της εκάστοτε ομάδας υλικού (Σχήμα 6.4.1). Αξιοσημείωτη είναι η παρατήρηση ότι ο μέσος όρος στην περίπτωση των σύγχρονων οστών και δοντιών σχεδόν ταυτίζεται με τη θεωρητική στοιχειομετρική αναλογία με τιμές 1,67 και 1,66 αντίστοιχα. Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων αποδεικνύει μια μικρή τάση αυξημένης τιμής στις περιπτώσεις των

απολιθωμένων δειγμάτων. Όμως ακόμη και σε αυτή την περίπτωση οι τιμές δε δημιουργούν προβληματισμό, καθώς οι μέσοι όροι εξακολουθούν να είναι κοντά στη θεωρητική στοιχειομετρική αναλογία, ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται μικρή διασπορά τιμών. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι οι εν λόγω μέσες τιμές είναι 1,72 και 1,80 για τα απολιθωμένα οστά και δόντια αντίστοιχα.

Υψηλές τιμές του λόγου μπορεί να οφείλονται είτε από αύξηση του ασβεστίου, είτε από μείωση του φωσφόρου. Η παρουσία εξωγενούς ασβεστιτικού υλικού εντός των κοιλοτήτων των οστών μπορεί να δικαιολογήσει μια αύξηση του λόγου Ca/P. Σε μια τέτοια περίπτωση όμως ο λόγος των απολιθωμένων οστών θα παρουσιαζόταν αυξημένος σε σχέση με το λόγο των απολιθωμένων δοντιών, καθώς η δομή των τελευταίων δεν επιτρέπει την εύκολη εισχώρηση ορυκτών δομών και/ή την καθίζηση ανθρακικών αλάτων. Η μελέτη των φασμάτων ακτίνων-X επιβεβαιώνει την απουσία εξωγενών δομών στα δείγματα απολιθωμένων οστών - πλην εξαιρέσεων που θα αναφερθούν και θα συζητηθούν στη συνέχεια. Ως εκ τούτου το ασβέστιο που ανιχνεύτηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ανήκει στην κρυσταλλική δομή του βιοαπατίτη.

Αντίθετα, ο ελαφρώς αυξημένος λόγος Ca/P των απολιθωμένων δοντιών σε σχέση με τα απολιθωμένα οστά που παρατηρείται, μπορεί να οφείλεται σε δύο παράγοντες, είτε στη μη εφαρμογή χημικής επεξεργασίας στα απολιθωμένα δόντια, είτε σε πιθανή απομάκρυνση ασβεστίου από τα απολιθωμένα οστά. Κατά την πρώτη περίπτωση, αναμένεται η ανίχνευση ασβεστίτη στα απολιθωμένα δόντια με τη μέθοδο φασματοσκοπίας υπέρυθρου, πιθανότητα που θα εξεταστεί στη συνέχεια (Κεφάλαιο 7.4). Κατά τη δεύτερη περίπτωση, πρόκειται για το φαινόμενο της απόπλυσης του ασβεστίου από την κρυσταλλική δομή του βιοαπατίτη (White and Hannus, 1983), γεγονός το οποίο επίσης επηρεάζει το λόγο. Η πιθανότητα αυτή δεν μπορεί να αποκλειστεί, το γεγονός όμως ότι οι τιμές του λόγου Ca/P στα απολιθωμένα οστά και δόντια είναι σε πλήρη συμφωνία με τις αποδεκτές τιμές (Quattropani et al., 1999), αποδεικνύει ότι ένα τέτοιο φαινόμενο δεν μπορεί να είναι εκτεταμένο για τα δείγματα της παρούσας μελέτης. Επιπλέον, ακόμα και στην περίπτωση της περιορισμένης απόπλυσης ασβεστίου από τα απολιθωμένα οστά, αυτή δεν

επιηρεάζει τις ανθρακικές ρίζες της κρυσταλλικής δομής του βιοαπατίτη (άρα και τις ισοτοπικές τιμές), γεγονός που θα αποδειχθεί στη συνέχεια με τη σχέση των λόγων C/P και Ca/P (Κεφάλαιο 7.3.5).

Στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρεται ότι το ασβέστιο αυξάνεται με την *in vivo* ωρίμανση του οστού (Κεφάλαιο 2). Επιπλέον, έχει αποδειχθεί ότι τα ανώριμα οστά αποτελούνται από ένα ανόργανο μέρος που χαρακτηρίζεται από πληθώρα φωσφορικών ριζών και μικρή ποσότητα ανθρακικών (Mkukuma et al., 2004). Αντιστρόφως στα πιο ώριμα οστά η παρουσία των φωσφορικών ριζών μειώνεται, ενώ οι ανθρακικές ρίζες κερδίζουν έδαφος. Ταυτόχρονα έγιναν προσπάθειες σύνδεσης του λόγου Ca/P σε σχέση με τον περιεχόμενο στο οστό άνθρακα. Σε μια τέτοια απόπειρα (Pellegrino and Biltz, 1968) παρουσιάστηκε μια σχεδόν γραμμική σχέση μεταξύ του λόγου ασβεστίου προς φώσφορο σε σχέση με τον άνθρακα που περιέχεται στο οστό, από δεκαέξι διαφορετικά είδη. Η μελέτη αυτή όμως αμφισβητήθηκε καθώς παράγοντες όπως η προέλευση και η ηλικία οστών δεν λήφθηκαν υπόψιν από τους συγγραφείς (Mkukuma et al., 2004).

Παρόλο που πρόκειται για ένα ερευνητικό πεδίο με ιδιαίτερο ενδιαφέρον, δυστυχώς δεν υπάρχει μια σαφής και κοινώς αποδεκτή σύνδεση ασβεστίου, φωσφόρου και άνθρακα σε σχέση με την ηλικία, ακόμη και σε σύγχρονα δείγματα οστών, καθώς οι παράγοντες που επηρεάζουν τη στοιχειομετρία του βιοαπατίτη είναι πολλαπλοί. Ο συντελεστής δυσκολίας φυσικά είναι πολύ μεγαλύτερος όταν η συζήτηση φτάνει στα απολιθωμένα δείγματα.

Στη συλλογή των σύγχρονων οστών καφέ αρκούδας της παρούσας μελέτης υπάρχει το δείγμα A386. Πρόκειται για ένα οστό νεαρού ατόμου ηλικίας πέντε ετών. Το σύνολο των υπολοίπων δειγμάτων οστών - σύμφωνα με τις πληροφορίες που έχουμε - ανήκαν σε ενήλικα άτομα. Η τιμή του λόγου Ca/P του εν λόγω δείγματος είναι 1,67, τιμή που δεν διαφοροποιείται από το σύνολο των υπολοίπων τιμών και δεν επιτρέπει καμία περαιτέρω διαπίστωση. Εφόσον λοιπόν η διεθνής βιβλιογραφία δεν υποδεικνύει κάποια κοινώς αποδεκτή ερμηνεία και συσχετισμού του λόγου με την ηλικία του ατόμου, ενώ ταυτόχρονα

στη συλλογή των δειγμάτων διατίθεται μόνο ένα οστό νεαρού ατόμου, ως εκ τούτων ο παράγοντας ηλικία δε θα συμπεριληφθεί στην παρούσα μελέτη.

Στα φάσματα των ακτίνων-X είχε διαπιστωθεί παρουσία ασβεστίτη στο απολιθωμένο δείγμα οστού A300. Η τιμή του λόγου Ca/P του συγκεκριμένου δείγματος είναι 1,77. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η χημική επεξεργασία που υπέστη το δείγμα εξουδετέρωσε την εξωγενή αυτή κρυσταλλική δομή. Με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπερύθρου θα διαπιστωθεί εάν όντως δεν υπάρχει παρουσία ασβεστίτη στο υλικό ή εάν δεν εξουδετερώθηκε πλήρως. Στην δεύτερη περίπτωση η φαινομενικά μη προβληματική τιμή του λόγου ασβεστίου προς φώσφορο απαιτεί διαφορετική προσέγγιση.

Τέλος τα δείγματα A136, A142 και A135 εμφάνιζαν ενδείξεις παρουσίας ασβεστίτη στο ανεπεξέργαστο υλικό. Οι τιμές λόγου Ca/P (1,89, 1,64 και 1,75 αντίστοιχα) κυμαίνονται σε αποδεκτά πλαίσια. Η μελέτη τους με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπερύθρου αποσαφηνίζει την παρουσία ή μη ασβεστίτη στο επεξεργασμένο υλικό.

Ο δεύτερος παράγοντας που επηρεάζει το λόγο Ca/P είναι ο φώσφορος. Εφόσον λοιπόν εξάγεται το συμπέρασμα ότι το ασβέστιο αντιπροσωπεύεται από αυτό που βρίσκεται εντός του κρυσταλλικού πλέγματος, χωρίς εξωγενείς παρεμβάσεις, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι οι ελαφρώς αυξημένες τιμές του λόγου Ca/P στα απολιθωμένα δείγματα οφείλονται στην απομάκρυνση των φωσφορικών ριζών μέσω αντικατάστασής τους. Η αύξηση του λόγου με την απολίθωση είναι κοινώς αποδεκτή από τη διεθνή βιβλιογραφία (Price et al., 1992; Quattropiani et al., 1999). Θα πρέπει να υπογραμμιστεί για ακόμα μία φορά πως οι τιμές του λόγου Ca/P των δειγμάτων της παρούσας μελέτης κυμαίνονται στα πλαίσια των κοινώς αποδεκτών ορίων.

7.3.2 Κρυσταλλικότητα (CI)

Η κρυσταλλικότητα (*crystallinity CI*) είναι μια παράμετρος που χρησιμοποιείται ευρέως για την περιγραφή του μέσου μεγέθους των κρυστάλλων σε συνδυασμό με τη διάταξη του πλέγματος των ίδιων των κρυστάλλων (Weiner et al., 1993). Η

τιμή της κρυσταλλικότητας των σύγχρονων οστών κυμαίνεται μεταξύ 2,5 και 3,0 (Weiner et al., 1993), ενώ για δείγματα αλλοιωμένα από τις διαγενετικές διεργασίες η τιμή της αυξάνεται. Γενικά, το σμάλτο των δοντιών παρουσιάζει μικρότερες μεταβολές στην κρυσταλλικότητα με το χρόνο, συγκριτικά με τα οστά (Aylliffe et al., 1994; Michel et al., 1996).

Τα σύγχρονα υπό μελέτη οστά τοποθετούνται ακριβώς στο όριο των τιμών μεταξύ 2,5 και 3, ενώ παρουσιάζουν δύο ακραίες παρατηρήσεις (Σχήμα 6.3.3). Αν και σαν απόλυτη τιμή οι ακραίες αυτές παρατηρήσεις (δείγματα A370 και A371) δεν απέχουν πολύ από τις αποδεκτές τιμές (3,3 η μέγιστη και 2,3 η ελάχιστη), παρόλα αυτά παρουσιάζουν μια κάποια απομάκρυνση σε σχέση με το σύνολο των υπολοίπων. Μια επιπλέον ιδιαιτερότητα που παρουσιάζουν είναι το γεγονός ότι τοποθετούνται εκατέρωθεν της μέσης τιμής και επομένως θα εξεταστούν μεμονομένα και όχι ως ομάδα.

Το δείγμα A370 είναι ένα επιμήκης οστό καφέ αρκούδας που ανασκάφηκε από σπήλαιο της Φλώρινας. Η αυξημένη κρυσταλλικότητα (3,3) υποδεικνύει κάποια αλλοίωση. Ελλείψει περισσότερων πληροφοριών (ηλικία, συνθήκες σπηλαίου κτλ) το συγκεκριμένο δείγμα θα αποκλειστεί από τη μελέτη.

Το δείγμα A371 είναι ένας σπόνδυλος. Η τιμή της κρυσταλλικότητάς του είναι 2,3, ενώ η αμέσως επόμενη ελάχιστη τιμή (2,5) είναι επίσης από τμήμα σπονδύλου (A401, αυχενικός σπόνδυλος). Στην υπόλοιπη συλλογή των σύγχρονων δειγμάτων δεν περιλαμβάνονται άλλοι σπόνδυλοι. Η διαπίστωση αυτή επιβεβαιώνει την αρχική υπόθεση ότι η ακραία τιμή της κρυσταλλικότητας του συγκεκριμένου δείγματος, ενδεχομένως να οφείλεται στην ιδιαίτερη και διαφορετική φύση των σπονδύλων σε σχέση με τα υπόλοιπα οστά του σώματος των θηλαστικών. Εφόσον η τιμή της κρυσταλλικότητας του A371 τοποθετείται τόσο κοντά στο κατώτερο όριο δε θα εξεταστεί περαιτέρω στο σημείο αυτό, αλλά θα τυγχάνει ιδιαίτερης προσοχής στην πορεία της ερμηνείας των υπολοίπων δεικτών.

Μια τελευταία παρατήρηση που αφορά τα σύγχρονα οστά σχετίζεται με την εφαρμογή των πρωτοκόλλων χημικής επεξεργασίας, κεφάλαιο που απασχόλησε

ευρέως και πολύπλευρα την επιστημονική κοινότητα από τα πρώτα κιόλας στάδια χρήσης του βιοαπατίτη σε ιστοπικές μελέτες. Προσπάθειες που έγιναν στο παρελθόν για να διαπιστωθεί εάν και κατά πόσο το ιστοπικό αποτύπωμα παραμένει σταθερό στο χρόνο παρουσίασαν αντιφατικά αποτελέσματα, ορισμένα εκ των οποίων προέκυψαν εξαιτίας της χημικής επεξεργασίας που εφαρμόστηκε (Lee-Thorp and van der Merwe, 1991). Έκτοτε δημοσιεύτηκαν λεπτομερείς μελέτες με στόχο τη σύγκριση και αξιολόγηση των προτεινόμενων πρωτοκόλλων (Garvie-Lok et al., 2004; Sobczak et al., 2009). Ως εκ τούτου η επεξεργασία των δειγμάτων χρήζει ιδιαίτερης προσοχής.

Μια από τις επιπτώσεις της χημικής επεξεργασίας αφορά την κρυσταλλικότητα των σύγχρονων οστών. Οι Lee-Thorp και van der Merwe (1991) διαπίστωσαν αύξηση της κρυσταλλικότητας σε σύγχρονα δείγματα που υπέστησαν χημική επεξεργασία και σημειώνουν ότι παρατεταμένη χρήση ισχυρού οξικού οξέως προκαλεί αλλοιώσεις. Συνιστούν το πρωτόκολλο χημικής επεξεργασίας που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη, σημειώνοντας ότι επαρκεί, ενώ ταυτόχρονα δεν υπάρχει ο κίνδυνος της ανακρυστάλλωσης του βιοαπατίτη.

Οι τιμές της κρυσταλλικότητας των σύγχρονων οστών της παρούσας μελέτης κυμαίνονται εντός του πλαισίου των τιμών που αναφέρονται βιβλιογραφικά. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι τα σύγχρονα δείγματα έμειναν ανεπηρέαστα από την εφαρμογή του πρωτοκόλλου χημικής επεξεργασίας.

Οι τιμές της κρυσταλλικότητας στις υπόλοιπες τρεις κατηγορίες δειγμάτων (απολιθωμένα οστά, απολιθωμένα δόντια και σύγχρονα δόντια) κυμαίνονται στα ίδια πλαίσια, παρουσιάζοντας ελαφρώς υψηλότερες τιμές συγκριτικά με αυτές των σύγχρονων οστών.

Τα σύγχρονα δόντια παρουσιάζουν δύο ακραίες παρατηρήσεις εκατέρωθεν της μέσης τιμής (Σχήμα 6.3.3). Η ελάχιστη τιμή είναι 2,9 (C946), ενώ η μέγιστη 3,4 (A403). Το σύνολο των υπολοίπων τιμών κυμαίνεται από 3,1 έως 3,3. Στατιστικά λοιπόν οι δύο παρατηρήσεις χαρακτηρίστηκαν ακραίες, παρόλα αυτά ως απόλυτες τιμές βρίσκονται σε αρμονία με το σύνολο των αποτελεσμάτων, παρουσιάζοντας μικρό εύρος τιμών, χωρίς αποκλίσεις. Η

κρυσταλλικότητα των σύγχρονων δοντιών είναι ελαφρώς αυξημένη σε σύγκριση με τα σύγχρονα οστά, όπως ήταν αναμενόμενο (LeGeros, 1981; LeGeros, 1991). Συγκρίνοντας τις μέσες τιμές και τις διαμέσους των δύο αυτών ομάδων δειγμάτων, υπολογίζεται ότι τα δόντια παρουσιάζουν μια αύξηση στην κρυσταλλικότητα, της τάξεως του 0,4 και 0,5 αντίστοιχα. Δεδομένου ότι στις περισσότερες περιπτώσεις δείγμα οστού και δοντιού προέρχεται από το ίδιο άτομο (Πίνακας 4.1.3 και 4.1.4), κρατάμε αυτή τη θετική μετατόπιση πιλοτικά, για τη μελέτη των απολιθωμένων οστών και δοντιών.

Η μέση τιμή και η διάμεσος της κρυσταλλικότητας στην περίπτωση των απολιθωμένων δοντιών συμπίπτει με την αντίστοιχη μέση τιμή και διάμεσο των σύγχρονων δοντιών. Οι δύο αυτές ομάδες δειγμάτων παρουσιάζουν ακριβώς την ίδια εικόνα με μόνη διαφορά ότι το εύρος τιμών στην περίπτωση των απολιθωμένων δοντιών είναι μεγαλύτερο κατά 0,2. Λαμβάνοντας υπόψιν ότι πρόκειται για ένα μεγάλο αριθμό απολιθωμένου και βιογενούς υλικού, η εικόνα που παρουσιάζουν είναι άριστη, αποδεικνύοντας ότι δεν έχουν υποστεί ανακρυστάλλωση. Η σχέση αυτή έχει παρατηρηθεί γενικά σε προηγούμενες μελέτες (Lee-Thorp and van der Merwe, 1991; Sponheimer and Lee-Thorp, 1999).

Σε πρώτη ανάγνωση τα απολιθωμένα οστά δεν παρουσιάζουν την ίδια εικόνα. Συγκριτικά με τα σύγχρονα, οι τιμές κρυσταλλικότητας των απολιθωμένων εμφανίζονται αυξημένες κατά 0,5 περίπου, ενώ ακραίες παρατηρήσεις διαπιστώνονται εκατέρωθεν της μέσης τιμής (878, 875, A174).

Οι αυξημένες τιμές κρυσταλλικότητας των απολιθωμένων σε σχέση με τα σύγχρονα οστά έχει καταγραφεί στη διεθνή βιβλιογραφία (Schoeninger et al., 1989; Tuross et al., 1989a; Tuross et al., 1989b; Lee-Thorp and van der Merwe, 1991; Ayliffe et al., 1994; Hedges and Millard, 1995; Person, 1995; Michel et al., 1996; Farlow and Argast, 2006). Το φαινόμενο αυτό αντικατοπτρίζει μεταβολές στο μέγεθος και τη συνεκτικότητα των κρυστάλλων του βιοαπατίτη. Επιπλέον ο βαθμός αύξησης της κρυσταλλικότητας επηρεάζεται από το περιβάλλον, καθώς η κρυσταλλικότητα είναι δυνατόν να αυξηθεί εκτεταμένα σε οστά εκτεθειμένα στην επιφάνεια του εδάφους για χρόνια (Tuross et al., 1989b), ενώ ο

απαιτούμενος χρόνος είναι πολύ μεγαλύτερος (κλίμακα χιλιετιών) όταν πρόκειται για θαμμένα οστά. Έχει διαπιστωθεί ακόμη ότι θερμά κλίματα πιθανά ευνοούν την αύξηση της κρυσταλλικότητας, παράλληλα με άλλες διαγενετικές διεργασίες (Hedges, 2002). Η ταφή των δειγμάτων της παρούσας μελέτης εντός του σπηλαίου και η μη έκθεσή τους σε ακραία θερμά κλίματα αποτελούν ευνοϊκές συνθήκες συντήρησης.

Σχετικά με την εφαρμογή του πρωτοκόλλου χημικής επεξεργασίας και την επίδρασή του στην κρυσταλλικότητα των οστών, διαπιστώθηκε ότι το απολιθωμένο υλικό - σε αντίθεση με τα σύγχρονα δείγματα - δεν παρουσιάζει μεταβολή στην κρυσταλλικότητά του εξαιτίας της προετοιμασίας (Lee-Thorp, 1989; Lee-Thorp and van der Merwe, 1991).

Συνοψίζοντας λοιπόν, η κρυσταλλικότητα των απολιθωμένων οστών παρουσιάζεται αυξημένη και δεν αποτελεί παράγοντα απόρριψης δειγμάτων για ιστοπικές μελέτες, όπως προκύπτει από βιβλιογραφικά δεδομένα.

Όπως ήδη έχει αναφερθεί η κρυσταλλικότητα των σύγχρονων οστών κυμαίνεται μεταξύ 2,5 και 3,0 (Weiner et al., 1993). Στην περίπτωση της ομάδας των απολιθωμένων δειγμάτων υπάρχουν πέντε δείγματα που εμφανίζουν τιμές μέσα στο συγκεκριμένο εύρος (Πίνακας 6.3.1). Τρία από αυτά προέρχονται από το θάλαμο LAC Ic (τετράγωνο G10) του σπηλαίου και δύο από το θάλαμο LAC III (τετράγωνο R1). Το σύνολο των υπολοίπων τιμών κυμαίνεται από 3,1 έως 3,7. Παρατηρείται ότι ακόμη και στην κατώτερη τιμή (3,1) αυτής της υποομάδας δειγμάτων, ένα δείγμα ανήκει στο θάλαμο LAC Ic, ένα στο LAC III, καθώς και ένα στο LAC II. Η συνολική εικόνα λοιπόν που σχηματίζεται είναι ότι οι μικρότερες τιμές στην κρυσταλλικότητα παρατηρούνται σε δείγματα δύο συγκεκριμένων θαλάμων του σπηλαίου, του LAC Ic και LAC III, ενώ όσον αφορά τους υπόλοιπους θαλάμους δεν υπάρχει κάποια εμφανής ομαδοποίηση, αλλά αντιθέτως μια σαφής διασπορά. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι στους συγκεκριμένους θαλάμους ενδεχομένως να έχουν ταφεί μεταξύ των άλλων και πιο πρόσφατα δείγματα. Αξιοσημείωτο είναι επίσης το γεγονός ότι τα δείγματα αυτά δεν ανήκουν σε γειτονικά στρώματα εκσκαφής αλλά είναι τυχαία διασκορπισμένα στην κατακόρυφη διάσταση του απολιθωματοφόρου

στρώματος. Πρόκειται για τα δείγματα με κωδικούς 878, 875, A300, C554, 870, 877 και A308. Από τη μελέτη των ακτίνων-Χ, στο δείγμα 870 διαπιστώθηκε κρυσταλλική δομή χαλαζία και στο A300 δομή ασβεστίτη. Τα υπόλοιπα δείγματα που με τη μέθοδο ακτίνων-Χ διαπιστώθηκε κι άλλη κρυσταλλική δομή πέραν του βιοαπατίτη, δεν παρουσιάζουν κάποια ιδιαιτερότητα όσον αφορά την κρυσταλλικότητά τους, επομένως δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο σαφές συμπέρασμα. Ο οποιοσδήποτε συσχετισμός της ποιότητας των απολιθωμένων οστών με το θάλαμο εκσκαφής θα διερευνηθεί περαιτέρω σε επόμενους διαγενετικούς δείκτες.

7.3.3 Λόγος C/P

Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία (Nielsen-Marsh and Hedges, 2000b), γενικά οι τιμές του λόγου C/P σε σύγχρονα οστά κυμαίνονται περίπου στο $0,34 \pm 0,01$, ενώ παρουσιάζονται μειωμένες σε περιπτώσεις δειγμάτων που έχουν υποστεί διαγένεση. Υψηλότερες τιμές μπορεί να οφείλονται στο περιβάλλον ταφής. Είναι πιθανό να οφείλονται σε ανθρακικές ρίζες στην επιφάνεια του πλέγματος του βιοαπατίτη (Kueger, 1991) ή σε αντικαταστάσεις σε διαφορετικές θέσεις εντός του κρυσταλλικού πλέγματος (τύπου A και B) (LeGeros, 1981). Η αντικατάσταση σε θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος υποδεικνύει κάποιο βαθμό ανακρυστάλλωσης του οστού, που είναι δυνατόν να έλαβε χώρα είτε κατά τη διάρκεια της ταφής είτε κατά την αποπρωτεΐνωση στο εργαστήριο (Nielsen-Marsh, 1997).

Η μέση τιμή του λόγου C/P στην ομάδα των σύγχρονων οστών είναι 0,33 (Σχήμα 6.3.2) και ταυτίζεται με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Παρόλα αυτά ως ομάδα δειγμάτων παρουσιάζει σχετικά μεγάλο εύρος τιμών, ενώ παρατηρείται και μια ακραία παρατήρηση (δείγμα A371) που είναι σχεδόν διπλάσια από τη μέση τιμή. Η ακραία αυτή παρατήρηση ανήκει στο δείγμα A371 που μας απασχόλησε ως ακραία παρατήρηση και στην περίπτωση της κρυσταλλικότητας. Ομοίως με την παράμετρο της κρυσταλλικότητας, η αμέσως επόμενη μέγιστη τιμή ανήκει επίσης σε τμήμα αυχενικού σπονδύλου και πρόκειται για το δείγμα A401, με τιμή λόγου C/P ίση με 0,51. Η εικόνα είναι πιο σαφής πλέον. Η ιδιαιτερότητα

των οστών των σπονδύλων προφανώς επεκτείνεται και σε επίπεδο κρυσταλλικού πλέγματος, παρουσιάζοντας χαμηλή κρυσταλλικότητα και υψηλό λόγο C/P. Περαιτέρω διερεύνηση δεν κρίνεται απαραίτητη, καθώς αγγίζει πεδία που δεν αφορούν το στόχο της παρούσας μελέτης. Εάν οι ισοτοπικές τιμές των συγκεκριμένων δειγμάτων αποκλίνουν στατιστικά από το σύνολο των υπολοίπων, θα αποκλειστούν από την μελέτη. Εάν όμως είναι σε αρμονία με το σύνολο θα χρησιμοποιηθούν, διότι πρόκειται για δείγματα σύγχρονης καφέ αρκούδας, ανεπηρέαστα από διαγενετικές διεργασίες, των οποίων οι ακραίες τιμές στους δείκτες της κρυσταλλικότητας και του λόγου C/P οφείλονται στη φύση των οστών και όχι σε εξωγενείς παράγοντες που θα μπορούσαν να επηρεάσουν την αξιοπιστία τους. Επίσης, σημειώνεται ότι η ελάχιστη τιμή του λόγου C/P αντιστοιχεί στο δείγμα A370, το οποίο παρουσίασε τη μέγιστη τιμή κρυσταλλικότητας.

Στην ομάδα των σύγχρονων δοντιών οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 0,12 και 0,15, ενώ ως ακραία χαρακτηρίζεται στατιστικά η τιμή 0,18 (δείγμα C946). Οι διαφορές στη φύση των δοντιών με αυτή των οστών έχουν καταγραφεί εκτενώς στο Κεφάλαιο 2. Μία από αυτές είναι και ο βαθμός ιοντικών αντικαταστάσεων, ο οποίος στην περίπτωση των οστών αγγίζει το 6%, ενώ στην αδαμαντίνη των δοντιών το 3% (Driessens et al., 1978; LeGeros, 1991). Επιπλέον έχει αποδειχθεί ότι τα ανώριμα οστά χαρακτηρίζονται από μικρή ποσότητα ανθρακικών ριζών, οι οποίες αντικαθιστούν τις φωσφορικές με την ωρίμανση του οστού (Mkukuma et al., 2004). Καθώς λοιπόν η παρουσία των ανθρακικών ριζών αποτελεί προϊόν ιοντικής αντικατάστασης ήταν αναμενόμενο ότι οι τιμές του λόγου C/P στην περίπτωση της αδαμαντίνης των δοντιών θα παρουσιαζόταν μειωμένες σε σχέση με τις αντίστοιχες των οστών. Πράγματι οι τιμές του λόγου C/P των δοντιών ισούνται περίπου με το ήμισυ αυτών των οστών.

Στη συλλογή των σύγχρονων δειγμάτων καφέ αρκούδας περιλαμβάνεται δείγμα οστού και δοντιού από νεαρό άτομο. Τα δείγματα αυτά είναι τα A386 και A387 αντίστοιχα. Η τιμή του λόγου C/P στην περίπτωση του οστού είναι 0,3 και στο δόντι 0,13. Και στις δύο περιπτώσεις τα δείγματα δεν παρουσιάζουν ακραίες τιμές και δε διαχωρίζονται από το σύνολο των δειγμάτων. Ίδια εικόνα

παρουσίασαν και στη μέθοδο του μικροσκοπίου σάρωσης (λόγος Ca/P), επομένως στη συνέχεια της συζήτησης δε θα αντιμετωπιστούν ως δείγματα με κάποια ιδιαιτερότητα, αλλά ως μέρος του συνόλου.

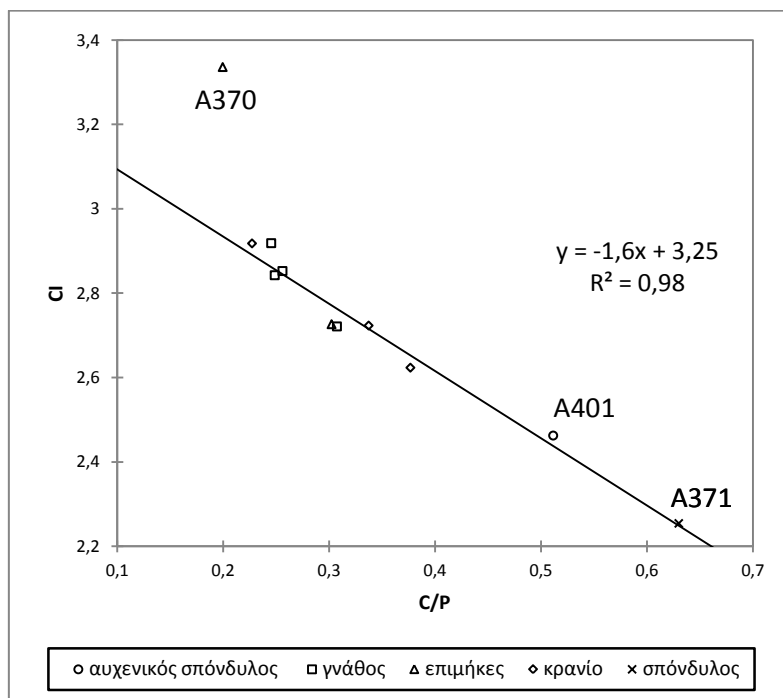
Τα απολιθωμένα οστά και δόντια παρουσιάζουν παρόμοια εικόνα, με ίδια διακύμανση τιμών, παρόμοιο εύρος και με τις μέσες τιμές τους σχεδόν να συμπίπτουν. Συγκριτικά με τα σύγχρονα οστά, τοποθετούνται σε χαμηλότερες τιμές λόγου, ενώ σε σχέση με τα σύγχρονα δόντια οι τιμές τους είναι ελαφρώς υψηλότερες. Στο σύνολο των λόγων C/P των απολιθωμένων οστών ξεχωρίζουν ως ακραίες παρατηρήσεις τα δείγματα A174 (ελάχιστη τιμή), A306 (μέγιστη τιμή), A300 και 870. Αντίθετα, τα απολιθωμένα δόντια δεν παρουσιάζουν ακραίες παρατηρήσεις στους λόγους C/P.

7.3.4 Σχέση κρυσταλλικότητας και λόγου C/P

Η κρυσταλλικότητα που υπολογίστηκε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπερύθρου παρουσιάζει, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Wright and Schwarcz, 1996; Nielsen-Marsh and Hedges, 2000b), έναν αρνητικό συσχετισμό με τον παράγοντα C/P. Πράγματι, η σχέση μεταξύ της κρυσταλλικότητας και του λόγου C/P είναι γραμμική στην περίπτωση των σύγχρονων οστών της παρούσας μελέτης (Σχήμα 7.3.1). Η ευθεία που συνδέει τους δύο αυτούς παράγοντες είναι $CI = -1,6(C/P)+3,25$ (εξαιρώντας την ακραία παρατήρηση A370), έχοντας υψηλό συντελεστή προσδιορισμού ($R^2 = 0,98$).

Οι μέγιστες τιμές του λόγου C/P αντιστοιχούν στα δύο δείγματα σπονδύλων. Συγκεκριμένα, ο σπόνδυλος (A371) και ο αυχενικός σπόνδυλος (A401) τοποθετούνται στο άκρο της ευθείας με χαμηλή κρυσταλλικότητα και υψηλό λόγο C/P (Σχήμα 7.3.1). Εν τούτοις, τα δείγματα παρουσιάζουν σύμφωνη σχέση των δύο παραμέτρων (κρυσταλλικότητα και C/P) με τα υπόλοιπα δείγματα σύγχρονων οστών, αποδεικνύοντας την αξιοπιστία τους, ενώ επισημαίνεται η ιδιαιτερότητα της φύσης τους (σπόνδυλοι). Επιπλέον, το γεγονός ότι αποτελούν τα μοναδικά δείγματα σπονδύλων στην παρούσα μελέτη, δεν επιτρέπει περαιτέρω στατιστική ανάλυση για εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων.

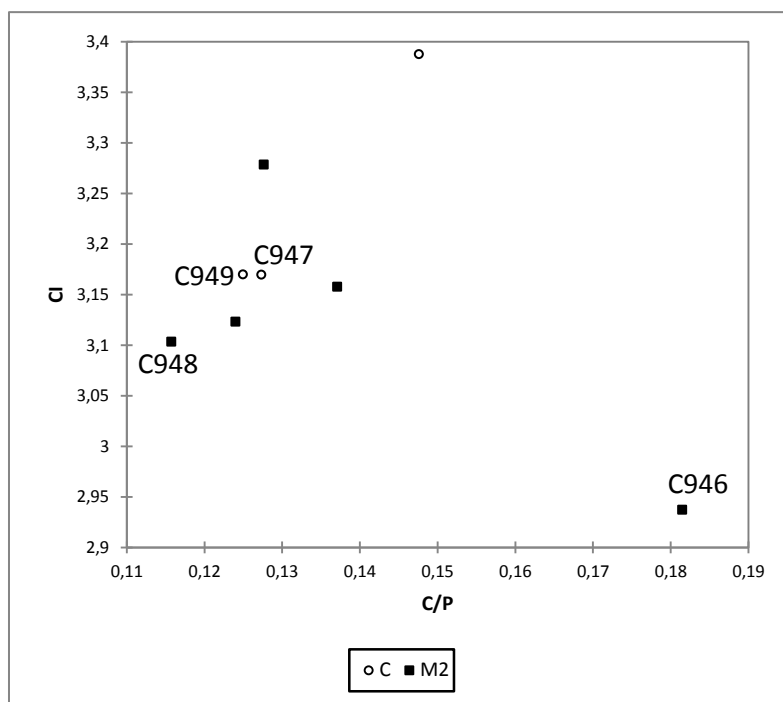
Το μόνο δείγμα που αποκλίνει είναι το επίμηκες οστό από το σπήλαιο της Φλώρινας (A370), η ιδιαιτερότητα του οποίου επισημάνθηκε ήδη στο σχολιασμό των αποτελεσμάτων της κρυσταλλικότητας και αποκλείστηκε από τη μελέτη.



Σχήμα 7.3.1. Διάγραμμα όπου προβάλλονται οι λόγοι C/P σε σχέση με το δείκτη κρυστάλλωσης (CI) των σύγχρονων οστών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos*, ανά είδος οστού (αυχένας, γνάθος, επίμηκες, κρανίο, σπόνδυλος).

Τα σύγχρονα δόντια δεν παρουσιάζουν μια σαφή συσχέτιση. Το εύρος των τιμών τους και στους δύο παράγοντες είναι μικρό (Πίνακας 6.3.4) και σε συνδυασμό με το σχετικά μικρό αριθμό δειγμάτων είναι παρακινδυνευμένη οποιαδήποτε περαιτέρω ερμηνεία. Το δείγμα το οποίο διαχωρίζεται εμφανώς είναι το C946 που παρουσιάζει χαμηλή κρυσταλλικότητα σε συνδυασμό με υψηλό λόγο C/P. Πρόκειται για γομφίο (M2), ενώ στη συλλογή των σύγχρονων δοντιών περιλαμβάνεται και ο κυνόδοντας του ίδιου ατόμου (δείγμα C947). Ένα επιπλέον ζευγάρι δοντιών περιλαμβάνεται στη συλλογή (Πίνακας 4.1.4 και Πίνακας 6.3.4), εκ των οποίων επίσης συμμετέχουν ο γομφίος (M2, δείγμα C948) και ο κυνόδοντας (C, δείγμα C949). Οι τιμές και των δύο παραγόντων στην περίπτωση του δεύτερου ζεύγους δοντιών ταυτίζεται, ενώ παράλληλα όπως είναι εμφανές και στο Σχήμα 7.3.2, δεν υπάρχει κάποια ομαδοποίηση ή τάση

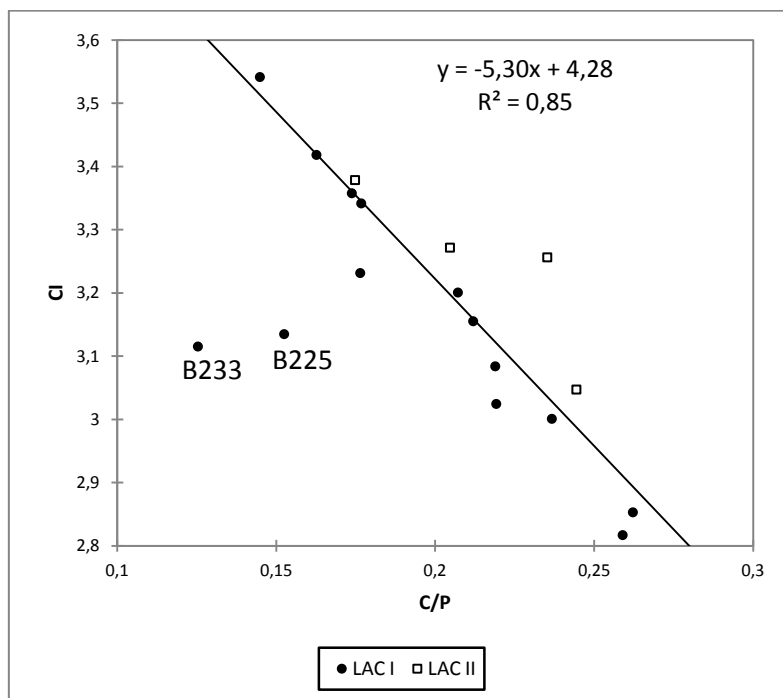
διαχωρισμού των γομφίων από τους κυνόδοντες. Βάσει αυτών των δεδομένων δεν υπάρχει σαφής εξήγηση της διαφοροποίησης του δείγματος C946 από το σύνολο των υπολοίπων. Αναμένεται η ερμηνεία των ισοτοπικών δεδομένων για μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα.



Σχήμα 7.3.2. Διάγραμμα όπου προβάλλονται οι λόγοι C/P σε σχέση με το δείκτη κρυστάλλωσης (CI) των σύγχρονων δοντιών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos*, ανά είδος δοντιού (C: κυνόδοντας, M2: γομφίος).

Η ομάδα των απολιθωμένων δοντιών παρουσιάζει μια σαφή γραμμική συσχέτιση μεταξύ των δύο παραγόντων (Σχήμα 7.3.3). Εξάιρεση στο σύνολο αποτελούν τα δείγματα B225 και B233, τα οποία παρουσιάζουν αμφότερα τιμή κρυσταλλικότητας 3,1 ενώ ο λόγος C/P είναι 0,15 και 0,13 αντίστοιχα. Πρόκειται για γαλακτικά θραύσματα κυνόδοντα και προγομφίου. Τα υπόλοιπα απολιθωμένα γαλακτικά δόντια δεν εμφανίζουν κάποια διαφοροποίηση αναφορικά με τη γραμμική σχέση που συνδέει τις παραμέτρους CI και C/P. Ως εκ τούτου, ο τύπος των απολιθωμένων δοντιών (γαλακτικά ή μη) δε μπορεί να θεωρηθεί ως καθοριστικός παράγοντας της σχέσης του δείκτη κρυστάλλωσης και του λόγου C/P στα δείγματα της μελέτης. Σχετικά με τα δείγματα B225 και B233, η διαφοροποίησή τους θα διερευνηθεί στη συνέχεια, εξετάζοντας την

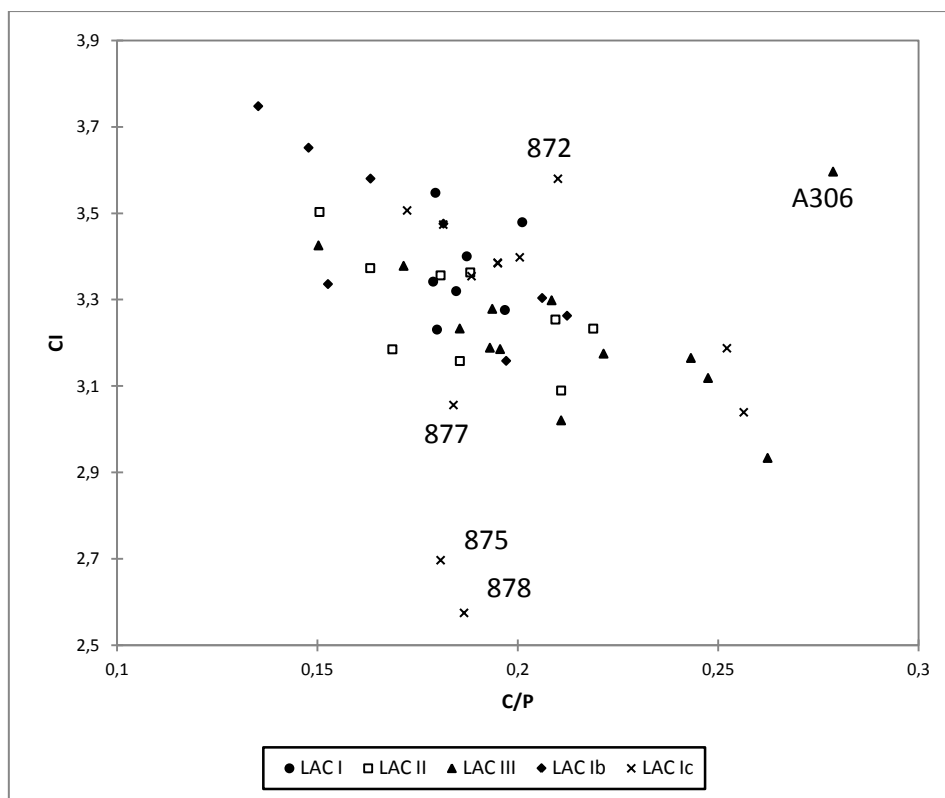
ισοτοπική τους σύσταση. Η ευθεία που συνδέει τα υπόλοιπα απολιθωμένα δόντια είναι $y = -5,30x + 4,28$, με αρκετά υψηλό συντελεστή προσδιορισμού ($R^2 = 0,85$).



Σχήμα 7.3.3. Διάγραμμα όπου προβάλλονται οι λόγοι C/P σε σχέση με το δείκτη κρυστάλλωσης των απολιθωμένων δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, ανά θάλαμο σπηλαίου (LAC I και LAC II). Απεικονίζεται επίσης η γραμμική συσχέτιση μεταξύ του λόγου C/P και του δείκτη κρυστάλλωσης.

Το διάγραμμα των απολιθωμένων οστών (Σχήμα 7.3.4) παρουσιάζει μια τάση γραμμικής σχέσης μεταξύ των δύο παραγόντων, η οποία όμως δεν είναι τόσο ξεκάθαρη όσο στην περίπτωση των απολιθωμένων δοντιών. Παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον η μελέτη των δειγμάτων για κάθε θάλαμο του σπηλαίου ξεχωριστά. Ο θάλαμος LAC I εμφανίζει μια ομαδοποίηση των τιμών με μικρές αποκλίσεις (Σχήμα 7.3.5α), χωρίς κάποια γραμμική συσχέτιση μεταξύ των δύο παραγόντων. Κανένα δείγμα δε διαχωρίζεται, αλλά αντίθετα τοποθετούνται στο κέντρο του συνόλου (Σχήμα 7.3.4). Στην περίπτωση του θαλάμου LAC II οι τιμές παρουσιάζουν μεγαλύτερη διακύμανση κυρίως στο λόγο C/P (Σχήμα 7.3.5β). Επιπλέον έχουν μια σαφή γραμμική σχέση και δεν παρατηρούνται ακραίες τιμές

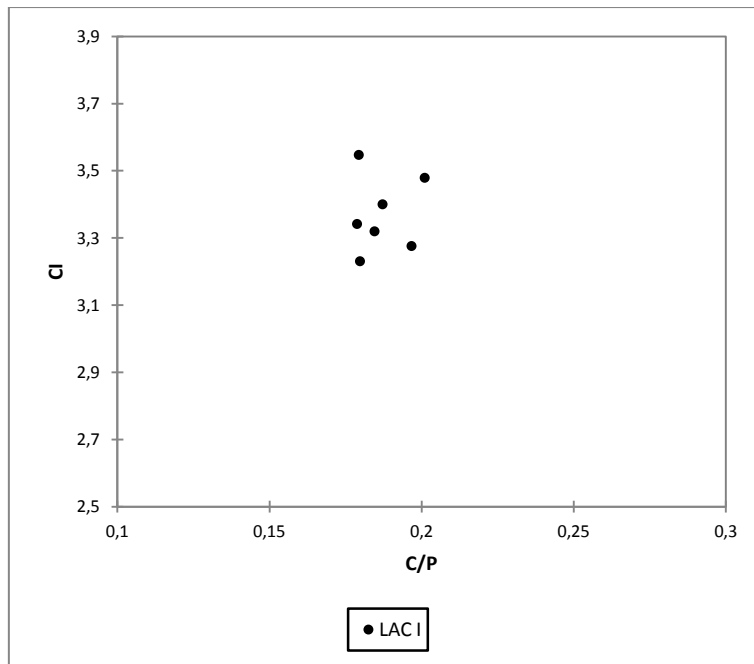
επί του συνόλου. Η διακύμανση των τιμών τόσο της κρυσταλλικότητας όσο και του λόγου C/P είναι μεγαλύτερη στα δείγματα του θαλάμου LAC III. Οι τιμές ακολουθούν την τάση της ευθείας των δειγμάτων του θαλάμου LAC II (Σχήμα 7.3.5γ). Από τη σχέση αυτή εξαιρέθηκε η ακραία παρατήρηση (δείγμα A306), το οποίο έχει τη μεγαλύτερη τιμή C/P (0,28) από το σύνολο των απολιθωμένων οστών και διαφοροποιείται σημαντικά, αποκλείοντας από τη γραμμική τάση. Τα δείγματα του θαλάμου LAC Ib παρουσιάζουν παρόμοια εικόνα με αυτά του θαλάμου LAC III (Σχήμα 7.3.5δ) με τη διαφορά ότι ομαδοποιούνται στο άλλο άκρο του συνόλου των τιμών (Σχήμα 7.3.4). Τα δείγματα A173 και A174 παρουσιάζουν την υψηλότερη κρυσταλλικότητα σε συνδυασμό με το μικρότερο λόγο C/P για το σύνολο των δειγμάτων. Επιπλέον εξαιρετικά ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι τα έξι από τα οκτώ δείγματα του συγκεκριμένου θαλάμου έχουν μια απόλυτα γραμμική σχέση μεταξύ των δύο παραγόντων [$R^2 = 0,99$ ($y = -6,18x + 4,58$)], ενώ τα άλλα δύο δείγματα (A178 και C499) αντιπροσωπεύουν τα δύο κατώτερα στρώματα του απολιθωματοφόρου ορίζοντα στο θάλαμο LAC Ib του σπηλαίου. Όσον αφορά το θάλαμο LAC Ic του σπηλαίου, οι τιμές του λόγου C/P κυμαίνονται εντός των πλαισίων του συνόλου, ενώ οι τιμές της κρυσταλλικότητας παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη διασπορά σε σχέση με τους υπόλοιπους θαλάμους. Η πλειοψηφία των δειγμάτων εμφανίζει μια γραμμική σχέση (Σχήμα 7.3.5ε), ακολουθώντας τη γραμμική τάση του συνόλου (Σχήμα 7.3.4). Από τη σχέση αυτή εξαιρούνται οι τέσσερις ακραίες παρατηρήσεις (δείγματα 878, 875, 877 και 872). Τα δείγματα 878 και 875 διαχωρίζονται πλήρως, όχι μόνο από το υλικό του συγκεκριμένου θαλάμου αλλά από τη συνολική εικόνα των δειγμάτων (Σχήμα 7.3.4). Μια πιο σφαιρική εικόνα θα διαμορφωθεί στη συνέχεια με τη μελέτη των ισοτόπων, όμως σε πρώτη ανάγνωση τα δύο αυτά δείγματα παρουσιάζουν τιμές κρυσταλλικότητας σύγχρονων οστών και τιμές λόγου C/P αναμενόμενες σε απολιθωμένο υλικό. Παρατηρώντας τη διακύμανση των τιμών σε σχέση με το βάθος των στρωμάτων του απολιθωματοφόρου ορίζοντα, δε διαπιστώνεται κάποια τάση ή/και κατανομή.



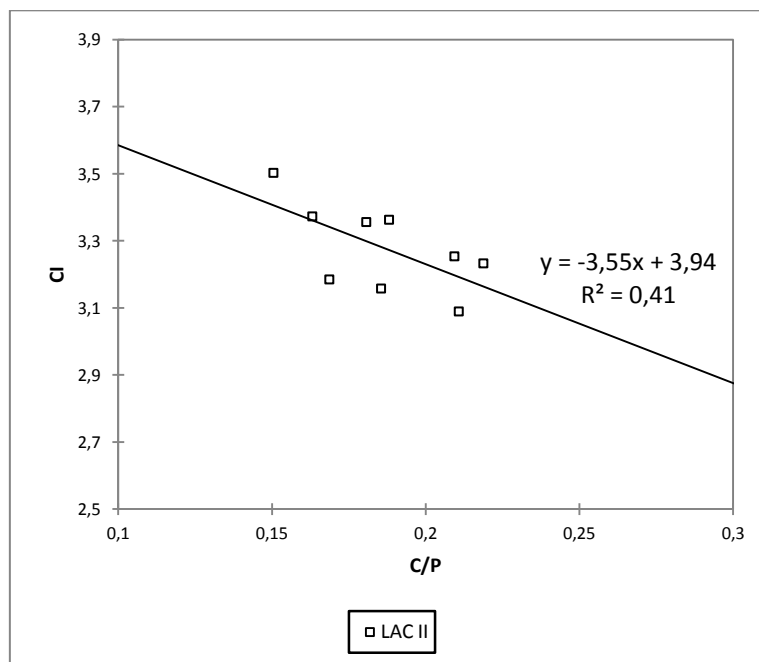
Σχήμα 7.3.4. Διάγραμμα που προβάλλονται οι λόγοι C/P σε σχέση με το δείκτη κρυστάλλωσης των απολιθωμένων οστών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαιίου Λουτρών Αλμωπίας, ανά θάλαμο σπηλαιίου (LAC I, LAC II, LAC III, LAC Ib και LAC Ic).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν το βαθμό της διαγένεσης απολιθωμένου σκελετικού υλικού είναι πολυάριθμοι (Παράγραφος 2.6.3), οι περισσότεροι από τους οποίους σχετίζονται με το περιβάλλον ταφής. Έχοντας λοιπόν στην παρούσα μελέτη σκελετικό υλικό ενός είδους, σε κοινό περιβάλλον ταφής, μπορούμε να δεχτούμε την παραδοχή ότι ο βαθμός διαγένεσης του υλικού εξαρτάται από την περίοδο ταφής. Ένα τέτοιο μοντέλο φυσικά θα μπορούσε να αποτελέσει μόνο ένδειξη και όχι απόδειξη για την εξέλιξη του σπηλαιίου στο γεωλογικό χρόνο.

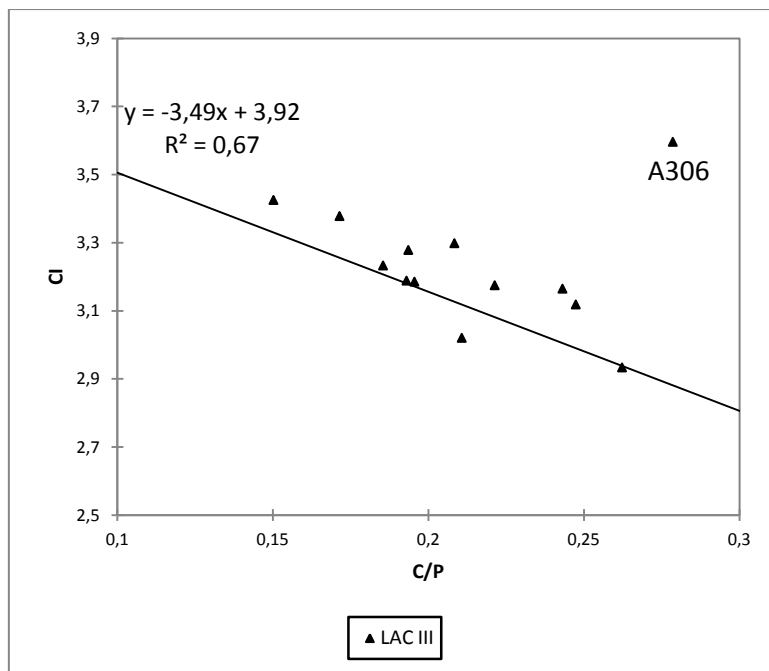
Η τάση για μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα (Bartsiakas and Middleton, 1992), καθώς και ο συνδυασμός αύξησης της κρυσταλλικότητας με την ελάττωση του λόγου C/P είναι ένδειξη ανακρυστάλλωσης (Wright and Schwarcz, 1996; Nielsen-Marsh and Hedges, 2000b; Garvie-Lok et al., 2004).



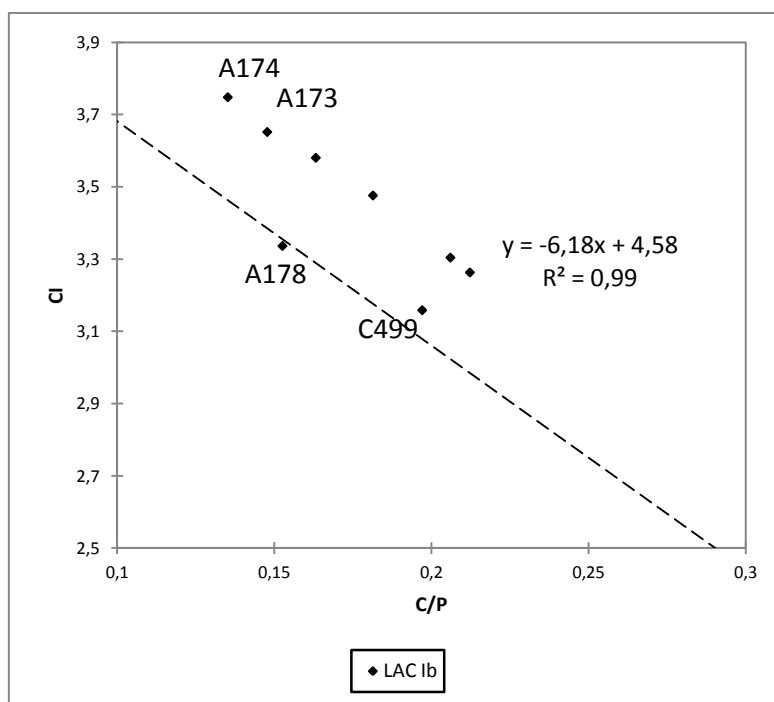
Σχήμα 7.3.5α. Διάγραμμα που προβάλλονται οι λόγοι C/P σε σχέση με το δείκτη κρυστάλλωσης των απολιθωμένων οστών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας του θαλάμου LAC I.



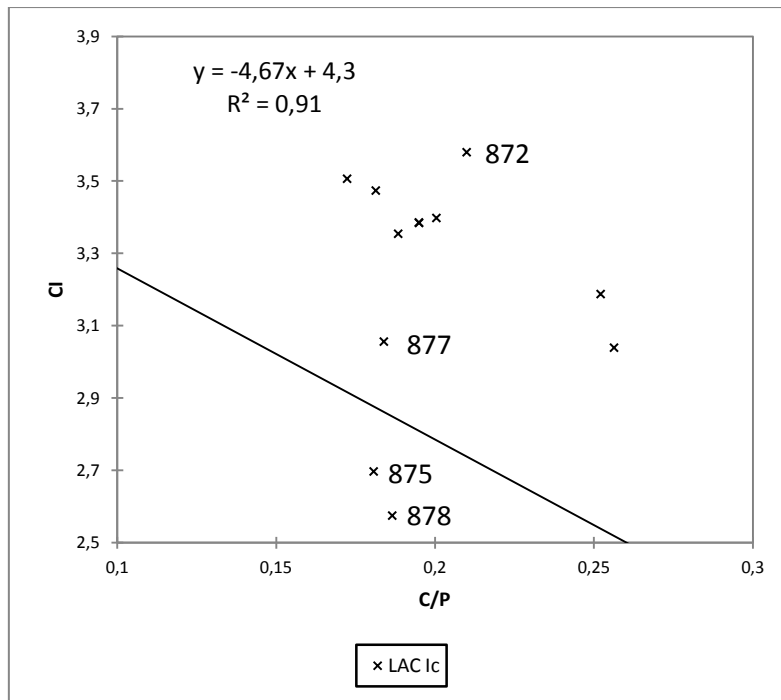
Σχήμα 7.3.5β. Διάγραμμα που προβάλλονται οι λόγοι C/P σε σχέση με το δείκτη κρυστάλλωσης των απολιθωμένων οστών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας του θαλάμου LAC II.



Σχήμα 7.3.5γ. Διάγραμμα που προβάλλονται οι λόγοι C/P σε σχέση με το δείκτη κρυστάλλωσης των απολιθωμένων οστών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας του θαλάμου LAC III.



Σχήμα 7.3.5δ. Διάγραμμα που προβάλλονται οι λόγοι C/P σε σχέση με το δείκτη κρυστάλλωσης των απολιθωμένων οστών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας του θαλάμου LAC Ib.



Σχήμα 7.3.5ε. Διάγραμμα που προβάλλονται οι λόγοι C/P σε σχέση με το δείκτη κρυστάλλωσης των απολιθωμένων οστών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαιού Λουτρών Αλμωπίας του θαλάμου LAC Ic.

Συνοπτικά λοιπόν, όπως προκύπτει από τη σχέση κρυσταλλικότητας και του λόγου C/P, στο θάλαμο LAC I δεν εμφανίζεται κάποια γραμμική συσχέτιση που να συνδέει τους δύο διαγενετικούς παράγοντες, ενώ το μικρό εύρος τιμών είναι ένδειξη μιας ταυτόχρονης και πιθανά ανεπηρέαστης ταφής. Το LAC II ακολουθεί τη γραμμική τάση του συνόλου, ενώ η διασπορά είναι τυχαία κατά την κατακόρυφη διάταξη του απολιθωματοφόρου ορίζοντα. Παρόμοια είναι και η εικόνα του θαλάμου LAC III, με εξαίρεση το δείγμα A306 που αποτελεί ακραία παρατήρηση.

Στο θάλαμο LAC Ib τα δύο κατώτερα στρώματα του τετραγώνου διαχωρίζονται, υποδεικνύοντας διαφορετικές συνθήκες ταφής. Το δείγμα οστού που προέρχεται από το ανώτερο στρώμα του απολιθωματοφόρου ορίζοντα (A172) και βρίσκεται πάνω στην ευθεία που σχηματίζουν τα οστά όλων των στρωμάτων (Σχήμα 7.3.5δ), πλην των δύο κατώτερων, παρουσιάζει τη χαμηλότερη τιμή κρυσταλλικότητας και τον υψηλότερο λόγο C/P. Τοποθετείται επομένως στο κάτω άκρο της ευθείας (Σχήμα 7.3.5δ).

Με βάση τα αποτελέσματα που προκύπτουν μέχρι αυτό το σημείο της μελέτης διακρίνονται τρία κύρια επεισόδια ιζηματογένεσης. Τα δύο κατώτερα στρώματα αφενός παρουσιάζουν ελαφρώς διαφοροποιημένες διαγενετικές συνθήκες και αφετέρου εμφανίζονται αντεστραμμένα. Με την παραδοχή που περιγράφηκε παραπάνω, το οστό που τοποθετείται στο κατώτερο στρώμα (C499) θα αναμενόταν να παρουσιάζει υψηλότερη κρυσταλλικότητα και χαμηλότερο λόγο C/P από το υπερκείμενο (A178), όμως είναι αντεστραμμένα. Θα μπορούσε να γίνει η υπόθεση ότι δεν πρόκειται για *in situ* εναπόθεση αλλά για μεταφορά. Ακολουθούν προς τα επάνω τα επόμενα πέντε στρώματα στα οποία το σκελετικό υλικό εμφανίζεται να τοποθετείται σταδιακά από το νεότερο (στο κατώτερο στρώμα) προς το παλαιότερο (στο ανώτερο στρώμα), δηλαδή πάλι αντεστραμμένα. Τέλος το ανώτερο απολιθωματοφόρο στρώμα παρουσιάζεται ως το "νεότερο" βάσει της παραδοχής, χωρίς τη δυνατότητα υπόθεσης εάν πρόκειται για προϊόν μεταφοράς ή *in situ* εναπόθεση, καθώς σηματοδοτεί το πέρας του απολιθωματοφόρου ορίζοντα.

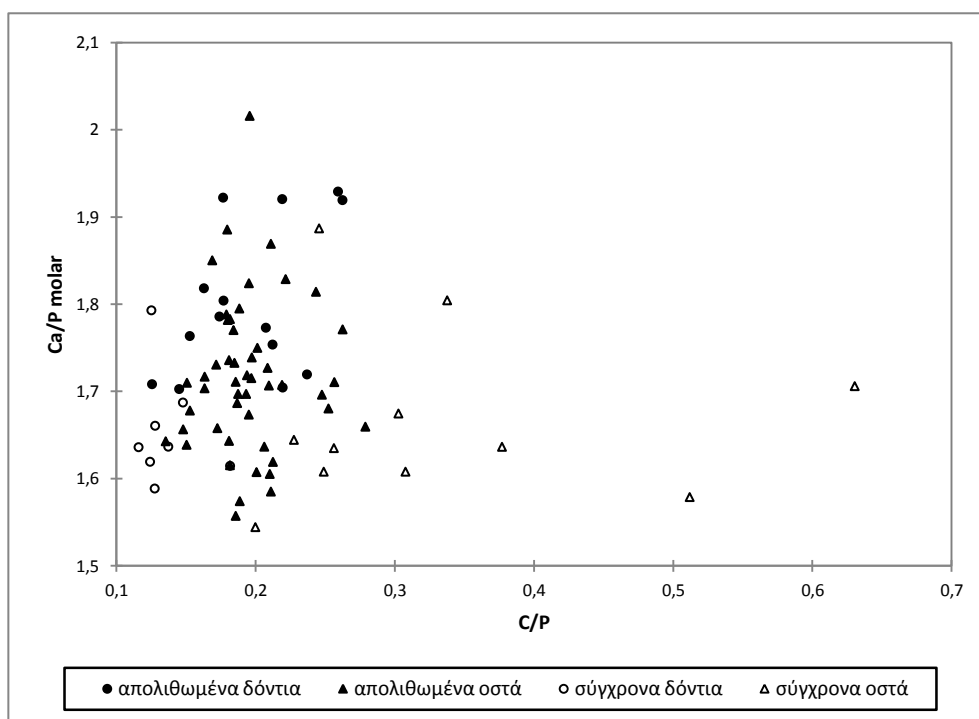
Η περίπτωση του LAC Ib επιτρέπει τη δημιουργία σεναρίων για τρία κύρια πλημμυρικά γεγονότα που δημιούργησαν τον απολιθωματοφόρο ορίζοντα και που πιθανότατα μετέφεραν το σκελετικό υλικό στο συγκεκριμένο χώρο του σπηλαίου. Τυχαία διασπορά και κατανομή του σκελετικού υλικού αποδεικνύουν τα αποτελέσματα από το θάλαμο LAC Ic, του οποίου χαρακτηριστικό είναι το μεγάλο εύρος τιμών που παρουσιάζει στον παράγοντα της κρυσταλλικότητας. Οι ακραίες παρατηρήσεις διαχωρίζονται σε δύο κατηγορίες εκ των οποίων η πρώτη αποκλίνει από την ευθεία (877 και 872), ενώ η δεύτερη διαχωρίζεται πλήρως (875 και 878). Σύμφωνα με τη Χατζοπούλου (2014) το κλαστικό φορτίο εισήλθε πιθανότατα εντός του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας κοντά στο χώρο των θαλάμων LAC Ib και LAC Ic και η τελευταία θέση πρέπει να επικοινωνούσε με το θάλαμο LAC III. Στους θάλαμους LAC I και LAC II δε βρέθηκαν κροκάλες και το απολιθωματοφόρο ίζημα είναι πλούσιο σε μαρμαρυγίες και αργιλικά ορυκτά.

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη των ιζημάτων (Χατζοπούλου, 2014) του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας ενισχύουν την υπόθεση των

πλημμυρικών γεγονότων που επηρέασαν τα απολιθωματοφόρα στρώματα, όπως αυτή προέκυψε από τη διαγενετική μελέτη του σκελετικού υλικού της *U. ingressus* στην παρούσα μελέτη.

7.3.5 Σχέση των λόγων Ca/P και C/P

Το διάγραμμα των λόγων C/P και Ca/P δεν δείχνει κάποιο συσχετισμό μεταξύ των δύο παραμέτρων (Σχήμα 7.3.6). Η τυχαία διασπορά των τιμών συνεπάγεται ότι δεν υπάρχει κάποια σχέση μεταξύ της παρουσίας του ασβεστίου και του άνθρακα εντός του κρυσταλλικού πλέγματος. Η διαπίστωση αυτή επί της ουσίας μεταφράζεται στο ότι ο δείκτης Ca/P δεν επηρεάζει την παρουσία των ανθρακικών ριζών, οι οποίες εξετάζονται στην παρούσα μελέτη. Ως εκ τούτου η απόρριψη δειγμάτων για τις ισοτοπικές αναλύσεις λόγω τυχόν ακραίων παρατηρήσεων του λόγου Ca/P δεν μπορεί να υποστηριχθεί.



Σχήμα 7.3.6. Οι λόγοι C/P σε σχέση με το λόγο Ca/P των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαιού Λουτρών Αλμωπίας και των σύγχρονων οστών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης.

7.3.6 Δείκτες BPI, API και BAI

Στην κρυσταλλική δομή του βιοαπατίτη τα ανθρακικά ιόντα αντικαθιστούν τα φωσφορικά (*structural carbonate*) ή απορροφούνται στις κρυσταλλικές επιφάνειες (*adsorbed carbonate*) (Betts et al., 1981; LeGeros, 1981). Στη δεύτερη περίπτωση ο άνθρακας απορροφάται τόσο με τη μορφή CO_3^{2-} όσο και ως HCO_3^- , ωστόσο η γνώση σχετικά με την ποσοστιαία αναλογία τους είναι ανεπαρκής (Lee-Thorp and van der Merwe, 1991).

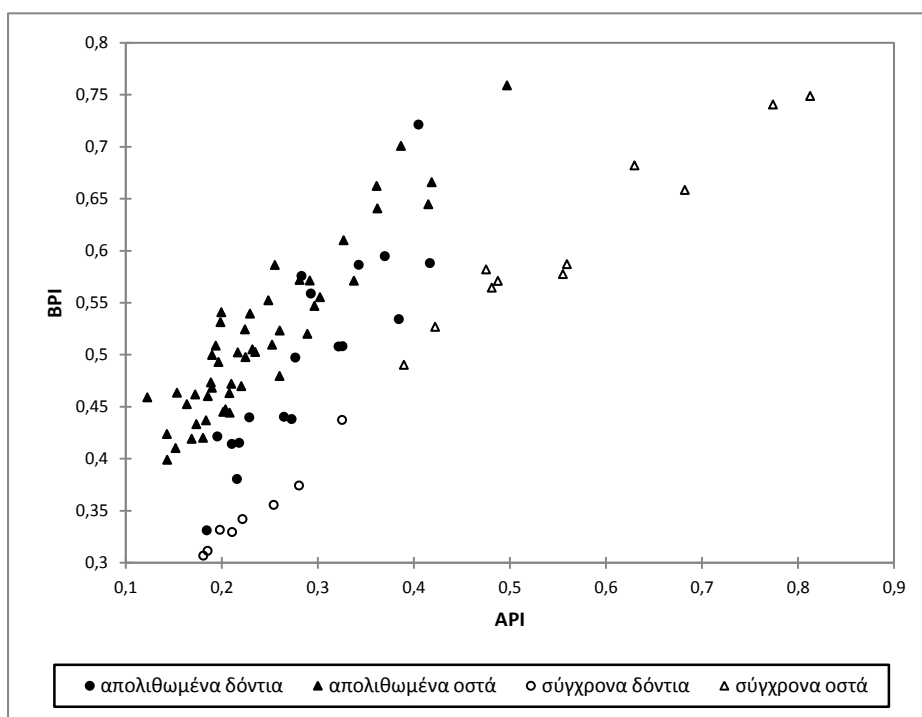
Η αύξηση του παράγοντα BAI (*type B carbonate to type A Index*) υποδεικνύει διαφοροποίηση κατά τη απολίθωση. Η διαπίστωση αυτή έχει καταγραφεί στη βιβλιογραφία τόσο σε δείγματα οστών όσο και δοντιών (Hassan, 1977; Michel et al., 1995; Sponheimer and Lee-Thorp, 1999). Επομένως, η σχετική αύξηση των ανθρακικών τύπου-B ως προς τα ανθρακικά τύπου-A χαρακτηρίζει την απολίθωση. Σύμφωνα με τους Sponheimer και Lee-Thorp (1999) τρεις είναι οι μηχανισμοί που επιφέρουν αυτή τη μεταβολή: 1) η ενσωμάτωση εξωγενών ανθρακικών στις θέσεις τύπου-B, 2) η ενδογενής απώλεια ανθρακικών τύπου-A και 3) η εσωτερική αναδιοργάνωση των ανθρακικών. Η κάθε περίπτωση θα εξεταστεί αναλυτικά και θα εκτιμηθεί.

1. Η ενσωμάτωση εξωγενών ανθρακικών μπορεί να προκαλέσει αύξηση του παράγοντα BAI με δύο διαφορετικούς μηχανισμούς. Στην πρώτη περίπτωση (1α) εξωγενή ανθρακικά ιόντα αντικαθιστούν τις φωσφορικές ρίζες του πλέγματος, ενώ στη δεύτερη (1β) δημιουργούνται νέοι εμπλουτισμένοι στον παράγοντα BAI βιοαπατίτες. Σε τέτοιου είδους μηχανισμούς περισσότερο ευαίσθητα είναι τα οστά (Κεφάλαιο 2), το αποτέλεσμα των οποίων θα ήταν αύξηση των περιεχομένων ανθρακικών και κατά συνέπεια αύξηση του παράγοντα BPI και του λόγου C/P (Hassan, 1977; Michel et al., 1995). Μελετώντας τους δύο αυτούς παράγοντες, οι οποίοι επί τοις ουσίας αντικατοπτρίζουν το σύνολο των ανθρακικών στο κρυσταλλικό πλέγμα, διαπιστώνεται ότι ειδικά στην περίπτωση των απολιθωμένων οστών οι τιμές είναι εμφανώς μειωμένες σε σχέση με τα σύγχρονα οστά (Σχήμα 6.3.6). Κατόπιν τούτου η αντικατάσταση φωσφορικών ριζών από εξωγενείς ανθρακικές ρίζες δεν

είναι δυνατόν να έλαβε χώρα στην περίπτωση των δειγμάτων απολιθωμένων οστών της παρούσας μελέτης. Το απολιθωματοφόρο στρώμα και συνεπώς οι συνθήκες ταφής είναι κοινές τόσο για τα οστά όσο και για τα δόντια. Συνεπώς, εφόσον ο μηχανισμός αυτός απορρίφθηκε για τα δείγματα των οστών, απορρίπτεται και για την περίπτωση των απολιθωμένων δοντιών. Το συγκεκριμένο περιβάλλον ταφής δεν ευνόησε την ενσωμάτωση εξωγενών ανθρακικών στα απολιθωμένα οστά, επομένως ούτε στα δόντια, τα οποία επιπλέον είναι εκ φύσεως πιο ανθεκτικά στις διαγενετικές διεργασίες. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το δείγμα απολιθωμένου οστού A136. Το συγκεκριμένο δείγμα είχε απασχολήσει στην ερμηνεία των φασμάτων ακτίνων-X διότι είχε διαπιστωθεί η παρουσία εξωγενούς ανθρακικής κρυσταλλικής δομής (ασβεστίτης). Το δείγμα απαλλάχθηκε από τον ασβεστίτη εξαιτίας της εφαρμογής της χημικής επεξεργασίας, όπως αποδείχθηκε μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου. Στο διάγραμμα του παράγοντα BAI (Σχήμα 6.3.7) εμφανίζεται ως ακραία παρατήρηση, εμφανώς απομακρυσμένη τιμή από το σύνολο των υπολοίπων απολιθωμένων οστών. Η παρουσία του ασβεστίτη επηρέασε την κρυσταλλική δομή του δείγματος A136. Εάν είχε λάβει χώρα η αντικατάσταση εξωγενών ανθρακικών στις θέσεις τύπου-B θα αναμενόταν μια αυξημένη τιμή BPI, κάτι το οποίο δεν παρατηρείται. Επομένως το συγκεκριμένο δείγμα ανήκει στη δεύτερη υποπερίπτωση (1β) δηλαδή στη δημιουργία νέου εμπλουτισμένου σε BAI βιοαπατίτη. Ως εκ τούτου οι ισοτοπικές του τιμές δεν αντικατοπτρίζουν το αρχικό βιολογικό σήμα και απορρίπτεται από τη μελέτη. Τα υπόλοιπα δείγματα στα οποία ανιχνεύτηκε ασβεστίτης (A142, A135 και A300) δεν παρουσιάζουν υψηλές τιμές του παράγοντα BAI, οπότε παραμένουν.

2. Στα διαγράμματα των παραγόντων BPI (*type B carbonate to Phosphate Index*) (Σχήμα 6.3.6) και API (*type B carbonate to Phosphate Index*) (Σχήμα 6.3.5) στην περίπτωση των απολιθωμένων οστών είναι φανερό η απώλεια τόσο ανθρακικών τύπου-B όσο και τύπου-A. Από το

συνδυαστικό παράγοντα BAI προκύπτει ότι υπερτερεί η απώλεια των ανθρακικών τύπου-A. Τα απολιθωμένα δόντια παρουσιάζουν διαφορετική εικόνα. Ο παράγοντας API είναι ελαφρώς αυξημένος σε σχέση με τα σύγχρονα δόντια, ενώ ο παράγοντας BPI εμφανίζει μεγαλύτερη αύξηση σε συνδυασμό όμως με μεγάλο εύρος τιμών. Ο συνδυαστικός όμως παράγοντας BAI φανερώνει μια μικρή αύξηση συγκριτικά με τα σύγχρονα δόντια, όμοια με τον παράγοντα API. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνεται με τα διαγράμματα του παράγοντα BPI σε σχέση με τον API (Σχήμα 7.3.7), όπου είναι εμφανής η γραμμική μεταξύ τους τάση, γεγονός που φανερώνει ότι η απώλεια του ενός τύπου ανθρακικών συνεπάγεται και απώλεια του άλλου τύπου.



Σχήμα 7.3.7. Διάγραμμα όπου προβάλλεται η σχέση των δεικτών BPI και API των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας και των σύγχρονων οστών και δοντιών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης.

Στο διάγραμμα όμως των παραγόντων BAI και API (Σχήμα 7.3.8) είναι εμφανές ότι η απώλεια των ανθρακικών τύπου-A υπερτερεί. Μεγαλύτερη

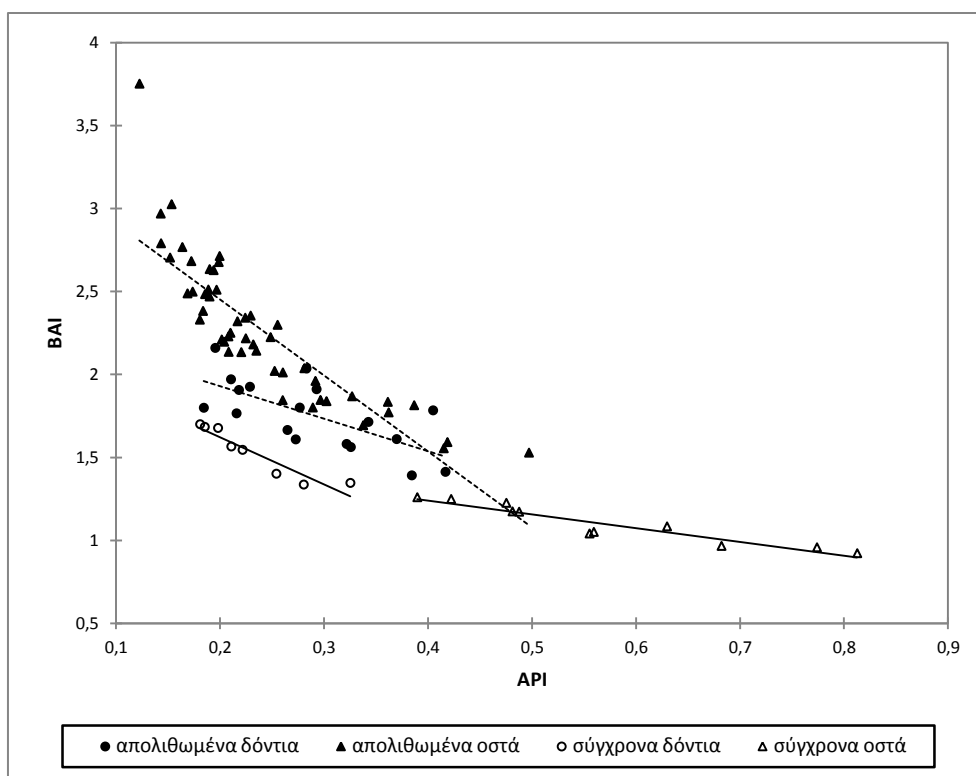
αρνητική κλίση παρουσιάζουν, όπως αναμενόταν, τα απολιθωμένα οστά. Αναλυτικά οι ευθείες που αντιπροσωπεύουν την κάθε ομάδα δειγμάτων είναι οι εξής:

$$BAI = -0,83 * API + 1,6 \quad (R^2=0,90) \quad \text{σύγχρονα οστά}$$

$$BAI = -2,83 * API + 2,2 \quad (R^2=0,89) \quad \text{σύγχρονα δόντια}$$

$$BAI = -1,97 * API + 2,3 \quad (R^2=0,50) \quad \text{απολιθωμένα δόντια}$$

$$BAI = -4,52 * API + 3,4 \quad (R^2=0,74) \quad \text{απολιθωμένα οστά}$$



Σχήμα 7.3.8. Διάγραμμα όπου προβάλλεται η σχέση των δεικτών BAI και API των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας και των σύγχρονων οστών και δοντιών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης, καθώς και οι αντίστοιχες ευθείες συσχέτισης ανά ομάδα δειγμάτων.

Συνεπώς όλοι οι παράγοντες συνολικά και ο συνδυασμός αυτών υποδηλώνουν ότι η επιλεκτική απώλεια των ανθρακικών τύπου-A συνεισφέρει (εν μέρει τουλάχιστον) στην αύξηση του παράγοντα BAI

κατά τη διάρκεια της απολίθωσης όπως αναφέρουν και οι Sponheimer και Lee-Thorp (1999). Η διαδικασία αυτή βασίζεται σε δύο μηχανισμούς. Στον πρώτο συμμετέχει ενσωμάτωση φθορίου, τα ιόντα του οποίου δείχνουν προτίμηση στις θέσεις τύπου-A (Trombe, 1972; Grynpas and Rey, 1992). Μια τέτοια περίπτωση απορρίπτεται, καθώς στα δείγματα της παρούσας μελέτης δεν ανιχνεύτηκε φθοριοαπατίτης (Παράγραφος 6.3). Ο δεύτερος μηχανισμός είναι η επιλεκτική απομάκρυνση των ανθρακικών τύπου-A εξαιτίας των συνθηκών του περιβάλλοντος ταφής. Και οι δύο μηχανισμοί οδηγούν στην αύξηση της κρυσταλλικότητας των δειγμάτων, φαινόμενο που ισχύει στην προκειμένη περίπτωση (Σχήμα 6.3.3). Το ενδεχόμενο ενσωμάτωσης φθορίου απορρίπτεται, όμως η επιλεκτική απομάκρυνση ανθρακικών τύπου-A είναι ένας μηχανισμός που δικαιολογεί την εικόνα των απολιθωμένων δειγμάτων της μελέτης.

3. Η ενδογενής αναδιοργάνωση λαμβάνει χώρα καθώς ανθρακικά τύπου-A μετακινούνται σε θέσεις τύπου-B προς σχηματισμό μιας δομής πιο σταθερής θερμοδυναμικά. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει διάλυση και επανακατακρήμνιση (Sponheimer and Lee-Thorp, 1999). Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, ανθρακικοί απατίτες καθιζάνουν σε βασικά διαλύματα περιέχοντας λίγα ανθρακικά ιόντα στις θέσεις τύπου-A (Vignoles et al., 1988; Barroug et al., 1994). Σε αλκαλικά περιβάλλοντα λοιπόν, όπως είναι αυτά των σπηλαίων, είναι πιθανό η διάλυση και η επανακατακρήμνιση του βιοαπατίτη να οδηγεί σε μετακίνηση των ανθρακικών τύπου-A σε θέσεις τύπου-B. Μια τέτοια διαδικασία θα προκαλούσε την αύξηση των ανθρακικών ιόντων στη θέση τύπου-B και κατά συνέπεια την αύξηση του παράγοντα BPI, φαινόμενο που δεν εντοπίζεται στα υπό μελέτη δείγματα (Σχήμα 6.3.6).

Η ερμηνεία του φαινομένου της αύξησης του παράγοντα BAI των απολιθωμένων δειγμάτων σε σχέση με τα αντίστοιχα σύγχρονα κρίνεται απολύτως απαραίτητη, καθώς η επίδραση των διαφορετικών μηχανισμών που περιγράφηκαν έχουν διαφορετικές συνέπειες στη διατήρηση του αρχικού βιολογικού ισοτοπικού αποτυπώματος. Η ενσωμάτωση εξωγενών ανθρακικών

πέραν της αύξησης της συνολικής ποσότητας των ανθρακικών εντός του κρυσταλλικού πλέγματος, επηρεάζει ισοτοπικά μετατοπίζοντας το σήμα σε τιμές πιο κοντά σε αυτές των ανθρακικών εξωγενούς προέλευσης. Η επιλεκτική απώλεια ανθρακικών τύπου-A επηρεάζει στην περίπτωση που τα ανθρακικά των δύο τύπων διαχωρίζονται ισοτοπικά. Μια τέτοια πιθανότητα είναι ισχυρή, καθώς τα ανθρακικά των δύο τύπων συνδέονται στο κρυσταλλικό πλέγμα με διαφορετικούς δεσμούς, γεγονός που ευνοεί την κλασμάτωση. Παρόλα αυτά, η ισοτοπική κλασμάτωση μεταξύ των ανθρακικών τύπου-A και τύπου-B δεν έχει διαπιστωθεί στη βιβλιογραφία. Επιπλέον, η ποσότητα των ανθρακικών τύπου-A είναι σημαντικά περιορισμένη σε σχέση με αυτά του τύπου-B, επομένως η ισοτοπική απόκλιση - εάν αυτή λαμβάνει χώρα - μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Στην εσωτερική αναδιοργάνωση δεν επηρεάζεται το ισοτοπικό αποτύπωμα καθώς τα ανθρακικά τύπου-A μετακινούνται μερικώς και αναδιοργανώνονται στις θέσεις τύπου-B.

Τα υπό μελέτη απολιθωμένα δείγματα φαίνεται να επηρεάστηκαν από το δεύτερο μηχανισμό της μερικής επιλεκτικής απώλειας ανθρακικών τύπου-A, ενώ ταυτόχρονα η συνδυαστική ερμηνεία των αποτελεσμάτων αποκλείει την επίδραση των άλλων δύο. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα A136 το οποίο φαίνεται ότι επηρεάστηκε από την παρουσία εξωγενούς ανθρακικής κρυσταλλικής δομής και απορρίφθηκε από τη μελέτη. Πλην αυτού, στους παράγοντες API (Σχήμα 6.3.5) και BPI (Σχήμα 6.3.6) υπάρχουν στατιστικά ακραίες παρατηρήσεις που πρέπει να εξεταστούν ξεχωριστά. Τόσο στον παράγοντα API όσο και στον BPI το δείγμα 875 αποτελεί ακραία παρατήρηση. Επιπρόσθετα στον παράγοντα BPI ακραίες παρατηρήσεις αποτελούν το απολιθωμένο οστό 878 και το σύγχρονο δόντι C946. Τα απολιθωμένα οστά 875 και 878 κατείχαν τις δύο χαμηλότερες τιμές κρυσταλλικότητας, ενώ διαχωρίστηκαν πλήρως από το σύνολο των υπολοίπων οστών του ιδίου θαλάμου στο διάγραμμα κρυσταλλικότητας με το λόγο C/P (Σχήμα 7.3.4). Όπως και στους προηγούμενους διαγενετικούς δείκτες έτσι και στην περίπτωση των παραγόντων BPI και API οι τιμές τους είναι μετατοπισμένες προς τις τιμές των σύγχρονων οστών. Το γεγονός αυτό ενισχύει την πεποίθηση ότι πρόκειται για πιο σύγχρονα άτομα του ιδίου ή διαφορετικού

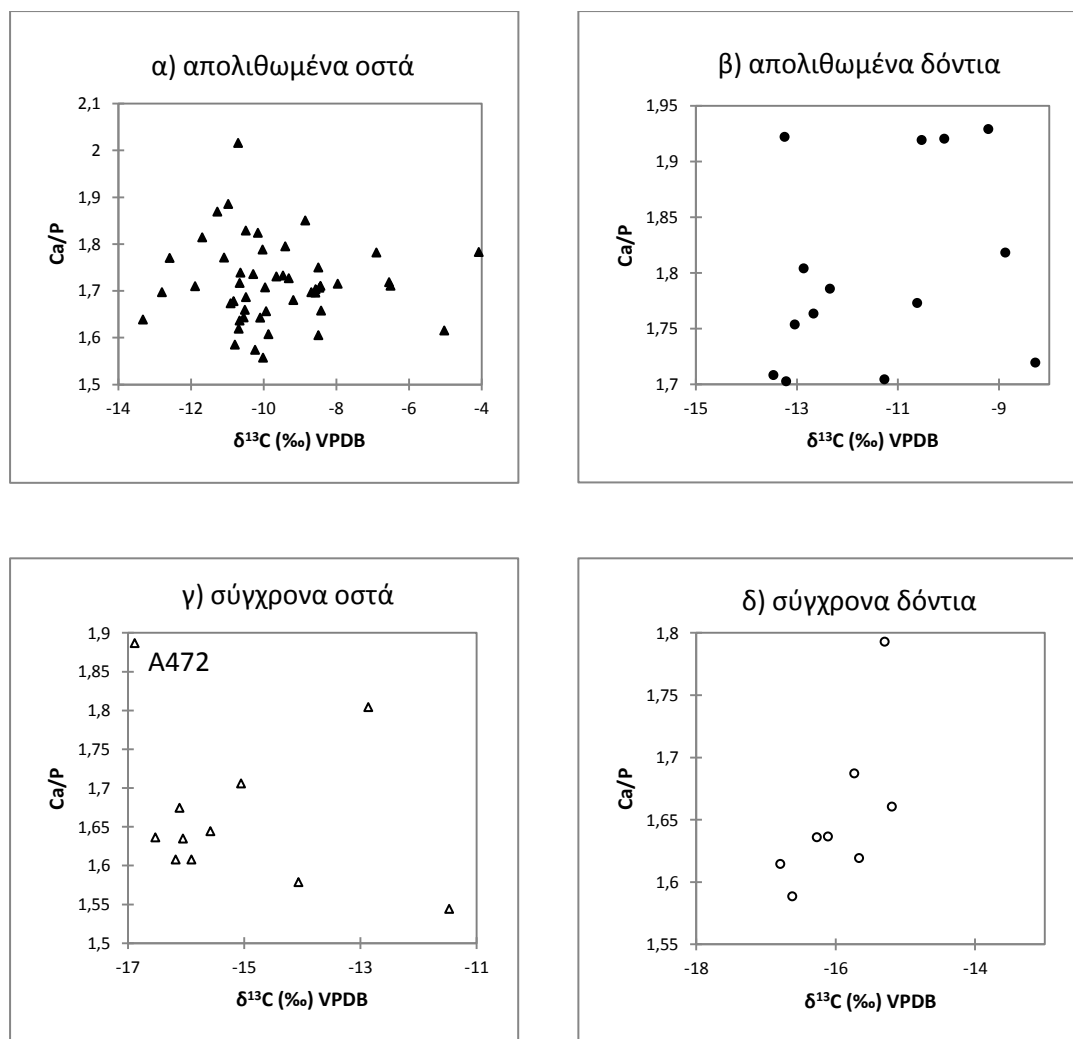
είδους αρκούδας, τα οποία βρέθηκαν εντός του διαταραγμένου απολιθωματοφόρου στρώματος πιθανά εξαιτίας κάποιου έντονου πλημμυρικού γεγονότος. Ως εκ τούτου δεν πληρούν τις προϋποθέσεις για την ισοτοπική μελέτη και απορρίπτονται. Όσον αφορά το σύγχρονο δόντι C946 επίσης απορρίπτεται από τη μελέτη, καθώς πλην του παράγοντα BPI αποτέλεσε ακραία ελάχιστη παρατήρηση κρυσταλλικότητας και μέγιστη ακραία παρατήρηση στο λόγο C/P.

7.4 ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΔΙΑΓΕΝΕΤΙΚΩΝ ΔΕΙΚΤΩΝ ΜΕ ΤΙΣ ΙΣΟΤΟΠΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ

Στο τελευταίο στάδιο της διαγενετικής μελέτης θα αποτυπωθούν σε διαγράμματα οι διαγενετικοί δείκτες σε σχέση με τις ισοτοπικές τιμές του οξυγόνου και του άνθρακα. Στόχος είναι να διαπιστωθεί εάν και κατά πόσο οι δείκτες αυτοί συσχετίζονται με τις ισοτοπικές τιμές. Μια τέτοια εικόνα θα παρέπεμπε σε επηρεασμό των ισοτοπικών τιμών από τις διαγενετικές διεργασίες που εκφράζονται μέσω των δεικτών. Κατά συνέπεια με το πέρας αυτού του σταδίου θα οριστικοποιηθούν τα δείγματα που θα κριθούν ακατάλληλα για την ισοτοπική ερμηνεία που θα ακολουθήσει.

Τα διαγράμματα που προκύπτουν από τις ισοτοπικές τιμές του οξυγόνου και του άνθρακα στα απολιθωμένα οστά και δόντια, καθώς και στα σύγχρονα οστά και δόντια, με τις αντίστοιχες τιμές του λόγου Ca/P (Σχήμα 7.4.1 και 7.4.2) και C/P (Σχήμα 7.4.3 και 7.4.4) δεν παρουσιάζουν κανέναν συσχετισμό, με εξαίρεση το δείγμα A472. Το συγκεκριμένο δείγμα παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή του λόγου Ca/P και ταυτόχρονα τους χαμηλότερους λόγους $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$.

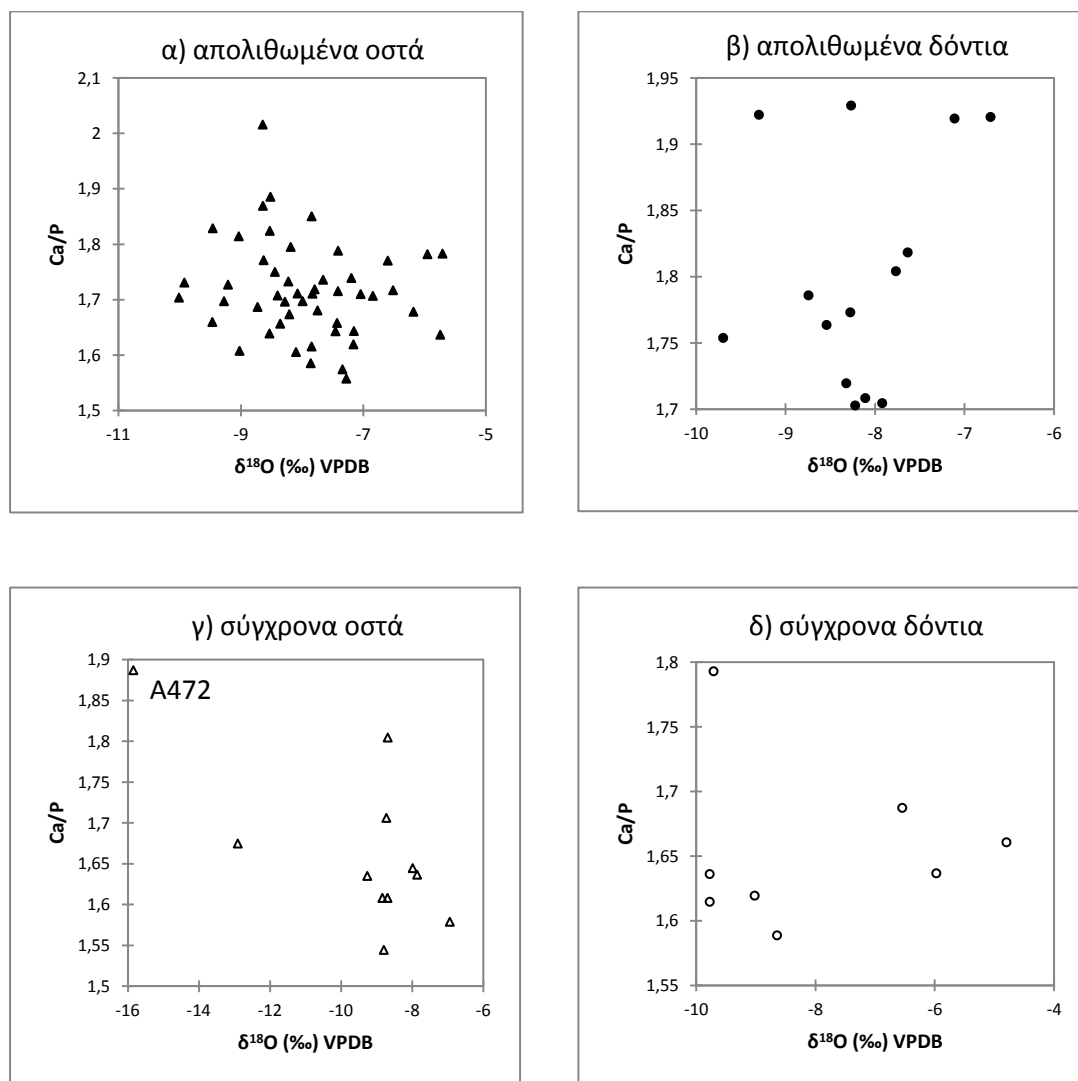
Στο διάγραμμα C/P με τις ισοτοπικές τιμές του άνθρακα (Σχήμα 7.4.3) το δείγμα οστού A370 παρουσιάζει ακραίες τιμές και στους δύο παράγοντες.



Σχήμα 7.4.1. Οι λόγοι Ca/P σε σχέση με τις ισοτοπικές τιμές του άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}$) των απολιθωμένων οστών (α) και δοντιών (β) της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, καθώς και των σύγχρονων οστών (γ) και δοντιών (δ) της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos*.

Πρόκειται για το επιμήκες οστό από τη Φλώρινα που απασχόλησε ήδη, καθώς παρουσίασε αυξημένη τιμή κρυσταλλικότητας, εξαιτίας της οποίας αποφασίστηκε να απορριφθεί ως δείγμα της παρούσας μελέτης. Στο διάγραμμα των τιμών της κρυσταλλικότητας με το λόγο C/P ήταν το μόνο δείγμα που απέκλεινε από την ευθεία που συνέδεε τα υπόλοιπα σύγχρονα οστά της συλλογής. Η διαφοροποίησή του και στις ισοτοπικές τιμές του άνθρακα επιβεβαιώνει την ακαταλληλότητά του ως δείγμα σύγχρονης καφέ αρκούδας,

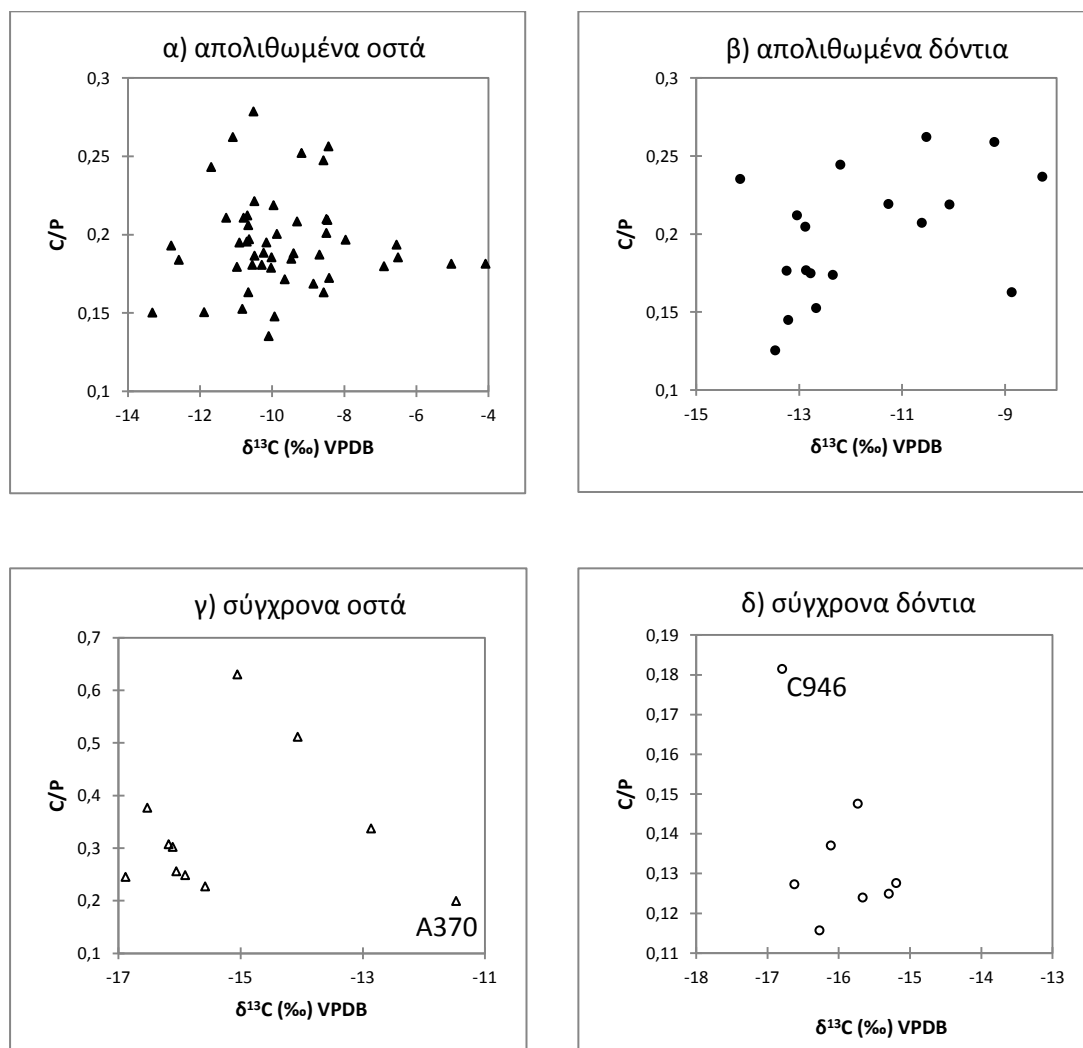
καθώς ναι μεν ανήκει στο είδος *Ursus arctos*, όμως παρουσιάζει σημάδια διαγενετικής αλλοίωσης που υποδεικνύουν την παλαιότητα του δείγματος.



Σχήμα 7.4.2. Οι λόγοι Ca/P σε σχέση με τις ισοτοπικές τιμές του οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) των απολιθωμένων οστών (α) και δοντιών (β) της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαιίου Λουτρών Αλμωπίας, καθώς και των σύγχρονων οστών (γ) και δοντιών (δ) της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos*.

Η περίπτωση του σύγχρονου δοντιού C946 επίσης έχει αναφερθεί παραπάνω. Το συγκεκριμένο δείγμα παρουσιάστηκε ως ακραία ελάχιστη τιμή κρυσταλλικότητας στην ομάδα των σύγχρονων δοντιών, ως μέγιστη ακραία

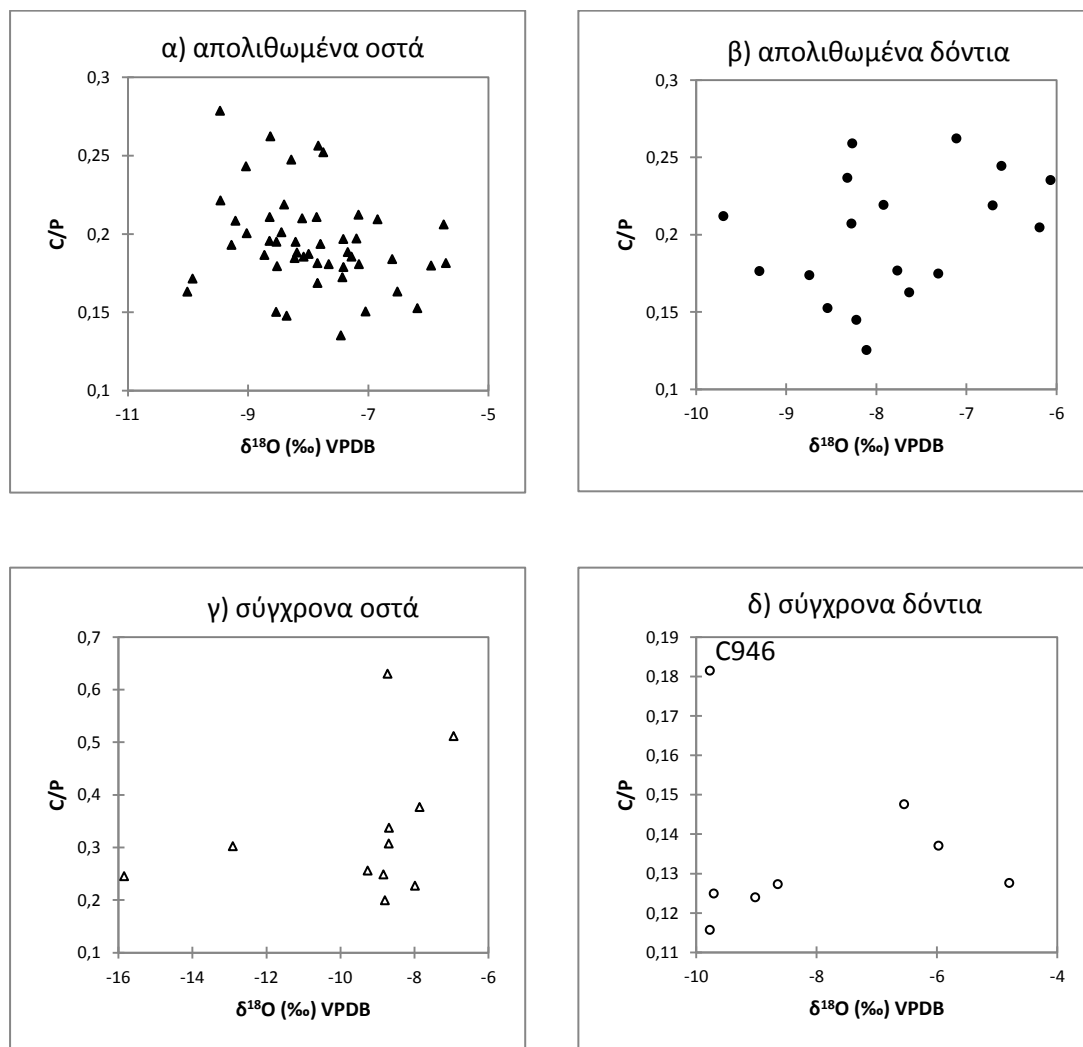
παρατήρηση στους λόγους C/P και ως εκ τούτου ξεχώρισε στο διάγραμμα συσχετισμού των δύο παραγόντων.



Σχήμα 7.4.3. Οι λόγοι C/P σε σχέση με τις ισοτοπικές τιμές του άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}$) των απολιθωμένων οστών (α) και δοντιών (β) της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαιού Λουτρών Αλμωπίας, καθώς και των σύγχρονων οστών (γ) και δοντιών (δ) της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos*.

Μέγιστη ακραία παρατήρηση αποτέλεσε το ίδιο δείγμα και στον παράγοντα BPI. Παράλληλα, και στα τέσσερα διαγράμματα των ισοτοπικών τιμών σε σχέση με τους παράγοντες της κρυσταλλικότητας και του λόγου C/P το δείγμα C946 ξεχωρίζει από το σύνολο. Κάθως πρόκειται για ένα σύγχρονο δόντι που ανήκει σε άτομο του οποίου αναλύθηκε ένα ακόμη δόντι και οστό (C947 κυνόδοντας

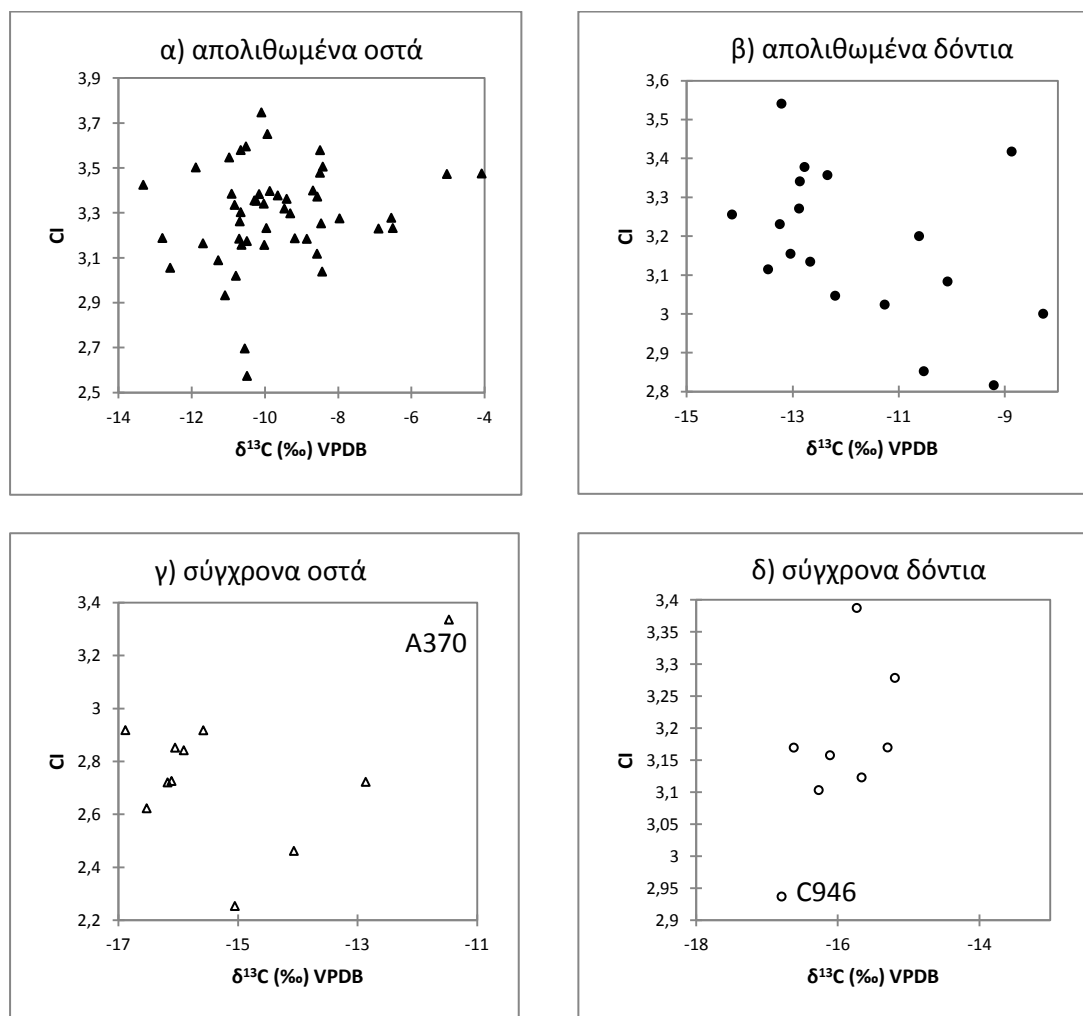
και C718 οστό) των οποίων οι τιμές δεν υποδεικνύουν καμιά ανωμαλία, δεν υπάρχει κάποια τεκμηρίωση για αυτή τη διαφοροποίηση από το σύνολο. Ως εκ τούτου το δείγμα θα αποκλειστεί από τη μελέτη.



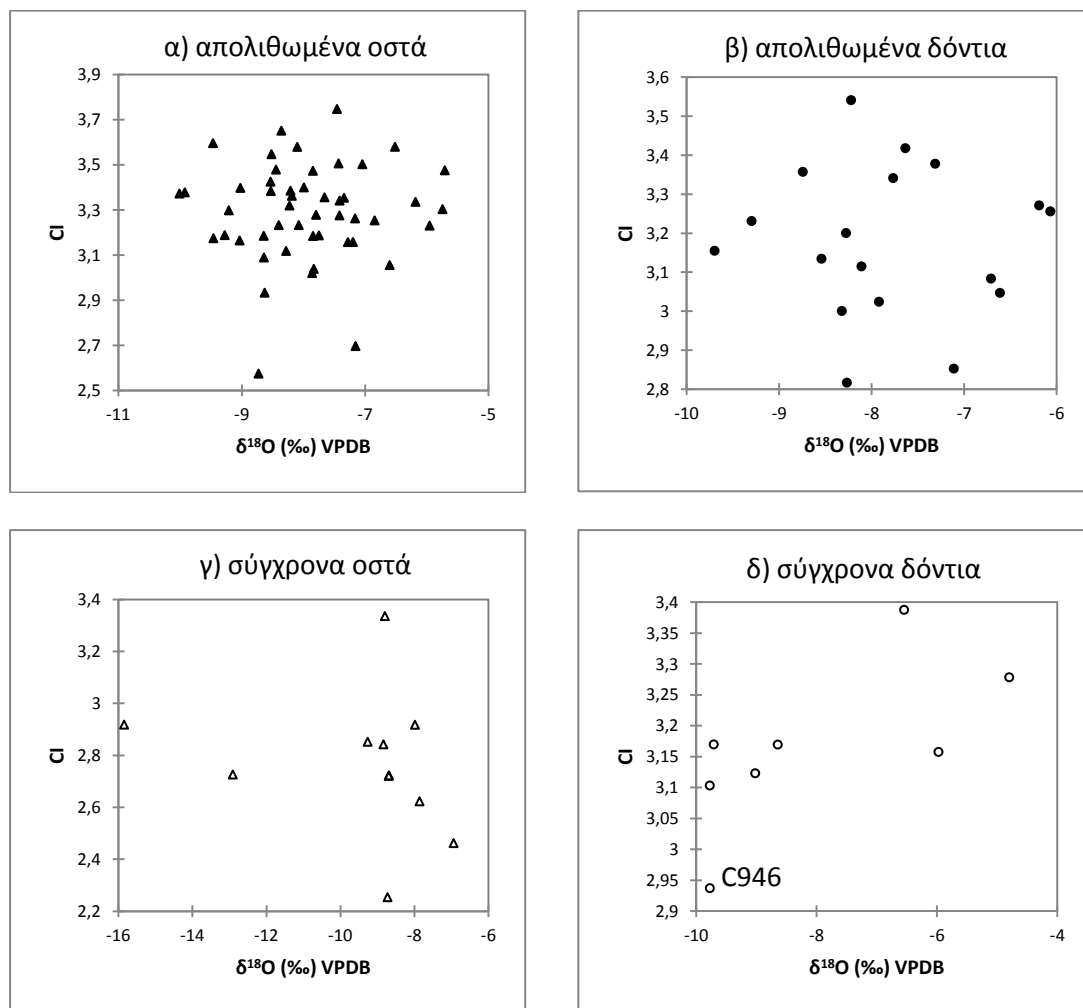
Σχήμα 7.4.4. Οι λόγοι C/P σε σχέση με τις ισοτοπικές τιμές του οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) των απολιθωμένων οστών (α) και δοντιών (β) της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, καθώς και των σύγχρονων οστών (γ) και δοντιών (δ) της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos*.

Η σχέση μεταξύ της κρυσταλλικότητας και των ισοτοπικών τιμών του άνθρακα και του οξυγόνου απασχόλησαν την ερευνητική κοινότητα (Shemesh, 1990; Lee-Thorp and Sponheimer, 2003). Ο μη συσχετισμός των δύο παραμέτρων συνεπάγεται στο ότι η αναδιοργάνωση εντός του κρυσταλλικού πλέγματος που

προκλήθηκε από τις διαγενετικές διεργασίες δεν επηρέασε το αρχικό ισοτοπικό αποτύπωμα. Σε αντίθετη περίπτωση υποδεικνύεται ότι η διαδικασία της ανακρυστάλλωσης σχετίζεται με ισοτοπική ανταλλαγή. Στην περίπτωση της παρούσας μελέτης δεν παρατηρείται συσχετισμός μεταξύ της κρυσταλλικότητας και των ισοτοπικών λόγων του άνθρακα και του οξυγόνου (Σχήμα 7.4.5 και 7.4.6).



Σχήμα 7.4.5. Η κρυσταλλικότητα (CI) σε σχέση με τις ισοτοπικές τιμές του άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}$) των απολιθωμένων οστών (α) και δοντιών (β) της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, καθώς και των σύγχρονων οστών (γ) και δοντιών (δ) της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos*.



Σχήμα 7.4.6. Η κρυσταλλικότητα (CI) σε σχέση με τις ισοτοπικές τιμές του οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) των απολιθωμένων οστών (α) και δοντιών (β) της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, καθώς και των σύγχρονων οστών (γ) και δοντιών (δ) της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos*.

7.5 Σύνοψη διαγενετικής μελέτης

Στο πλαίσιο της διαγενετικής μελέτης χρησιμοποιήθηκαν η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων-X, η φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Βάσει των αποτελεσμάτων των μεθόδων, της μεταξύ τους σχέσης, των παραμέτρων που υπολογίστηκαν

από αυτές και της σύγκρισής τους με τα αποτελέσματα των ισοτοπικών αναλύσεων, ορισμένα από τα δείγματα της παρούσας μελέτης κρίθηκαν ακατάλληλα προς χρήση για την παλαιοπεριβαλλοντική ανασύσταση μέσω ισοτοπικής μελέτης. Οι κωδικοί αριθμοί των δειγμάτων αυτών καθώς και οι λόγοι που οδήγησαν στην απόρριψή τους παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 7.4.1.

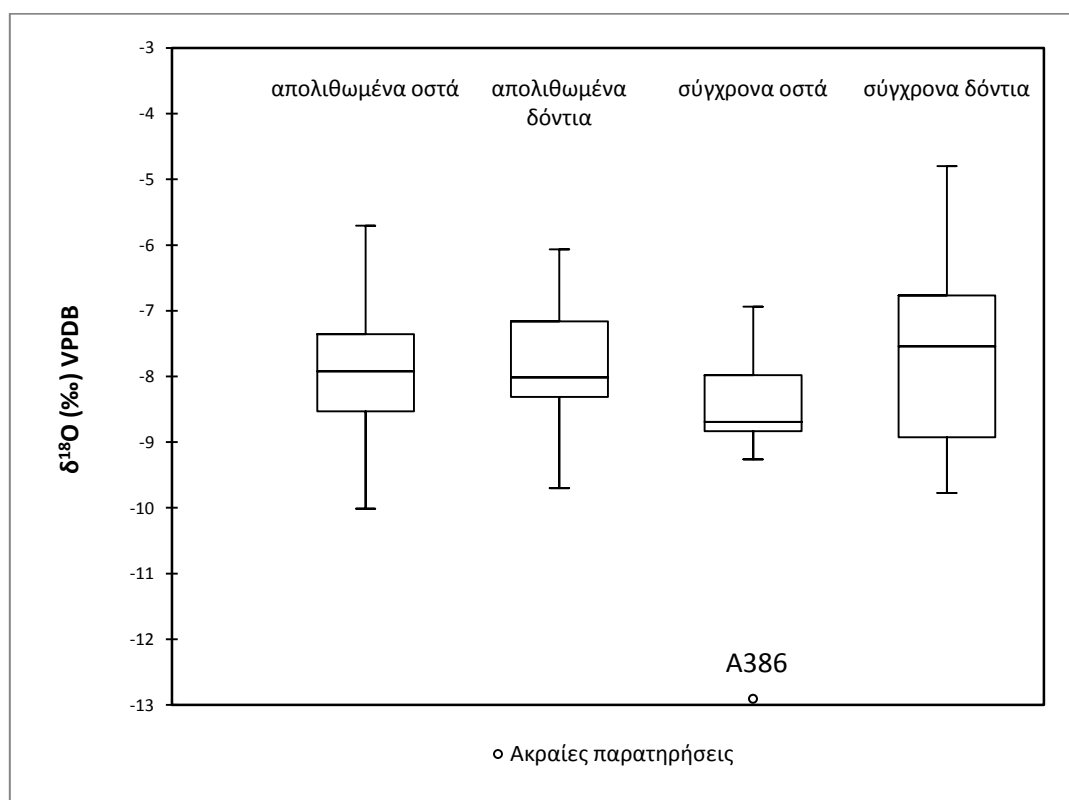
Πίνακας 7.4.1. Σύνοψη των απολιθωμένων και σύγχρονων δειγμάτων που απορρίφθηκαν κατά τη διαγενετική μελέτη.

Απολιθωμένα οστά				
Θάλαμος	Τετράγωνο	Βάθος	Αριθμός Δείγματος	Διαγενετικός δείκτης
LAC I	N10	104-109	A136	BAI
LAC Ic	G10	115-125	875	API, BAI, CI
LAC Ic	G10	155-160	878	API, BAI, CI
Σύγχρονα οστά				
A/A Ατόμου	Περιοχή	Είδος Δείγματος	Αριθμός Δείγματος	Διαγενετικός δείκτης
1	Φλώρινα	επίμηκες	A370	C/P vs $\delta^{13}\text{C}$, CI
11	Ροδόπη	γνάθος	A472	Ca/P vs $\delta^{13}\text{C}$, Ca/P vs $\delta^{18}\text{O}$
Σύγχρονα δόντια				
A/A ατόμου	Περιοχή	Είδος δείγματος	Αριθμός Δείγματος	Διαγενετικός δείκτης
13	Τρίκαλα Κακοπλεύρι	M2	C946	C/P vs $\delta^{13}\text{C}$, C/P vs $\delta^{18}\text{O}$, CI, BPI

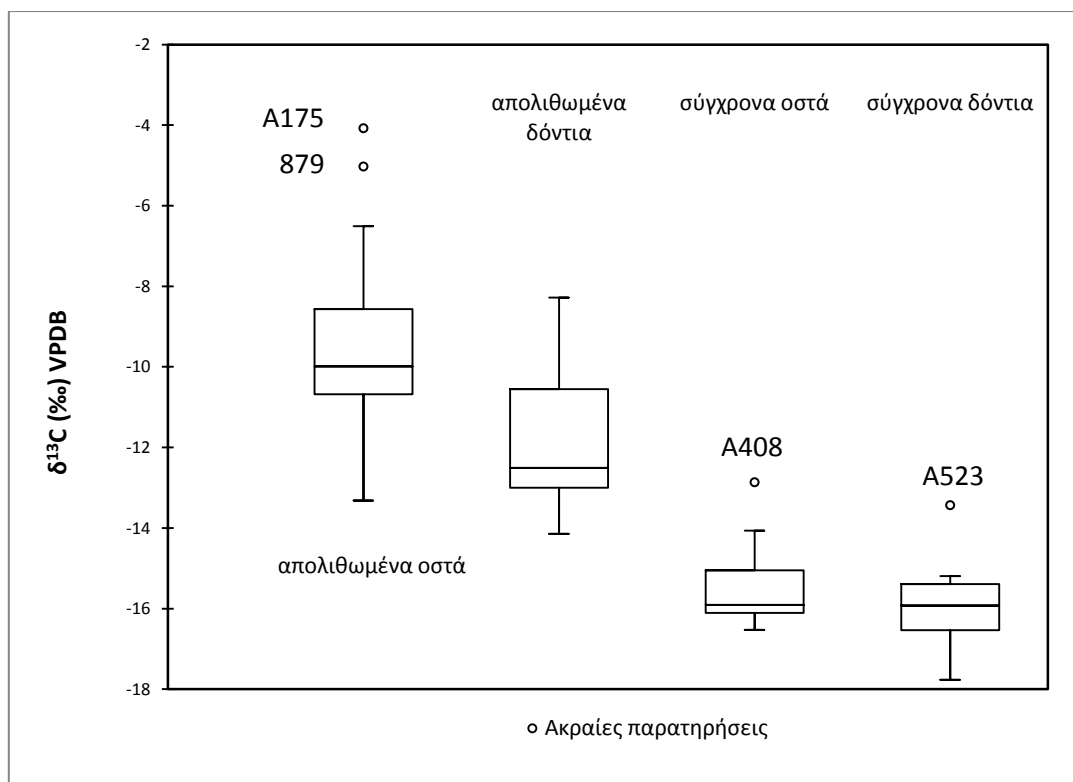
Είναι απαραίτητο να σημειωθεί ότι ο βαθμός διαφοροποίησης που έχει υποστεί βιολογικό υλικό εξαιτίας των διεργασιών της διαγένεσης ποικίλλει ακόμη και εντός της ίδιας της περιοχής μελέτης (Sponheimer and Lee-Thorp, 1999). Ο βαθμός της αλλοίωσης είναι δυνατόν να διαφέρει από οστό σε οστό μέσα στο ίδιο στρώμα απόθεσης (Hedges et al., 1995), ενώ είναι δυνατόν να επηρεαστεί ανομοιογενώς ακόμη και ένα δείγμα οστού (Wang and Cerling, 1994).

Νέα στατιστική επεξεργασία των ισοτοπικών αποτελεσμάτων των εναπομεινάντων δειγμάτων έλαβε χώρα με στόχο τη δημιουργία το δυνατόν πιο

συμπαγούς σώματος αποτελεσμάτων. Οι στατιστικά νέες ακραίες παρατηρήσεις καταγράφονται στα Σχήματα 7.5.1 και 7.5.2. Όσον αφορά τις ισοτοπικές τιμές του οξυγόνου, μοναδική ακραία παρατήρηση αποτελεί το οστό σύγχρονης αρκούδας, δείγμα A386 (Σχήμα 7.5.1). Στις ισοτοπικές τιμές του άνθρακα παρουσιάζονται συνολικά τέσσερις ακραίες παρατηρήσεις, δύο στα απολιθωμένα δείγματα και δύο στα δείγματα σύγχρονης αρκούδας. Συγκεκριμένα πρόκειται για τα απολιθωμένα οστά A175 και 879, το σύγχρονο οστό A408 και το σύγχρονο δόντι A523. Τα πέντε αυτά δείγματα (A386, A175, 879, A408 και A523) εξαιρούνται της παλαιοπεριβαλλοντικής ανασύστασης που ακολουθεί.



Σχήμα 7.5.1. Στατιστική επεξεργασία των ισοτοπικών τιμών του οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, καθώς και των σύγχρονων οστών και δοντιών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos*, μετά τη διαγενετική μελέτη. Η μαύρη οριζόντια γραμμή συμβολίζει τη διάμεσο (*median*). Οι ακραίες παρατηρήσεις (*outliers*) συμβολίζονται με κύκλο.



Σχήμα 7.5.2. Στατιστική επεξεργασία των ισοτοπικών τιμών του άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}$) των απολιθωμένων οστών και δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαιού Λουτρών Αλμωπίας, καθώς και των σύγχρονων οστών και δοντιών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos*, μετά τη διαγενετική μελέτη. Η μαύρη οριζόντια γραμμή συμβολίζει τη διάμεσο (*median*). Οι ακραίες παρατηρήσεις (*outliers*) συμβολίζονται με κύκλο.

7.6 ΠΑΛΑΙΟΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΑΝΑΣΥΣΤΑΣΗ

Τα παλαιοπεριβαλλοντικά στοιχεία ενός οικοσυστήματος είναι χαρακτηριστικά της περιόδου κατά την οποία διαβίωσε ένα είδος και αποτελούν βασικούς παράγοντες, τόσο για την ευημερία του είδους, την εξέλιξή του, όσο πιθανά και για την εξαφάνισή του. Η ανασύσταση του παλαιοπεριβάλλοντος στην παρούσα μελέτη περιλαμβάνει δύο κύρια χαρακτηριστικά του οικοσυστήματος της *U. ingressus*, τη διαθέσιμη τροφή και το κλίμα και προσεγγίζεται συνδυαστικά. Η ισοτοπική ανάλυση του άνθρακα του βιοαπατίτη αντικατοπτρίζει τη διατροφή του υπό μελέτη είδους, ενώ η χρήση της ισοτοπικής σύστασης του οξυγόνου

δίνει πληροφορίες σχετικά με το παλαιοκλίμα. Σημειώνεται ότι οι ισοτοπικές τιμές του άνθρακα των δειγμάτων της σύγχρονης καφέ αρκούδας, προτού χρησιμοποιηθούν συγκριτικά για τη μελέτη της παλαιοδιατροφής, διορθώθηκαν ως προς την επίδραση των ορυκτών καυσίμων στο ατμοσφαιρικό CO₂ (Suess effect) σύμφωνα με τους Bocherens και Drucker (2007) κατά 1,3%. Ο συνδυασμός των συμπερασμάτων προσφέρει μια ολοκληρωμένη εικόνα σχετικά με το περιβάλλον διαβίωσης, καθώς το κλίμα και η διατροφή είναι παράγοντες στενά συνδεδεμένοι μεταξύ τους.

7.7.1 Παλαιοδιατροφή

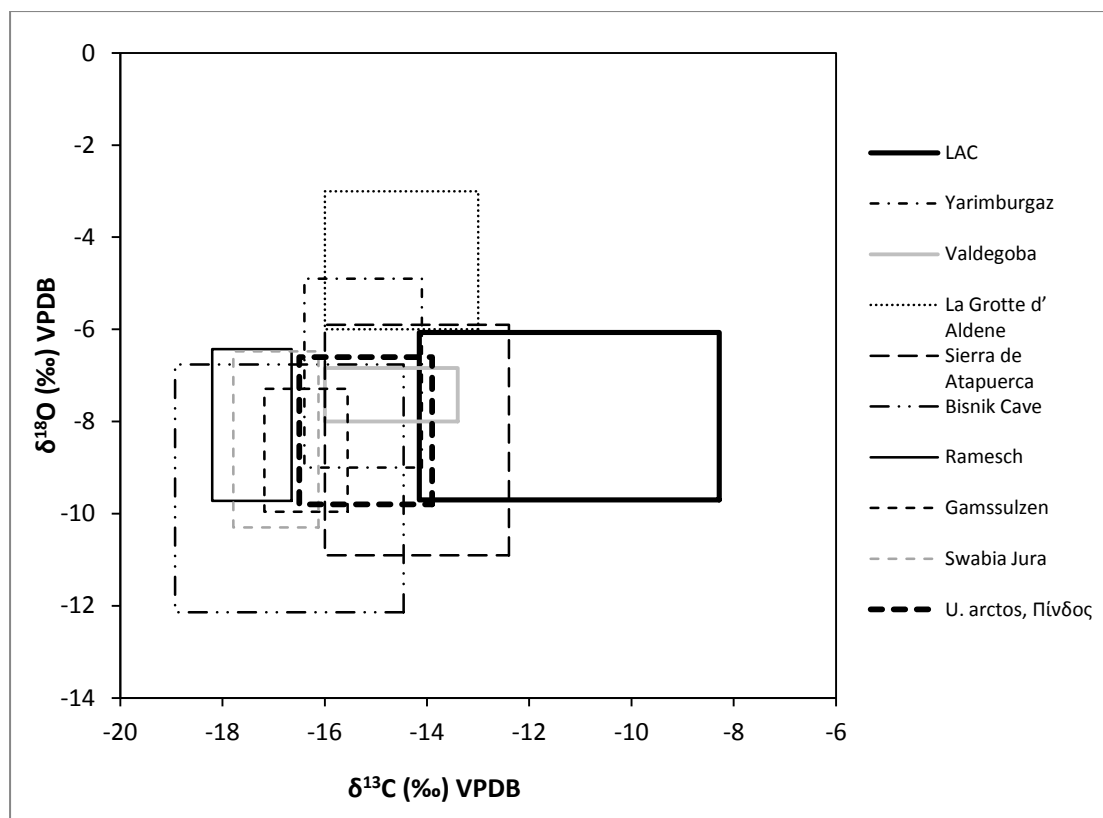
Η μορφολογία των δοντιών, όπως αναφέρει ο Estévez (2004), δείχνει ότι αντίθετα με τη σύγχρονη καφέ αρκούδα *U. arctos*, η αρκούδα των σπηλαίων *U. spelaeus* κατανάλωνε περισσότερη ζωική πρωτεΐνη. Στην πορεία της εξέλιξης του είδους προφανώς αυξήθηκε η συμμετοχή της τροφής φυτικής προέλευσης (Estévez, 2004). Παρά τις μελέτες σταθερών ισοτόπων που έρχονται να επιβεβαιώσουν αυτή την υπόθεση, έχουν διατυπωθεί και αντιφατικά αποτελέσματα, τα οποία υποστηρίζουν την φυτοφαγική δίαιτα, αποδίδοντας τις ισοτοπικές διαφοροποιήσεις σε κατανάλωση διαφορετικών τύπων φυτών (Bocherens et al., 2011). Σύμφωνα με τους Bocherens και συν. (2011) οι ισχυρισμοί σχετικά με την κατανάλωση ζωικής πρωτεΐνης από τις αρκούδες των σπηλαίων είναι πρόωροι. Οι ίδιοι μελετητές αναφέρουν ότι είναι απαραίτητο να προηγηθεί πιο σαφής καθορισμός του ισοτοπικού εύρους των φυτών του Άνω Πλειστοκαίνου και της επίδρασης των παραγόντων της φυσιολογίας στο διαχωρισμό μεταξύ των περιβαλλοντικών μεταβολών και της διατροφής.

Στον Πίνακα 7.7.1 και στο Σχήμα 7.7.1 παρουσιάζονται πληροφορίες και δεδομένα της ισοτοπικής σύστασης του οξυγόνου και του άνθρακα απολιθωμένων δοντιών από τα σπήλαια Grotte d' Aldene (Γαλλία, *U. spelaeus*), Sierra de Atapuerca (Ισπανία, *U. spelaeus*, *U. arctos*), Valdegoba (Ισπανία, *U. deningeri*), Yarimbuzgaz (Τουρκία, *U. deningeri*, *U. arctos*), Bisnik Cave (Πολωνία, *U. spelaeus*), Ramesch (Αυστρία, *U. s. eremus*, *U. arctos*), Gamssulzen (Αυστρία, *U. ingressus*) και Swabia Jura (Γερμανία, *U. spelaeus*), καθώς και των απολιθωμένων

(Σπήλαιο Λουτρών Αλμωπίας, Ελλάδα, *U. ingressus*) και σύγχρονων δειγμάτων (οροσειρά Πίνδου, Ελλάδα, *U. arctos*) της παρούσας μελέτης. Αντίστοιχα, στο Σχήμα 7.7.2 αποτυπώνονται οι ισοτοπικές διακυμάνσεις του οξυγόνου και του άνθρακα απολιθωμένων οστών από τα σπήλαια Grotte d' Aldene (Γαλλία, *U. spelaeus*), Grottes d'Azé (Γαλλία, *U. spelaeus deningeroides*), Grotte de Mialet (Γαλλία, *U. spelaeus*), Grotte de l'Escale (Γαλλία, *U. deningeri*), Ramesch (Αυστρία, *U. s. eremus, U. arctos*) και Gamssulzen (Αυστρία, *U. ingressus*) καθώς και των απολιθωμένων (Σπήλαιο Λουτρών Αλμωπίας, Ελλάδα, *U. ingressus*) και σύγχρονων δειγμάτων (οροσειρά Πίνδου, Ελλάδα, *U. arctos*) της παρούσας μελέτης.

Πίνακας 7.7.1. Πληροφορίες σχετικά με τα βιβλιογραφικά δεδομένα σύγκρισης των ισοτοπικών τιμών του οξυγόνου και του άνθρακα απολιθωμένων δειγμάτων αρκτοειδών από σπήλαια της Ευρώπης (βλ. Σχήματα 7.7.1 και 7.7.2).

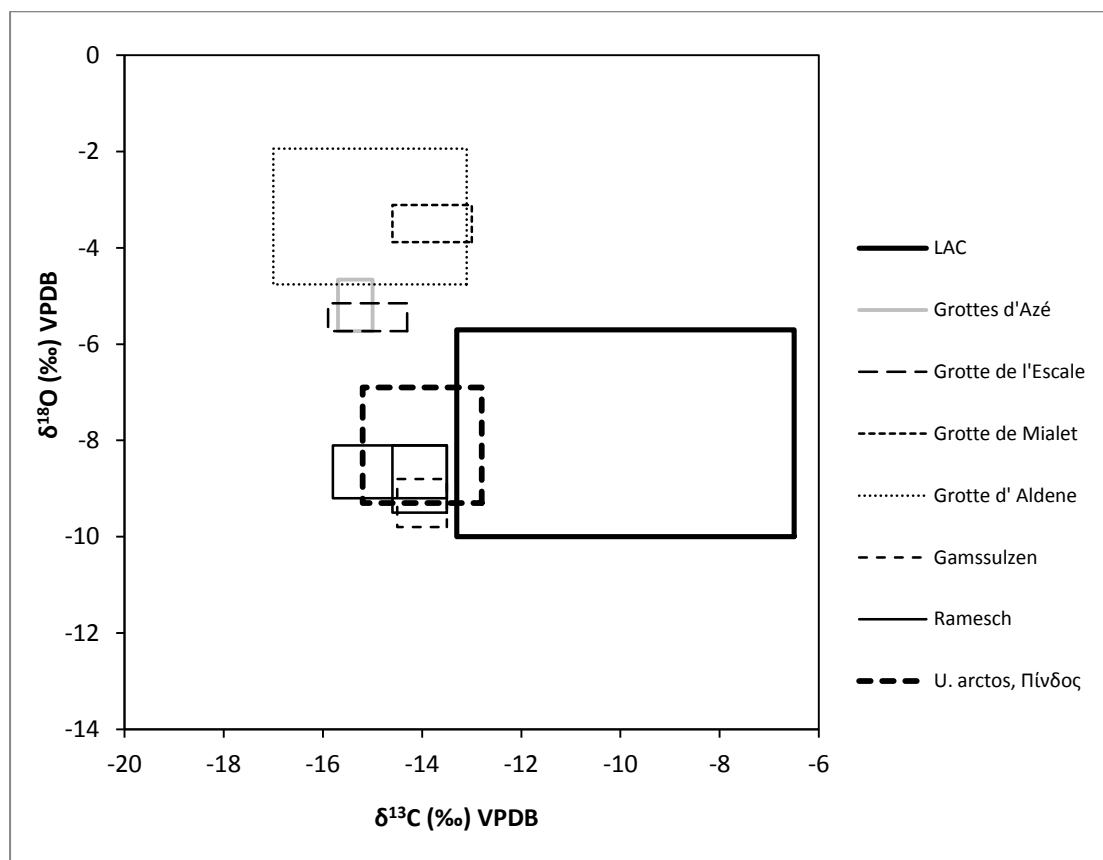
Θέση	Χώρα	Είδος/ Οικογένεια	Ηλικία	Αναφορά
Swabia Jura	Γερμανία	<i>U. spelaeus</i>	Ά. Πλειστόκαινο	Munzel et al., 2013
Gamssulzen	Αυστρία	<i>U. ingressus</i>	Ά. Πλειστόκαινο	Munzel et al., 2013 Bocherens et al., 2011
Ramesch	Αυστρία	<i>U. spelaeus eremus</i> και <i>U. arctos</i>	Ά. Πλειστόκαινο	Munzel et al., 2013 Bocherens et al., 2011
Bisnik Cave	Πολωνία	<i>U. spelaeus</i>	Ά. Πλειστόκαινο	Krajcarz and Krajcarz, 2013
Sierra de Atapuerca	Ισπανία	<i>U. spelaeus</i> και <i>U. arctos</i>	Μ. Πλειστόκαινο	Garcia-Garcia et al., 2009
Valdegoba	Ισπανία	<i>U. spelaeus</i> και <i>U. arctos</i>	Ά. Πλειστόκαινο	Feranec et al., 2010a
Yarimbuzgaz	Τουρκία	<i>U. deningeri</i> και <i>U. arctos</i>	Μ. Πλειστόκαινο	Stiner et al., 1998
La Grotte d' Aldene	Γαλλία	<i>U. spelaeus</i>	Ά. Πλειστόκαινο	Bocherens et al., 1991 Bocherens, 1992
Grotte de Mialet	Γαλλία	<i>U. spelaeus</i>	Ά. Πλειστόκαινο	Bocherens, 1992
Grotte de l'Escale	Γαλλία	<i>U. deningeri</i>	Ά. Πλειστόκαινο	Bocherens, 1992
Grottes d'Azé	Γαλλία	<i>U. spelaeus deningeroides</i>	Ά. Πλειστόκαινο	Bocherens, 1992



Σχήμα 7.7.1. Διάγραμμα όπου προβάλλονται οι ισοτοπικές συστάσεις άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}$) και οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) απολιθωμένων δοντιών ειδών αρκούδας στην Ευρώπη (πληροφορίες Πίνακας 7.7.1).

Σε όλες τις αναλυτικές μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη, συμπεριλαμβανομένων και των ισοτοπικών αναλύσεων, παρατηρήθηκε ένα εύρος τιμών μεταξύ των ατόμων του ίδιου πληθυσμού. Μια τέτοια διαπίστωση είναι αναμενόμενη όταν πρόκειται για βιογενές υλικό. Εφόσον αποκλείεται η περίπτωση αλλοίωσης της πληροφορίας λόγω διαγενετικών διεργασιών, παράγοντες όπως το φύλο, η κατάσταση της υγείας, η ηλικία, οι αποκλίσεις στο χώρο και στο χρόνο επηρεάζουν τον κάθε οργανισμό μοναδικά. Όπως χαρακτηριστικά αναφέρει ο Kurtén (1976), δύο αρκούδες είναι τόσο όμοιες μεταξύ τους όσο και δύο άνθρωποι, και με εξαίρεση τις περιπτώσεις των ομοζυγωτικών διδύμων, κανένα άτομο δεν έχει ακριβώς τα ίδια γονίδια με ένα άλλο, ενώ παράλληλα είναι αδύνατον δύο άτομα να ζουν ακριβώς στο ίδιο περιβάλλον για ολόκληρη τη ζωή τους. Ένας εξίσου σημαντικός παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν είναι ότι οι αναλύσεις πραγματοποιούνται σε

σκελετικό υλικό ατόμων που απεβίωσαν για διαφορετικούς λόγους, ένας εκ των οποίων ενδέχεται να είναι και η ανεπαρκής διατροφή.



Σχήμα 7.7.2. Διάγραμμα όπου προβάλλονται οι ισοτοπικές συστάσεις άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}$) και οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) απολιθωμένων οστών ειδών αρκούδας στην Ευρώπη (πληροφορίες Πίνακας 7.7.1).

Η γενικότερη εικόνα που παρουσιάζουν οι ισοτοπικές τιμές της παρούσας μελέτης συγκριτικά με τις υπόλοιπες της σχετικής βιβλιογραφίας, χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερο εύρος και πιο εμπλουτισμένες ισοτοπικές τιμές του άνθρακα. Οι εμπλουτισμένες αυτές τιμές ενδεχομένως να οφείλονται στη φυσιολογία και το μεταβολισμό της αρκούδας (διαφορετικά είδη), στις τοπικές συνθήκες που επηρεάζουν την κινητικότητα ή/και τη διατροφή.

Εάν η φυσιολογία ήταν ο μόνος παράγοντας που επηρέαζε τις ισοτοπικές τιμές του άνθρακα, θα αναμενόταν οι τιμές να κινούνται στα ίδια πλαίσια με άλλα είδη αρκούδας, όπως για παράδειγμα αυτά της *U. deningeri* από το σπήλαιο του Yarimbargaz (Stiner, 1998), είδος το οποίο σε γενικές γραμμές θεωρείται πολύ

κοντά στην *U. ingressus*. Όπως είναι εμφανές όμως από το Σχήμα 7.7.1 το εύρος των ισοτοπικών τιμών του άνθρακα της *U. deningeri* από το σπήλαιο του Yarimbargaz (Stiner, 1998) δεν ταυτίζεται με το εύρος των τιμών της *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, με τις τελευταίες να παρουσιάζουν εμπλουτισμό.

Είδη μεγαλύτερης κινητικότητας χαρακτηρίζονται από πιο θετικές τιμές στον άνθρακα της αδαμαντίνης των δοντιών, συγκριτικά με είδη που πέφτουν σε χειμέριο λήθαργο και μετακινούνται λιγότερο (Fernandez-Mosquera et al., 2001). Τα είδη *U. spelaeus* και *U. deningeri* (García García et al., 2009; Feranec et al., 2010a) παρουσιάζουν πιο αρνητικές ισοτοπικές τιμές συγκριτικά με την *U. ingressus*. Χαμηλές ισοτοπικές τιμές ενδέχεται να οφείλονται στην αποθήκευση λιπιδίων εξαιτίας μακράς περιόδου χειμέριου λήθαργου (Bocherens et al., 1994b). Σύμφωνα με τους Fernández-Mosquera και συν. (2001), τα είδη *U. spelaeus* και *U. deningeri* έζησαν κατά τη διάρκεια ψυχρών περιόδων, γεγονός που υποδεικνύει την παρατεταμένη διάρκεια χειμέριου λήθαργου, όπως αναμένεται και για την *U. ingressus*. Ως επιπλέον συνέπεια της χειμερίας νάρκης έχει καταγραφεί ο εμπλουτισμός των ισοτοπικών τιμών του οξυγόνου στην αδαμαντίνη των δοντιών, φαινόμενο όμως ανεξάρτητο της φυσιολογίας του ζώου (Feranec et al., 2010b). Ο εμπλουτισμός αυτός οφείλεται στην κατανάλωση νερού κατά τη διάρκεια της άνοιξης, του καλοκαιριού και του φθινοπώρου, περίοδοι κατά τις οποίες οι ισοτοπικές τιμές του νερού είναι εμπλουτισμένες λόγω εξάτμισης. Από την αποτύπωση των βιβλιογραφικών ισοτοπικών δεδομένων στο Σχήμα 7.7.2 και των αποτελεσμάτων αυτής της μελέτης, παρατηρείται εμπλουτισμός των ισοτοπικών τιμών του άνθρακα, καθώς και σχετικό απεμπλουτισμό των ισοτοπικών τιμών του οξυγόνου, ενδείξεις μεγαλύτερης κινητικότητας. Αυτή η υπόθεση δεν επιβεβαιώνεται από τα δεδομένα του Σχήματος 7.7.1, όπου οι τιμές του $\delta^{18}\text{O}$ της *U. ingressus* από το Σπήλαιο Λουτρών Αλμωπίας τοποθετούνται στο μέσο των τιμών των βιβλιογραφικών δεδομένων. Επομένως, δεν διαπιστώνεται επίδραση από διαφορετικές συνήθειες σχετικά με τον χειμέριο λήθαργο και κατά συνέπεια με την κινητικότητα των ειδών αυτών.

Εάν η διατροφή ήταν ο καθοριστικός και μόνος παράγοντας που επιδρά στις ιστοποπικές τιμές του άνθρακα, τότε η αναμενόμενη εικόνα θα ήταν μεγάλο εύρος τιμών ξεκινώντας με τα περισσότερα φυτοφάγα είδη *U. spelaeus* και *U. deningeri* (García García et al., 2009; Feranec et al., 2010a) να παρουσιάζουν τις πιο αρνητικές τιμές, να ακολουθούν τα παμφάγα είδη όπως η *U. arctos* (Feranec et al., 2010a) με ενδιάμεσες τιμές και καταλήγοντας στα είδη που καταναλώνουν περισσότερες ζωικές πρωτεΐνες να κατέχουν τις πιο θετικές τιμές. Η μέση τιμή ιστοποπικού λόγου του άνθρακα της *U. ingressus* είναι πιο θετική από το σύνολο των βιβλιογραφικών δεδομένων, τόσο στα δόντια όσο και στα οστά (Σχήματα 7.7.1 και 7.7.2). Βάσει, λοιπόν, της συγκριτικής αυτής μελέτης των ιστοποπικών τιμών του άνθρακα των απολιθωμένων δειγμάτων του είδους *U. ingressus* που αναλύθηκαν για τις ανάγκες της παρούσας μελέτης, με βιβλιογραφικά αποτελέσματα άλλων ειδών, διαπιστώνονται οι διατροφικές ιδιαιτερότητες του είδους. Συγκεκριμένα οι εμπλουτισμένες τιμές του άνθρακα οδηγούν στο συμπέρασμα μιας παμφαγικής διατροφής του είδους *U. ingressus*, με σημαντική συμμετοχή ζωικής πρωτεΐνης.

Παρόλο που τα είδη *U. ingressus* και *U. arctos* είναι αμφότερα παμφάγα, η ιστοποπική σύσταση του άνθρακα του βιοπατίτη διαφέρει μεταξύ τους. Η διαφοροποίηση αυτή υποδεικνύει διαφορές στο περιβάλλον διαβίωσης. Στην περίπτωση της σύγχρονης καφέ αρκούδας *U. arctos* η φυτοφαγική διατροφή είναι κυρίαρχη, ενώ η *U. ingressus* παρουσιάζει συγκριτικά μεγαλύτερη συμμετοχή πρωτεΐνης στη δίαιτά της. Η διατροφή της σύγχρονης καφέ αρκούδας έχει μελετηθεί και έχει διαπιστωθεί ότι έως και το 90% της ενέργειας που λαμβάνει μέσω της διατροφής προέρχεται από φυτικής προέλευσης τροφές (Kanellopoulos et al., 2006; Paralikiidis et al., 2010).

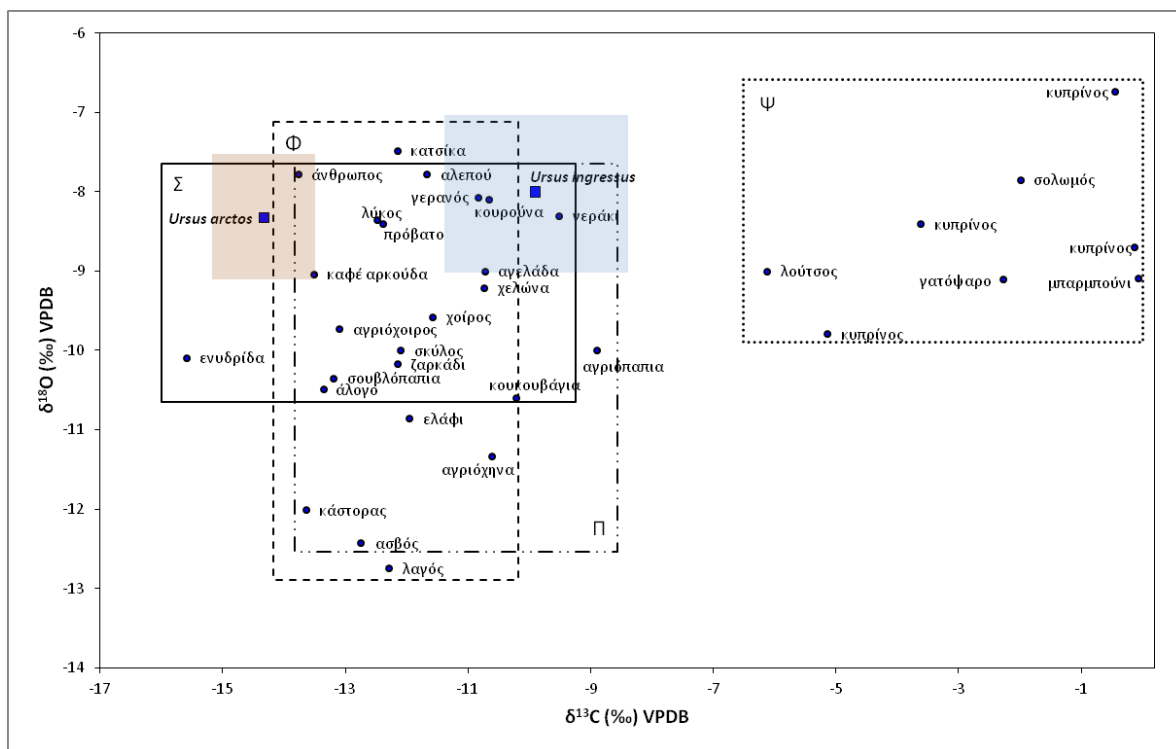
Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε σχετικά με τη διατροφή τριών ειδών αρκούδας, μεταξύ των οποίων και της πλειστοκαινικής αρκούδας των σπηλαίων (*U. spelaeus*) της Ευρώπης, (Hilderbrand et al., 1996), διαπιστώθηκε μια παμφαγική διατροφή με συμμετοχή χερσαίας πρωτεΐνης της τάξης του 41-78%. Αντίστοιχα συμπεράσματα εξήχθησαν για τον πλειστοκαινικό πληθυσμό *U. spelaeus* του σπηλαίου Pestera cu Oase της Ρουμανίας, όπου καταγράφηκε η

παμφαγική ή/και σαρκοφαγική της διαίτα (Richards et al., 2008). Παράλληλα διαπιστώθηκε ότι η συμμετοχή του σολομού στη διαίτα της σύγχρονης αρκούδας *U. arctos horribilis*, γνωστή με την ονομασία γκριζλί (grizzly), κυμαινόταν από 33 έως 90% για τον πληθυσμό συγκεκριμένης περιοχής, ενώ παράλληλα σε ομάδες σύγχρονης καφέ αρκούδας παρατηρήθηκε μηδενική κατανάλωση σολομού. Στην περίπτωση της σύγχρονης καφέ αρκούδας που διαβιώνει στον ελλαδικό χώρο καταγράφηκε διατροφή με 85% συμμετοχή φυτικής προέλευσης και 15% συμμετοχή της ζωικής πρωτεΐνης (Παράγραφος 2.1.4).

Οι μελέτες αυτές είναι ενδεικτικές της προσαρμοστικότητας της αρκούδας στον τομέα της διατροφής και της εξάρτησής της από το φυσικό περιβάλλον διαβίωσης. Επιβεβαίωση μιας τέτοιας διαπίστωσης αποτελεί το γεγονός ότι σήμερα τα είδη της σύγχρονης αρκούδας επιβιώνουν και διαβιώνουν σε διαφορετικά και ακραία περιβάλλοντα. Τα διαφορετικά περιβάλλοντα διαβίωσης συνεπάγονται και ποικιλία στη διαθέσιμη τροφή φυτικής και ζωικής προέλευσης.

Συμπερασματικά, οι ισοτοπικές διαφορές του άνθρακα που παρουσιάζει το είδος *U. ingressus* σε σχέση με άλλα αρκτοειδή της Ευρώπης, οφείλονται κυρίως στις διατροφικές του συνήθειες. Η *U. ingressus* φαίνεται να λαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειάς της από φυτοφαγική διαίτα με σημαντική συμμετοχή ζωικής πρωτεΐνης, η οποία ενδεχομένως να είναι χερσαίας ή υδρόβιας προέλευσης. Η κατανάλωση ψαριών είναι πιθανή καθώς το Σπήλαιο Λουτρών Αλμωπίας τοποθετείται πάνω από όχθη ποταμιού που διασχίζει την κοιλάδα πάνω από πενήντα χιλιάδες χρόνια (50ka) (Καμπούρογλου και Χατζηθεοδώρου, 1999). Τα παραπάνω συμπεράσματα βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της παλαιοδιατροφικής μελέτης ευρημάτων από το Σπήλαιο Yarimbuzgaz, στην οποία η τάση προς πιο θετικές ισοτοπικές τιμές του άνθρακα αποδίδεται σε μεγαλύτερη κατανάλωση πρωτεΐνης θαλάσσιας προέλευσης (Stiner, 1998). Οι Bösl και συν. (2006) συγκέντρωσαν ισοτοπικά δεδομένα διαφόρων ειδών και τα τοποθέτησαν σε διάγραμμα ανά κατηγορία διατροφικών συνηθειών. Τοποθετώντας το ισοτοπικό αποτύπωμα της *U.*

ingressus στο διάγραμμα των Bösl και συν. (2006) (Σχήμα 7.7.3), διαπιστώνεται ότι οι ισοτοπικές τιμές του άνθρακα των οστών της *U. ingressus* παρουσιάζονται εμπλουτισμένες συγκριτικά με τη σύγχρονη καφέ αρκούδα *U. arctos* (αποτελέσματα παρούσας μελέτης και βιβλιογραφικά δεδομένα), τείνοντας προς τις ισοτοπικές τιμές της ομάδας των ψαριών.



Σχήμα 7.7.3. Διάγραμμα με τη διασπορά των μέσων τιμών $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ του βιοαπατίτη των οστών διαφόρων ειδών σε σχέση με τις διατροφικές τους συνήθειες (Bösl et al., 2006) και αντίστοιχη αποτύπωση του εύρους των τιμών για τη σύγχρονη καφέ αρκούδα (*U. arctos*) και την *U. ingressus*. Σ: σαρκοφάγα, Φ: φυτοφάγα, Π: παμφάγα, Ψ: ψάρια. Η καφέ σκιασμένη περιοχή αντιστοιχεί στο εύρος των ισοτοπικών τιμών οξυγόνου και άνθρακα των δειγμάτων της σύγχρονης αρκούδας (*U. arctos*) της παρούσας μελέτης, ενώ η μπλε σκιασμένη περιοχή αντιστοιχεί το ισοτοπικό εύρος τιμών των απολιθωμένων οστών (*U. ingressus*) που αναλύθηκαν στην παρούσα μελέτη.

Το σενάριο της φυτοκάλυψης της Ευρώπης κατά τη διάρκεια του Άνω Πλειστοκαίνου από φυτά διαφορετικών ισοτοπικών τιμών άνθρακα από τα σημερινά, δεν μπορεί να απορριφθεί, διότι πρόκειται για ένα περίπλοκο

οικολογικό σύστημα σε περίοδο συνεχών και σύντομων κλιματικών μεταβολών (Bocherens et al., 2011). Για την επιβεβαίωση αυτής της υπόθεσης όμως είναι απαραίτητο να αποδειχθεί καταρχάς ότι υφίσταται αυτή η διαφοροποίηση (π.χ. συμμετοχή φυτών φωτοσυνθετικού κύκλου C4) και να καθοριστούν οι ισοτοπικές τιμές των φυτών αυτών. Μέχρι σήμερα δεν υπάρχει επιβεβαίωση αυτού του σεναρίου, ως εκ τούτου ο παράγοντας αυτός δεν μπορεί να αποτελέσει αιτία της διαφοροποίησης των ισοτοπικών τιμών του άνθρακα. Αντίθετα η προσαρμοστικότητα της αρκούδας στον τομέα της διατροφής είναι αποδεδειγμένη από δεδομένα που προκύπτουν βάσει μελετών στα σύγχρονα είδη. Μια τέτοια διαπίστωση δικαιολογεί τυχόν αντιφατικά αποτελέσματα διαφορετικών ερευνητικών ομάδων, ενώ παράλληλα υπογραμμίζει την αναγκαιότητα της μελέτης του κάθε πληθυσμού ξεχωριστά και όχι τον οριζόντιο καθορισμό της διατροφής ενός παμφάγου είδους. Ως εκ τούτου και βάσει των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης διαφαίνεται η συμμετοχή πρωτεΐνης στη διατροφή του συγκεκριμένου πληθυσμού της *U. ingressus*. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.7.3, οι ισοτοπικές τιμές του άνθρακα των απολιθωμένων οστών της παρούσας μελέτης παρουσιάζουν εμπλουτισμό. Λαμβάνοντας υπόψη όλο το εύρος των ισοτοπικών τιμών της *U. ingressus*, η ισοτοπική επίδραση από τη συμμετοχή πρωτεΐνης ποτάμιας προέλευσης στη διατροφή της είναι πιθανή. Η συγκυρία της παρουσίας του ποταμού σε άμεση εγγύτητα από το σπήλαιο ενισχύει την πιθανότητα κατανάλωσης ψαριών από το συγκεκριμένο πληθυσμό.

7.7.2 Παλαιοκλίμα

Οι ισοτοπικές τιμές του οξυγόνου των οστών και των δοντιών στα μεγαλόσωμα ζώα, των οποίων η θερμοκρασία παραμένει σταθερή, συνδέεται άμεσα με την ισοτοπική σύσταση του νερού του σώματός τους. Η ισοτοπική σύσταση του νερού του σώματος του ζώου σχετίζεται με το νερό που καταναλώνει, το οποίο μέσα από τις διαδικασίες του μεταβολισμού κλασμάτωναται (Longinelli, 1984). Πιο συγκεκριμένα οι πηγές λήψης οξυγόνου από έναν οργανισμό είναι το νερό που καταναλώνει, το νερό που εσωκλείεται στις τροφές, οι υδρατμοί που εισπνέονται και το ατμοσφαιρικό οξυγόνο (Reinhard et al., 1996). Οργανισμοί

που καταναλώνουν νερό (*water-dependent*) - όπως η αρκούδα - παρουσιάζουν ισοτοπικές τιμές οξυγόνου στενά συνδεδεμένες με τις μέσες ισοτοπικές τιμές των κατακρημνισμάτων της περιοχής που διαβιώνουν, ενώ η ακριβής σχέση μεταξύ αυτών των τιμών διαφοροποιείται από είδος σε είδος (D'Angela and Longinelli, 1990; Ayliffe et al., 1992; Delgado Huertas et al., 1995; Iacumin and Longinelli, 2002). Αντιθέτως, στα ζώα τα οποία λαμβάνουν το απαιτούμενο για τον οργανισμό τους νερό μέσω της τροφής, οι ισοτοπικές τιμές του οξυγόνου του βιοαπατίτη δεν συνδέονται πάντα με τις ισοτοπικές τιμές του οξυγόνου των κατακρημνισμάτων (Hoppe, 2006).

Η ισοτοπική μελέτη λοιπόν των οστών και των δοντιών ενός οργανισμού - που καταναλώνει νερό - οδηγεί στον καθορισμό της αρχικής ισοτοπικής σύστασης του μετεωρικού νερού και κατά συνέπεια στις κλιματικές συνθήκες του περιβάλλοντος που διαβιώνει, καθώς η μέση τιμή τις ισοτοπικής σύστασης του οξυγόνου του μετεωρικού νερού συνδέεται με τη μέση ετήσια θερμοκρασία του αέρα (Iacumin and Longinelli, 2002).

Προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα για το φυσικό περιβάλλον που διαβίωσε η αρκούδα *U. ingressus* είναι απαραίτητο να καθοριστεί η σχέση που συνδέει το μετεωρικό νερό που κατανάλωνε το συγκεκριμένο είδος με το ισοτοπικό αποτύπωμα του οξυγόνου των οστών και των δοντιών του ζώου. Μια τέτοιου είδους διαπίστωση είναι αδύνατη διότι το συγκεκριμένο είδος έχει εξαφανιστεί. Η προσέγγιση λοιπόν γίνεται έμμεσα, με τον καθορισμό της σχέσης που συνδέει το νερό της περιοχής με τις ισοτοπικές τιμές του βιοαπατίτη κάποιου οργανισμού της σημερινής εποχής. Το πιο κοντινό είδος της *U. ingressus* που διαβιώνει σήμερα κοντά στην περιοχή των απολιθωμένων ευρημάτων είναι η καφέ αρκούδα *U. arctos*.

Οι ισοτοπικές τιμές του οξυγόνου των νερών της ευρύτερης περιοχής των Γρεβενών που είναι το περιβάλλον διαβίωσης του πληθυσμού της σύγχρονης καφέ αρκούδας έχουν προσδιοριστεί στη παρούσα μελέτη (Πίνακας 6.2.7). Η ισοτοπική διαφοροποίηση των νερών στα οποία πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία οφείλεται στη διαφορά του υψομέτρου. Η απεικόνιση των

αποτελεμάτων παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.7.4 και η γραμμική συνάρτηση που συνδέει τις ισοτοπικές τιμές σε σχέση με το υψόμετρο είναι:

$$\delta^{18}\text{O}_w (\text{‰ VSMOW}) = (-0,0015 \pm 0,0006)h - 8,0 \pm 0,6, r = -0,71 \quad (1)$$

όπου $\delta^{18}\text{O}_w$ η ισοτοπική σύσταση του οξυγόνου των νερών, σ_a και σ_b οι αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις, και h το υψόμετρο σε μέτρα και r ο συντελεστής συσχέτισης.

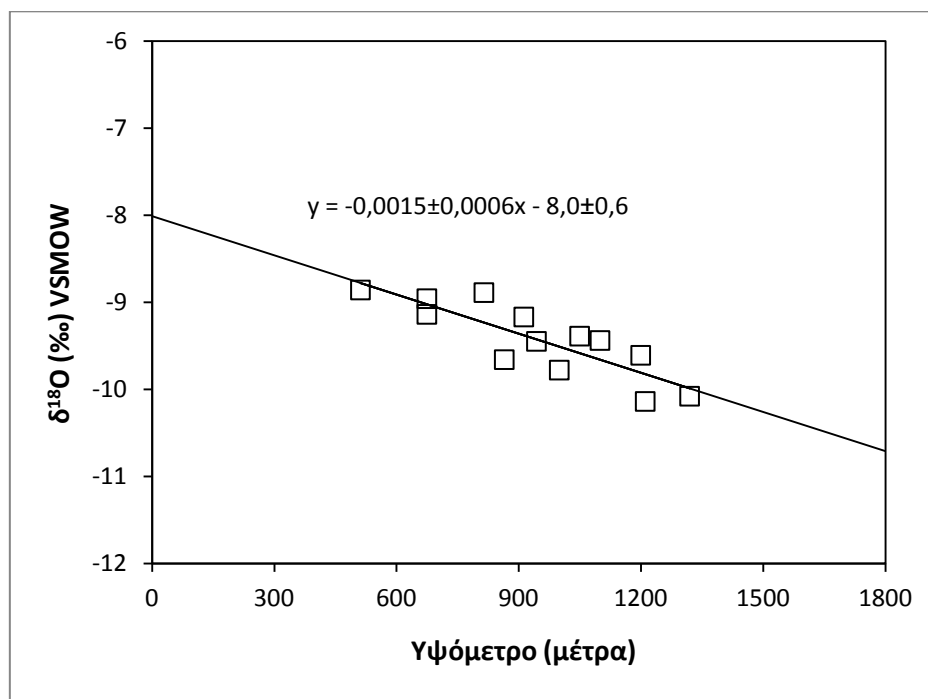
Σύγχρονη καφέ αρκούδα

Η ισοτοπική σύσταση του οξυγόνου του βιοαπατίτη αντικατοπτρίζει την ισοτοπική σύσταση του νερού του σώματος. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών έχουν προταθεί αρκετές εξισώσεις που εκφράζουν τη σχέση μεταξύ του $\delta^{18}\text{O}$ του βιοαπατίτη των οστών και του $\delta^{18}\text{O}$ του νερού που καταναλώνει το άτομο. Οι εξισώσεις έχουν προκύψει από ισοτοπικές αναλύσεις του οξυγόνου του νερού που καταναλώνεται και του οξυγόνου του βιοαπατίτη του οργανισμού και διαφέρουν από είδος σε είδος. Μέχρι σήμερα οι μοναδικές εξισώσεις για αρκτοειδή που έχουν δημοσιευτεί είναι από τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης (Dotsika et al., 2011) και αυτή των Bocherens και συν. (2011).

Η παρούσα μελέτη έχει ως στόχο την ανασύσταση των παλαιοκλιματικών συνθηκών, χρησιμοποιώντας την αντιστοίχιση μεταξύ της ισοτοπικής τιμής του οξυγόνου του βιοαπατίτη των οστών και των δοντιών της σύγχρονης καφέ αρκούδας σε σχέση με το νερό που καταναλώνει, την ισοτοπική διαφοροποίηση του οξυγόνου εξαιτίας του παράγοντα του υψομέτρου στην περιοχή των Γρεβενών και τη σύγκριση των κλιματικών χαρακτηριστικών μεταξύ του φυσικού περιβάλλοντος διαβίωσης της σύγχρονης καφέ αρκούδας και της *U. ingressus*.

Κάνοντας τη παραδοχή ότι η ισοτοπική διαφοροποίηση βάσει υψομέτρου [εξίσωση (1)] ισχύει και για την περιοχή του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, η κλίση της ευθείας χρησιμοποιήθηκε για τον καθορισμό της διαφοροποίησης της ισοτοπικής τιμής του οξυγόνου του βιοαπατίτη σε σχέση με το υψόμετρο. Εν

συνεχία οι διαφορές στην ισοτοπική σύσταση των δειγμάτων είναι δυνατόν να μεταφραστούν σε περιβαλλοντικές συνθήκες.



Σχήμα 7.7.4. Σχέση μεταξύ της ισοτοπικής σύστασης του οξυγόνου των νερών περιοχής της Πίνδου και των αντίστοιχων υψομέτρων (βλ. Πίνακα 6.2.7).

Οι ισοτοπικές τιμές του οξυγόνου του βιοπατίτη οστών και δοντιών μετατράπηκαν από VPDB σε VSMOW σύμφωνα με την εξίσωση

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = 1,03091 * \delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} + 30,91 \text{ ‰} \quad (\text{Coplen et al., 1983}) \quad (2)$$

Η ισοτοπική σύσταση του οξυγόνου των νερών χαμηλότερου υψόμετρου μιας λεκάνης απορροής είναι εμπλουτισμένη σε σχέση με νερά που βρίσκονται σε μεγαλύτερο υψόμετρο. Κατά συνέπεια δύο άτομα του ίδιου είδους που διαβιώνουν σε διαφορετικά υψόμετρα αυτής της λεκάνης απορροής θα παρουσίαζαν διαφορετικές ισοτοπικές τιμές οξυγόνου των ανθρακικών του βιοπατίτη.

Λαμβάνοντας υπόψιν το υψόμετρο της οροσειράς της Πίνδου στην περιοχή του ενδιαφέροντος, την ανθρώπινη κατοίκηση, καθώς και τις πληροφορίες σχετικά με τη γεωγραφική εξάπλωση του σύγχρονου πληθυσμού της καφέ αρκούδας,

εκτιμάται ως αληθοφανές ότι το ελάχιστο υψόμετρο της δραστηριοποίησής της σήμερα είναι τα 500 μέτρα κατά παραδοχή. Στη συνέχεια της μαθηματικής αυτής προσέγγισης αντιστοιχίζεται η μέγιστη ισοτοπική τιμή του οξυγόνου του βιοαπατίτη με το ελάχιστο υψόμετρο. Η αντιστοίχιση αυτή δε λαμβάνει το υψόμετρο των 500 μέτρων ως απόλυτη τιμή, αλλά ως ένα θεωρητικό ελάχιστο για περαιτέρω υπολογισμούς. Αντί της τιμής 500 θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ο άγνωστος παράγοντας χ , με μοναδικό μειονέκτημα τη μεγαλύτερη περιπλοκότητα στην παρακολούθηση της εξέλιξης της προσέγγισης.

Η υπό μελέτη συλλογή περιλαμβάνει τόσο οστά όσο και δόντια σύγχρονης καφέ αρκούδας. Καθώς η φύση των δύο αυτών υλικών είναι διαφορετική, με διαφοροποιήσεις στο ισοτοπικό αποτύπωμα, θα κατασκευαστούν δύο εξισώσεις, εκ των οποίων η μια θα αφορά στα οστά και η άλλη στα δόντια.

Η κλίση της εξίσωσης (1) μεταφράζεται σε ισοτοπική διαφοροποίηση $\Delta\delta^{18}\text{O}_w$ των νερών της περιοχής μελέτης της τάξεως του $-0,15\%$ κάθε 100 μέτρα ανόδου. Το εύρος των ισοτοπικών τιμών του οξυγόνου των οστών της σύγχρονης καφέ αρκούδας είναι $2,32\%$ το οποίο αντιστοιχεί σε 1550 μέτρα περίπου. Επομένως προσθέτοντας στα 500 μέτρα που θέσαμε ως ελάχιστο υψόμετρο τη διαφορά των 1550 μέτρων που προκύπτει από τις ισοτοπικές αναλύσεις, προκύπτει το μέγιστο υψόμετρο δραστηριοποίησης της σύγχρονης καφέ αρκούδας στα 2050 μέτρα.

Βάσει της εξίσωσης (1), στα 500 μέτρα υψόμετρο αντιστοιχούν νερά ισοτοπικής σύστασης οξυγόνου $\delta^{18}\text{O}_w$ ίσης με $-8,8\%$ VSMOW, ενώ στα 2050 ισοτοπικής σύστασης -11% VSMOW. Στη μέγιστη και την ελάχιστη ισοτοπική τιμή οξυγόνου των νερών της περιοχής αντιστοιχίζεται το μέγιστο και το ελάχιστο της ισοτοπικής τιμής του οξυγόνου του βιοαπατίτη των οστών της σύγχρονης καφέ αρκούδας (Πίνακας 7.7.2).

Η εξίσωση που προκύπτει από την αντιστοίχιση των ισοτοπικών τιμών του οξυγόνου των νερών ($\delta^{18}\text{O}_w$) στο θεωρητικό ελάχιστο (500 μέτρα) και στο μέγιστο (2050 μέτρα) υψόμετρο, με την ελάχιστη και μέγιστη ισοτοπική τιμή

του οξυγόνου των ανθρακικών του βιοαπατίτη των οστών της σύγχρονης καφέ αρκούδας ($\delta^{18}\text{O}_c$) είναι η εξής:

$$\delta^{18}\text{O}_w = 0,92 * \delta^{18}\text{O}_c - 31 \quad (3)$$

Πίνακας 7.7.2. Παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της ισοτοπικής σύστασης του οξυγόνου του παλαιο-νερού βάσει των οστών.

Υψόμετρο (μ)	$\delta^{18}\text{O}_w$ (VSMOW) [εξίσωση (1)]	$\delta^{18}\text{O}_c$ (VPDB) (βάσει δεδομένων)	$\delta^{18}\text{O}_c$ (VSMOW) [εξίσωση (2)]
500	-8,8	-6,94	23,8
2050	-11	-9,26	21,4

Η μοναδική εξίσωση που έχει προταθεί για την οικογένεια των αρκτοειδών διατυπώθηκε το 2011 (Bocherens et al., 2011), αφορά σύγχρονες καφέ αρκούδες γκρίζλι (*Ursus arctos horribilis*) της περιοχής Alberta, του Καναδά και είναι η εξής:

$$\delta^{18}\text{O}_w = 0,9543 * \delta^{18}\text{O}_c - 31,982, R^2 = 0,398, r = 0,6308 \quad (\text{Bocherens et al., 2011})$$

Η εν λόγω ευθεία βρίσκεται σε αρμονία με την εξίσωση (3) υποδεικνύοντας ότι δεν υπάρχει αξιοσημείωτη ισοτοπική διαφοροποίηση λόγω φυσιολογίας και κατά συνέπεια μεταβολισμού μεταξύ των δύο ειδών.

Με την ίδια προσέγγιση προκύπτει η εξίσωση που αφορά τα δόντια της σύγχρονης καφέ αρκούδας της Πίνδου και είναι η εξής:

$$\delta^{18}\text{O}_w = 0,94 * \delta^{18}\text{O}_c - 32 \quad (4)$$

Συνοπτικά όσον αφορά τα δόντια της σύγχρονης καφέ αρκούδας το εύρος τιμών ισούται με 3,23‰ που αντιστοιχεί σε 2150 μέτρα περίπου, βάσει της εξίσωσης (1). Με την παραδοχή ότι το ελάχιστο θεωρητικό υψόμετρο είναι στα 500 μέτρα, το μέγιστο υψόμετρο που προκύπτει είναι στα 2650 μέτρα. Από την εξίσωση (1) υπολογίζεται ότι η ισοτοπική σύσταση του οξυγόνου των νερών που αντιστοιχεί στο ελάχιστο υψόμετρο των 500 μέτρων είναι ίση με -8,8‰ VSMOW, ενώ στο μέγιστο υψόμετρο των 2650 μέτρων ίση με -12‰ VSMOW. Στη συνέχεια έγινε αντιστοίχιση του μέγιστου και του ελάχιστου των ισοτοπικών τιμών του

οξυγόνου των ανθρακικών της αδαμαντίνης όπως παρουσιάζει ο Πίνακας 7.7.3 και μετατράπηκαν από VPDB σε VSMOW [εξίσωση (2)]. Από τις ισοτοπικές τιμές του οξυγόνου των νερών και αυτές της αδαμαντίνης προκύπτει η εξίσωση (4).

Πίνακας 7.7.3. Παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της ισοτοπικής σύστασης του οξυγόνου του παλαιο-νερού βάσει των δοντιών.

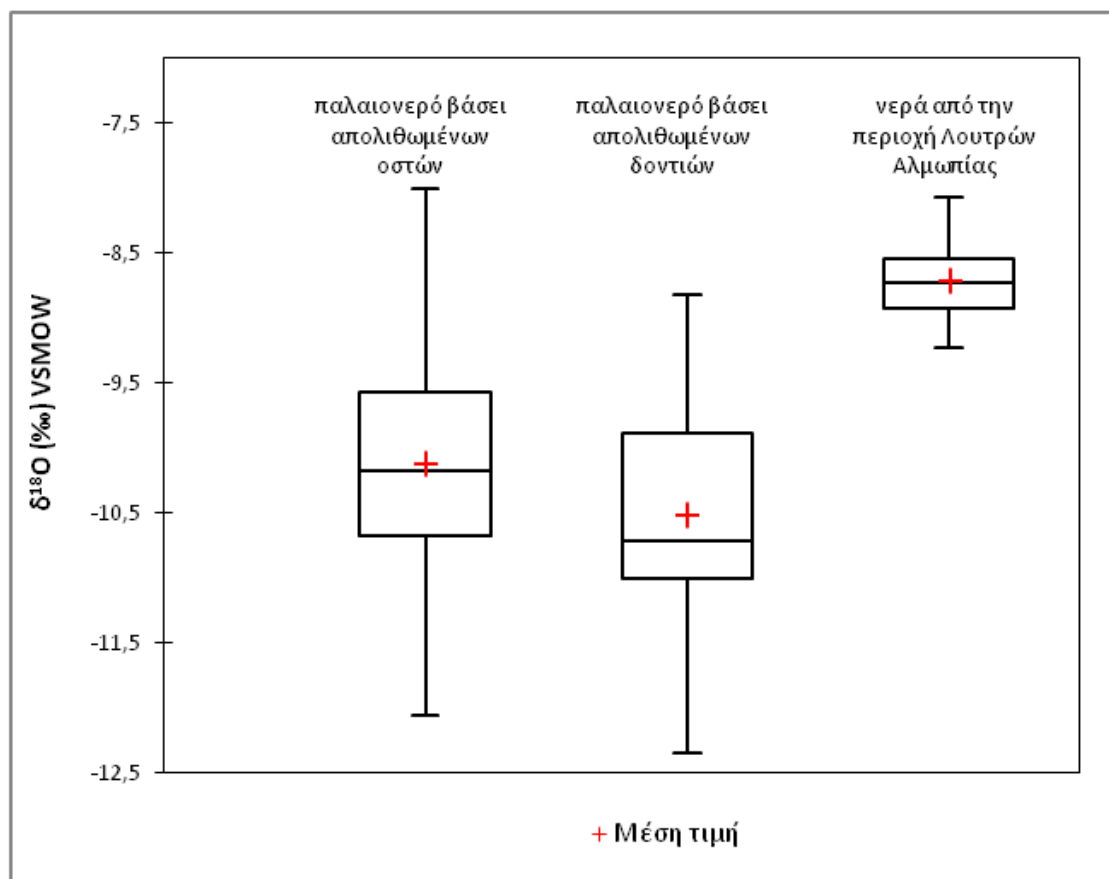
Υψόμετρο (μ)	$\delta^{18}\text{O}_w$ (VSMOW) [εξίσωση (1)]	$\delta^{18}\text{O}_c$ (VPDB) (βάσει δεδομένων)	$\delta^{18}\text{O}_c$ (VSMOW) [εξίσωση (2)]
500	-8,8	-6,55	24,2
2650	-12	-9,77	20,8

Οι κλίσεις των εξισώσεων (3) και (4) προσεγγίζουν τη μονάδα. Οι (3) και (4) περιλαμβάνουν ως παράγοντα επίδρασης της ισοτοπικής σύστασης του νερού του σώματος μόνο το νερό που καταναλώνεται από τον οργανισμό. Η ισοτοπική σύσταση του νερού του σώματος των σαρκοφάγων είναι απεμπλουτισμένη σε σχέση με τα φυτοφάγα, ενώ στα τελευταία εκείνα που καταναλώνουν νερό παρουσιάζουν σχετικά απεμπλουτισμένες τιμές $\delta^{18}\text{O}$ (Iacumin and Longinelli, 2002). Από αντίστοιχες μελέτες (Longinelli, 1984; Genoni et al., 1998; Jones et al., 2001; Horpe, 2006) προκύπτει ότι ο λόγος $\delta^{18}\text{O}_c/\delta^{18}\text{O}_w$ είναι μικρότερος από τη μονάδα στα φυτοφάγα, ενώ για τα σαρκοφάγα μεγαλύτερος της μονάδας. Συνεπώς μια κλίση στη μονάδα θα ήταν αναμενόμενη για παμφάγα είδη.

Χρησιμοποιώντας τις τιμές του $\delta^{18}\text{O}_c$ των απολιθωμένων οστών και την εξίσωση (3), η ισοτοπική σύσταση του νερού που κατανάλωνε η *U. ingressus* υπολογίστηκε ανάμεσα στις τιμές -8,0 και -12,1‰ VSMOW, με μέση τιμή -10,1‰ VSMOW (Σχήμα 7.7.5), Πίνακας 7.7.4). Αντίστοιχα, οι ισοτοπικές τιμές του παλαιο-νερού που προκύπτουν από τη χρήση των τιμών του $\delta^{18}\text{O}_c$ των απολιθωμένων δοντιών και της εξίσωσης (4) κυμαίνονται από -8,8 και -12,3‰ VSMOW, με μέση τιμή -10,5‰ VSMOW (Σχήμα 7.7.5, Πίνακας 7.7.4). Και στις δύο περιπτώσεις, οι ισοτοπικές τιμές του παλαιο-νερού είναι εμφανώς απεμπλουτισμένες σε σχέση με τη μέση ισοτοπική σύσταση των νερών στην περιοχή των Λουτρών Αλμωπίας, με βάση τα δείγματα της παρούσας μελέτης (μέση τιμή -8,7‰ VSMOW) (Σχήμα 7.7.5, Πίνακας 7.7.4). Το ίδιο συμπέρασμα

εξάγεται από τη σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα ιστοτοπικής σύστασης των νερών στην περιοχή (Dotsika et al., 2010).

Η ραδιοχρονολόγηση που πραγματοποιήθηκε σε δείγμα οστού του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας (Rabeder et al., 2006) τοποθετεί τα απολιθώματα στα 42.361 χρόνια πριν από σήμερα. Η περίοδος αυτή αντιστοιχεί στο Ιστοτοπικό Στάδιο 3 (MIS 3, 60-24 χιλιάδες χρόνια πριν από σήμερα) (Dansgaard et al., 1993). Το στάδιο MIS 3, αν και θεωρείται σχετικά θερμή φάση της παγετώδους περιόδου του Würm, χαρακτηριζόταν από σημαντικά ψυχρότερες και ξηρότερες συνθήκες συγκριτικά με το στάδιο MIS 1 (σύγχρονο κλίμα). Η υπολογισμένη ιστοτοπική σύσταση οξυγόνου του νερού που κατανάλωνε η *U. ingressus* στην περιοχή των Λουτρών Αλμωπίας υποδεικνύει περιβάλλον ψυχρότερων συνθηκών σε σχέση με το σημερινό, με μεγάλες περιόδους χιονοκάλυψης.



Σχήμα 7.7.5. Ιστοτοπικές τιμές οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) των νερών της περιοχής των Λουτρών Αλμωπίας και υπολογισμένες ιστοτοπικές τιμές οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) των παλαιο-νερών βάσει των απολιθωμένων οστών και δοντιών.

Πίνακας 7.7.4. Στατιστικά δεδομένα επί των ισοτοπικών τιμών $\delta^{18}O$ των νερών της περιοχής των Λουτρών Αλμωπίας και των υπολογισμένων παλαιο-νερών.

	Παλαιο-νερά βάσει των απολιθωμένων οστών	Παλαιο-νερά βάσει των απολιθωμένων δοντιών	Νερά της περιοχής των Λουτρών Αλμωπίας
Ελάχιστο	-12,1	-12,3	-9,2
Μέγιστο	-8,0	-8,8	-8,1
Διάμεσος	-10,2	-10,7	-8,7
Μέση τιμή	-10,1	-10,5	-8,7
Τυπική απόκλιση	0,944	0,975	0,328

7.8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΚΑΙΝΟΤΟΜΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

7.8.1 Διαγενετική μελέτη

Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης αναλύθηκαν απολιθωμένα οστά και δόντια του είδους *U. ingressus* από το απολιθωματοφόρο στρώμα του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας στην περιοχή της Πέλλας. Στην πρώτη φάση της μελέτης τα δείγματα εξετάστηκαν λεπτομερώς με τις μεθόδους περίθλασης ακτίνων-χ (*X-Ray Diffraction - XRD*), φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (*Fourier Transform - InfraRed spectroscopy, FTIR*) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (*Scanning Electron Microscope - SEM*). Βάσει των αποτελεσμάτων των μεθόδων, της μεταξύ τους σχέσης, των παραμέτρων που υπολογίστηκαν από αυτές και της σύγκρισής τους με τα αποτελέσματα των ισοτοπικών αναλύσεων, ορισμένα εκ των δειγμάτων της παρούσας μελέτης κρίθηκαν ακατάλληλα, καθώς οι διαγενετικές διεργασίες πιθανά αλλοίωσαν το αρχικό ισοτοπικό τους σήμα. Τα υπόλοιπα χρησιμοποιήθηκαν στην ισοτοπική μελέτη ανασύστασης του παλαιοπεριβάλλοντος.

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη διαγενετική μελέτη είναι τα εξής:

- ✓ Η διαγενετική μελέτη απέδειξε ότι η πλειονότητα των δειγμάτων της παρούσας μελέτης είναι αξιόπιστα και οι διαγενετικές διεργασίες δεν

αλλοίωσαν την αρχική ισοτοπική τους σύσταση. Ελάχιστες εξαιρέσεις σημειώθηκαν και απορρίφθηκαν από την ισοτοπική μελέτη.

- ✓ Από το σύνολο των απολιθωμένων δειγμάτων της πλειστοκαινικής αρκούδας *U. ingressus* από το Σπήλαιο Λουτρών Αλμωπίας που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, τρία (3) δείγματα οστών αποκλείστηκαν από την ισοτοπική μελέτη βάσει κυρίως των διαγενετικών δεικτών που υπολογίστηκαν από τις αναλύσεις της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier. Τα συγκεκριμένα δείγματα (A136, 875 και 878) παρουσίασαν ενδείξεις διαφοροποίησης κατά την απολίθωση. Συγκεκριμένα, το δείγμα A136 φαίνεται ότι επηρεάστηκε από την παρουσία εξωγενούς ανθρακικής κρυσταλλικής δομής, η οποία είχε ανιχνευτεί στο ανεπεξέργαστο δείγμα μέσω της περίθλασης ακτίνων-X. Τα δείγματα 875 και 878 παρουσίασαν ακραίες τιμές του δείκτη κρυστάλλωσης, ενώ ταυτόχρονα υπέστησαν μερική επιλεκτική απώλεια ανθρακικών τύπου-A.
- ✓ Από το σύνολο των σύγχρονων δειγμάτων της αρτίγονης αρκούδας *U. arctos* που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, απορρίφθηκαν δύο (2) δείγματα οστών (A370 και A472) και ένα (1) δείγμα δοντιού (C946). Συγκεκριμένα, το δείγμα A370 παρουσίασε υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας, εμπλουτισμένη τιμή του $\delta^{13}\text{C}$ και σε συνδυασμό με την έλλειψη περισσότερων πληροφοριών, απορρίφθηκε από τη μελέτη. Τα δείγματα A472 και C946 έδειξαν συσχέτιση των διαγενετικών δεικτών με τους ισοτοπικούς λόγους $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$. Το μεν A472 κυρίως βάσει του υψηλού λόγου Ca/P (ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης), το δε C946 βάσει της κρυσταλλικότητας και της δομής των ανθρακικών ιόντων.
- ✓ Με το πέρας της διαγενετικής μελέτης προτείνεται οι ακραίες παρατηρήσεις των ισοτοπικών τιμών του οξυγόνου και του άνθρακα στα εναπομείναντα δείγματα να εξαιρούνται από την παλαιοπεριβαλλοντική ανασύσταση, με στόχο τη δημιουργία το δυνατόν πιο συμπαγούς σώματος αποτελεσμάτων. Για την παρούσα μελέτη πρόκειται για τα

δείγματα A175 και 879 (απολιθωμένα οστά), τα δείγματα A386 και A408 (σύγχρονα οστά) και το δείγμα A523 (σύγχρονο δόντι).

- ✓ Η λεπτομερής διαγενετική μελέτη και η χρήση πολλαπλών μεθόδων είναι απαραίτητη, καθώς καμία μέθοδος δεν είναι ικανή από μόνη της να εξάγει ασφαλή συμπεράσματα για το βαθμό της αλλοίωσης του ισοτοπικού σήματος.
- ✓ Κάθε δείγμα που προορίζεται για ισοτοπική ανάλυση πρέπει να υπόκειται διαγενετικής μελέτης, καθώς οι διαγενετικές διεργασίες επηρεάζουν σε διαφορετικό βαθμό τα ευρήματα του ίδιου απολιθωματοφόρου στρώματος. Ως εκ τούτου η δειγματοληπτική προσέγγιση δεν προτείνεται.
- ✓ Η διαγενετική μελέτη προτείνεται και στα σύγχρονα δείγματα αφενός διότι αποτελούν υλικό αναφοράς για το παλαιοντολογικό υλικό και αφετέρου για να ελεγχθεί η ποιότητά τους (για δείγματα που δε συνοδεύονται από πληροφορίες) και η ορθότητα της δειγματοληψίας και επεξεργασίας τους.

Παρόλο που οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη δεν αποσκοπούσαν στην εξαγωγή παλαιοντολογικών - σπηλαιολογικών συμπερασμάτων, στην προκειμένη περίπτωση προέκυψε μια ενδιαφέρουσα παρατήρηση σχετική με τον απολιθωματοφόρο ορίζοντα. Ο διαφορετικός βαθμός διαγένεσης των απολιθωμένων οστών από το θάλαμο LAC Ib υποδεικνύει δύο κύριες φάσεις πλημμυρικών γεγονότων και μια φάση που αποτελεί είτε πλημμυρικό γεγονός είτε *in situ* απόθεση (το ανώτερο στρώμα του απολιθωματοφόρου ορίζοντα). Στη δεύτερη φάση, στην οποία ανήκει ο μεγαλύτερος αριθμός των στρωμάτων εκσκαφής, διακρίνεται μια αντεστραμμένη τοποθέτηση των απολιθωμάτων. Ίδια εικόνα παρουσιάζουν και τα δύο κατώτερα στρώματα του απολιθωματοφόρου (πρώτη πλημμυρική φάση), στα οποία μάλιστα διαφαίνονται διαφορετικές διαγενετικές συνθήκες συγκριτικά με τη δεύτερη πλημμυρική φάση και υπάρχει η πεποίθηση ότι πρόκειται για πιο σύγχρονα δείγματα. Η παρατήρηση αυτή υποδεικνύει τη

μεταφορά του σκελετικού υλικού ενδεχομένως από άλλο χώρο του σπηλαίου και την απόθεσή του στο θάλαμο LAC Ib. Στο θάλαμο LAC I του σπηλαίου η διαγενετική κατάσταση των δειγμάτων υποδεικνύει μια ταυτόχρονη απόθεση, χωρίς να είναι δυνατή περαιτέρω εξαγωγή συμπερασμάτων. Στους υπόλοιπους θαλάμους του σπηλαίου δεν είναι δυνατή οποιαδήποτε σχετική τοποθέτηση, καθώς τα ευρήματα φαίνονται τυχαία κατανεμημένα κατά την κάθετη διάσταση, αναφορικά με τη διαγενετική τους κατάσταση. Ο συλλογισμός που περιγράφηκε ανωτέρω δεν αποτελεί στόχο της παρούσας μελέτης αλλά καταγράφεται ως διαπίστωση για πιθανή μελλοντική χρήση στην παλαιοντολογική μελέτη του σπηλαίου.

7.8.2 Ισοτοπική μελέτη

Τα δείγματα που κρίθηκαν κατάλληλα από τη διαγενετική μελέτη μελετήθηκαν για την εξαγωγή πληροφοριών σχετικών με την παλαιοδιατροφή και το παλαιοκλίμα. Η ισοτοπική σύσταση του άνθρακα της *U. ingressus* συγκρίθηκε με αντίστοιχα δεδομένα της βιβλιογραφίας από αρκτοειδή πλειστοκαινικών θέσεων στην Ευρώπη. Από τη σύγκριση προκύπτει ότι τα δεδομένα της παρούσας μελέτης παρουσιάζουν πιο ευρύ φάσμα τιμών και πιο εμπλουτισμένη ισοτοπική σύσταση.

- ✓ Οι ισοτοπικές τιμές του άνθρακα έδειξαν ότι η *U. ingressus* ακολουθούσε μια παμφαγική διατροφή, με συμμετοχή πρωτεΐνης χερσαίας ή πιο πιθανά ποτάμιας προέλευσης.
- ✓ Η συγκυρία της παρουσίας του ποταμού (σημερινό ρέμα Νικολάου) σε άμεση εγγύτητα με το Σπήλαιο Λουτρών Αλμωπίας ενισχύει την πιθανότητα κατανάλωσης ψαριών από το συγκεκριμένο πληθυσμό της πλειστοκαινικής αρκούδας *U. ingressus*.
- ✓ Στις περιπτώσεις παμφάγων ειδών, με δεδομένη προσαρμοστικότητα των διατροφικών τους συνηθειών στο περιβάλλον διαβίωσής τους, προτείνεται να αποφεύγεται ο οριζόντιος καθορισμός της διατροφής του είδους γενικότερα και να μελετάται κάθε πληθυσμός ξεχωριστά.

- ✓ Επιβεβαιώνεται η κυρίαρχη φυτοφαγική δίαιτα της σύγχρονης καφέ αρκούδας, με μικρότερη συμμετοχή πρωτεΐνης σε σχέση με την πλειστοκαινική αρκούδα *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας.

Κατασκευάστηκε ευθεία που συνδέει το υψόμετρο με την ισοτοπική σύσταση του οξυγόνου των νερών της περιοχής της ΒΑ Πίνδου, η οποία χρησιμοποιήθηκε για τη συσχέτιση της ισοτοπικής σύστασης του οξυγόνου των νερών με την ισοτοπική σύσταση του οξυγόνου των δοντιών και των οστών της σύγχρονης καφέ αρκούδας. Στην συνέχεια οι εξισώσεις εφαρμόστηκαν στα ισοτοπικά δεδομένα των απολιθωμένων δειγμάτων προς υπολογισμό της ισοτοπικής σύστασης του παλαιο-νερού. Ο συλλογισμός βασίστηκε στις παραδοχές του παρόμοιου μεταβολισμού μεταξύ των ειδών της *U. ingressus* και της *U. arctos*, καθώς και στη συμμετοχή του νερού που καταναλώθηκε ως μοναδικού παράγοντα που επιδρά στη διαμόρφωση του ισοτοπικού σήματος του νερού του σώματος.

- ✓ Οι ισοτοπικές τιμές του οξυγόνου του νερού που κατανάλωνε η πλειστοκαινική αρκούδα *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας είναι εμφανώς απεμπλουτισμένες σε σχέση με τη σημερινή μέση ισοτοπική σύσταση των νερών στην περιοχή των Λουτρών Αλμωπίας, βάσει των δειγμάτων της παρούσας μελέτης.
- ✓ Η παλαιοκλιματική ανασύσταση υποδεικνύει ψυχρότερες συνθήκες σε σχέση με τις συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας τη σύγχρονη εποχή.
- ✓ Το συμπέρασμα αυτό βρίσκεται σε αρμονία με την εκτίμηση της ηλικίας των απολιθωμάτων (42.361 χρόνια πριν από σήμερα) που τα τοποθετεί στο Ισοτοπικό Στάδιο 3 (MIS 3). Το MIS 3 αν και θεωρείται σχετικά θερμή φάση της παγετώδους περιόδου του Würm, χαρακτηριζόταν από σημαντικά ψυχρότερες και ξηρότερες συνθήκες συγκριτικά με το στάδιο MIS 1 (σύγχρονο κλίμα).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΣΥΝΟΨΗ

8.1 ΣΥΝΟΨΗ

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν οστά και δόντια αρκούδας του είδους *U. ingressus* πλειστοκαινικής περιόδου, που εντοπίστηκαν κατά τη διάρκεια παλαιοντολογικών ανασκαφών στο Σπήλαιο Λουτρών Αλμωπίας, για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικών με τη δίαιτα του εξαφανισμένου αυτού είδους και την ανασύσταση των παλαιοπεριβαλλοντικών συνθηκών. Για να διαπιστωθεί η καταλληλότητα των απολιθωμένων δειγμάτων και η αυθεντικότητα του ισοτοπικού τους σήματος, πραγματοποιήθηκε λεπτομερής διαγενετική μελέτη. Στη συνέχεια αναλύθηκαν ισοτοπικά απολιθωμένα οστά και δόντια, σύγχρονα οστά και δόντια, νερά της περιοχής όπου διαβιώνει σήμερα η καφέ αρκούδα (*Ursus arctos*) και νερά της περιοχής του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας. Στο πλαίσιο της διαγενετικής μελέτης, το σύνολο των απολιθωμένων δειγμάτων εξετάστηκε με τις μεθόδους της περίθλασης ακτίνων-X (*X-Ray Diffraction - XRD*), φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (*Fourier Transform - InfraRed spectroscopy, FTIR*) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (*Scanning Electron Microscope - SEM*). Οι ίδιες μέθοδοι εφαρμόστηκαν και σε δείγματα οστών και δοντιών της σύγχρονης καφέ αρκούδας, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν πιλοτικά και παράλληλα να αποσαφηνιστεί η ποιότητα ορισμένων εξ αυτών λόγω ελλιπών πληροφοριών. Βάσει των αποτελεσμάτων των μεθόδων, της μεταξύ τους σχέσης, των παραμέτρων που υπολογίστηκαν από αυτές και της σύγκρισής τους με τα αποτελέσματα των ισοτοπικών αναλύσεων, ορισμένα από τα δείγματα της

παρούσας μελέτης κρίθηκαν ακατάλληλα, καθώς οι διαγενετικές διεργασίες πιθανά αλλοίωσαν το αρχικό ισοτοπικό τους σήμα. Τα υπόλοιπα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν στην ισοτοπική μελέτη ανασύστασης του παλαιοπεριβάλλοντος.

Στο πλαίσιο της ισοτοπικής μελέτης ($\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$), αναλύθηκε το ανόργανο μέρος των οστών και των δοντιών (βιοαπατίτης) σύγχρονων και απολιθωμένων δειγμάτων. Οι ισοτοπικές τιμές του άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή πληροφοριών της παλαιοδιατροφής, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με βιβλιογραφικά δεδομένα πλειστοκαινικών αρκτοειδών της Ευρώπης, καθώς και με τη σύγχρονη καφέ αρκούδα που διαβιώνει στον ελλαδικό χώρο. Οι ισοτοπικές τιμές του άνθρακα έδειξαν ότι η *U. ingressus* ακολουθούσε μια παμφαγική διατροφή, με συμμετοχή πρωτεΐνης χερσαίας ή πιο πιθανά ποτάμιας προέλευσης. Αντιθέτως επιβεβαιώνεται η κυρίαρχη φυτοφαγική δίαιτα της σύγχρονης καφέ αρκούδας, με μικρότερη συμμετοχή πρωτεΐνης σε σχέση με την πλειστοκαινική αρκούδα *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας.

Βάσει των ισοτοπικών τιμών του οξυγόνου του βιοαπατίτη της σύγχρονης καφέ αρκούδας, των νερών της περιοχής που διαβιώνει και του απολιθωμένου υλικού της *U. ingressus*, κατασκευάστηκαν εξισώσεις που συνδέουν την ισοτοπική τιμή του οξυγόνου των οστών και των δοντιών με το νερό που κατανάλωσε η *U. ingressus*. Οι ευθείες που προκύπτουν από τις εξισώσεις περιλαμβάνουν ως μόνο παράγοντα διαμόρφωσης της ισοτοπικής τιμής του νερού του σώματος, το νερό που καταναλώνεται. Η παλαιοκλιματική ανασύσταση υποδεικνύει ψυχρότερες συνθήκες σε σχέση με τις συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή τη σύγχρονη εποχή. Το συμπέρασμα αυτό βρίσκεται σε αρμονία με την εκτίμηση της ηλικίας των απολιθωμάτων (42.361 χρόνια πριν από σήμερα).

8.2 ABSTRACT

This dissertation studies fossil bones and teeth of the cave bear *U. ingressus* from Loutra Almopias Cave (Greece), in order to collect information regarding the diet

of this extinct species as well as the reconstruction of the palaeoenvironmental conditions. Aiming to decipher the suitability of the fossil samples and the authenticity of their isotopic signal, a thorough diagenetic study was undertaken. Subsequently, isotopic analysis took place including fossil bones and teeth, modern bones and teeth, surface waters for the modern habitat of brown bear (*Ursus arctos*) and surface waters from the region of Loutra Almopias Cave. The diagenetic study comprised the study of the fossil samples by X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Similar analytical approach was applied to the modern samples in order to use the results as reference and also to decipher their reliability, in cases of scarce information. Based on the multimethodological results, their relationships, the parameters that were calculated and their correlation with the isotopic results, specific samples were discarded from the isotopic study, due to the diagenetically altered original isotopic fingerprint. The palaeoenvironmental reconstruction was developed based on the rest of the sample collection.

In the context of the isotopic study ($\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$), the inorganic part (bioapatite) of the fossil and modern bones and teeth was analyzed. The isotopic ratios of carbon were used for the palaeodiet determination, comparing the results with literature data of European Pleistocene arctoids as well as with the modern brown bear. The carbon isotope composition showed that *U. ingressus* was mainly an omnivorous animal, with terrestrial or more possibly aquatic protein in its diet. In the contrary, the dominant herbivorous diet of modern brown bear is confirmed, with minor protein component.

Based on the oxygen isotopic signal of the bioapatite of the modern brown bear, the waters from its habitat and the bioapatite of the fossil samples of the *U. ingressus*, certain relationships were established that connect the oxygen isotope ratio of bones and teeth with the water that *U. ingressus* consumed. Those relationships include the consumed water as the sole modulating factor of the body isotope composition. The palaeoclimatic reconstruction indicates colder conditions in comparison to the modern ones in Loutra Almopias Cave area. This

conclusion is in accordance with the age of the fossil samples (42.361 years cal BP).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**Ξενόγλωσση βιβλιογραφία**

- Ambrose, S.H. and Norr, L., 1993. Experimental evidence for the relationship of the carbon isotope ratios of whole diet and dietary protein to those of bone collagen and carbonate. In: J.B. Lambert and G. Grupe (Editors), Prehistoric human bone: archaeology at the molecular level. Springer-Verlag, Berlin, pp. 1-37.
- Ayliffe, L.K., Chivas, A.R. and Leakey, M.G., 1994. The retention of primary oxygen isotope compositions of fossil elephant skeletal phosphate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 5291-5298.
- Ayliffe, L.K., Lister, A.M. and Chivas, A.R., 1992. The preservation of glacial-interglacial climatic signatures in the oxygen isotopes of elephant skeletal phosphate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 99(3-4): 179-191.
- Barnes, I., Matheus, P., Shapiro, P., Jensen, D. and Cooper, A., 2002. Dynamics of Pleistocene Population Extinctions in Beringian Brown Bears. *Science*, 295: 2267-2270.
- Barroug, A., Rey, C. and Trombe, J.C., 1994. Precipitation and formation mechanism of type AB carbonate apatites analogous to dental enamel. *Advanced Materials Research*, 1-2: 147-154.
- Bartsiokas, A. and Middleton, A.P., 1992. Characterization and dating of recent and fossil bone by X-Ray Diffraction. *Journal of Archaeological Science*, 19: 63-72.
- Bell, L.S., Skinner, M.F. and Jones, S.J., 1996. The speed of post mortem change to the human skeleton and its taphonomic significance. *Forensic Science International*, 82: 129-140.
- Betts, F., Blumenthal, N.C. and Posner, A., 1981. Bone Mineralization. *Journal of Crystal Growth*, 53: 63-73.
- Blakely, R.L., 1989. Bone strontium in pregnant and lactating females from archaeological samples. *American Journal of Physical Anthropology*, 80(2): 173-185.
- Bocherens, H. and Drucker, D.G., 2007. Carbonate stable isotopes. Terrestrial teeth and bones. In: S.A. Elias (Editor), *Encyclopedia of Quaternary science*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, pp. 309-317.
- Bocherens, H., Fizet, M. and Mariotti, A., 1994a. Diet, physiology and ecology of fossil mammals as inferred from stable carbon and nitrogen isotope biogeochemistry: implications for Pleistocene bears. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 107(3-4): 213-225.
- Bocherens, H., Fizet, M., Mariotti, A., Gangloff, R.A. and Burns, J.A., 1994b. Contribution of isotopic biogeochemistry (^{13}C , ^{15}N , ^{18}O) to the paleoecology of mammoths (*Mammuthus primigenius*). *Historical Biology*(7): 187-202.
- Bocherens, H., Koch, P.L., Mariotti, A., Geraads, D. and Jaeger, J.J., 1996. Isotopic biogeochemistry (^{13}C , ^{18}O) of mammalian enamel from African Pleistocene hominid sites. *Palaios*, 11(4): 306-318.

- Bocherens, H., Stiller, M., Hobson, K.A., Pacher, M., Rabeder, G., Burns, J.A., Tütken, T. and Hofreiter, M., 2011. Niche partitioning between two sympatric genetically distinct cave bears (*Ursus spelaeus* and *Ursus ingressus*) and brown bear (*Ursus arctos*) from Austria: Isotopic evidence from fossil bones. *Quaternary International*, 245(2): 238-248.
- Bonar, L.C., Roufosse, A.H., Sabine, W.K., Grynepas, M.D. and Glimcher, M.J., 1983. X-Ray diffraction studies of the crystallinity of bone minerals in newly synthesized and density fractionated bone. *Calcified Tissue International*, 35: 202-209.
- Boskey, A.L., 2003. Mineral analysis provides insights into the mechanism of biomineralization. *Calcified Tissue International*(72): 533-536.
- Bösl, C., Grupe, G. and Peters, J., 2006. A Late Neolithic vertebrate food web based on stable isotope analyses. *International Journal of Osteoarchaeology*, 16(4): 296-315.
- Bowen, H.J.M. and Dymond, J.A., 1955. Strontium and Barium in Plants and Soils. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 144(916): 355-368.
- Bowen, H.J.M. and Dymond, J.A., 1956. The Uptake of Calcium and Strontium by Plants from Soils and Nutrient Solutions. *Journal of Experimental Botany*, 7(2): 264-272.
- Boyde, A., 1967. The development of enamel structure. *Proceedings of the Royal Society of Medicine*, 60: 923-933.
- Brain, C.K., 1981. *The hunters or the hunted?* University of Chicago Press, Chicago.
- Brand, U., Morrison, J. and Campbell, I., 1998. Diagenesis. In: C.P. Marshall and R.W. Fairbridge (Editors), *Encyclopedia of Earth Science*. Springer, pp. 126-131.
- Brothwell, D., 1976. Further evidence of bone chewing by ungulates: the sheep of North Ronaldsay, Orkney. *Journal of Archaeological Science*, 3: 179-182.
- Bryant, J.D., Koch, P., Froelich, P.N., Showers, W.J. and Genna, B.J., 1996. Oxygen isotope partitioning between phosphate and carbonate in mammalian apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 5145-5148.
- Bryant, J.D., Luz, B. and Froelich, P.N., 1994. Oxygen isotopic composition of fossil horse tooth phosphate as a record of continental paleoclimate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 107(3-4): 303-316.
- Budd, P., Montgomery, J., Cox, A., Krause, P., Barreiro, B. and Thomas, R.G., 1998. The distribution of lead within ancient and modern human teeth: implications for long-term and historical exposure monitoring. *The Science of the total environment*, 220(2-3): 121-136.
- Budd, P., Montgomery, J., Evans, J. and Trickett, M., 2004. Human lead exposure in England from approximately 5500 BP to the 16th century AD. *The Science of the total environment*, 318(1-3): 45-58.
- Burke, A., 2000. Hunting in the Middle Palaeolithic. *International Journal of Osteoarchaeology*, 10(5): 281-285.
- Cameron, J.R., Skofronick, J.G. and Grant, R.M., 1992. *Physics of the skeleton, Physics of the body*. Medical Physics Publishing, pp. 49-54.
- Capasso, L. and Caramiello, S., 1999. *Ursus spelaeus* vanished because of dental stress? *International Journal of Osteoarchaeology*, 9(4): 257-259.

- Carlsen, O., 1987. Dental Morphology. Copenhagen: Munksgaard.
- Carlson, S.J., 1990. Vertebrate Dental Structures. In: J.G. Carter (Editor), Skeletal Biomineralization: Patterns, Processes and Evolutionary Trends, New York, I, pp. 531-556.
- Carter, J.G., 1990. Glossary of Skeletal Biomineralization. In: J.G. Carter (Editor), Skeletal Biomineralization: Patterns, Processes and Evolutionary Trends, New York, pp. I: 609-627.
- Chang, L.L.Y., Howie, R.A. and Zussman, J., 1996. Phosphates, Non-silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates, Halides, Rock-Forming Minerals Series. Springer-Verlag, Berlin, pp. 5B: 297-334.
- Chatzopoulou, K., 2001. Contribution to the study of Quaternary micromammals and the stratigraphy of the Cave A from Loutra Aridéas (Pella, Macedonia, Greece). Postgr. thesis (unpubl.), Aristotle University, Thessaloniki (in Greek).
- Chatzopoulou, K., 2005. The stratigraphy from the Loutra Aridéas Bear-Cave (Pella, Macedonia, Greece) with emphasis on two new chambers. Proceed. of the 14th Intern. Congr. of Speleology (Kalamos/Athens, 21-28 August 2005), 1: 49-51, Athens.
- Chatzopoulou, K., Vasileiadou, A., Koliadimou, K., Tsoukala, E., Rabeder, G. and Nagel, D., 2001. Preliminary report on the Late Pleistocene small mammal fauna from Loutraki Bear-cave (Pella, Maced., Greece). Cadernos Lab. Xeolóxico de Laxe, 26: 485-495. Coruña.
- Chillón, B.S., Alberdi, M.T., Leone, G., Bonadonna, F.P., Stenni, B. and Longinelli, A., 1994. Oxygen isotopic composition of fossil equid tooth and bone phosphate: an archive of difficult interpretation. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 107(3-4): 317-328.
- Collins, M.J., Nielsen-Marsh, C.M., Hiller, J., Smith, C.I., Roberts, J.P., Prigodich, R.V., Wess, T.J., Csapo, J., Millard, A.R. and Turner-Walker, G., 2002. The survival of organic matter in bone: a review. Archaeometry, 44(3): 383-394.
- Coplen, T.B., Kendall, C. and Hopple, J., 1983. Comparison of stable isotope reference samples. Nature 302: 236-238.
- Crowson, R.A., Showers, W.J., Wright, E.K. and Hoering, T.C., 1991. Preparation of phosphate samples for oxygen isotope analysis. Analytical Chemistry, 63(20): 2397-2400.
- Currey, J.D., 1990. Biomechanics of mineralized skeletons. In: J.G. Carter (Editor), Skeletal Biomineralization: patterns, processes & evolutionary trends. Van Nostrand Reinhold, New York, pp. I: 11-25.
- D'Angela, D. and Longinelli, A., 1990. Oxygen isotopes in living mammal's bone phosphate: Further results. Chemical Geology: Isotope Geoscience section, 86(1): 75-82.
- Dalconi, M.C., Meneghini, C., Nuzzo, S., Wenk, R. and Mobilio, S., 2003. Structure of bioapatite in human foetal bones: An X-ray diffraction study. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 200: 406-410.
- Dansgaard, W., Johnsen, S.J., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N.S., Hammer, C.U., Hvidberg, C.S., Steffensen, J.P., Sveinbjornsdottir, A.E.,

- Jouzel, J. and Bond, G., 1993. Evidence of general instability of past climate from a 250 kyr ice core record. *Nature* 364: 218-220.
- de Groot, P., 2004. *Handbook of stable isotope analytical techniques*. Elsevier, Amsterdam ; Boston, 1234 pp.
- Delgado Huertas, A., Iacumin, P. and Longinelli, A., 1997. A stable isotope study of fossil mammal remains from the Paglicci cave, Southern Italy, 13–33 ka BP: palaeoclimatological considerations. *Chemical Geology*, 141: 211-223.
- Delgado Huertas, A., Iacumin, P., Stenni, B., Sanchezchillon, B. and Longinelli, A., 1995. Oxygen isotope variations of phosphate in mammalian bone and tooth enamel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(20): 4299-4305.
- Dotsika, E., Lykoudis, S. and Poutoukis, D., 2010. Spatial distribution of the isotopic composition of precipitation and spring water in Greece. *Global and Planetary Change*, 71(3-4): 141-149.
- Dotsika, E., Zisi, N., Tsoukala, E., Poutoukis, D., Lykoudis, S. and Giannakopoulos, A., 2011. Palaeoclimatic information from isotopic signatures of Late Pleistocene *Ursus ingressus* bone and teeth apatite (Loutra Arideas Cave, Macedonia, Greece). *Quaternary International*, 245(2): 291-301.
- Driessens, F.C., van Dijk, J.W. and Borggreven, J.M., 1978. Biological calcium phosphates and their role in the physiology of bone and dental tissues I. Composition and solubility of calcium phosphates. *Calcified Tissue Research*, 26(2): 127-137.
- Echlin, P., 2009. *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer, New York, 330 pp.
- Ehleringer, J.R. and Monson, R.K., 1993. Evolutionary and Ecological Aspects of Photosynthetic Pathway Variation. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 24(1): 411-439.
- Emiliani, C., 1955. Pleistocene paleotemperatures. *Journal of Geology*, 63: 538-578.
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H. and Urey, H.C., 1951. Carbonate-water isotopic temperature scale. *Geological Society of America Bulletin*, 62(4): 417-426.
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H.A. and Urey, H.C., 1953. Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geological Society of America Bulletin*, 64(11): 1315-1326.
- Epstein, S. and Mayeda, T., 1953. Variation of O¹⁸ content of waters from natural sources. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 4: 213-224.
- Estévez, J., 2004. Vanishing carnivores: what can the disappearance of large carnivores tell us about the Neanderthal world? *International Journal of Osteoarchaeology*, 14(34): 190-200.
- Farlow, J. and Argast, A., 2006. Preservation of fossil bone from the Pipe Creek Sinkhole (late Hemphillian, Grant County, Indiana). *J. Paleont. Soc. Korea*, 22(1): 51-75.
- Feranec, R., García, N., Díez, J.C. and Arsuaga, J.L., 2010a. Understanding the ecology of mammalian carnivores and herbivores from Valdegoba cave (Burgos, northern Spain) through stable isotope analysis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 297(2): 263-272.

- Feranec, R.S., Hadly, E.A. and Paytan, A., 2010b. Isotopes reveal limited effects of middle Pleistocene climate change on the ecology of mid-sized mammals. *Quaternary International*, 217(1-2): 43-52.
- Fernández-Jalvo, Y., Andrews, P., Pesquero, D., Smith, C., Marín-Monfort, D., Sánchez, B., Geigl, E.-M. and Alonso, A., 2010. Early bone diagenesis in temperate environments Part I: Surface features and histology. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 288(1-4): 62-81.
- Fernandez-Jalvo, Y., Sanchez-Chillon, B., Andrews, P., Fernandez-Lopez, S. and Alcalá Martínez, L., 2002. Morphological taphonomic transformations of fossil bones in continental environments, and repercussions on their chemical composition. *Archaeometry*, 44(3): 353-361.
- Fernandez-Mosquera, D., Vila-Taboada, M. and Grandal-d'Anglade, A., 2001. Stable isotopes data (^{13}C , ^{15}N) from the cave bear (*Ursus spelaeus*): a new approach to its palaeoenvironment and dormancy. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 268(1472): 1159-1164.
- Fleet, M.E. and Liu, X., 2003. Carbonate apatite type A synthesized at high pressure: new space group (P3) and orientation of channel carbonate ion. *Journal of Solid State Chemistry*, 174: 412-417.
- Fleet, M.E. and Liu, X., 2004. Location of type B carbonate ion in type A-B carbonate apatite synthesized at high pressure. *Journal of Solid State Chemistry*, 177: 3174-3182.
- Foote, M. and Raup, D.M., 1996. Fossil preservation and the stratigraphic ranges of taxa. *Paleobiology*, 22(2): 121-140.
- Fricke, H.C. and O'Neil, J.R., 1996. Inter- and intra-tooth variation in the oxygen isotope composition of mammalian tooth enamel phosphate: implications for palaeoclimatological and palaeobiological research. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 126(1-2): 91-99.
- García García, N., Feranec, R.S., Arsuaga, J.L., Bermúdez de Castro, J.M. and Carbonell, E., 2009. Isotopic analysis of the ecology of herbivores and carnivores from the Middle Pleistocene deposits of the Sierra De Atapuerca, northern Spain. *Journal of Archaeological Science*, 36(5): 1142-1151.
- Garvie-Lok, S.J., Varneyb, T.L. and Katzenbergc, M.A., 2004. Preparation of bone carbonate for stable isotope analysis: the effects of treatment time and acid concentration. *Journal of Archaeological Science*, 31(6): 763-776.
- Genoni, L., Iacumin, P., Nikolaev, V., Gribchenko, Y. and Longinelli, A., 1998. Oxygen isotope measurements of mammoth and reindeer skeletal remains: an archive of Late Pleistocene environmental conditions in Eurasian Arctic. *Earth and Planetary Science Letters*, 160(3-4): 587-592.
- Georgiev, D., Liubomir, Y., Stoycheva, S., Deleva, S., Zhelev, P., Pavlova, A. and Zagorska, M., 2010. New localities of Quaternary fossil Bears (*Ursus* sp. L.) (Mammalia: Carnivora: Ursidae). *ZooNotes*, 8: 1-4.
- Glimcher, M.J., Bonar, L.C., Grynepas, M.D., Landis, W.J. and Roufosse, A.H., 1981. Recent studies of bone mineral: is the amorphous calcium phosphate theory valid? *Journal of Crystal Growth*, 53: 100-119.
- Goldstein, G.I., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Fiori, C. and Lifshin, E., 1981. Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. Plenum Press, New York, 800 pp.

- Grupe, G. and Pipenbrink, H., 1988. Trace element contaminations in excavated bones by microorganisms. In: G. Grupe and B. Herrmann (Editors), Trace Elements in Environmental History. Springer-Verlag, New York, pp. 103-112.
- Grynepas, M.D. and Rey, C., 1992. The effect of fluoride treatment on bone mineral crystals in the rat. *Bone* 13: 423-429.
- Guerin, C. and Patou-Mathis, M., 1996. Les grands Mammifères plio-pleistocènes d'Europe. Masson, Paris.
- Gutierrez, M.a.A., 2001. Bone Diagenesis and Taphonomic History of the Paso Otero 1 Bone Bed, Pampas of Argentina. *Journal of Archaeological Science*, 28(12): 1277-1290.
- Guyton, A.C. and Hall, J.E., 2006. Textbook of medical physiology. Elsevier Saunders, Philadelphia, PA.
- Halstead, L.B., 1974. Vertebrate Hard Tissues. Wykeham Publications, London, 179 pp.
- Hänni, C., Laudet, V., Stehelin, D. and Taberlet, P., 1994. Tracking the origins of the cave bear (*Ursus spelaeus*) by mitochondrial DNA sequencing. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 91(25): 12336-12340.
- Hassan, A., 1977. Mineralogical studies of bone apatite and their implications for radiocarbon dating. *Radiocarbon* 19(3): 364-374.
- Hassan, A.A. and Ortner, D.J., 1977. Inclusions in bone material as a source of error in radiocarbon dating. *Archaeometry*, 19: 131-135.
- Heaton, T.H.E., 1999. Spatial, species, and temporal variations in the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of C3 plants: Implications for palaeodiet studies. *Journal of Archaeological Science*, 26(6): 637-649.
- Hedges, R.E.M., 2002. Bone diagenesis: an overview of processes. *Archaeometry*, 44(3): 319-328.
- Hedges, R.E.M. and Millard, A.R., 1995. Bones and Groundwater: Towards the modelling of diagenetic processes. *Journal of Archaeological Science*, 22(2): 155-164.
- Hedges, R.E.M., Millard, A.R. and Pike, A.W.G., 1995. Measurements and relationships of diagenetic alteration of bone from three archaeological sites. *Journal of Archaeological Science*, 22(2): 201-209.
- Hellgren, E.C., 1998. Physiology of hibernation in bears. *Ursus*, 10: 467-477.
- Hilderbrand, G.V., Farley, S.D., Robbins, C.T., Hanley, T.A., Titus, K. and Servheen, C., 1996. Use of stable isotopes to determine diets of living and extinct bears. *Canadian Journal of Zoology*, 74: 2080-2088.
- Hilderbrand, G.V., Schwartz, C.C., Robbins, C.T. and Hanley, T.A., 2000. Effect of hibernation and reproductive status on body mass and condition of coastal brown bears. *Journal of Wildlife Management* 64(1): 178-183.
- Hillson, S., 1986. Teeth. Cambridge: Cambridge University Press.
- Hillson, S., 1996. Dental Anthropology. Cambridge: Cambridge University Press.
- Hoefs, J., 2009. Stable Isotope Geochemistry. Springer, Berlin, 296 pp.
- Hofreiter, M., Capelli, C., Krings, M., Waits, L., Conard, N., Münzel, S., Rabeder, G., Nagel, D., Paunovic, M., Jambrošić, G., Meyer, S., Weiss, G. and Pääbo, S., 2002. Ancient DNA analyses reveal high mitochondrial DNA sequence

- diversity and parallel morphological evolution of late Pleistocene cave bears. *Molecular Biology and Evolution*, 19(8): 1244-1250.
- Hofreiter, M., Rabeder, G., Jaenicke-Després, V., Withalm, G., Nagel, D., Paunovic, M., Jambrošić, G. and Pääbo, S., 2004. Evidence for Reproductive Isolation between Cave Bear Populations. *Current Biology*, 14(1): 40-43.
- Hoppe, K., 2006. Correlation between the oxygen isotope ratio of North American bison teeth and local waters: Implication for paleoclimatic reconstructions. *Earth and Planetary Science Letters*, 244(1-2): 408-417.
- Iacumin, P., Cominotto, D. and Longinelli, A., 1996. A stable isotope study of mammal skeletal remains of mid-Pleistocene age, Arago cave, eastern Pyrenees, France. Evidence of taphonomic and diagenetic effects. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 126(1-2): 151-160.
- Iacumin, P. and Longinelli, A., 2002. Relationship between $\delta^{18}\text{O}$ values for skeletal apatite from reindeer and foxes and yearly mean $\delta^{18}\text{O}$ values of environmental water. *Earth and Planetary Science Letters*, 201(1): 213-219.
- IUPAC, 1998. Isotopic compositions of the elements 1997. *Pure Applied Chemistry*, 70: 217-235.
- Jones, A.M., O'Connell, T.C., Young, E.D., Scott, K., Buckingham, C.M., Iacumin, P. and Brasier, M.D., 2001. Biogeochemical data from well preserved 200 ka collagen and skeletal remains. *Earth and Planetary Science Letters*, 193 (1-2): 143-149.
- Kabourogrou, E., Bassiakos, Y., Zacharias, N. and Maniatis, Y., 2008. Cave A' at Loutraki, Aridea: An overall assessment of the dating and sedimentologic studies.- *Proceedings of the 5th Symposium of the Hellenic Archaeometrical Society (8-10 October 2008): Abstract, p: 030, Athens.*
- Kanellopoulos, N., Mertzanis, G., Korakis, G. and Panagiotopoulou, M., 2006. Selective habitat use by brown bear (*Ursus arctos* L.) in northern Pindos, Greece. *Journal of Biological Research*, 5: 23-33.
- Karamanlidis, A.A., Drosopoulou, E., Gabriel Hernando, M., Georgiadis, L., Krambokoukis, L., Pllaha, S., Zedrosser, A. and Scouras, Z., 2010. Noninvasive genetic studies of brown bears using power poles. *European Journal of Wildlife Research*, 56(5): 693-702.
- Karamanlidis, A.A. and Georgiadis, L., 2009. Brown bear habitat fragmentation in Greece: monitoring effects of the construction of the "E65" highway. *Int Bear News*, 18: 16.
- Karamanlidis, A.A. and Mertzanis, G., 2003. Paving a new way for brown bears in Greece. *Int Bear News*, 12: 8-9.
- Karamanlidis, A.A., Youlatos, D., Sgardelis, S. and Scouras, Z., 2007. Using sign at power poles to document presence of bears in Greece. *Ursus*, 18: 54-61.
- Karant, K.U. and Chellam, R., 2009. Carnivore conservation at the crossroads. *Oryx* 43: 1-2.
- Katzenberg, M.A. and Harrison, R.G., 1997. What's in a bone? Recent advances in archaeological bone chemistry. *Journal of Archaeological Research*, 5(3): 265-293.
- Katzenberg, M.A. and Saunders, S.R., 2007. *Biological anthropology of the human skeleton*. Second edition. John Wiley & Sons, Hoboken, N.J, 640 pp.

- Knapp, M., Rohland, N., Weinstock, J., Baryshnikov, G., Sher, A., Nagel, D., Rabeder, G., Pinhasi, R., Schmidt, H.A. and Hofreiter, M., 2009. First DNA sequences from Asian cave bear fossils reveal deep divergences and complex phylogeographic patterns. *Molecular Ecology*, 18(6): 1225-1238.
- Knudson, K.J., Price, T.D., Buikstra, J.E. and Blom, D.E., 2004. The Use of Strontium Isotope Analysis to Investigate Tiwanaku Migration and Mortuary Ritual in Bolivia and Peru. *Archaeometry*, 46(1): 5-18.
- Koch, P., Tuross, N. and Fogel, M., 1997. The effects of sample treatment and diagenesis on the isotopic integrity of carbonate in biogenic hydroxylapatite. *Journal of Archaeological Science*, 24(5): 417-429.
- Kohn, M. and Knauer, F., 1998. Phylogeography of brown bears in Europe and excremental PCR - the new tool in the genetic analysis of animals in the wild. *Ursus*, 10: 315-321.
- Kohn, M.J., 2008. Models of diffusion-limited uptake of trace elements in fossils and rates of fossilisation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 3758-3770.
- Kohn, M.J. and Cerling, T.E., 2002. Stable isotope compositions of biological apatite. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48(1): 455-488.
- Kohn, M.J., Schoeninger, M.J. and Barker, W.W., 1999. Altered states: effects of diagenesis on fossil tooth chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(18): 2737-2747.
- Kohn, M.J., Schoeninger, M.J. and Valley, J.W., 1998. Variability in oxygen isotope compositions of herbivore teeth: reflections of seasonality or developmental physiology? *Chemical Geology*, 152(1-2): 97-112.
- Kolodny, Y., Luz, B. and Navon, O., 1983. Oxygen isotope variations in phosphate of biogenic apatites, I. Fish bone apatite—rechecking the rules of the game. *Earth and Planetary Science Letters*, 64(3): 398-404.
- Korsten, M., Ho, S.Y.W., Davison, J., Pähni, B., Vulla, E., Roht, M., Tumanov, I.L., Kojola, I., Andersone-Lilley, Z., Ozolins, J., Pilot, M., Mertzanis, Y., Giannakopoulos, A., Vorobiev, A.A., Markov, N.I., Saveljev, A.P., Lyapunova, E.A., Abramov, A.V., Männil, P., Valdmann, H., Pazetnov, S.V., Pazetnov, V.S., Rõkov, A.M. and Saarma, U., 2009. Sudden expansion of a single brown bear maternal lineage across northern continental Eurasia after the last ice age: a general demographic model for mammals? *Molecular Ecology*, 18(9): 1963-1979.
- Krueger, H.W., 1991. Exchange of carbon with biological apatite. *Journal of Archaeological Science*, 18(3): 355-361.
- Krueger, H.W. and Sullivan, C.H., 1984. Models for Carbon Isotope Fractionation Between Diet and Bone. In: J.R. Turnlund and P.E. Johnson (Editors), *Stable Isotopes in Nutrition*. ACS Symposium Series. American Chemical Society, pp. 205-220.
- Kurtén, B., 1968. *Pleistocene mammals of Europe*. Weindenfeld & Nicholson, London.
- Kurtén, B., 1976. *The cave bear story*. Columbia University Press, New York.
- Lachniet, M.S., 2009. Climatic and environmental controls on speleothem oxygen-isotope values. *Quaternary Science Reviews*, 28(5-6): 412-432.

- Lambert, J.B., Vlasak, S., Simpson, Szpunar, C.B. and Buikstra, J.E., 1985. Bone diagenesis and dietary analysis. *Journal of Human Evolution*, 14(5): 477-482.
- Larsen, G. and Chilingar, G.V., 1979. Diagenesis in sediments and sedimentary rocks. Elsevier Scientific Publishing Company, New York.
- Lazaridis, G., 2005. Speleological research in the Loutra Arideas area (Macedonia, Greece) – in "Neue Forschungen zum Höhlenbären in Europa", Abhandlung Band. 45: 225-236, Naturhistorische Gesellschaft Nürnberg.
- Lazaridis, G., 2006. Speleology-Speleogenesis - in "A Guide to Almopia Speleopark - Geology - Paleontology - Speleology". 42-60/104-105. Municipality of Aridea, Greece.
- Lee-Thorp, J., 2002. Two decades of progress towards understanding fossilization processes and isotopic signals in calcified tissue minerals. *Archaeometry*, 44(3): 435-446.
- Lee-Thorp, J. and Sealy, J., 2008. Beyond documenting diagenesis: The fifth international bone diagenesis workshop. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 266(3-4): 129-133.
- Lee-Thorp, J., Sealy, J. and van der Merwe, N., 1989. Stable carbon isotope ratio differences between bone collagen and bone apatite, and their relationship to diet. *Journal of Archaeological Science*, 16(6): 585-599.
- Lee-Thorp, J. and Sponheimer, M., 2003. Three case studies used to reassess the reliability of fossil bone and enamel isotope signals for paleodietary studies. *Journal of Anthropological Archaeology*, 22(3): 208-216.
- Lee-Thorp, J. and van der Merwe, N., 1991. Aspects of the chemistry of modern and fossil biological apatites. *Journal of Archaeological Science*, 18(3): 343-354.
- Lee-Thorp, J.A., 1989. Stable carbon isotopes in deep time: Diet of fossil fauna and hominids, PhD Thesis, University of Cape Town, Cape Town.
- Lee-Thorp, J.A., 2008. On Isotopes and Old Bones*. *Archaeometry*, 50(6): 925-950.
- Lee-Thorp, J.A. and van der Merwe, N.J., 1987. Carbon isotope analysis of fossil bone apatite. *South African Journal of Science*, 83: 712-715.
- LeGeros, R.Z., 1981. Apatites in biological systems. *Progress in Crystal Growth Characterization*, 4: 1-45.
- LeGeros, R.Z., 1991. Calcium phosphates in oral biology and medicine. *Monogr. Oral Sci.*, 15: 1-201.
- Levinson, A.A., Luz, B. and Kolodny, Y., 1987. Variations in oxygen isotopic composition of human teeth and urinary stones. *Appl. Geochem.*, 2: 367-371.
- Loader, N.J. and Hemming, D.L., 2004. The stable isotope analysis of pollen as an indicator of terrestrial palaeoenvironmental change: a review of progress and recent developments. *Quaternary Science Reviews*, 23(7-8): 893-900.
- Long, R.A., MacKay, P., Ray, J. and Zielinski, W., 2008. Non invasive survey methods for carnivores. Island Press, Washington, DC.
- Longinelli, A., 1965. Oxygen Isotopic Composition of Orthophosphate from Shells of Living Marine Organisms. *Nature*, 207(4998): 716-719.
- Longinelli, A., 1966. Ratios of Oxygen-18 : Oxygen-16 in phosphate and carbonate from living and fossil marine organisms. *Nature*, 211(5052): 923-927.

- Longinelli, A., 1984. Oxygen isotopes in mammal bone phosphate: A new tool for paleohydrological and paleoclimatological research? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(2): 385-390.
- Longinelli, A. and Nuti, S., 1973. Revised phosphate-water isotopic temperature scale. *Earth and Planetary Science Letters*, 19(3): 373-376.
- Loreille, O., Orlando, L., Patou-Mathis, M., Philippe, M., Taberlet, P. and Hänni, C., 2001. Ancient DNA analysis reveals divergence of the cave bear, *Ursus spelaeus*, and brown bear, *Ursus arctos*, lineages. *Current Biology*, 11(3): 200-203.
- Lykoudis, S., Argiriou, A. and Dotsika, E., 2010. Spatially interpolated time series of $\delta^{18}\text{O}$ in Eastern Mediterranean precipitation. *Global and Planetary Change*, 71(3-4): 150-159.
- Marean, C. and Cleghorn, N., 2003. Large mammal skeletal element transport: applying foraging theory in a complex taphonomic system. *Journal of Taphonomy*, 1(1): 15-42.
- Marino, B.D., McElroy, M.B., Salawitch, R.J. and Spaulding, W.G., 1992. Glacial-to-interglacial variations in the carbon isotopic composition of atmospheric CO_2 . *Nature*, 357: 461-466.
- Martin, C., Bentaleb, I., Kaandorp, R., Iacumin, P. and Chatri, K., 2008. Intra-tooth study of modern rhinoceros enamel $\delta^{18}\text{O}$: Is the difference between phosphate and carbonate $\delta^{18}\text{O}$ a sound diagenetic test? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 266(3-4): 183-189.
- McCrea, J.M., 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *The Journal of Chemical Physics*, 18(6): 849-849.
- McKinney, M.L., 1991. Completeness of the fossil record: an overview. In: S.K. Donovan (Editor), *The Processes of Fossilization*. Columbia University Press, New York, pp. 66-83.
- McLellan, B.N. and Reiner, D., 1994. A review of bear evolution. *Int. Conf. Bear Res. and Manage.*, 9: 85-96.
- McMurry, J., 1998. Οργανική Χημεία Ι, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- Meneghini, C., Dalconi, M., Nuzzo, S., Mobilio, S. and Wenk, R., 2003. Rietveld Refinement on X-Ray Diffraction Patterns of Bioapatite in Human Fetal Bones. *Biophysical Journal*, 84(3): 2021-2029.
- Mertzanis, G., 1994. Brown bear in Greece: distribution, present status —ecology of a northern Pindus subpopulation. *International Conference on Bear Research and Management*, 9: 187-197.
- Mertzanis, G., 1999. The status of the brown bear in Greece. In: C. Servheen, S. Herrero, and B. Peyton. *Bears: status survey and conservation action plan*. International Union for the Conservation of Nature and Natural Resources, Gland, Switzerland, pp. 72-81.
- Mertzanis, G., Kallimanis, A.S., Kanellopoulos, N., Sgardelis, S.P., Tragos, A. and Aravidis, I., 2008. Brown bear (*Ursus arctos* L.) habitat use patterns in two regions of northern Pindos, Greece – management implications. *Journal of Natural History*, 42(5-8): 301-315.
- Mertzanis, G., Korakis, G., Kallimanis, A., Sgardelis, S. and Aravidis, I., 2006. Bear habitat suitability in relation to habitat types of european interest in NE Pindos mountain range, Greece. In: E. Manolas (Editor), *International conference : sustainable management and development of mountainous*

- and island areas. Dept. of Forestry and Management of the Environment and Natural Resources Democritus University of Thrace, [Orestiada Greece].
- Mertzanis, Y., Ioannis, I., Mavridis, A., Nikolaou, O., Riegler, S., Riegler, A. and Tragos, A., 2005. Movements, activity patterns and home range of a female brown bear (*Ursus arctos*, L.) in the Rodopi Mountain Range, Greece. *Belgian Journal of Zoology*, 135(2): 217-221.
- Michel, V., Ildefonse, P. and Morin, G., 1995. Chemical and structural changes in *Cervus elaphus* tooth enamels during fossilization (Lazaret cave): a combined IR and XRD Rietveld analysis. *Applied Geochemistry*, 10(2): 145-159.
- Michel, V., Ildefonse, P. and Morin, G., 1996. Assessment of archaeological bone and dentine preservation from Lazaret Cave (Middle Pleistocene) in France. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 126(1-2): 109-119.
- Mkukuma, L.D., Skakle, J.M.S., Gibson, I.R., Imrie, C.T., Aspden, R.M. and Hukins, D.W.L., 2004. Effect of the Proportion of Organic Material in Bone on Thermal Decomposition of Bone Mineral: An Investigation of a Variety of Bones from Different Species Using Thermogravimetric Analysis coupled to Mass Spectrometry, High-Temperature X-ray Diffraction, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Calcified Tissue International*, 75(4): 321-328.
- Montel, G., 1977. Constitutions et structure des apatites biologiques: influence de ces facteurs sur leurs propriétés. *Biol. Cellulaire*, 28: 179-186.
- Montel, G., Bonel, G., Heughebaert, J.C., Trombe, J.C. and Rey, C., 1981. New concepts in the composition, crystallization and growth of the mineral component of calcified tissues. *Growth Journal of Crystal*, 53: 74-99.
- Montgomery, J., Evans, J.A., Powlesland, D. and Roberts, C.A., 2005. Continuity or colonization in Anglo-Saxon England? Isotope evidence for mobility, subsistence practice, and status at West Heslerton. *American Journal of Physical Anthropology*, 126(2): 123-138.
- Nagel, D., Pronin, K., Rabeder, G., Hofreiter, M., Huijjer, W., Kavcik, N., Urbanek, C., Withalm, G. and Orlov, N., 2005. Nerubajskoe, a New Cave Bear Site in the Old Nordmann Territory. *Mitt. Komm. Quartärforsch. Österr. Akad. Wiss.*, 14: 123-134, Wien.
- Nelson, B.K., DeNiro, M.J., Schoeninger, M.J., De Paolo, D.J. and Hare, P.E., 1986. Effects of diagenesis on strontium, carbon, nitrogen and oxygen concentration and isotopic composition of bone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(9): 1941-1949.
- Nicholson, R.A., 1992. Bone Survival: the Effects of Sedimentary Abrasion and Trampling on Fresh and Cooked Bone. *International Journal of Osteoarchaeology*, 2: 79-90.
- Nielsen-Marsh, C. and Hedges, R.E.M., 2000a. Patterns of Diagenesis in Bone I: The Effects of Site Environments. *Journal of Archaeological Science*, 27(12): 1139-1150.
- Nielsen-Marsh, C.M., 1997. Studies in Archaeological Bone Diagenesis. D.Phil. Thesis. University of Oxford.

- Nielsen-Marsh, C.M. and Hedges, R.E.M., 2000b. Patterns of Diagenesis in Bone II: Effects of Acetic Acid Treatment and the Removal of Diagenetic CO₃²⁻. *Journal of Archaeological Science*, 27(12): 1151-1159.
- O'Leary, M.H., 1981. Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry*, 20(4): 553-567.
- O'Leary, M.H., 1988. Carbon Isotopes in Photosynthesis. *BioScience*, 38(5): 328-328.
- Orlando, L., Bonjean, D., Bocherens, H., Thenot, A., Argant, A., Otte, M. and Hänni, C., 2002. Ancient DNA and the population genetics of cave bears (*Ursus spelaeus*) through space and time. *Molecular Biology and Evolution*, 19(11): 1920-1933.
- Pappa, S., Tsoukala, E., Lazaridis, G. and Rabeder, G., 2005. Milk teeth of Quaternary carnivores from Northern Greek Caves. *Naturhistorische Gesellschaft Nürnberg*, 45:169-182. Nürnberg.
- Paralikiadis, N.P., Papageorgiou, N.K., Kotsiotis, V.J. and Tsiompanoudis, A.C., 2010. The dietary habits of the Brown bear (*Ursus arctos*) in western Greece. *Mammalian Biology - Zeitschrift für Säugetierkunde*, 75(1): 29-35.
- Pasitschniak-Arts, M., 1993. Mammalian species: *Ursus arctos*. *American Society of Mammalogy*, 439: 1-10.
- Passey, B., Robinson, T., Ayliffe, L., Cerling, T., Sponheimer, M., Dearing, M., Roeder, B. and Ehleringer, J., 2005. Carbon isotope fractionation between diet, breath CO₂, and bioapatite in different mammals. *Journal of Archaeological Science*, 32(10): 1459-1470.
- Passey, B.H., Cerling, T.E., Perkins, M.E., Voorhies, M.R., Harris, J.M. and Tucker, S.T., 2002. Environmental change in the Great Plains: An isotopic record from fossil horses. *Journal of Geology*, 110(2): 123-140.
- Pellegrino, E.D. and Biltz, R.M., 1968. Bone carbonate and the Ca to P molar ratio. *Nature* 219: 1261-1262.
- Person, A., 1995. Early Diagenetic Evolution of Bone Phosphate: An X-ray Diffractometry Analysis. *Journal of Archaeological Science*, 22(2): 211-221.
- Posner, A.S., 1985. The mineral of bone. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 200: 87-99.
- Price, T.D., Blitz, J., Burton, J. and Ezzo, J.A., 1992. Diagenesis in prehistoric bone: Problems and solutions. *Journal of Archaeological Science*, 19(5): 513-529.
- Price, T.D., Burton, J.H. and Bentley, R.A., 2002. The Characterization of Biologically Available Strontium Isotope Ratios for the Study of Prehistoric Migration. *Archaeometry*, 44(1): 117-135.
- Quattropiani, L., Charlet, L., De Lumley, H. and Menu, M., 1999. Early Palaeolithic bone Diagenesis in the Arago cave at Tautavel, France. *Mineralogical Magazine*, 63(6): 801-812.
- Rabeder, G., 1991. Die höhlenbären der Counturines. *Verlagsanstalt Athesia*, 1-124, Bozen.
- Rabeder, G., Debeljak, I., Hofreiter, M. and Withalm, G., 2008. Morphological responses of cave bears (*Ursus spelaeus* group) to high-alpine habitats. *MPI für evolutionäre Anthropologie / Publications MPI for Evolutionary Anthropology* 59: 59-72.

- Rabeder, G., Hofreiter, M., Nagel, D. and Withalm, G., 2004a. New taxa of Alpine Cave Bears (Ursidae, Carnivora). Cahiers scientifiques - Departement du Rhone - Museum, Lyon, 2: 49-67.
- Rabeder, G., Hofreiter, M. and Withalm, G., 2004b. The Systematic Position of the Cave Bear from Potočka zijalka (Slovenia). In: M. Pacher (Editor), Mitteilungen der Kommission für Quartärforschung, 13. Potočka Zijalka – Palaeontological and Archaeological Results of the Campaigns 1997–2000, Wien, pp. 197-200.
- Rabeder, G., Tsoukala, E. and Kavcik, N., 2006. Chronological and systematic position of cave bears from Loutrá Aridéas (Pella, Macedonia, Greece). Scientific Annals, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 98: 69-73.
- Reiche, I., Favre-Quattropani, L., Vignaud, C., Bocherens, H., Charlet, L. and Menu, M., 2003. A multi-analytical study of bone diagenesis: the Neolithic site of Bercy (Paris, France). Measurement Science and Technology, 14(9): 1608-1619.
- Reiche, I., Vignaud, C. and Menu, M., 2002. The crystallinity of ancient bone and dentine: new insights by transmission electron microscopy. Archaeometry, 44(3): 447-459.
- Reinhard, E., Detorres, T. and Oneil, J., 1996. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of cave bear tooth enamel: a record of climate variability during the Pleistocene. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 126(1-2): 45-59.
- Richards, M.P., Pacher, M., Stiller, M., Quiles, J., Hofreiter, M., Constantin, S., Zilhao, J. and Trinkaus, E., 2008. Isotopic evidence for omnivory among European cave bears: Late Pleistocene *Ursus spelaeus* from the Pesteră cu Oase, Romania. Proceedings of the National Academy of Sciences, 105(2): 600-604.
- Romer Sherwood, A. and Parsons, T.S., 1977. The Vertebrate Body, Philadelphia, 624 pp.
- Ross, M.H., Kaye, G.I. and Pawlina, W., 2003. Histology: a text and atlas. Lippincott Williams & Wilkins, Philadelphia, Pa.
- Rowles, S., 1967. Chemistry of the mineral phase of dentine. In: A. Miles (Editor), Structural and Chemical Organization of Teeth. Academic Press, London, pp. II: 201-246.
- Schoeninger, M.J. and DeNiro, M.J., 1982. Carbon isotope ratios of apatite from fossil bone cannot be used to reconstruct diets of animals. Nature, 297(5867): 577-578.
- Schoeninger, M.J., Hallin, K., Reeser, H., Valley, J.W. and Fournelle, J., 2003. Isotopic alteration of mammalian tooth enamel. International Journal of Osteoarchaeology, 13(1-2): 11-19.
- Schoeninger, M.J., Moore, K.M., Murray, M.L. and Kingston, J.D., 1989. Detection of bone preservation in archaeological and fossil samples. Applied Geochemistry, 4(3): 281-292.
- Schwarcz, H., 2007. Carbonate stable isotopes. Overview. In: S.A. Elias (Editor), Encyclopedia of Quaternary science. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, pp. 287-290.
- Schwartz, C.C. and Haroldson, M.A., 2003. Grizzly Bear. In: G.A. Feldhamer, B.C. Tompson, and J.A. Chapman (editors), Wild mammals of North America:

- biology, management, and conservation. Second edition. Johns Hopkins University Press, Baltimore, Maryland, USA, pp. 556-586.
- Sealy, J.C., van der Merwe, N.J., Sillen, A., Kruger, F.J. and Krueger, H.W., 1991. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ as a dietary indicator in modern and archaeological bone. *Journal of Archaeological Science*, 18(3): 399-416.
- Sharp, Z., 2007. Principles of stable isotope geochemistry. Pearson Education, Upper Saddle River, NJ, 360 pp.
- Shemesh, A., 1990. Crystallinity and diagenesis of sedimentary apatites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(9): 2433-2438.
- Shipman, P., 1981. Life History of a fossil - An introduction to Taphonomy and Palaeoecology. Harvard University Press, 222 pp.
- Silverman, L. and Boskey, A.L., 2004. Diffusion systems for evaluation of biomineralization. *Calcified Tissue International*(75): 494-501.
- Skinner, C., 2005. Mineralogy of bone. In: O. Selenus (Editor), *Essentials of Medical Geology - Impacts of the Natural Environment on Public Health*. Elsevier, New York, pp. 667-693.
- Skinner, H.C.W., 2000. Minerals and human health. In: D.J. Vaughan and R.A. Wogelius (Editors), *Environmental Mineralogy*. European Mineralogical Union Notes in Mineralogy. Eötvös University Press, Budapest, Hungary, pp. 383-412.
- Skoog, D., Crouch, S. and Holler, J., 2006. Principles of Instrumental Analysis. Cengage Learning Inc, Scarborough, 1056 pp.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A., 2002. Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης (μτφ. Μ. Καραγιάννης, Κ. Ευσταθίου, Ν. Χανιωτάκης). Κωσταράκης, Αθήνα.
- Smith, C.I., Nielsen-Marsh, C.M., Jans, M.M.E. and Collins, M.J., 2007. Bone diagenesis in the European Holocene I: patterns and mechanisms. *Journal of Archaeological Science*, 34(9): 1485-1493.
- Sobczak, A., Kowalski, Z. and Wzorek, Z., 2009. Preparation of hydroxyapatite from animal bones. *Acta of Bioengineering and Biomechanics / WrocE,aw University of Technology*, 11(4): 23-28.
- Spassov, N. and Spiridonov, G., 1999. Status of the brown bear in Bulgaria. In: C. Servheen, S. Herrero, and B. Peyton. *Bears: status survey and conservation action plan*. International Union for the Conservation of Nature and Natural Resources, Gland, Switzerland, pp. 59-63.
- Sponheimer, M. and Lee-Thorp, J.A., 1999. Alteration of Enamel Carbonate Environments during Fossilization. *Journal of Archaeological Science*, 26(2): 143-150.
- Stack, M., 1967. Chemical organization of the organic matrix of enamel. In: A. Miles (Editor), *Structural and Chemical Organization of Teeth*. Academic Press, London, pp. II: 317-346.
- Stiner, M.C., 1998. Mortality analysis of Pleistocene bears and its paleoanthropological relevance. *Journal of Human Evolution*, 34(3): 303-326.
- Stiner, M.C., Achyuthan, H., Arsebuk, G., Howell, F.C., Josephson, S., Juell, K.E., Pigati, J. and Quade, J., 1998. Reconstructing cave bear paleoecology from skeletons: a cross-disciplinary study of middle Pleistocene bears from Yarimburgaz Cave, Turkey. *Paleobiology*, 24(1): 74-98.

- Sullivan, C.H. and Krueger, H.W., 1981. Carbon isotope analysis of separate chemical phases in modern and fossil bone. *Nature* 292: 333-335.
- Sutcliffe, A.J., 1973. Similarity of bones and antlers gnawed by deer to human artefacts. *Nature*, 246: 428-430.
- Tütken, T., 2003. Die Bedeutung der Knochenfrühdiagenese für die Erhaltungsfähigkeit in vivo erworbener Element- und Isotopenzusammensetzungen in fossilen Knochen Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Tübingen, 331 pp.
- Tütken, T. and Vennemann, T.W., 2011. Fossil bones and teeth: Preservation or alteration of biogenic compositions? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 310(1-2): 1-8.
- Taberlet, P. and Bouvet, J., 1994. Mitochondrial DNA Polymorphism, Phylogeography, and Conservation Genetics of the Brown Bear *Ursus arctos* in Europe. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 255(1344): 195-200.
- Tchernov, E. and Tsoukala, E., 1997. Middle Pleistocene (Early Toringian) Carnivore Remains from Northern Israel. *Quaternary Research*, 48: 122-136.
- Tieszen, L.L. and Fagre, T., 1993. Effect of diet quality and composition on the isotopic composition of respiratory CO₂, bone collagen, bioapatite, and soft tissues. In: J.B. Lambert and G. Grupe (Editors), *Prehistoric human bone-archaeology at the molecular level*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 121-155.
- Trombe, J.C., 1972. Contribution a l'étude de la decomposition et de la reactivite de certaines apatites hydroxylees carbonatees ou fluorees alcalino terreuses. These d'Etat. Universite P. Sabitier, Toulouse.
- Trueman, C., Behrensmeyer, A.K., Tuross, N. and Weiner, S., 2004. Mineralogical and compositional changes in bones exposed on soil surfaces in Amboseli National Park, Kenya: diagenetic mechanisms and the role of sediment pore fluids. *Journal of Archaeological Science*, 31(6): 721-739.
- Trueman, C.N. and Martill, D.M., 2002. The long-term survival of bone: the role of bioerosion. *Archaeometry*, 44(3): 371-382.
- Tsoukala, E., 1994. Bärenreste aus Loutraki (Mazed., Griechen.) - "*Ursus spelaeus*". 2nd Höhlenbären Sympos. (Corvara, 15-18/9/94), Italy.
- Tsoukala, E., Chatzopoulou, K., Rabeder, G., Pappa, S., Nagel, D. and Withalm, G., 2006. Paleontological and stratigraphical research in Loutra Arideas bear cave (Almopia Speleopark, Pella, Macedonia, Greece). *Proceedings of the 12th International Cave bear Symposium, Thessaloniki/ Aridea, 2-5 November 2006*. *Scientific Annals, school of Geology, Aristotle University, special volume 98*: 41-67. Thessaloniki.
- Tsoukala, E. and Rabeder, G., 2005. Cavebears and Late Pleistocene associated faunal remains from Loutra Arideas (Pella, Macedonia, Greece). 15 years of research. *Naturhistorische Gesellschaft Nürnberg*, 45: 225-236, Nürnberg.
- Tsoukala, E., Rabeder, G. and Verginis, S., 1998. *Ursus spelaeus* and associated faunal remains from Loutraki (Pella, Macedonia, Greece) - Excavations of 1996. *Geological and geomorphological approach*. 4th International Höhlenbären Symposium, 17-19/9/98, Velenje, Slovenia.

- Tsoukala E., Rabeder, G. and Verginis, S., 2001. *Ursus spelaeus* and Late Pleistocene associated faunal remains from Loutraki (Pella, Macedonia, Greece). Excavations of 1999. *Cadernos Lab. Xeolóxico de Laxe*, 26: 441-446, Coruña.
- Tuross, N., Behrensmeyer, A.K. and Eanes, E.D., 1989a. Strontium increases and crystallinity changes in taphonomic and archaeological bone. *Journal of Archaeological Science*, 16(6): 661-672.
- Tuross, N., Behrensmeyer, A.K., Eanes, E.D., Fisher, L.W. and Hare, P.E., 1989b. Molecular preservation and crystallographic alterations in a weathering sequence of wildbeest bones. *Applied Geochemistry*, 4: 261-270.
- Urey, H.C., Lowenstam, H.A., Epstein, S. and McKinney, C.R., 1951. Measurement of paleotemperatures and temperatures of the upper Cretaceous of England, Denmark, and the Southeastern United States. *Geological Society of America Bulletin*, 62(4): 399-416.
- Vignoles, M., Bonel, G. and Holcomb, D., 1988. Influence of preparation conditions on the composition of type B carbonate hydroxyapatites and on the localization of carbonate ions. *Calcified Tissue International* 43: 33-40.
- Vlachos, C.G., Bakaloudis, D.E., Dimitriou, M., Kritikou, K. and Chouvardas, D., 2000. Seasonal food habits of the European brown bear (*Ursus arctos*) in the Pindos Mountains, Western Greece. *Folia Zool*, 49: 19-25.
- Wang, Y. and Cerling, T.E., 1994. A model of fossil tooth and bone diagenesis: implications for paleodiet reconstruction from stable isotopes. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 107: 281-289.
- Weiner, S., Addadi, L. and Wagner, H.D., 2000. Materials design in Biology. *Materials Science and Engineering C*, 11: 1-8.
- Weiner, S. and Bar-Yosef, O., 1990. States of preservation of bones from prehistoric sites in the Near East: A survey. *Journal of Archaeological Science*, 17(2): 187-196.
- Weiner, S., Goldberg, P. and Bar-Yosef, O., 1993. Bone Preservation in Kebara Cave, Israel using On-Site Fourier Transform Infrared Spectrometry. *Journal of Archaeological Science*, 20(6): 613-627.
- White, E.M. and Hannus, L.A., 1983. Chemical weathering of bone in archaeological soils. *Am Antiq*, 48: 316-322.
- Wright, L. and Schwarcz, P., 1996. Infrared and Isotopic Evidence for Diagenesis of Bone Apatite at Dos Pilas, Guatemala: Palaeodietary Implications. *Journal of Archaeological Science*, 23(6): 933-944.
- Wright, L.E. and Schwarcz, H.P., 1998. Stable carbon and oxygen isotopes in human tooth enamel: identifying breastfeeding and weaning in prehistory. *American Journal of Physical Anthropology*, 106(1): 1-18.
- Zacharias, N., Kabouroglou, E., Bassiakos, Y. and Michael, C.T., 2008. Dating and analysis of speleosediments from Aridaia at Macedonia, Greece. *Radiation Measurements*, 43(2-6): 791-796.
- Zazzo, A., 2004. Experimentally-controlled carbon and oxygen isotope exchange between bioapatites and water under inorganic and microbially-mediated conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(1): 1-12.
- Zedrosser, A., Dahle, B., Swenson, J. and Gerstl, N., 2001. Status and management of the brown bear in Europe. *Ursus*, 12: 9-20.

Ελληνόγλωσση βιβλιογραφία

- Αποστόλου, Κ., Κουραμπά, Ν., Μαντζιάρη, Ε.Φ. και Φυτίκα, Α., 1995. Σπήλαια Λουτρών Ν. Πέλλας, Ανασκαφική έρευνα. Διπλωματική Εργασία, Α.Π.Θ. Θεσσαλονίκη.
- Ατακτίδης, Κ., Αν., 1999. Σπηλαιολογικό μουσείο. Λουτρά Λουτρακίου Αλμωπίας Ν. Πέλλας. Αρχαιολογία και Τέχνες, 71.
- Βασιλειάδου, Α. και Χατζοπούλου, Κ., 1998. Συμβολή στη μελέτη των Τεταρτογενών Μικροθηλαστικών του Σπηλαίου Α' του Λουτρακίου (Πέλλα, Μακεδονία). Διπλωματική Εργασία, Α.Π.Θ., 1-92. Θεσσαλονίκη.
- Βουγιουκαλάκης, Γ.Ε., 2002. Πετρολογική, Γεωχημική και Ηφαιστειολογική μελέτη των Πλειοκαινικών Ηφαιστειακών σχηματισμών της Αλμωπίας. Συσχετισμός τους με τις Γεωθερμικές εκδηλώσεις της περιοχής. Διδακτορική Διατριβή, 303 σελ., Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.
- Ζούργου, Ι.Μ., 2010. Μελέτη απολιθωμάτων με τεχνικές ακτινοβολίας Synchrotron. Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης, Τμήμα Φυσικής. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.
- Καλονάκης, Κ., 2007. Ανάλυση οστών με χρήση φασματοσκοπίας Raman, Πανεπιστήμιο Πατρών, 133 pp.
- Καμπούρογλου, Ε., Μπασιάκος, Ι. και Μπούζας, Δ., 2006α. Παλαιοντολογική - ιζηματολογική ανασκαφική έρευνα 2004 και χρονολογικές μελέτες Σπηλαίου Α' Λουτρακίου Αριδαίας. Το αρχαιολογικό έργο στη Μακεδονία και στη Θράκη, 18 (2004): 573-589.
- Καμπούρογλου, Ε., Μπούζας, Δ. και Χατζηθεοδώρου, Θ., 2008. Παλαιοντολογικές - ιζηματολογικές ανασκαφικές έρευνες Σπηλαίου Α' Λουτρακίου Αριδαίας. Νεότερα στοιχεία. Το αρχαιολογικό έργο στη Μακεδονία και στη Θράκη, 20 (2006): 673-684.
- Καμπούρογλου, Ε. και Τσουκαλά, Ε., 1998. Γεωλογική και παλαιοντολογική έρευνα συμπλέγματος σπηλαίων Λουτρών Λουτρακίου νομού Πέλλας. Πρακτικά Α' Πανελληνίου Σπηλαιολογικού Συνεδρίου: «Άνθρωπος και Σπηλαιοπεριβάλλον», ΥΠ.ΠΟ. 68. Αθήνα.
- Καμπούρογλου, Ε. και Χατζηθεοδώρου, Θ., 1999. Γεωμορφολογικές μεταβολές και ιζηματογένεση Σπηλαίου Α' (Αγίασμα) Λουτρακίου Ν. Πέλλας (Μακεδονία). Πρακτικά 5^{ου} Πανελληνίου Γεωγραφικού Συνεδρίου. Αθήνα.: 83-93.
- Καμπούρογλου, Ε., Χατζηθεοδώρου, Θ., Μπούζας, Δ., Ζαχαριάς, Ν. και Μήτσης, Ι., 2007. Παλαιοντολογική - ιζηματολογική ανασκαφική έρευνα 2005 Σπηλαίου Α' Λουτρακίου Αριδαίας. Το αρχαιολογικό έργο στη Μακεδονία και στη Θράκη, 19 (2005): 293-308.
- Καμπούρογλου, Ε.Μ., Μπούζας, Δ.Π. και Χατζηθεοδώρου, Θ., 2006β. Παλαιοντολογικές - ιζηματολογικές ανασκαφικές έρευνες Σπηλαίου Α' Λουτρακίου Αριδαίας. Νεότερα στοιχεία. Το αρχαιολογικό έργο στη Μακεδονία και στη Θράκη, 20: 673-684.
- Καραμανλίδης, Α., 2008. Ανάπτυξη καινοτόμου μεθόδου για τη μελέτη γενετικών, πληθυσμιακών και ηθολογικών χαρακτηριστικών της καφέ αρκούδας (*Ursus arctos*). Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Βιολογίας, Τομέας

- Γενετικής, Ανάπτυξης και Μοριακής Βιολογίας. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη.
- Κατάκης, Δ. και Πνευματικάκης, Γ., 1983. Πανεπιστημιακή Ανόργανος Χημεία, Αθήνα: ΟΕΔΒ.
- Μερτζάνης, Γ., 2008. Η καφέ αρκούδα στην Ελλάδα. Καλλιστώ, Θεσσαλονίκη.
- Μουντράκης, Δ., 1983. Η γεωλογική δομή της Βόρειας Πελαγονικής Ζώνης και η γεωτεκτονική εξέλιξη των Εσωτερικών Ελληνίδων. Πραγματεία για Υψηγεία, Α.Π.Θ. University Studio Press, Θεσσαλονίκη, pp. 289.
- Μουντράκης, Δ., 2010. Γεωλογία της Ελλάδος. University Studio Press, Θεσσαλονίκη, pp. 374.
- Μουντράκης, Δ. Μ., 1976. Συμβολή εις την γνώσιν της γεωλογίας του Βορείου ορίου των ζωνών Αξιού και Πελαγονικής εις την Περιοχήν Κ. Λουτρακίου - Όρμας (Αλμωπίας). Διατριβή επί Διδακτορία, 164 σελ., Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.
- Παππά, Σ., 2010. Μελέτη των γαλακτικών δοντιών αρκούδων του Πλειστοκαίνου από το Σπηλαιοπάрко Αλμωπίας και από σπήλαια της Ευρώπης. Συστηματική - Βιοστρωματογραφία. Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδικευσης, Τμήμα Γεωλογίας. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη.
- Σταθοπούλου, Ε., 2006. Μελέτη της εσωτερικής μικρομορφολογίας και απολίθωσης καινοζωικών σπονδυλοζώων μέσω ραδιοαναλυτικών τεχνικών. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο, Αθήνα.
- Τσαμαντουρίδης, Π., 1991. Έκθεση για τη Γεωλογική - Τεκτονική δομή των Σπηλαίων της περιοχής Λουτρών (Πόζαρ) Λουτρακίου Νομού Πέλλας, pp. 10.
- Τσιάπα, Ε., 2008. Φασματοσκοπία Υπερύθρου και εφαρμογές της στην οφθαλμολογία, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 68 pp.
- Τσιραμπίδης, Α., 1998. Μελέτη ιζημάτων δαπέδου από το Σπήλαιο Αγιάσματος Λουτρακίου Πέλλας (Μακεδονία). Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, 32(2): 339-349.
- Τσουκαλά, Ε., 2003. Η Πέλλα και η Παλαιοντολογία. Δήμος Αριδαίας Νομού Πέλλας.
- Χατζοπούλου, Κ., 2014. Μελέτη των μικροθηλαστικών των Τεταρτογενών αποθέσεων του Σπηλαίου Α των Λουτρών Αλμωπίας (Πέλλα, Μακεδονία). Στρωματογραφία-Ταφονομία-Παλαιοπεριβάλλον. Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη.

Διαδικτυακοί τόποι

<http://www.callisto.gr/rodopi.php>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

A1. Πίνακας των απολιθωμένων οστών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, ανά θάλαμο σπηλαίου, με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των ισοτοπικών αναλύσεων $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$, της κρυσταλλικότητας CI, του λόγου C/P, των δεικτών API, BPI και BAI, καθώς και του λόγου Ca/P.

Θάλαμος	Τετράγωνο	Βάθος (cm)	Αριθμός Δείγματος	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) VPDB	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) VPDB	CI	C/P	API	BPI	BAI	Ca/P (% κ.β.)	Ca/P (στ. αν.)
LAC I	N10	surf-104	A135	-8,5	-8,4	3,5	0,20	0,17	0,46	2,68	2,26	1,75
LAC I	N10	104-109	A136	-11,0	-8,5	3,5	0,18	0,12	0,46	3,75	2,44	1,89
LAC I	N10	109-114	A137	-10,0	-7,4	3,3	0,18	0,21	0,47	2,25	2,31	1,79
LAC I	N10	114-119	A138	-6,9	-6,0	3,2	0,18	0,20	0,45	2,21	2,31	1,78
LAC I	N10	119-124	A139	-8,0	-7,4	3,3	0,20	0,22	0,50	2,22	2,22	1,72
LAC I	N10	124-129	A140	-8,7	-8,0	3,4	0,19	0,20	0,49	2,51	2,20	1,70
LAC I	N10	129-end	A299	-9,5	-8,2	3,3	0,18	0,15	0,46	3,02	2,24	1,73
LAC II	B11	suf-92	925	-8,6	-10,0	3,4	0,16	0,17	0,42	2,49	2,20	1,70
LAC II	B11	92-97	926	-10,0	-8,4	3,2	0,22	0,23	0,54	2,35	2,21	1,71
LAC II	B11	97-107	927	-10,3	-7,7	3,4	0,18	0,18	0,42	2,33	2,25	1,74
LAC II	B11	107-115	928	-8,9	-7,8	3,2	0,17	0,26	0,48	1,84	2,39	1,85
LAC II	B11	115-120	929	-11,9	-7,0	3,5	0,15	0,14	0,42	2,97	2,21	1,71
LAC II	B11	120-128	930	-9,4	-8,2	3,4	0,19	0,19	0,47	2,51	2,32	1,80
LAC II	B11	128-135	931	-8,5	-6,8	3,3	0,21	0,30	0,55	1,85	2,21	1,71
LAC II	B11	135-145	932	-10,0	-7,3	3,2	0,19	0,29	0,52	1,80	2,02	1,56
LAC II	B11	145-crust	933	-11,3	-8,6	3,1	0,21	0,26	0,52	2,01	2,42	1,87
LAC III	R1	13-18	A142	-13,3	-8,5	3,4	0,15	0,15	0,41	2,70	2,12	1,64

Α1. Πίνακας (συνέχεια)

Θάλαμος	Τετράγωνο	Βάθος (cm)	Αριθμός Δείγματος	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) VPDB	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) VPDB	CI	C/P	API	BPI	BAI	Ca/P (% κ.β.)	Ca/P (στ. αν.)
LAC III	R1	18-23	A143	-10,7	-8,6	3,2	0,2	0,25	0,51	2,02	2,61	2,02
LAC III	R1	23-33	A300	-11,1	-8,6	2,9	0,26	0,42	0,67	1,59	2,29	1,77
LAC III	R1	33-39	A301	-11,7	-9,0	3,2	0,24	0,26	0,59	2,30	2,35	1,81
LAC III	R1	39-49	A302	-12,8	-9,3	3,2	0,19	0,20	0,54	2,71	2,20	1,70
LAC III	R1	49-54	A303	-10,5	-9,5	3,2	0,22	0,29	0,57	1,96	2,37	1,83
LAC III	R1	54-66	A304	-9,6	-9,9	3,4	0,17	0,19	0,47	2,47	2,24	1,73
LAC III	R1	66-76	A305	-9,3	-9,2	3,3	0,21	0,22	0,47	2,13	2,24	1,73
LAC III	R1	76-86	A306	-10,5	-9,5	3,6	0,28	0,16	0,45	2,77	2,15	1,66
LAC III	R1	86-96	A307	-6,5	-7,8	3,3	0,19	0,19	0,51	2,63	2,22	1,72
LAC III	R1	96-106	A308	-8,6	-8,3	3,1	0,25	0,36	0,64	1,77	2,20	1,70
LAC III	R1	106-116	C553	-6,5	-8,1	3,2	0,19	0,23	0,50	2,14	2,21	1,71
LAC III	R1	116-126	C554	-10,8	-7,9	3,0	0,21	0,33	0,61	1,87	2,05	1,59
LAC Ib	V/W4	88-103	A172	-10,7	-7,2	3,3	0,21	0,34	0,57	1,69	2,10	1,62
LAC Ib	V/W4	103-113	A173	-9,9	-8,4	3,7	0,15	0,17	0,43	2,50	2,14	1,66
LAC Ib	V/W4	113-123	A174	-10,1	-7,5	3,7	0,14	0,21	0,44	2,13	2,13	1,64
LAC Ib	V/W4	123-128	A175	-4,1	-5,7	3,5	0,18	0,23	0,51	2,18	2,31	1,78
LAC Ib	V/W4	128-133	A176	-10,7	-6,5	3,6	0,16	0,18	0,44	2,38	2,22	1,72
LAC Ib	V/W4	133-138	A177	-10,7	-5,7	3,3	0,21	0,30	0,56	1,84	2,12	1,64
LAC Ib	V/W4	138-143	A178	-10,8	-6,2	3,3	0,15	0,14	0,40	2,79	2,17	1,68
LAC Ib	V/W4	135-145	C499	-10,6	-7,2	3,2	0,2	0,28	0,57	2,04	2,25	1,74
LAC Ic	G10	55-65	869	-10,2	-8,5	3,4	0,2	0,25	0,55	2,22	2,36	1,82
LAC Ic	G10	65-75	870	-8,4	-7,8	3,0	0,26	0,41	0,64	1,55	2,21	1,71
LAC Ic	G10	75-85	871	-8,4	-7,4	3,5	0,17	0,21	0,46	2,23	2,15	1,66

Α1. Πίνακας (συνέχεια)

Θάλαμος	Τετράγωνο	Βάθος (cm)	Αριθμός Δείγματος	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) VPDB	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) VPDB	CI	C/P	API	BPI	BAI	Ca/P (% κ.β.)	Ca/P (στ. αν.)
LAC Ic	G10	85-95	872	-8,5	-8,1	3,6	0,21	0,19	0,46	2,48	2,08	1,61
LAC Ic	G10	95-105	873	-9,2	-7,7	3,2	0,25	0,36	0,66	1,83	2,17	1,68
LAC Ic	G10	105-115	874	-10,2	-7,3	3,4	0,19	0,22	0,52	2,34	2,04	1,57
LAC Ic	G10	115-125	875	-10,5	-7,2	2,7	0,18	0,50	0,76	1,53	2,13	1,64
LAC Ic	G10	125-135	B221	-10,9	-8,2	3,4	0,19	0,20	0,53	2,68	2,17	1,67
LAC Ic	G10	135-145	B222	-9,9	-9,0	3,4	0,2	0,19	0,50	2,63	2,08	1,61
LAC Ic	G10	145-155	877	-12,6	-6,6	3,1	0,18	0,20	0,45	2,20	2,29	1,77
LAC Ic	G10	155-160	878	-10,5	-8,7	2,6	0,19	0,39	0,70	1,81	2,18	1,69
LAC Ic	G10	160-crust	879	-5,0	-7,8	3,5	0,18	0,22	0,50	2,32	2,09	1,62

A2. Πίνακας των απολιθωμένων δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας, ανά θάλαμο σπηλαίου, με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των ισοτοπικών αναλύσεων $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$, της κρυσταλλικότητας CI, του λόγου C/P, των δεικτών API, BPI και BAI, καθώς και του λόγου Ca/P.

Θάλαμος	Τετράγωνο	Βάθος (cm)	A/A	Είδος	Αριθμός Δείγματος	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) VPDB	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) VPDB	CI	C/P	API	BPI	BAI	Ca/P (% κ.β.)	Ca/P (στ. αν.)
LAC I	N10	surf-104	2	C	B224	-12,87	-7,77	3,3	0,18	0,27	0,44	1,61	2,33	1,80
LAC I	N10	surf-104	3	C GAL	B225	-12,67	-8,54	3,1	0,15	0,22	0,42	1,91	2,28	1,76
LAC I	N10	104-109	1	M/1	B230	-10,62	-8,28	3,2	0,21	0,28	0,58	2,04	2,29	1,77
LAC I	N10	104-109	2	M1/	B231	-12,35	-8,74	3,4	0,17	0,23	0,44	1,92	2,31	1,79
LAC I	N10	104-109	3	C GAL	B232	-10,08	-6,71	3,1	0,22	0,29	0,56	1,91	2,49	1,92
LAC I	N10	104-109	4	P GAL	B233	-13,47	-8,11	3,1	0,13	0,18	0,33	1,80	2,21	1,71
LAC I	N10	109-114	1	M/3	B226	-13,21	-8,22	3,5	0,14	0,22	0,38	1,76	2,20	1,70
LAC I	N10	109-114	2	M ROOT	B227	-9,21	-8,27	2,8	0,26	0,4	0,72	1,78	2,50	1,93
LAC I	N10	109-114	3	P GAL	B228	-8,87	-7,64	3,4	0,16	0,21	0,41	1,97	2,35	1,82
LAC I	N10	109-114	4	C GAL	B229	-8,28	-8,32	3,0	0,24	0,34	0,59	1,71	2,23	1,72
LAC I	N10	114-119	1	M/1	B234	-13,24	-9,30	3,2	0,18	0,2	0,42	2,16	2,49	1,92
LAC I	N10	114-119	2	I/2	B235	-13,04	-9,70	3,2	0,21	0,32	0,51	1,58	2,27	1,75
LAC I	N10	114-119	3	C GAL	B236	-11,27	-7,92	3,0	0,22	0,33	0,51	1,56	2,21	1,70
LAC I	N10	114-119	4	P GAL	B237	-10,53	-7,11	2,9	0,26	0,42	0,59	1,41	2,48	1,92
LAC II	B11	92-97	1	I2	A484	-12,78	-7,31	3,4	0,17	0,26	0,44	1,66		
LAC II	B11	115-120	1	C	A485	-14,15	-6,07	3,3	0,24	0,38	0,53	1,39		
LAC II	B11	120-128	1	I1	A486	-12,88	-6,19	3,3	0,20	0,28	0,50	1,80		
LAC II	B11	128-135	1	M3	A487	-12,20	-6,61	3,0	0,24	0,37	0,59	1,61		

A3. Πίνακας των οστών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης, με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των ισοτοπικών αναλύσεων $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$, της κρυσταλλικότητας CI, του λόγου C/P, των δεικτών API, BPI και BAI, καθώς και του λόγου Ca/P.

A/A Ατόμου	Αριθμός Δείγματος	Περιοχή	Είδος δείγματος	Φύλο	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) VPDB	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) VPDB	CI	C/P	API	BPI	BAI	Ca/P (% κ.β.)	Ca/P (στ. αν.)
1	A370	Φλώρινα	επιμήκες	?	-11,47	-8,80	3,3	0,20	0,42	0,53	1,25	2,00	1,54
2	A371	Γεωργίτσα - Ν.Γρεβενών	σπόνδυλος (ενήλικο)	?	-15,05	-8,72	2,3	0,63	0,77	0,74	0,96	2,21	1,71
4	A386	Ιωάννινα-Δίλοφο	επιμήκες οστό (5 ετών)	M	-16,11	-12,91	2,7	0,3	0,56	0,58	1,04	2,17	1,67
5	A406	Καρπερό Γρεβενών	κρανίο	F	-16,53	-7,86	2,6	0,38	0,68	0,66	0,97	2,12	1,64
6	A407	Αγ. Θεόδωροι	κρανίο	M	-15,58	-7,98	2,9	0,23	0,39	0,49	1,26	2,13	1,64
7	A408	Μεσόλακος	κρανίο	M	-12,86	-8,69	2,7	0,34	0,63	0,68	1,08	2,34	1,80
8	A405	Φαράγγι Τσούριαγκα	κάτω γνάθος 1	F	-16,05	-9,26	2,9	0,26	0,48	0,56	1,17	2,12	1,64
9	A401	Σταυροπόταμος	αυχενικός σπόνδυλος	?	-14,06	-6,94	2,5	0,51	0,81	0,75	0,92	2,04	1,58
11	A472	Ροδόπη	κάτω γνάθος	?	-16,88	-15,85	2,9	0,25	0,48	0,58	1,23	2,44	1,89
12	C717	Κοζάνη Κορυφή	άνω γνάθος	?	-16,18	-8,69	2,7	0,31	0,56	0,59	1,05	2,08	1,61
13	C718	Τρίκαλα Κακοπλεύρι	κάτω γνάθος 1	?	-15,91	-8,84	2,8	0,25	0,49	0,57	1,17	2,08	1,61

A4. Πίνακας των δοντιών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης, με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των ισοτοπικών αναλύσεων $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$, της κρυσταλλικότητας CI, του λόγου C/P, των δεικτών API, BPI και BAI, καθώς και του λόγου Ca/P.

A/A Ατόμου	Αριθμός Δείγματος	Περιοχή	Είδος Δείγματος	Φύλο	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) VPDB	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) VPDB	CI	C/P	API	BPI	BAI	Ca/P (% κ.β.)	Ca/P (στ. αν.)
4	A387	Ιωάννινα-Δίλοφο	M2	M	-15,19	-4,8	3,3	0,13	0,25	0,36	1,4	2,15	1,66
5	A523	Καρπερό Γρεβενών	M2	F	-13,43	-7,44							
6	A524	Αγ. Θεόδωροι	M2	M	-17,77	-7,52							
7	A525	Μεσόλακος	M2	M	-17,5	-7,57							
8	C949	Φαράγγι Τσούριαγκα	C - κάτω γνάθος A405	F	-15,3	-9,71	3,2	0,12	0,21	0,33	1,56	2,32	1,79
8	C948	Φαράγγι Τσούριαγκα	M2 - κάτω γνάθος A405	F	-16,27	-9,77	3,1	0,12	0,18	0,31	1,70	2,12	1,64
10	A403	Ρέμα Χορευτό	C	M	-15,73	-6,55	3,4	0,15	0,20	0,33	1,68	2,18	1,69
11	A473	Ροδόπη	M2	?	-16,11	-5,97	3,2	0,14	0,28	0,37	1,34	2,12	1,64
12	C943	Κοζάνη Κορυφή	M2 - άνω γνάθος C717	?	-15,66	-9,02	3,1	0,12	0,19	0,31	1,68	2,1	1,62
13	C947	Τρίκαλα Κακοπλεύρι	C - κάτω γνάθος C718	?	-16,62	-8,64	3,2	0,13	0,22	0,34	1,54	2,06	1,59
13	C946	Τρίκαλα Κακοπλεύρι	M2 - κάτω γνάθος C718	?	-16,79	-9,77	2,9	0,18	0,33	0,44	1,34	2,09	1,61

A5. Δείγματα νερών από τις περιοχές της Πίνδου, της Ροδόπης και των Λουτρών Αλμωπίας, με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των ισοτοπικών αναλύσεων του $\delta^{18}\text{O}$.

Αριθμός Δείγματος	Περιοχή	pH	Αγωγιμότητα $\mu\text{S/cm}$	Ημ/νία Δειγμ/ψίας	Υψόμετρο (m)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) VSMOW
<u>Πίνδος</u>						
A388	Γρεβενά	7,14	443	05/06/2009	913	-9,17
A389	Γρεβενά	6,88	334	05/06/2009	1200	-9,61
A390	Γρεβενά	6,87	271	05/06/2009	815	-8,89
A391	Γρεβενά	7,31	554	05/06/2009	1050	-9,39
A392	Γρεβενά	6,96	325	05/06/2009	1320	-10,08
A393	Γρεβενά	7,00	675	05/06/2009	675	-8,96
A394	Γρεβενά	7,89	241	05/06/2009	1000	-9,78
A395	Γρεβενά	7,81	968	05/06/2009	512	-8,86
A396	Γρεβενά	8,41	371	05/06/2009	1211	-10,14
C564	Τρίκαλα			13/06/2009	865	-9,66
C565	Αγ. Τριάδα			13/06/2009		-9,08
A397	Γρεβενά	8,17	269	05/06/2009	944	-9,45
A398	Γρεβενά	8,10	262	05/06/2009	1100	-9,44
A399	Γρεβενά	8,10	274	05/06/2009	675	-9,14
<u>Ροδόπη</u>						
B177	Ροδόπη	7,13	315	30/03/2010	983	-9,25
B178	Ροδόπη	7,56	297	30/03/2010	1053	-9,26
B179	Ροδόπη	7,53	402	30/03/2010	1223	-8,82
B180	Ροδόπη	6,67	20	30/03/2010	1459	-18,30
B181	Ροδόπη	7,06	282	30/03/2010	1573	-9,16

Διδακτορική Διατριβή - Ζήση Νικολέτα

Α5. Πίνακας (συνέχεια)

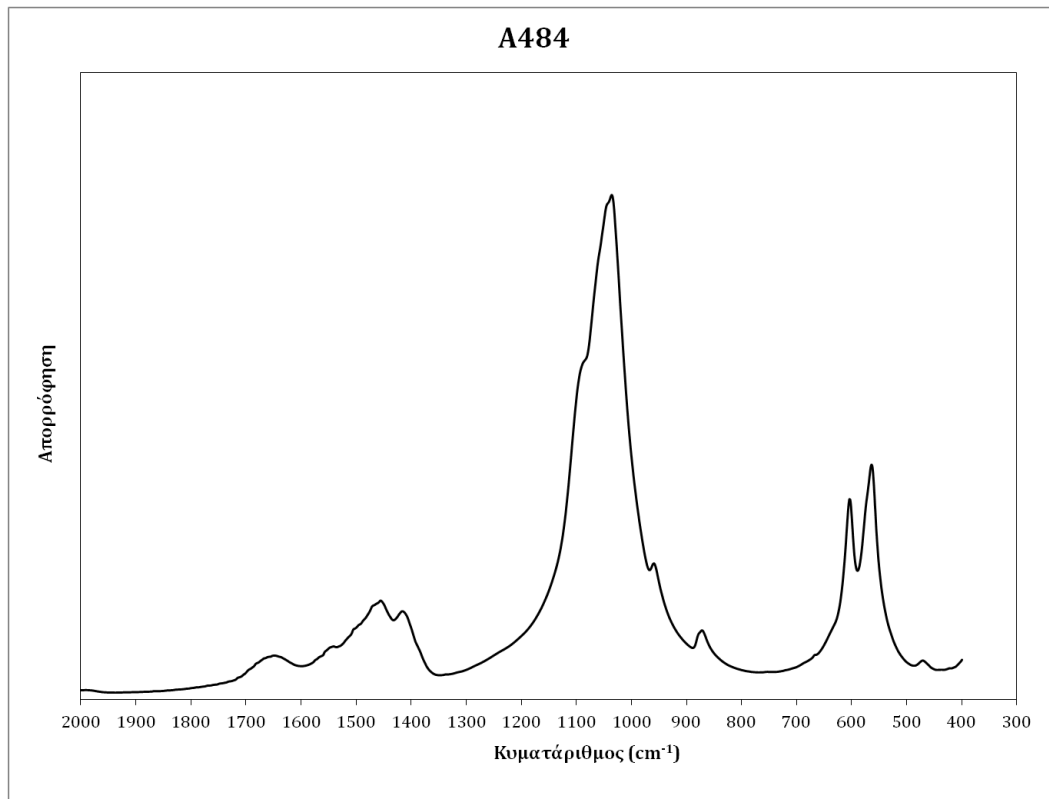
Αριθμός Δείγματος	Περιοχή	pH	Αγωγιμότητα $\mu\text{S/cm}$	Ημ/νία Δειγμ/ψίας	Υψόμετρο (m)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) VSMOW
B182	Ροδόπη	7,20	69	30/03/2010	1572	-9,51
B183	Ροδόπη	7,77	153,5	30/03/2010	1613	-8,71
B184	Ροδόπη	7,42	195	30/03/2010	1539	-9,53
B185	Ροδόπη	8,03	243	30/03/2010	653	-9,14
B186	Ροδόπη	7,37	192	30/03/2010	407	-10,12
B187	Ροδόπη	7,05	68,3	30/03/2010	572	-8,61
B188	Ροδόπη	6,88	57	31/03/2010	706	-8,67
B189	Ροδόπη	7,55	247	31/03/2010	514	-7,06
B190	Ροδόπη	7,69	339	31/03/2010	670	-7,69
B191	Ροδόπη	7,31	404	31/03/2010	514	-7,61
B192	Ροδόπη	7,00	36	31/03/2010	802	-9,45
B193	Ροδόπη	7,45	150	31/03/2010	963	-8,22
B194	Ροδόπη	7,00	77,5	31/03/2010	964	-8,60
<u>Λουτρά Αλμωπίας</u>						
959	Αγίασμα			01/04/2008		-4,92
960	Σιντριβάνι			01/04/2008		-8,58
961	Καταρράκτης			01/04/2008		-8,07
962	Θερμά			01/04/2008		-8,52
110	Πόζαρ			01/03/2008		-9,84
A120	Σιντριβάνι			28/02/2009		-9,23
A121	Καταρράκτης			28/02/2009		-8,98
A122	Καταρράκτης			28/02/2009		-8,90
A123	Ποτάμι			28/02/2009		-8,73

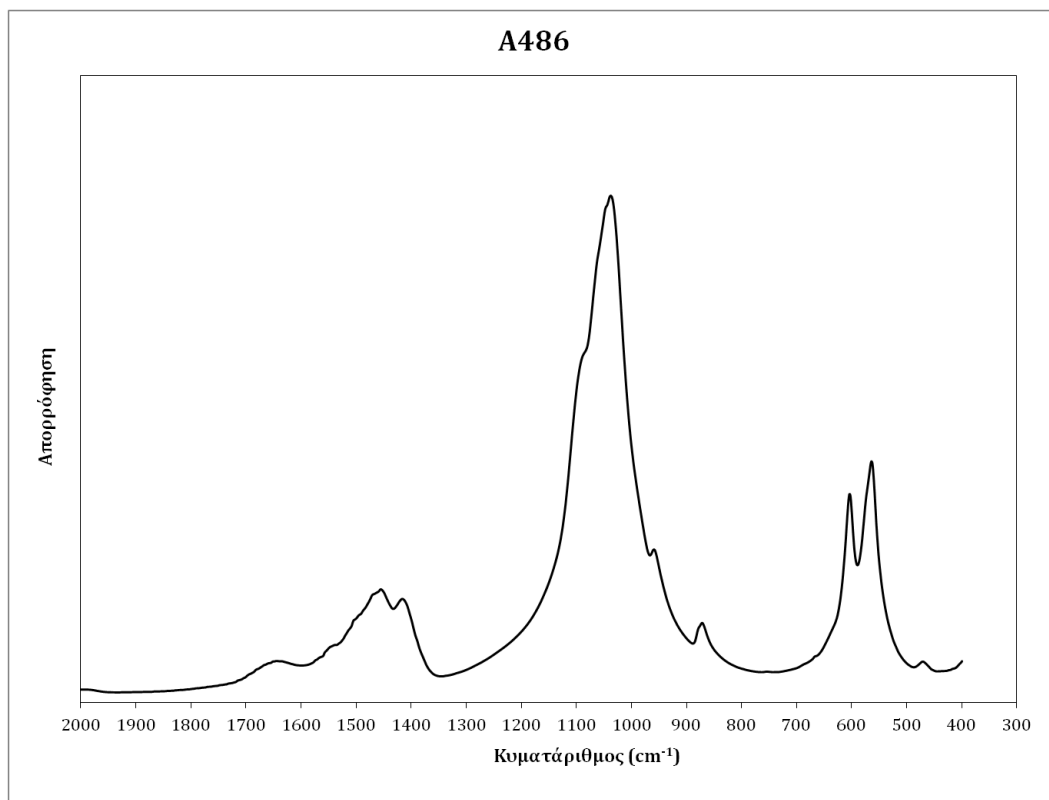
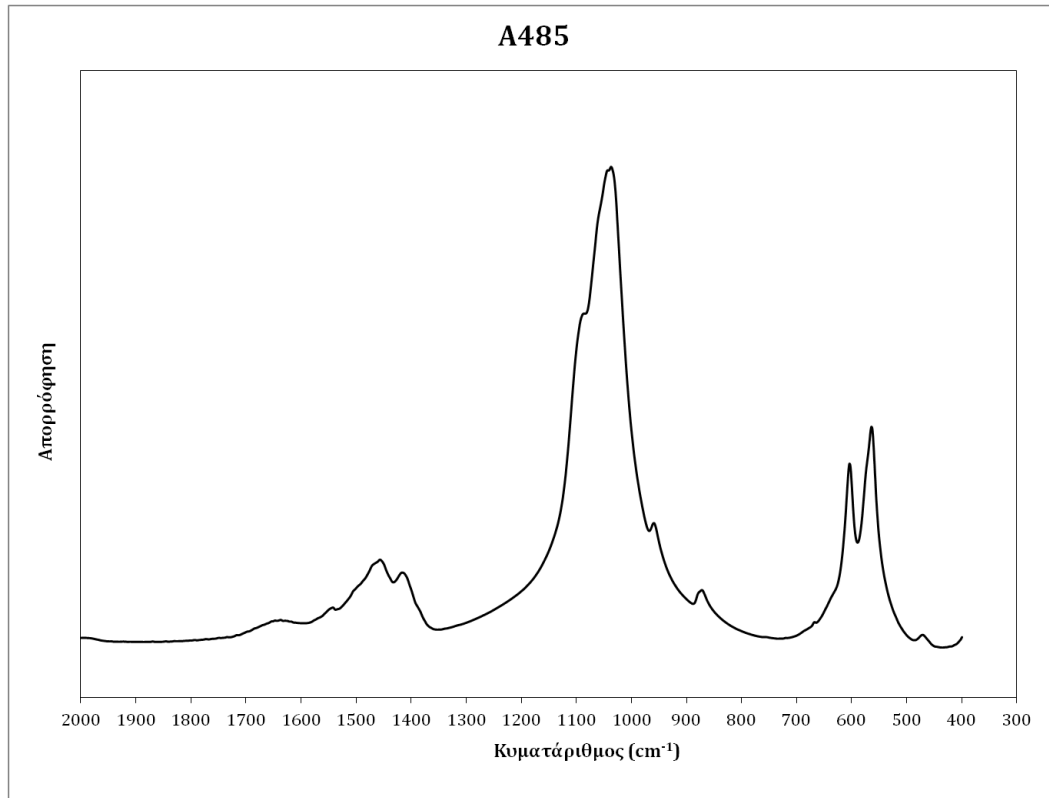
Α5. Πίνακας (συνέχεια)

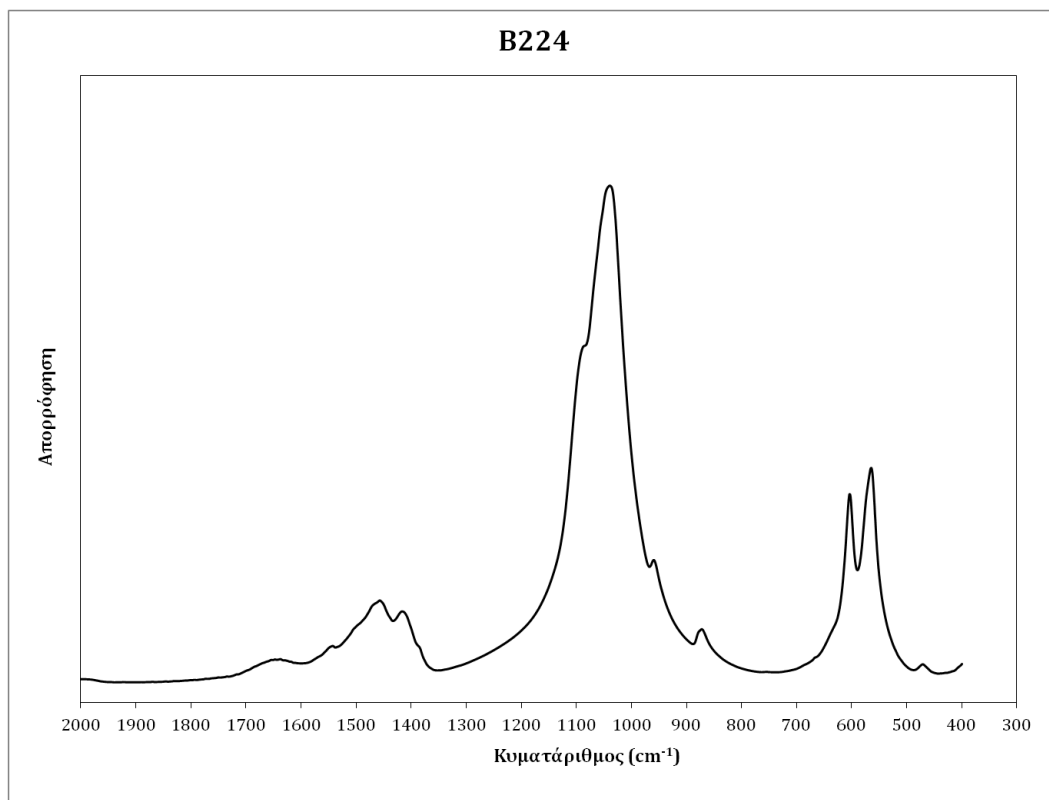
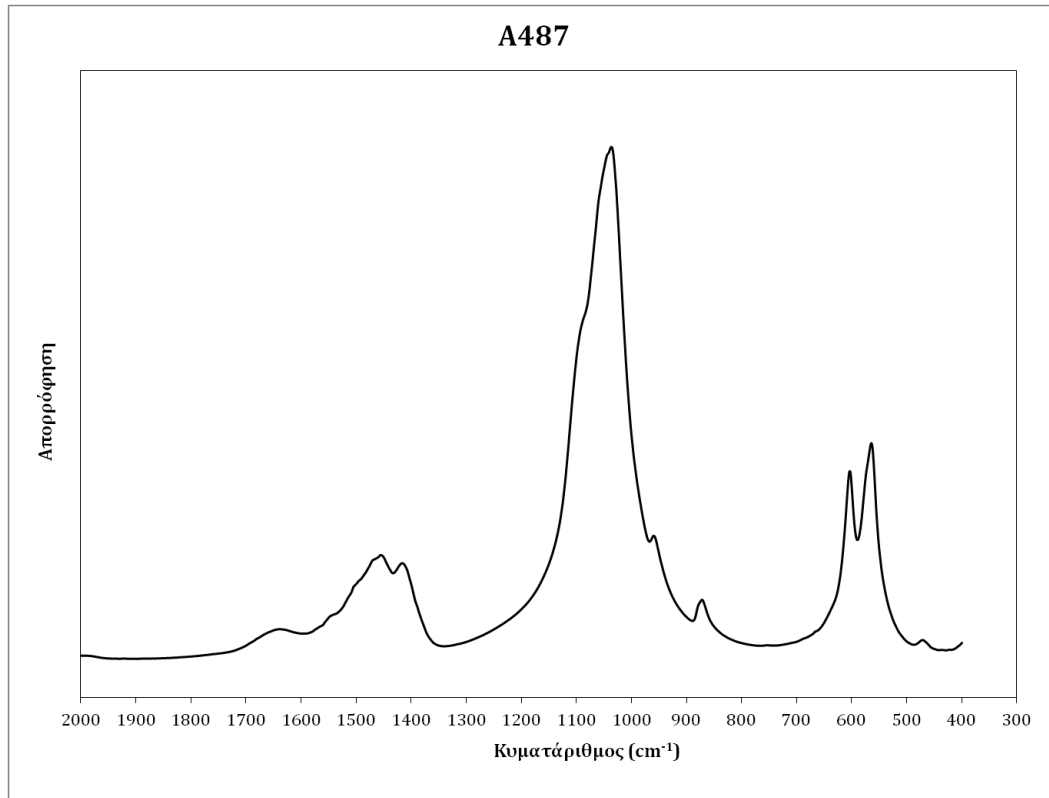
Αριθμός Δείγματος	Περιοχή	pH	Αγωγιμότητα μS/cm	Ημ/νία Δειγμ/ψίας	Υψόμετρο (m)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) VSMOW
A124	Πόζαρ			28/02/2009		-8,91
A125	Καταρράκτης			28/02/2009		-8,95
A126	Καταρράκτης			28/02/2009		-8,66
A127	Αγίασμα			28/02/2009		-6,22
A128	Κιόσκι			28/02/2009		-8,34

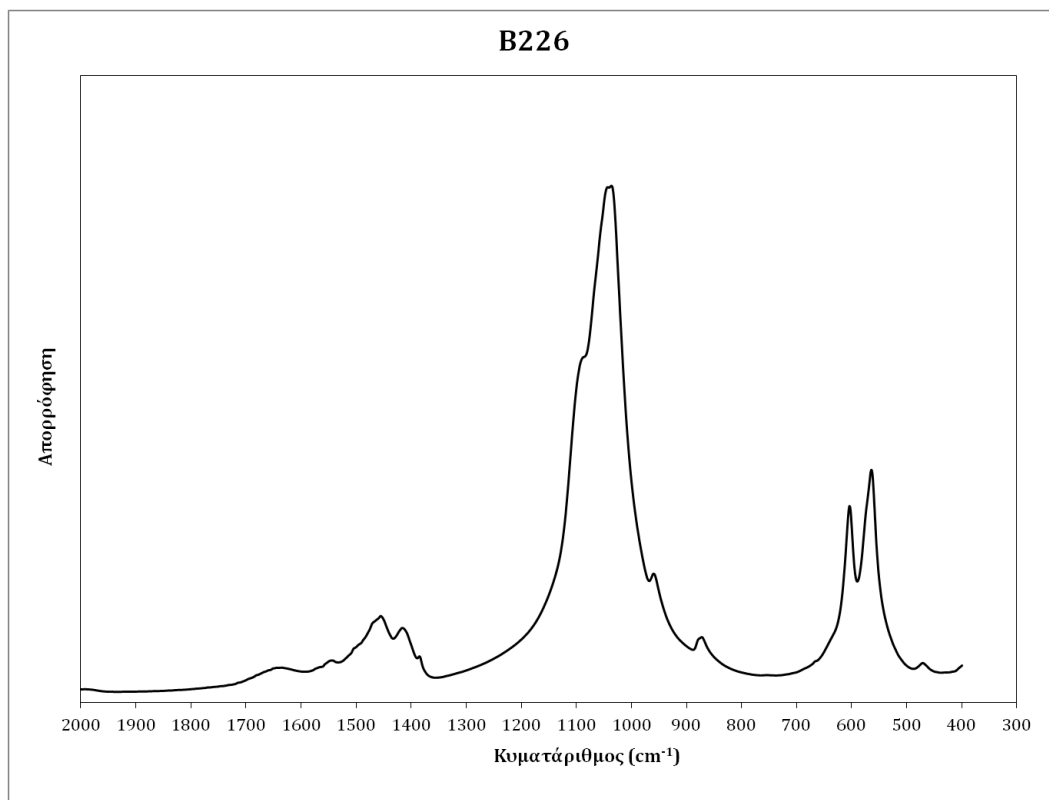
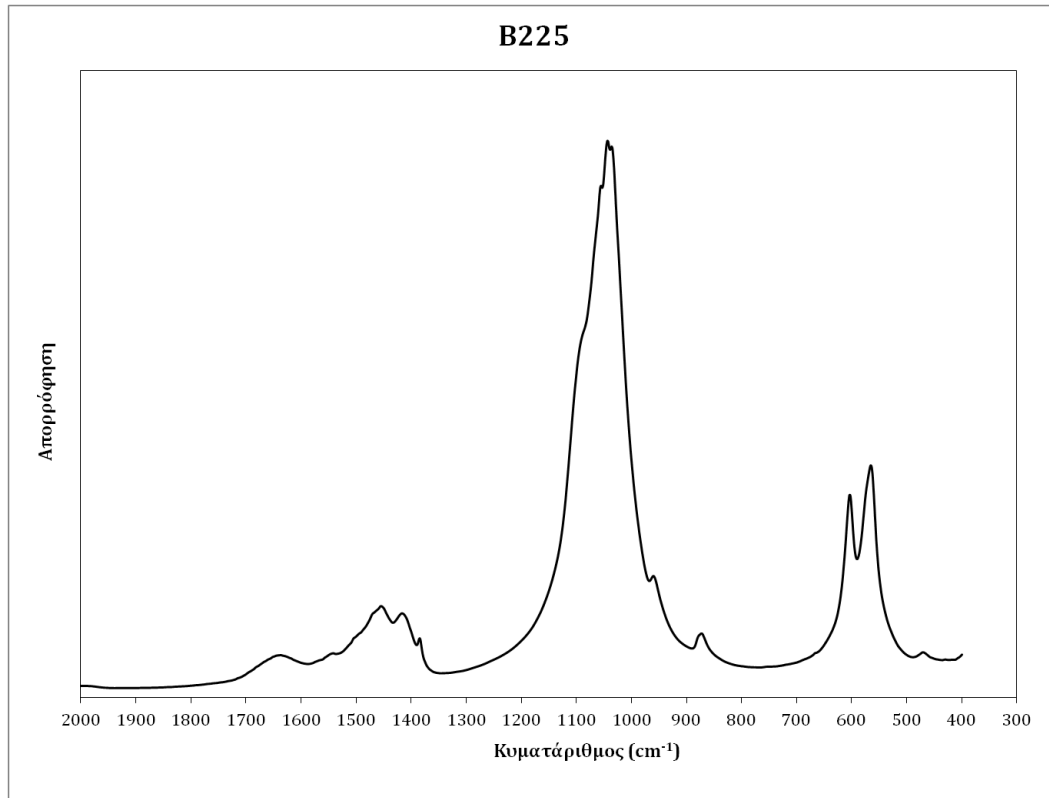
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

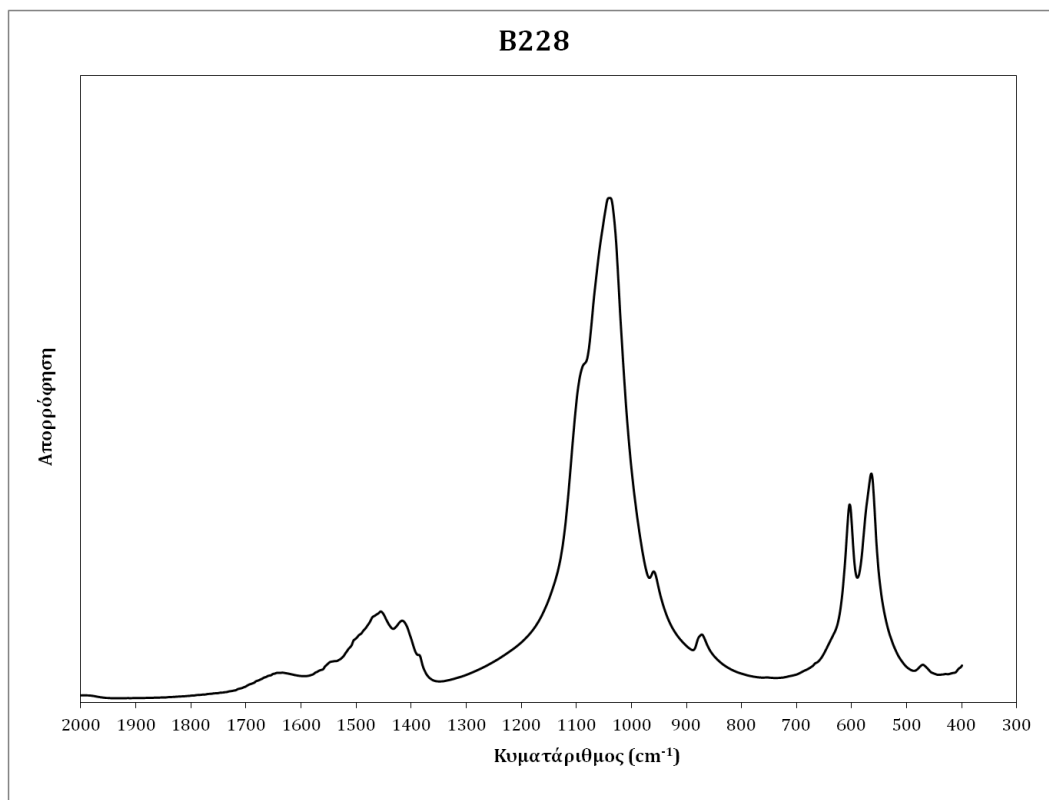
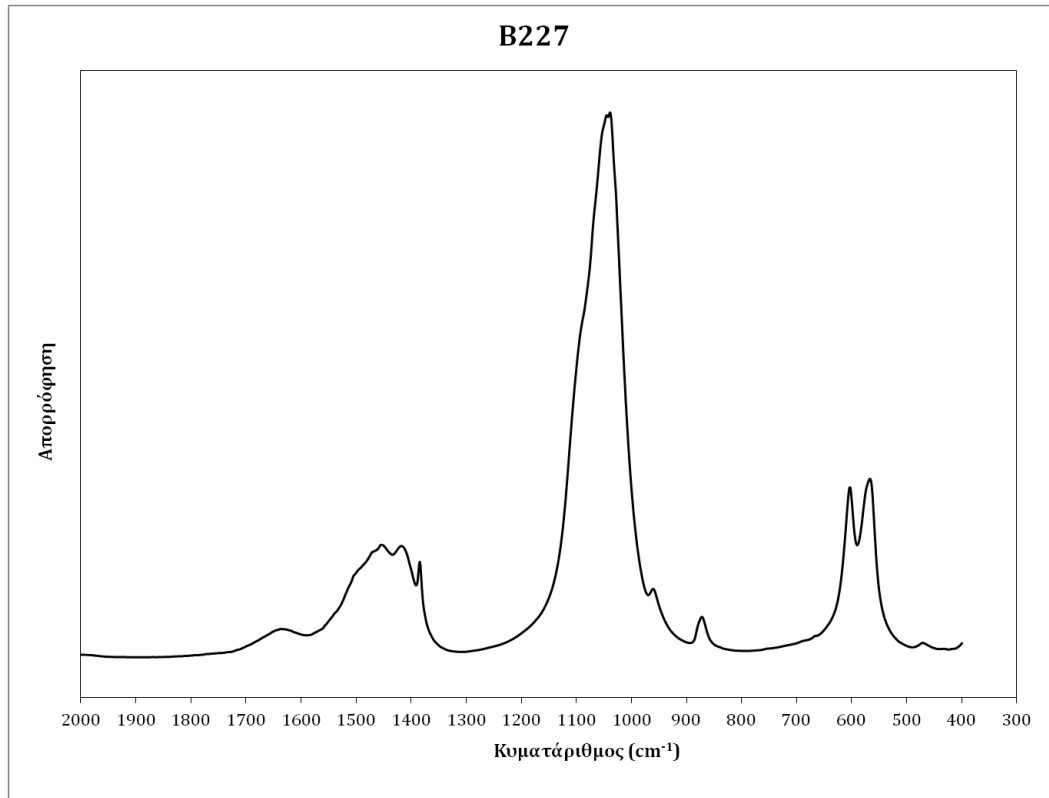
Β1. Φάσματα φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR) των απολιθωμένων δοντιών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας.

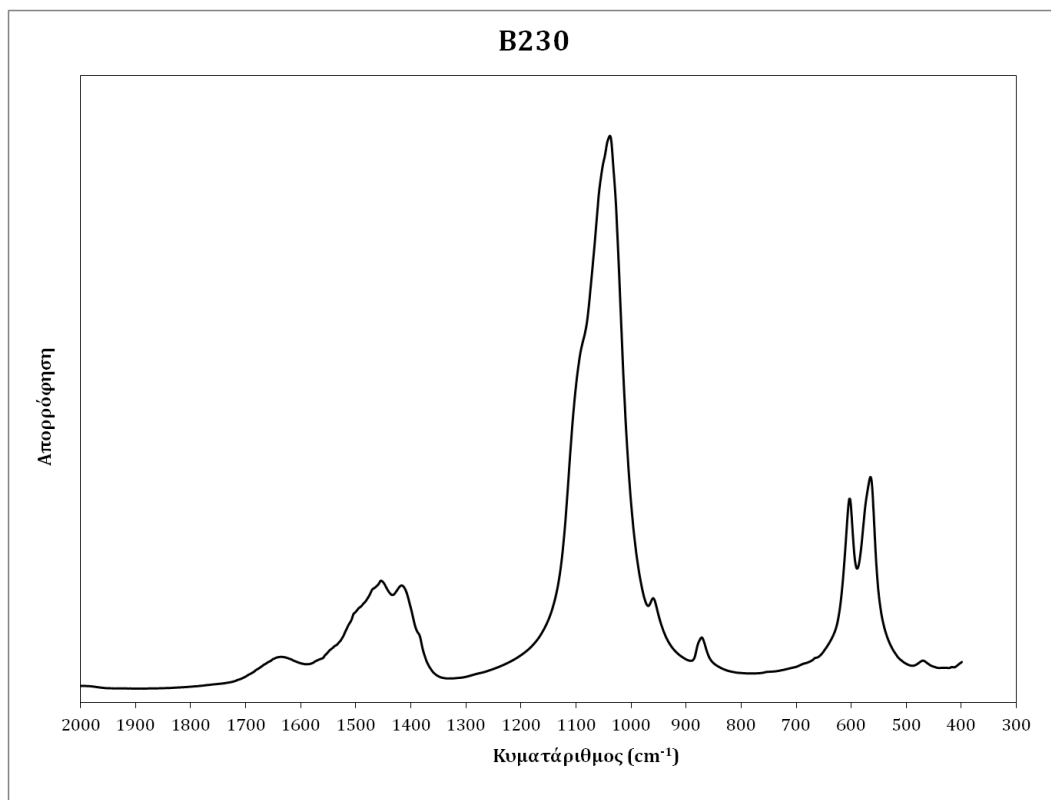
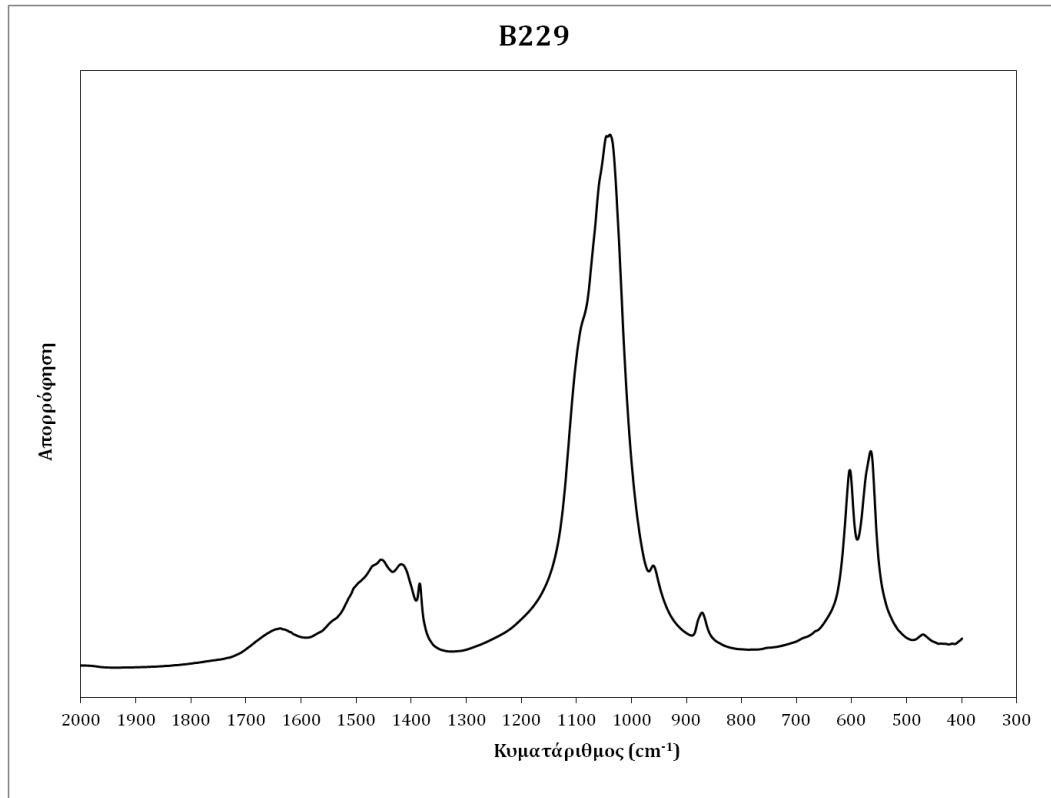


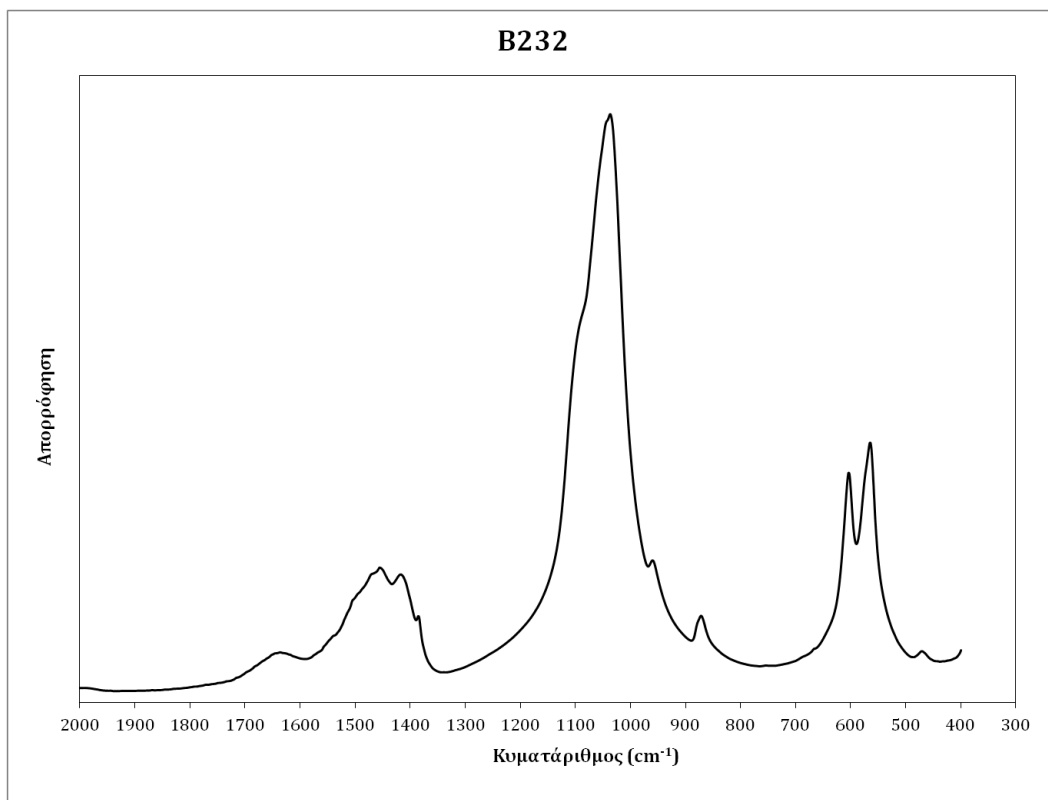
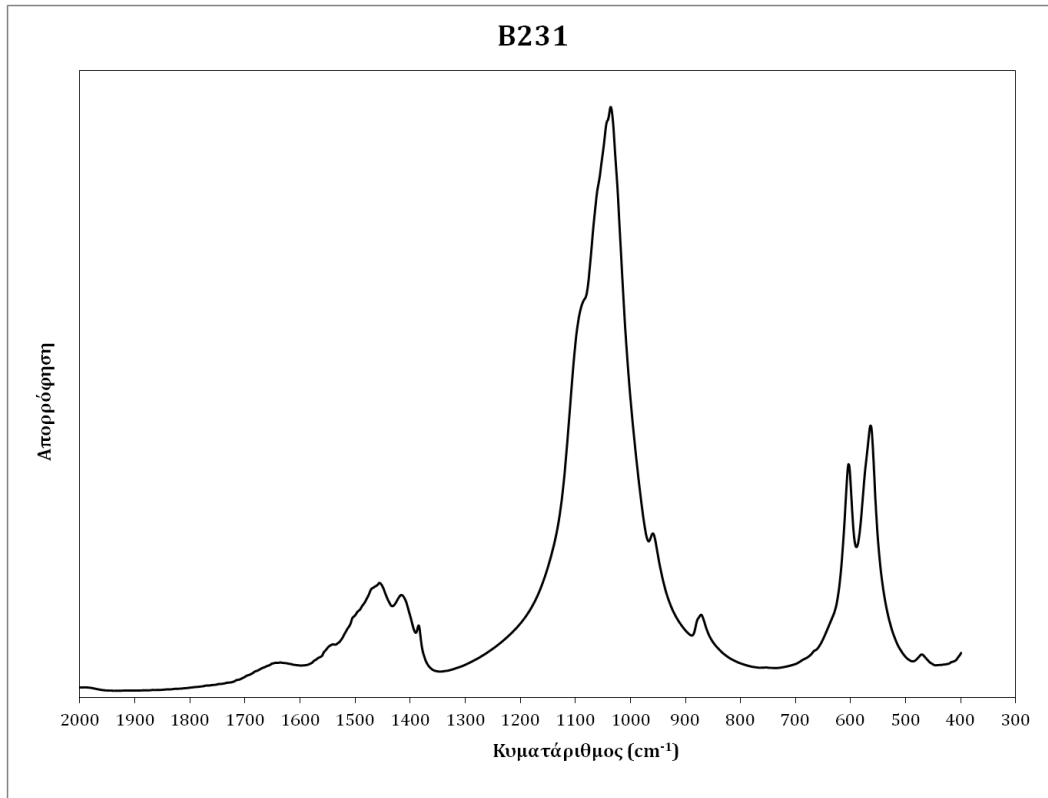


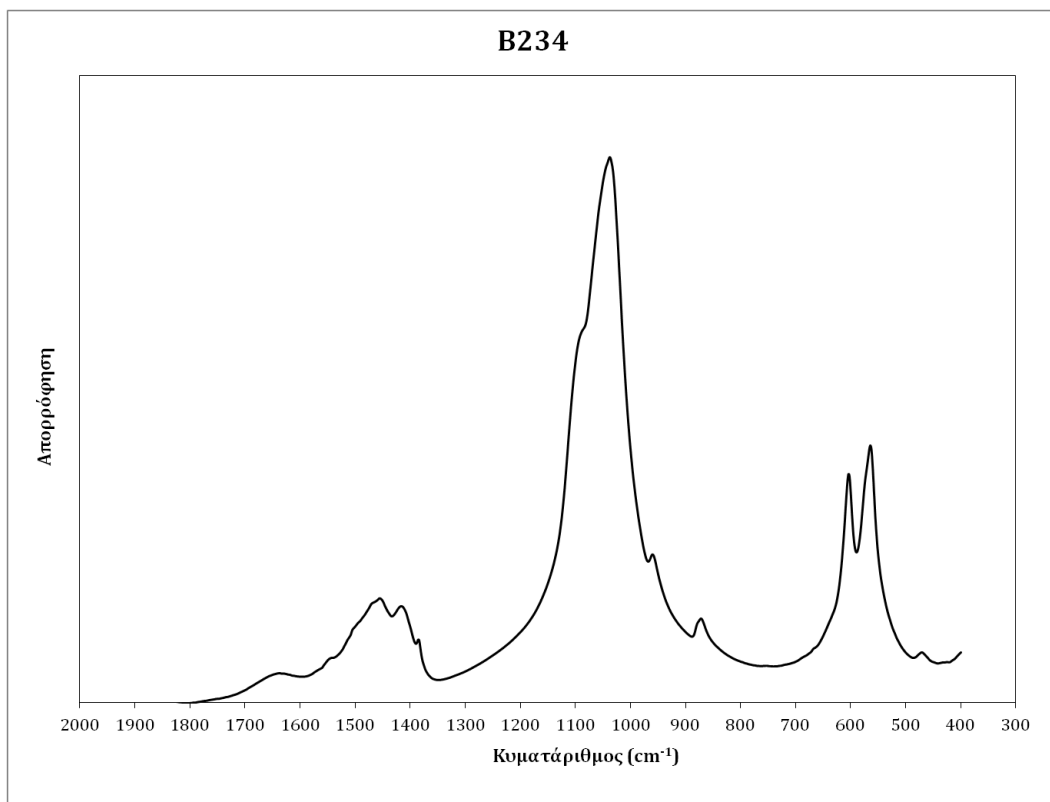
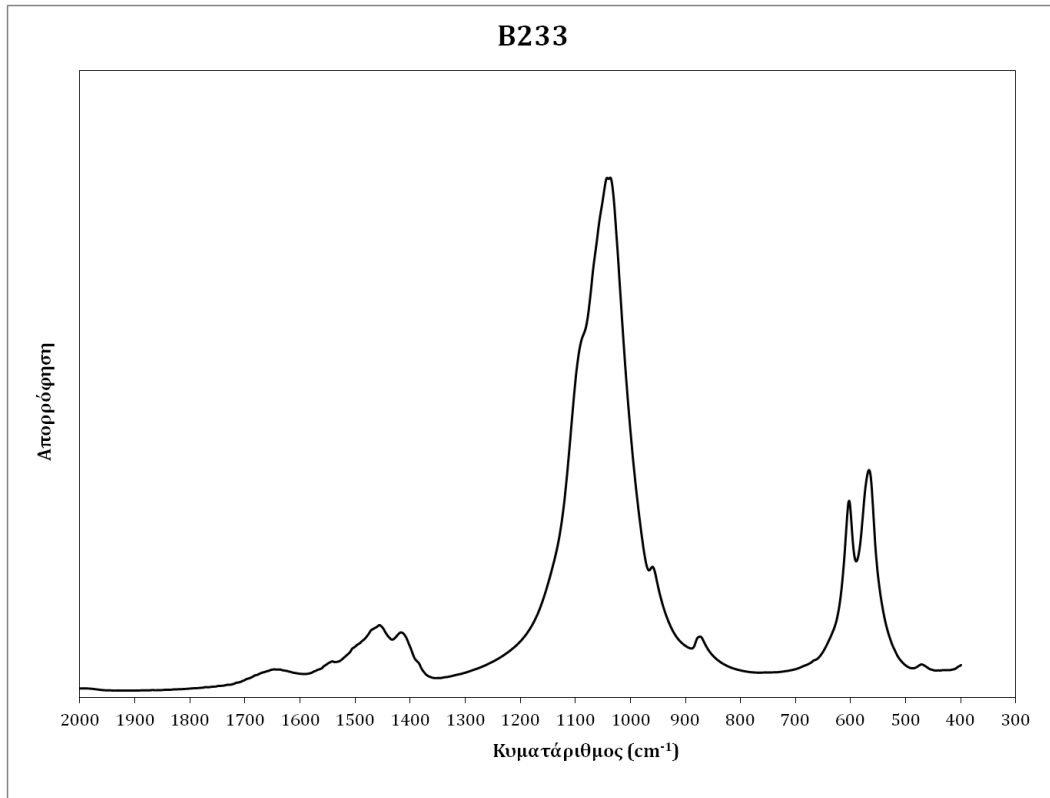


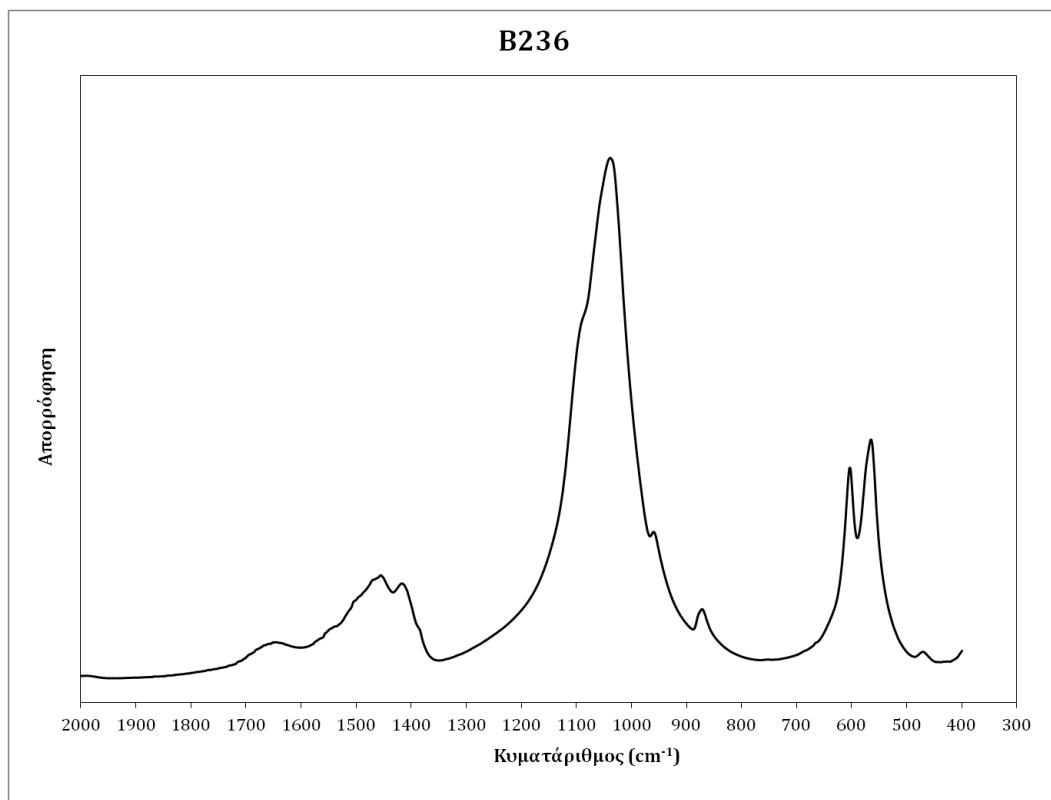
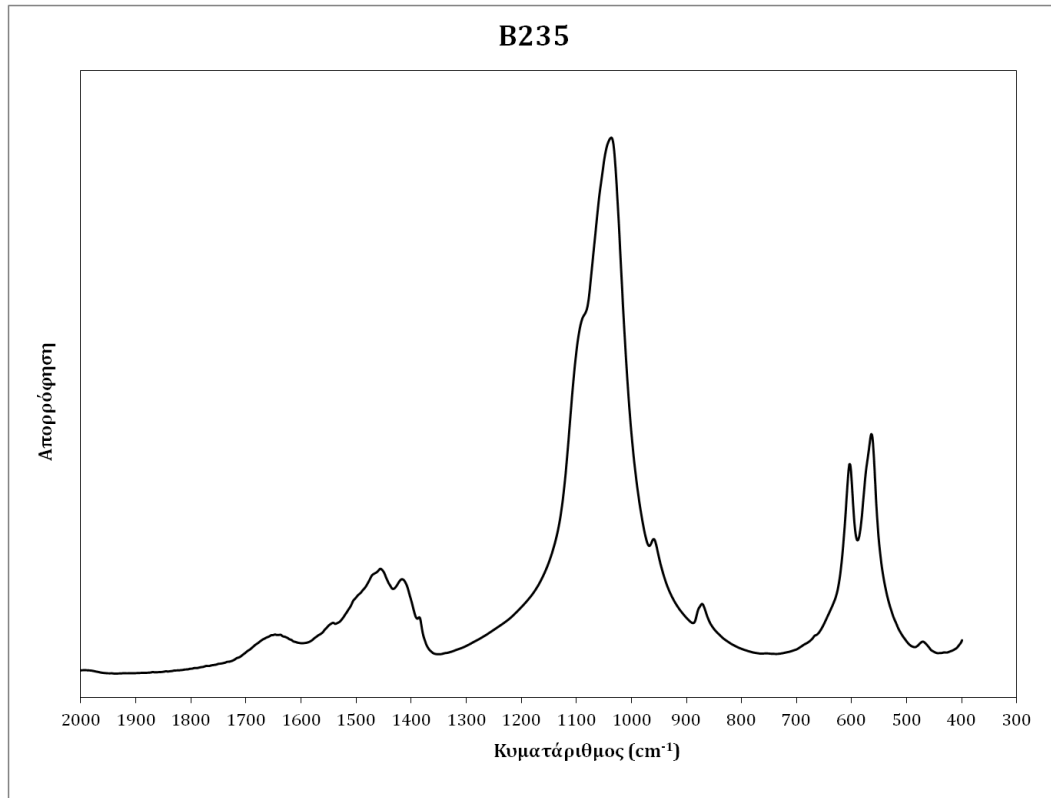


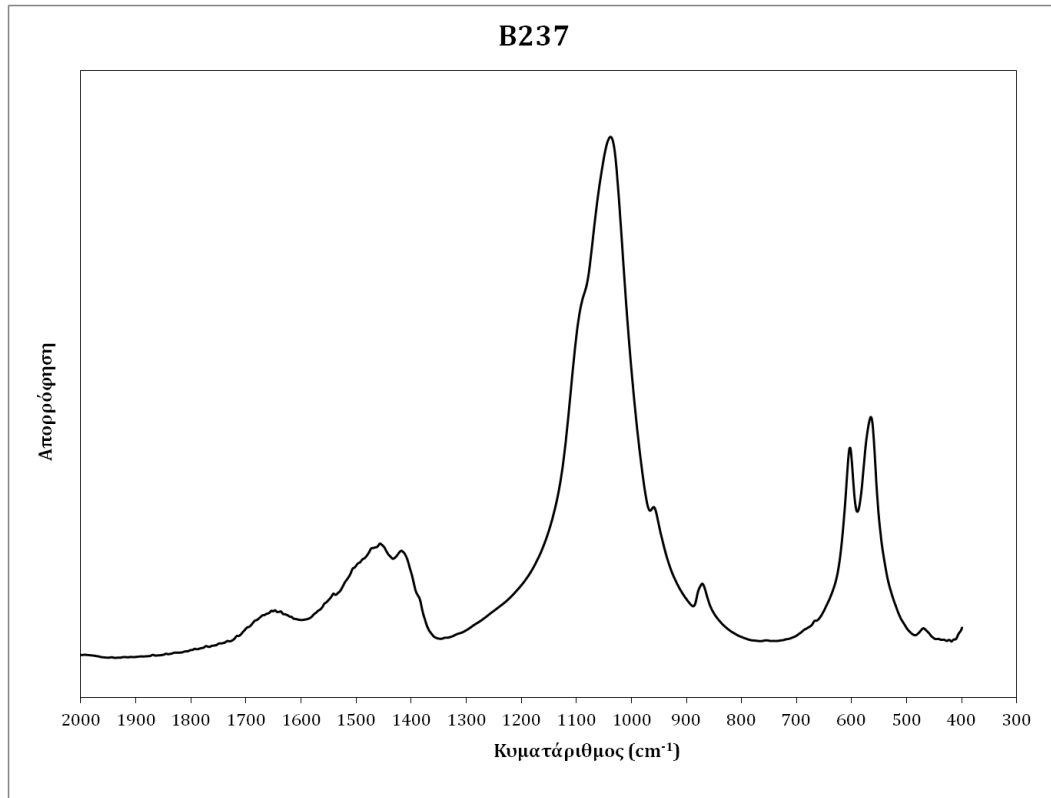




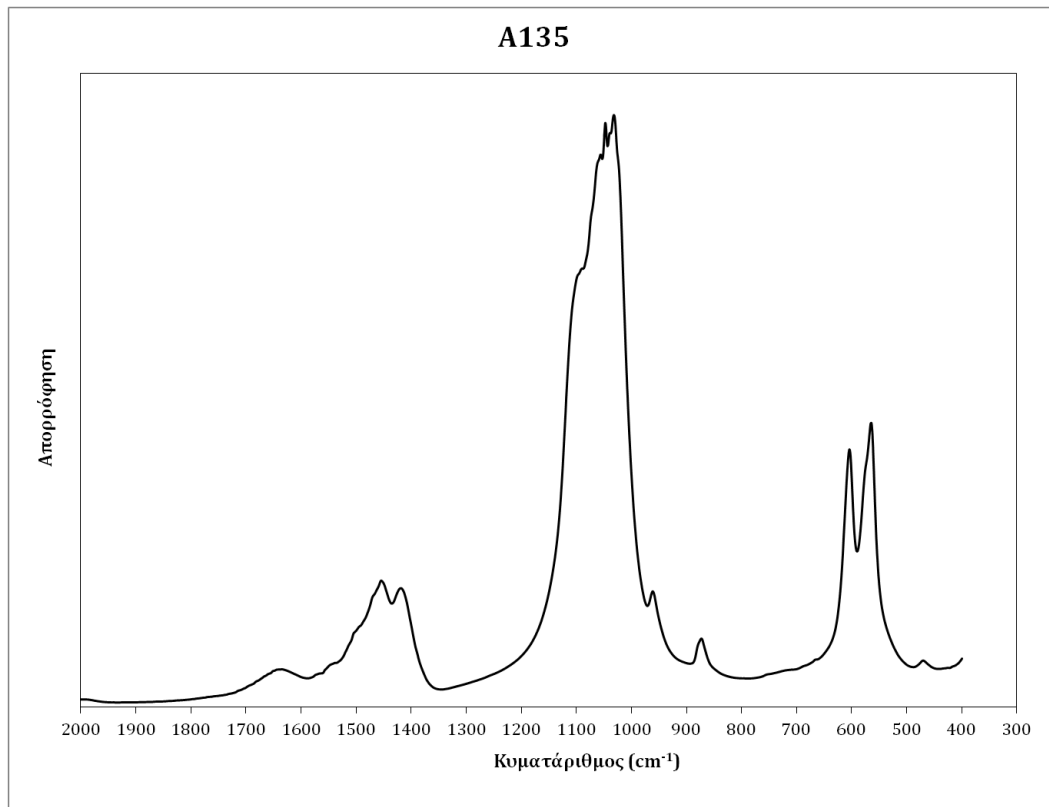


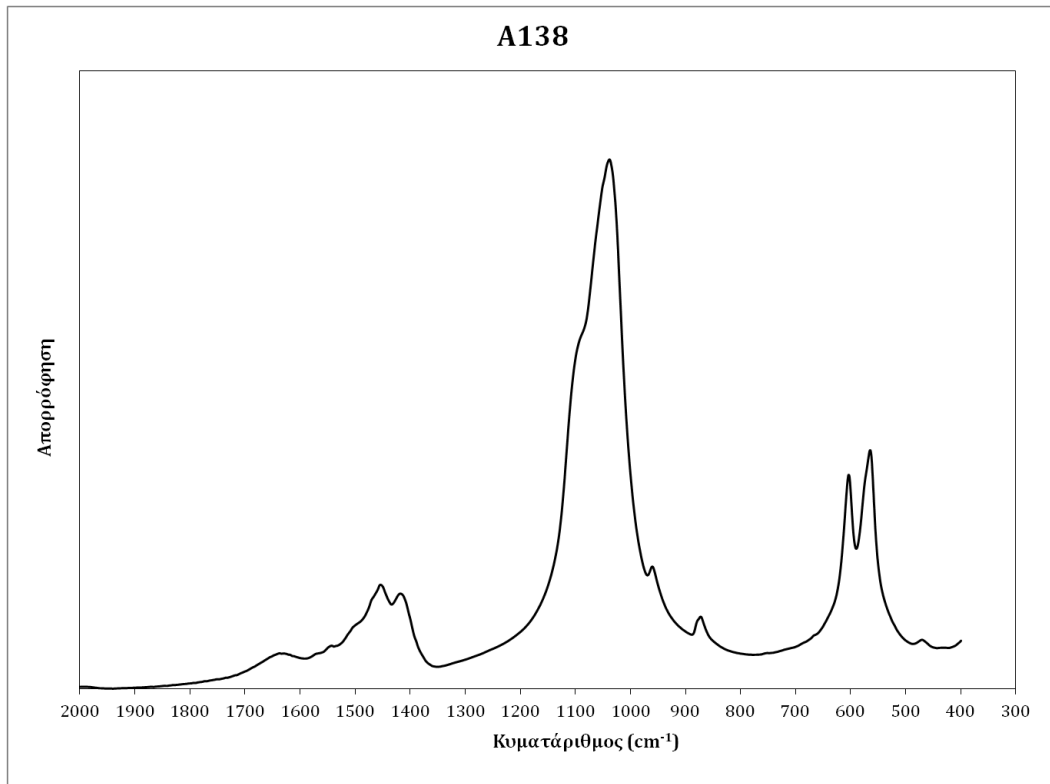
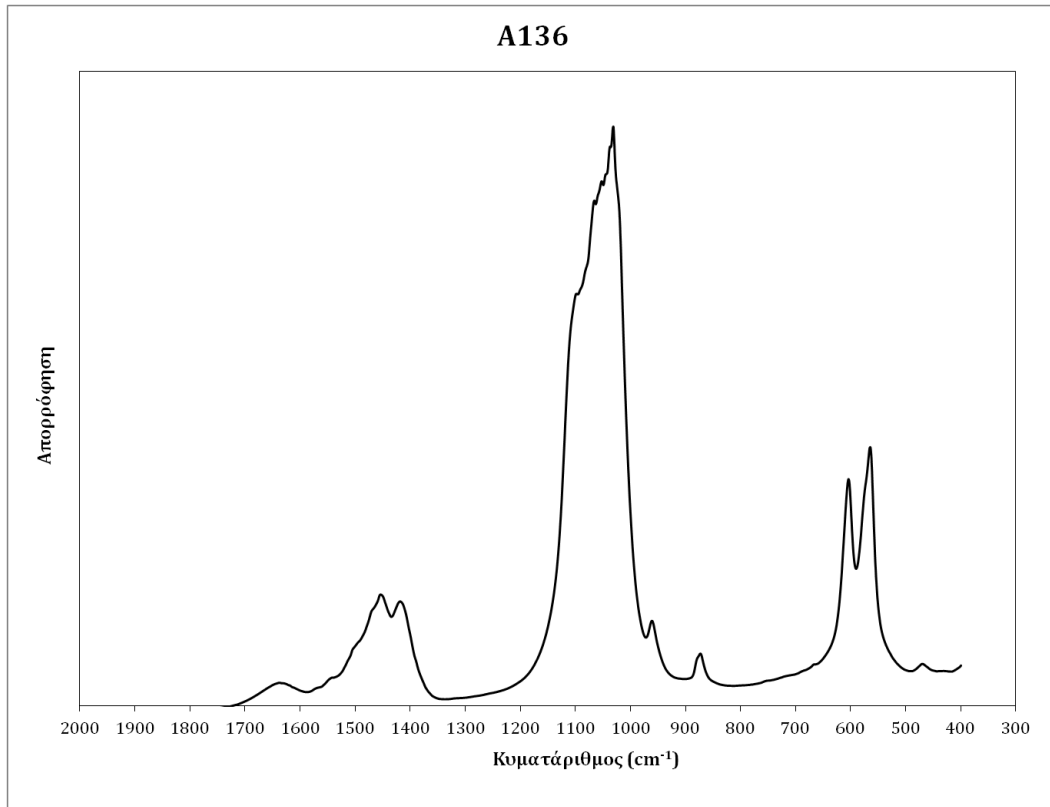


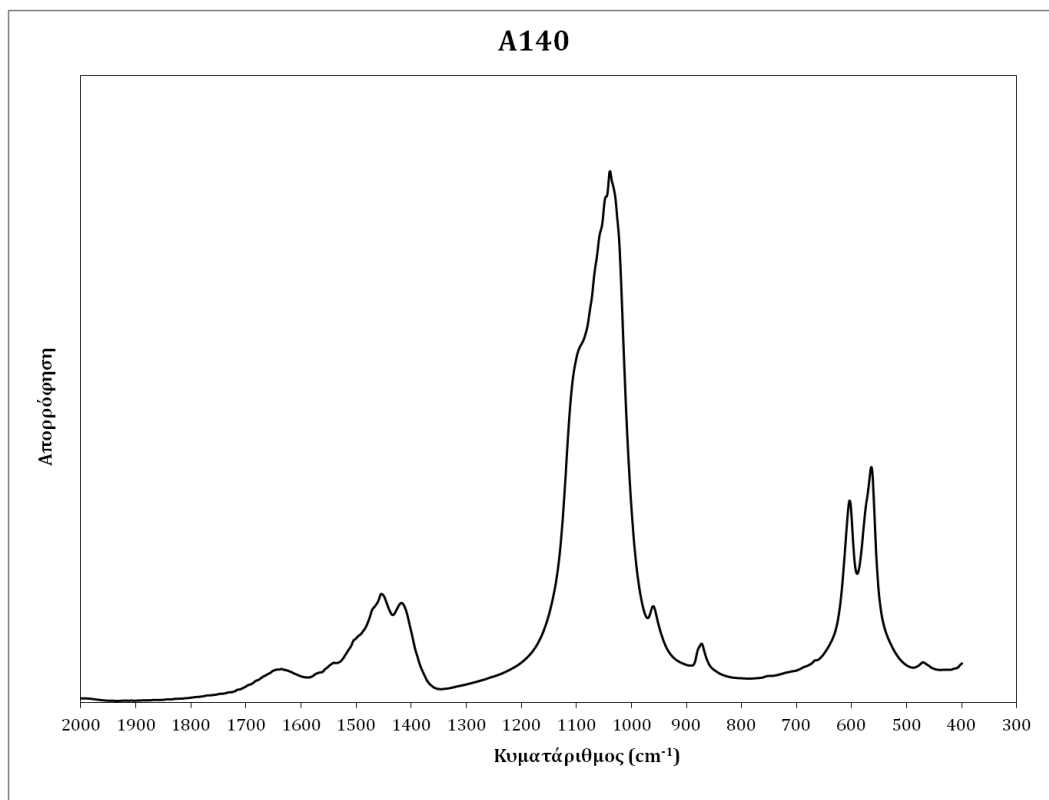
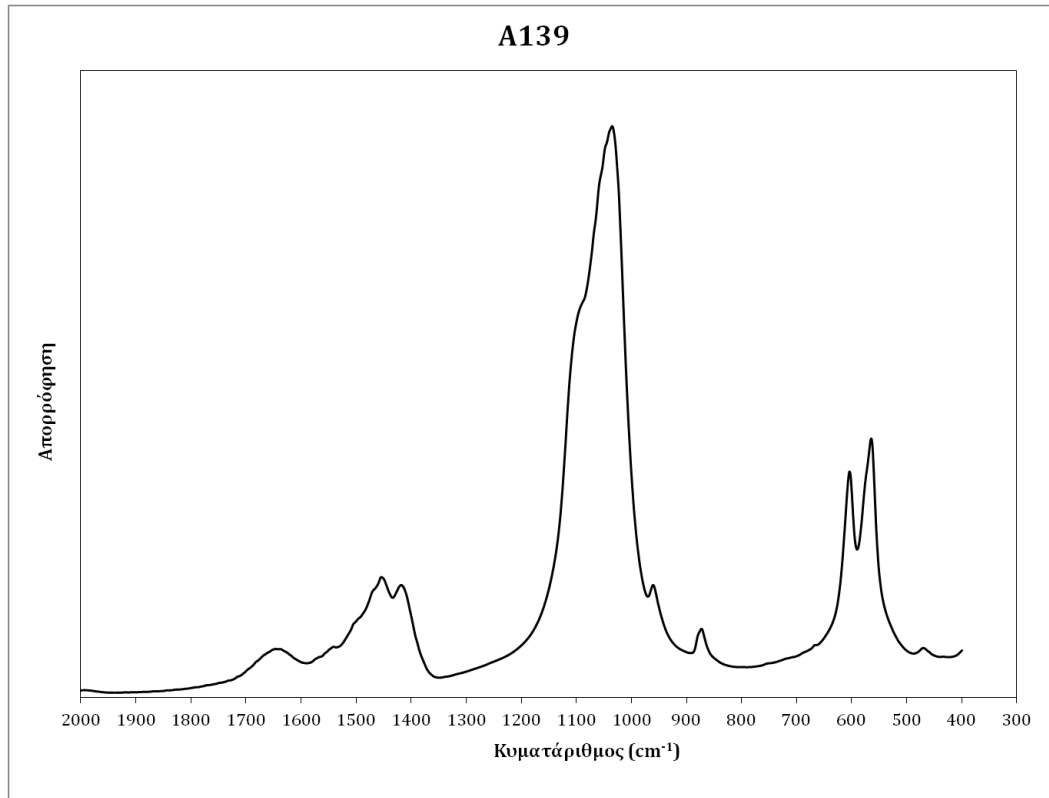


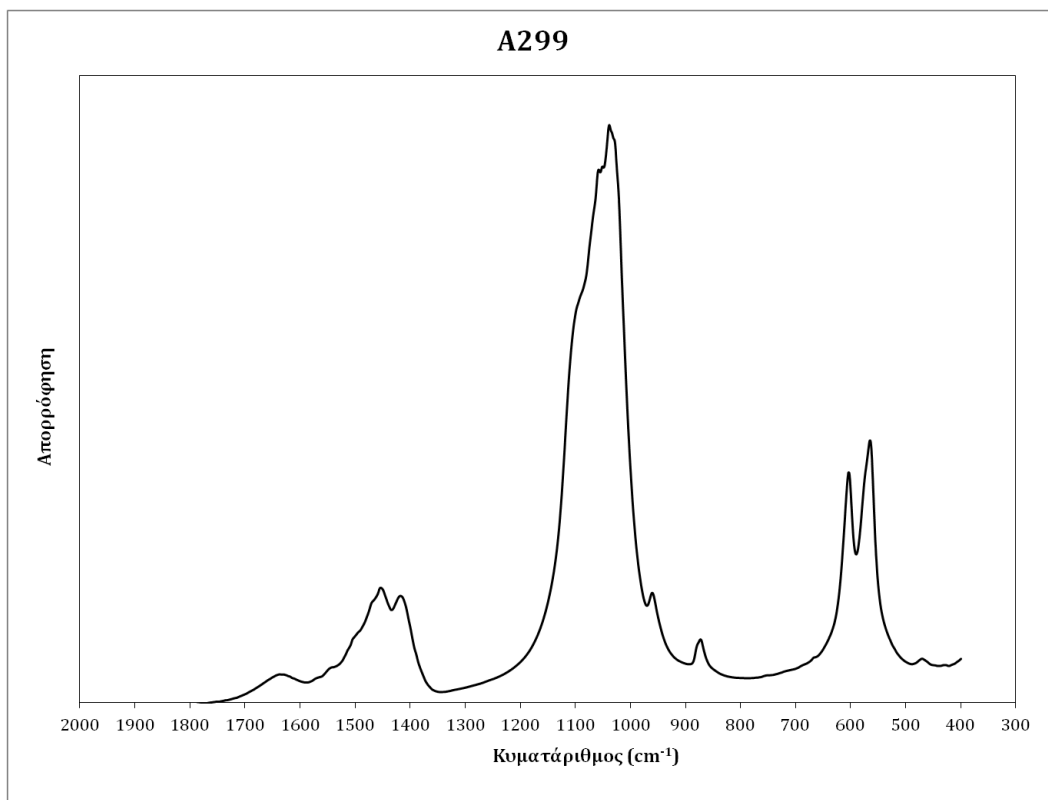
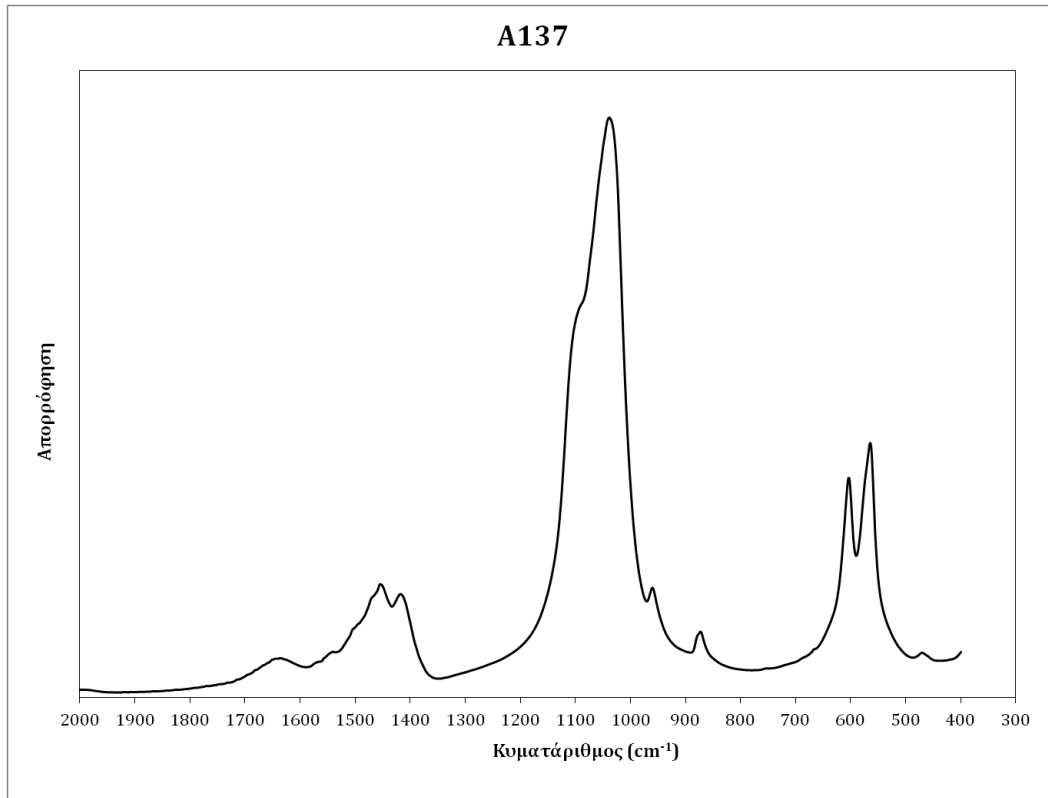


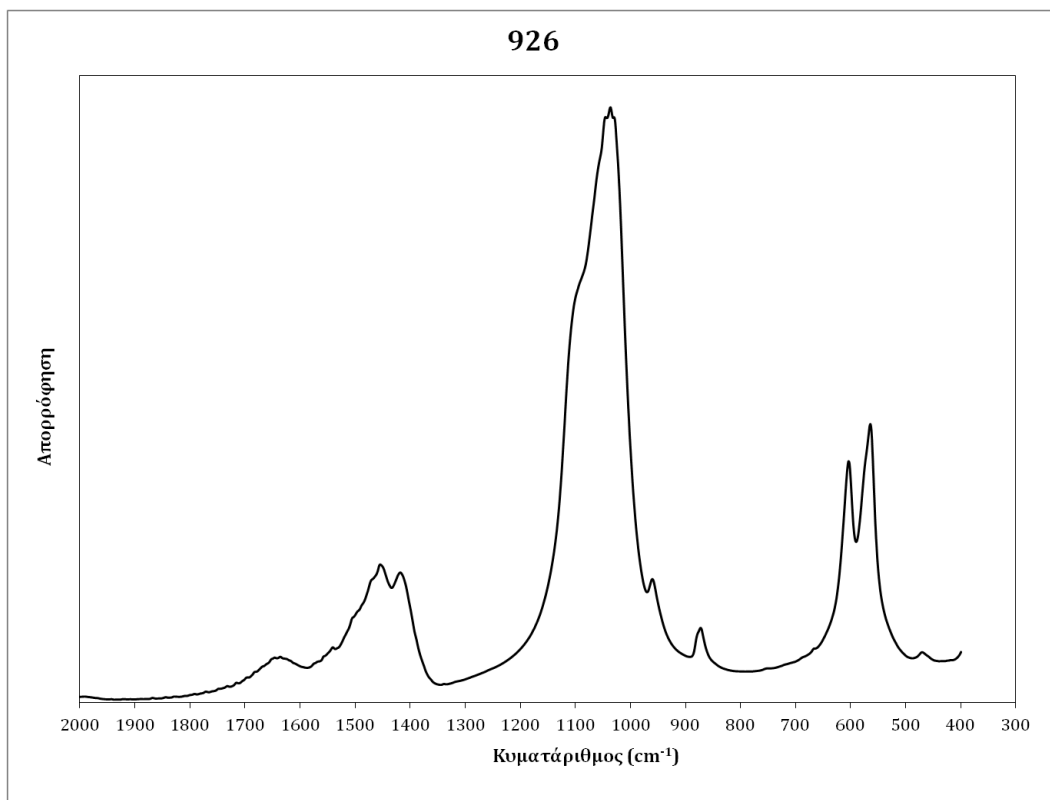
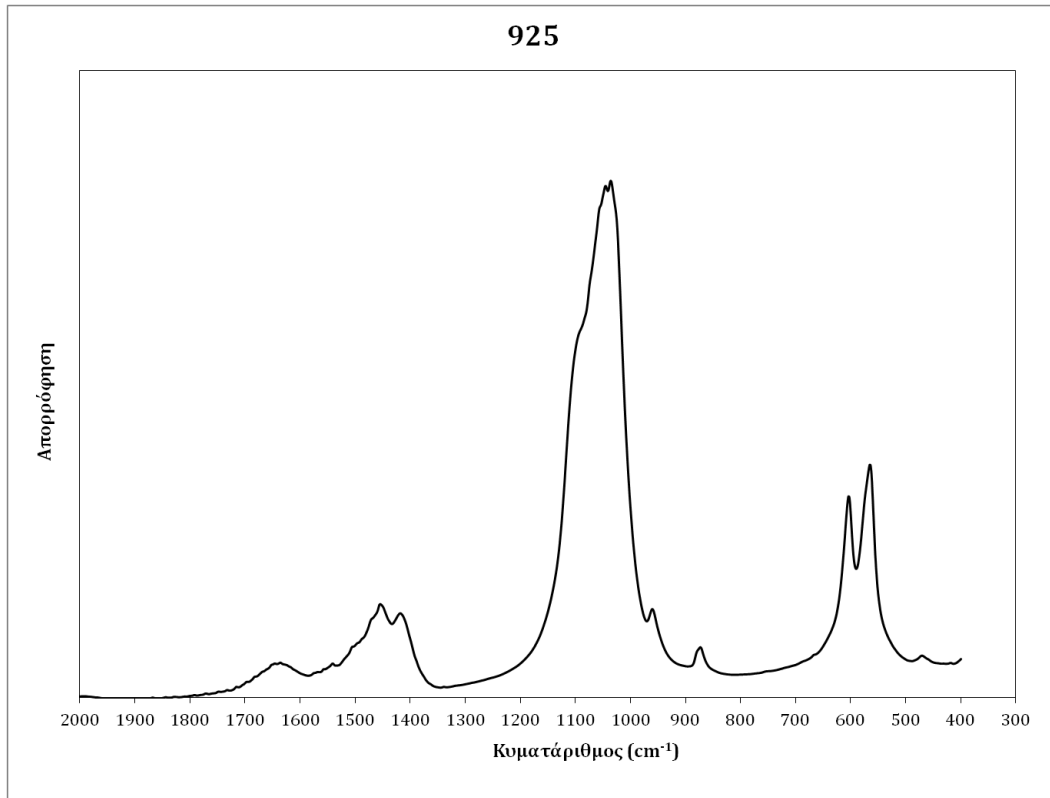
Β2. Φάσματα φασματοσκοπίας υπεράυθρου (FTIR) των απολιθωμένων οστών της πλειστοκαινικής αρκούδας του είδους *U. ingressus* του Σπηλαίου Λουτρών Αλμωπίας.

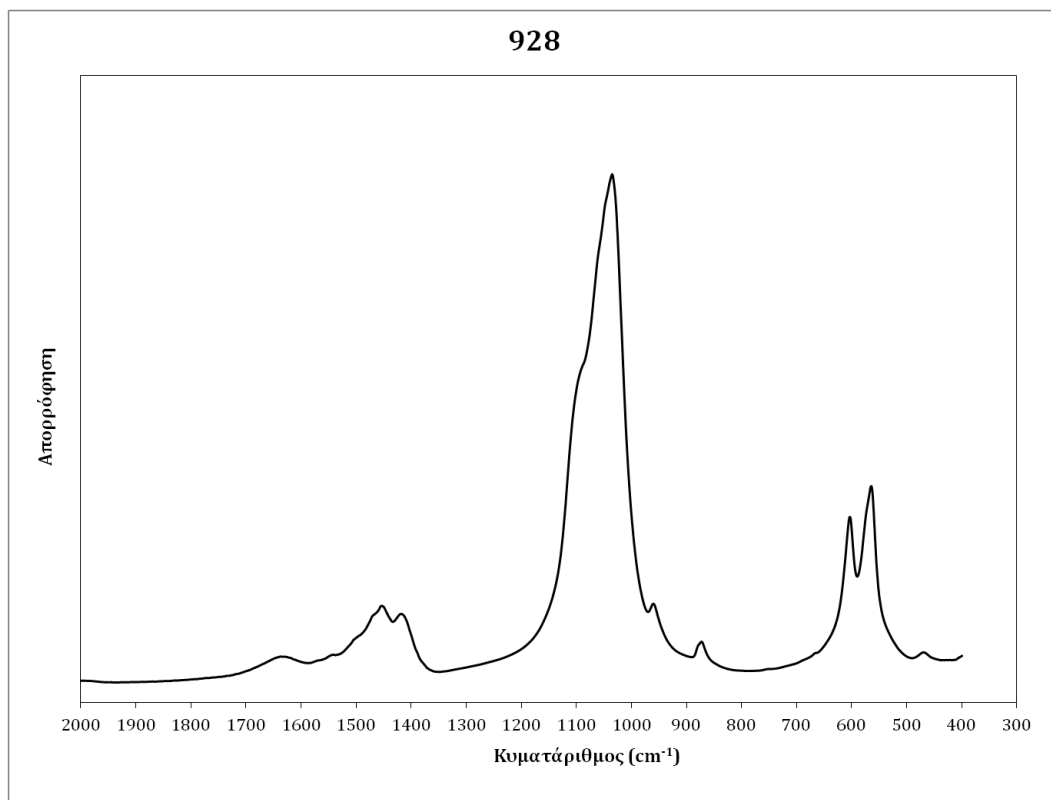
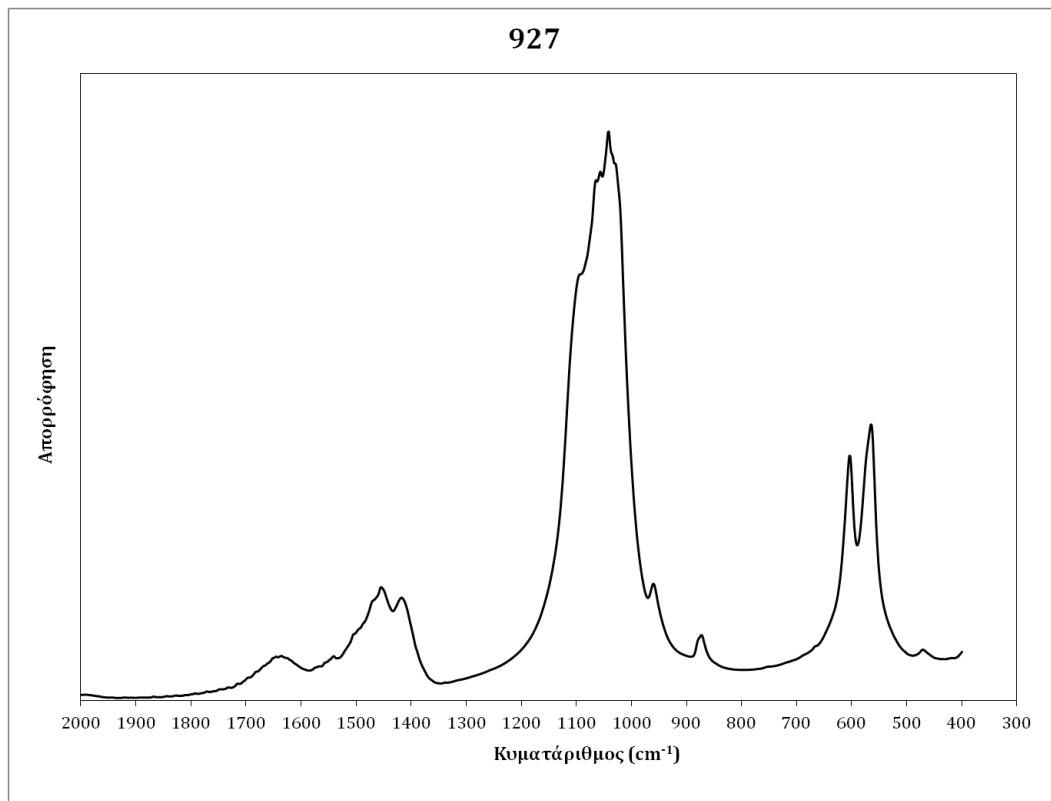


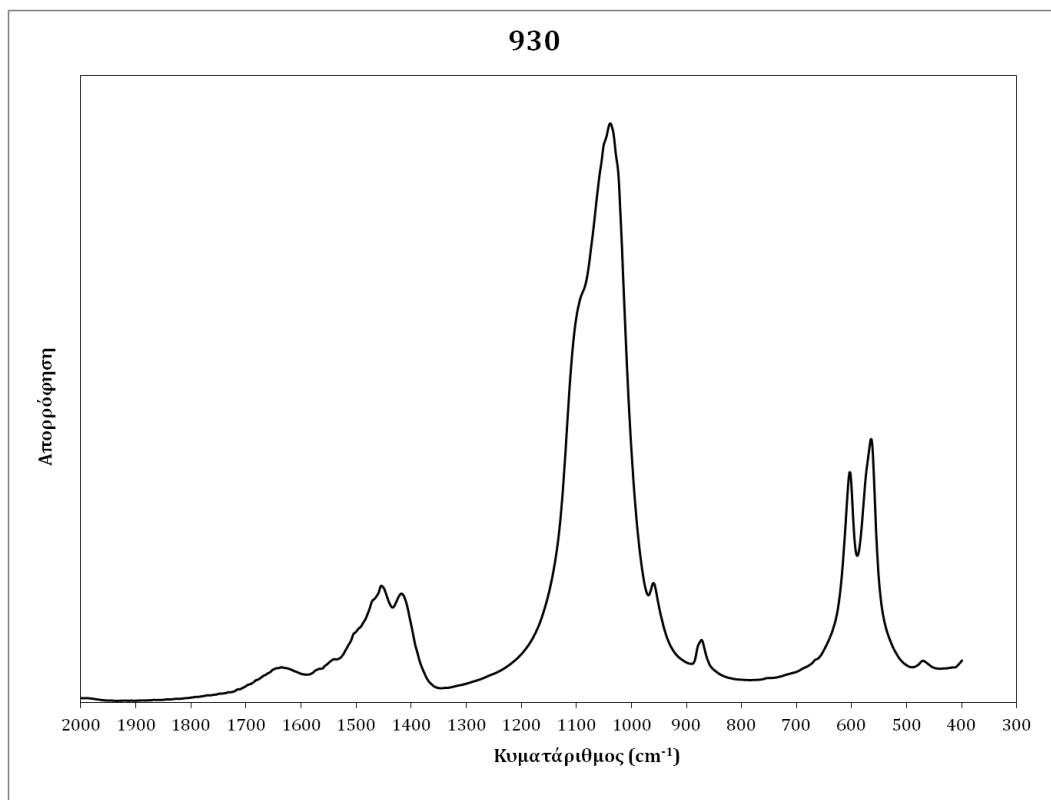
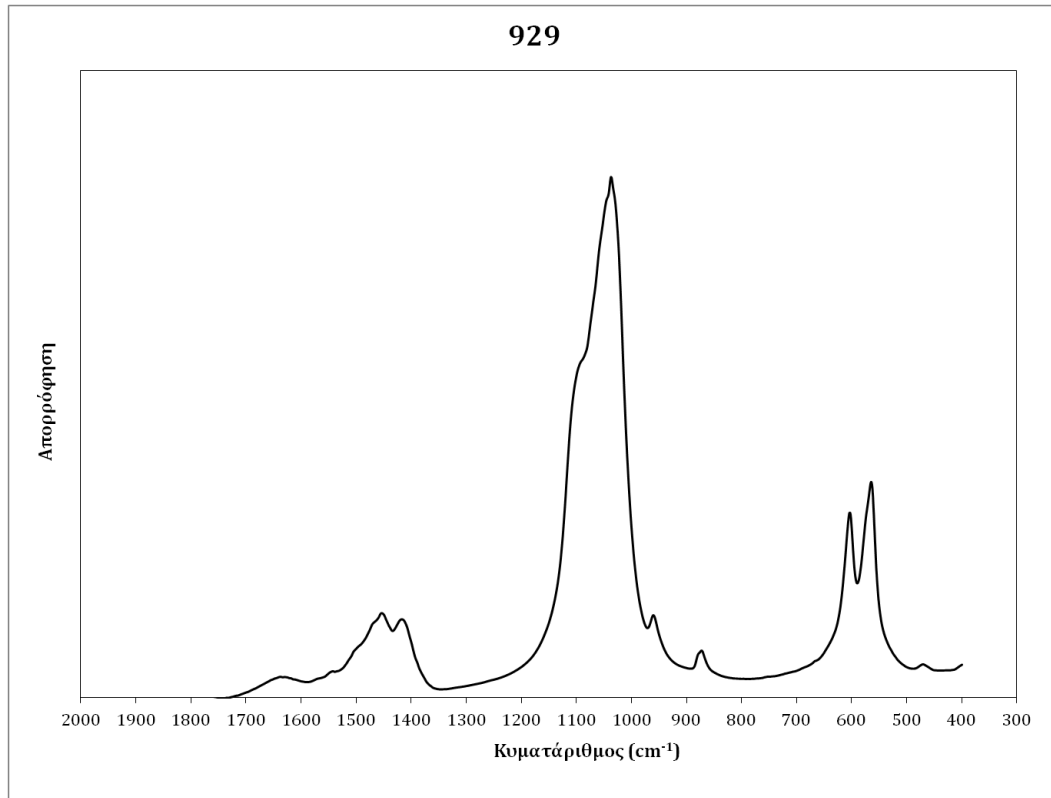


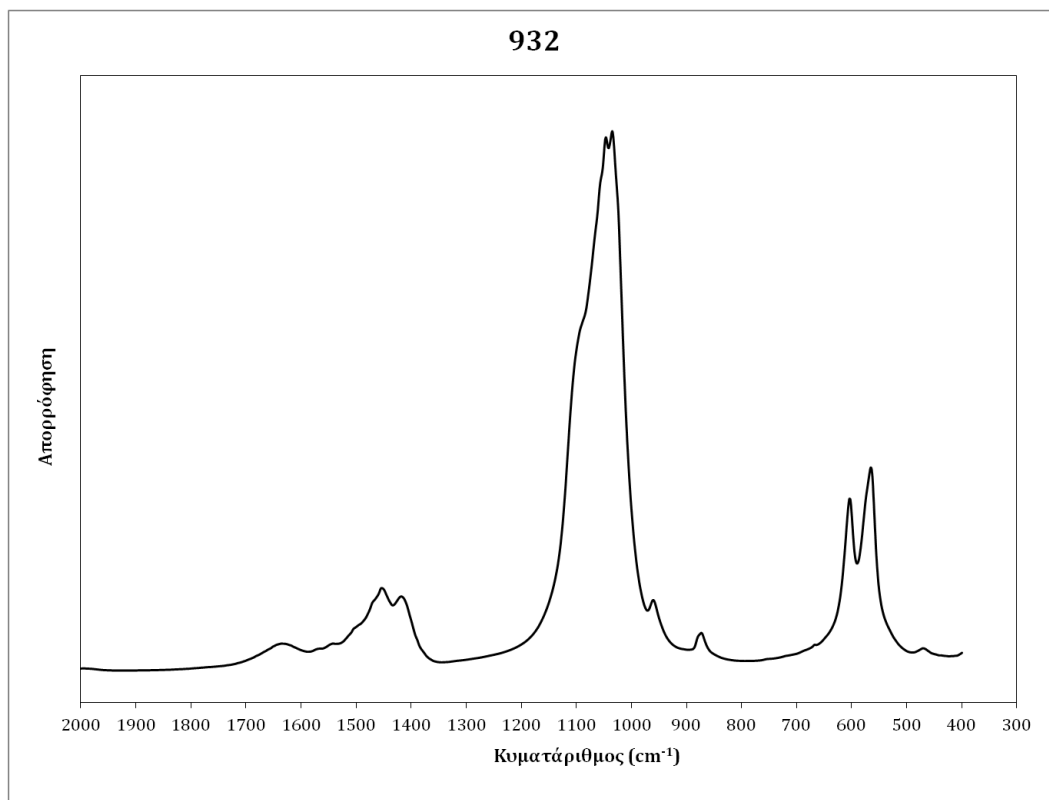
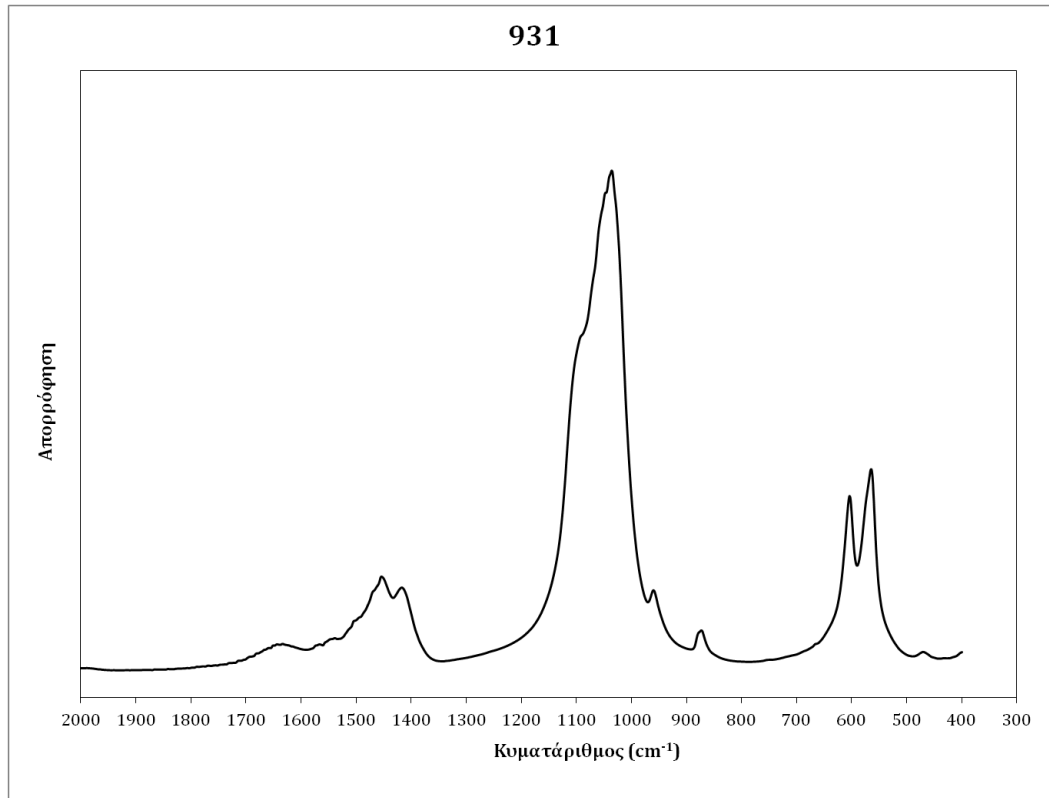


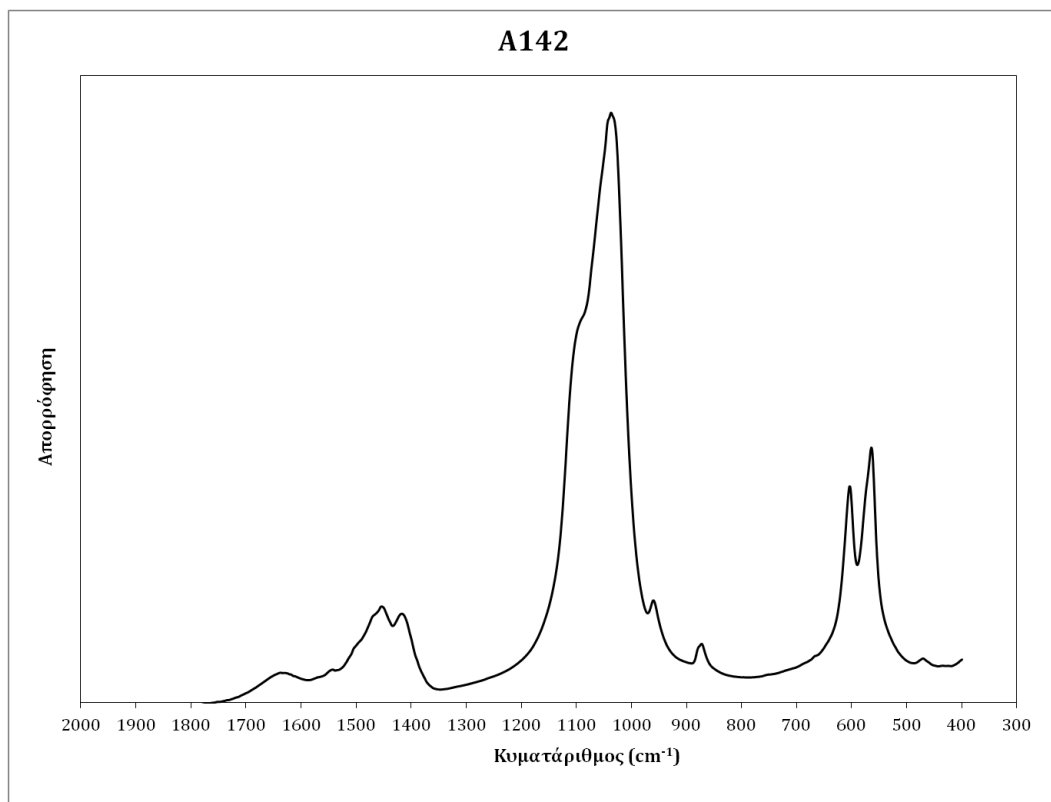
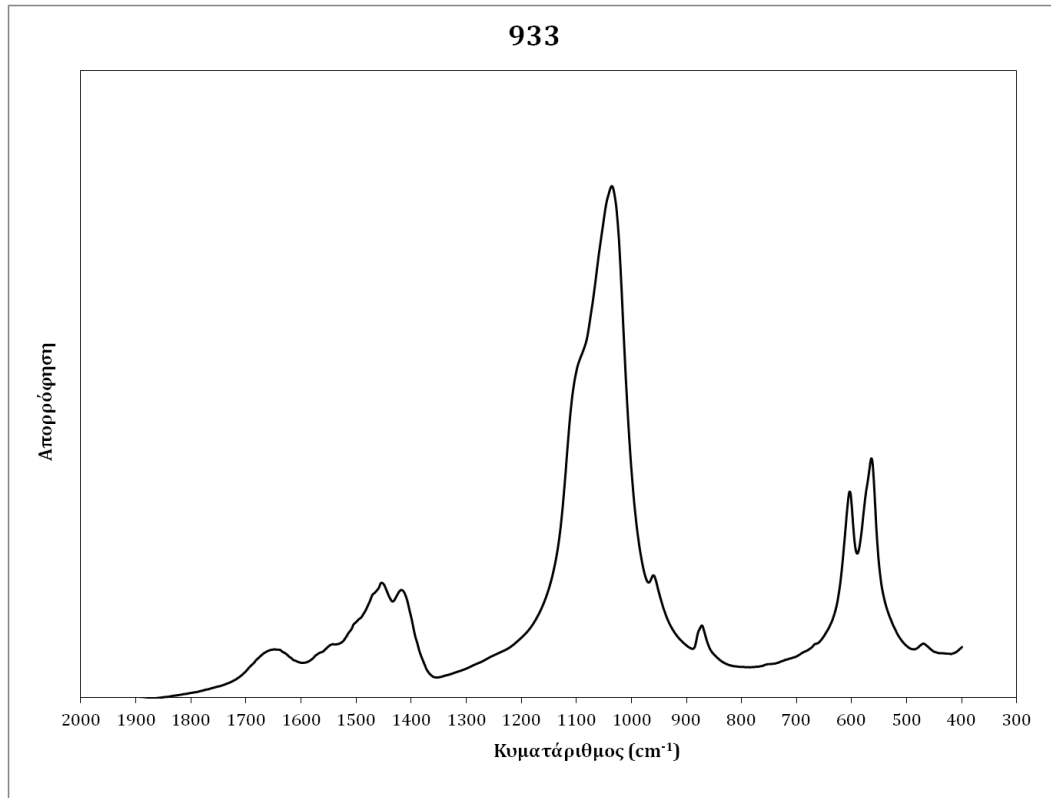


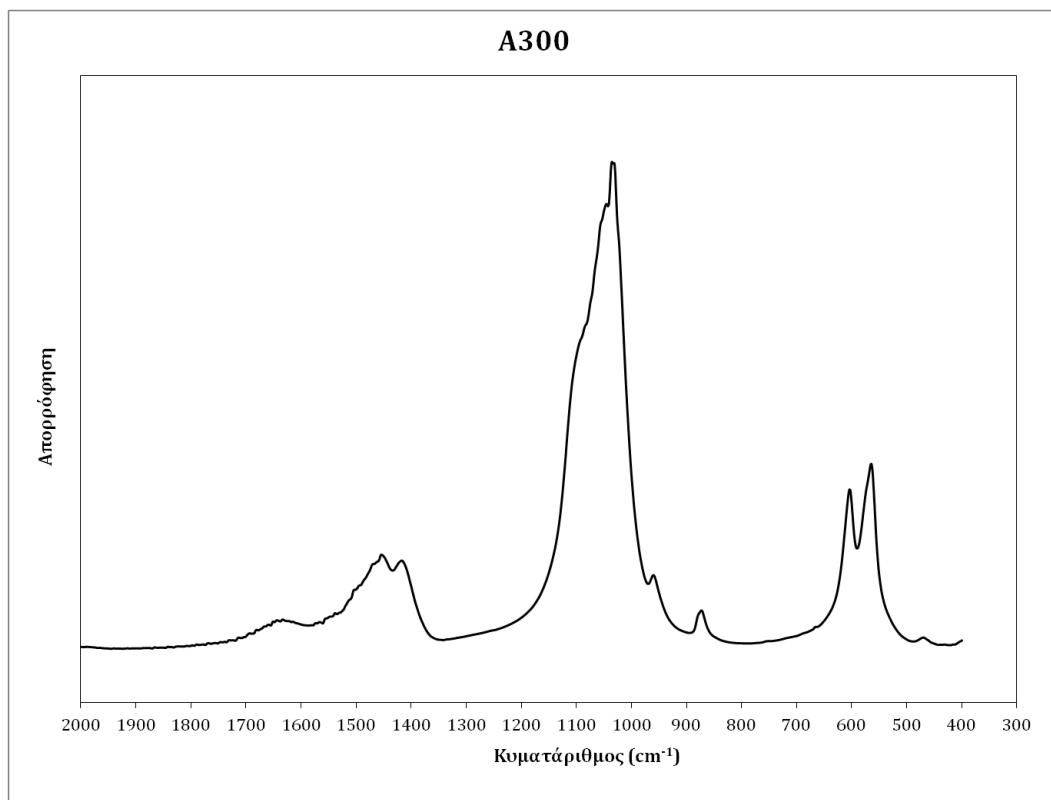
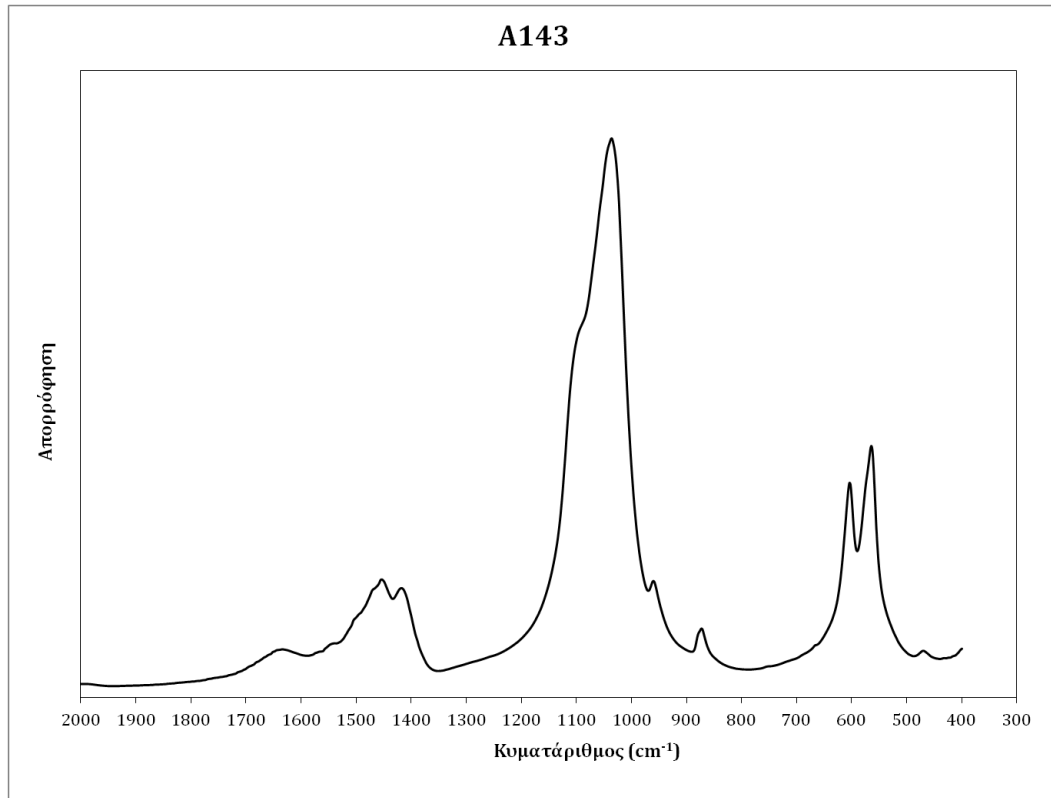


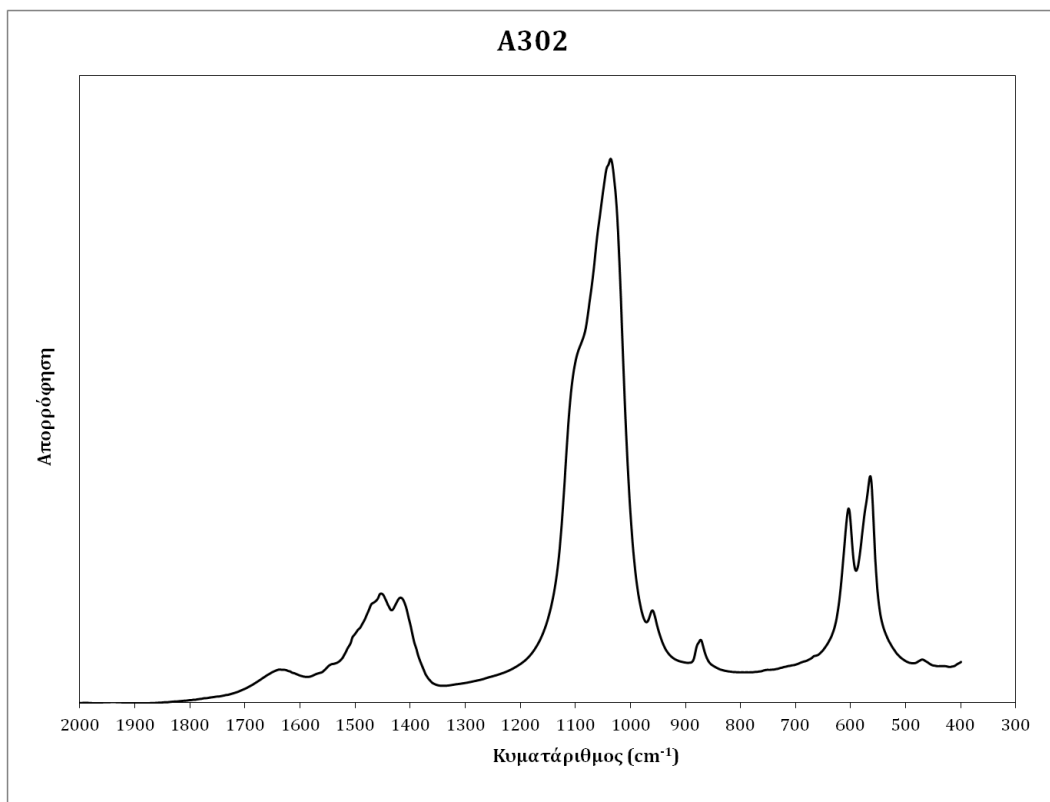
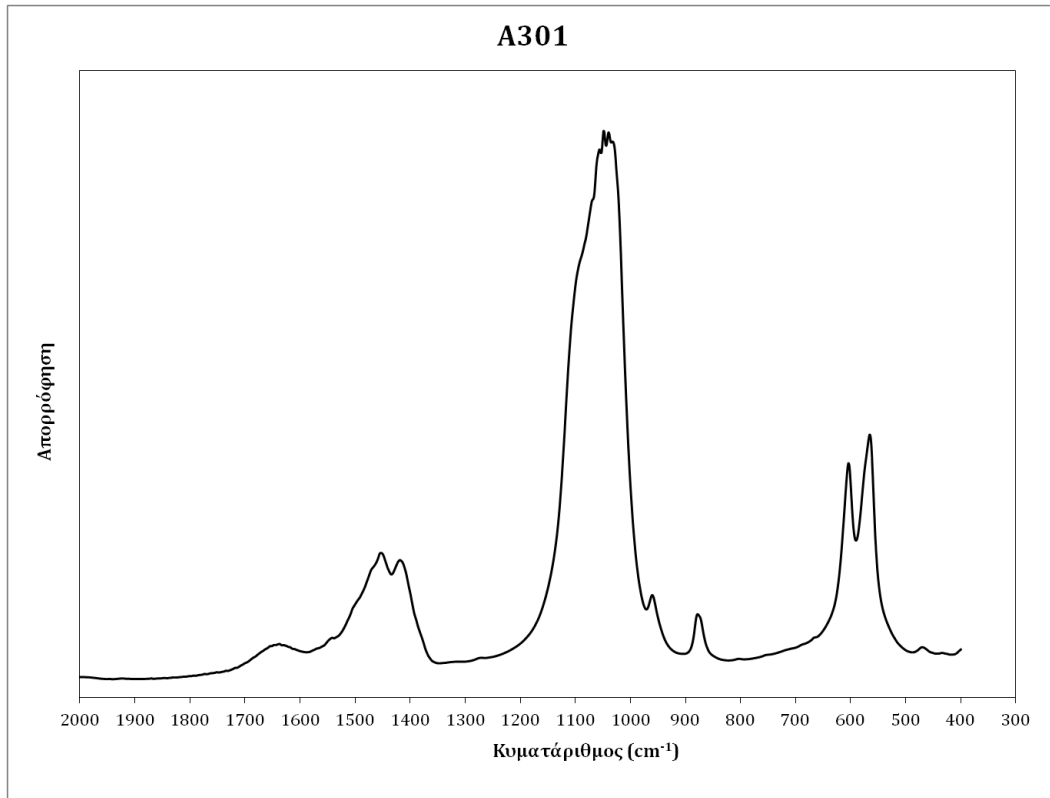


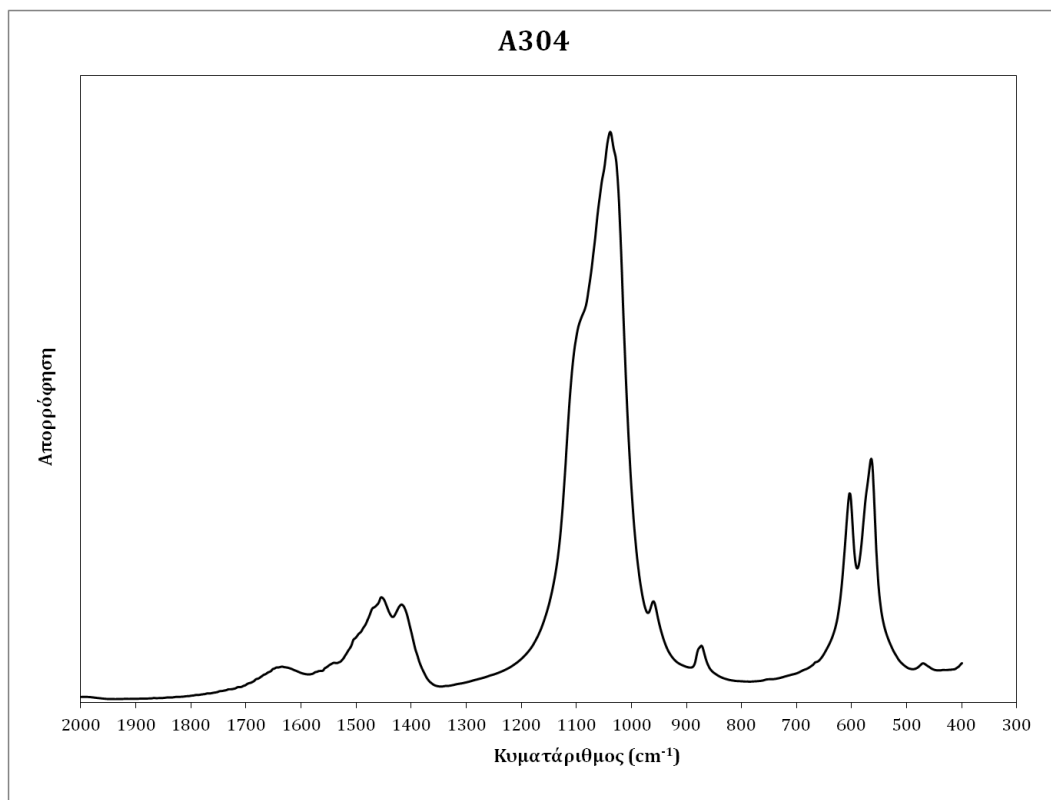
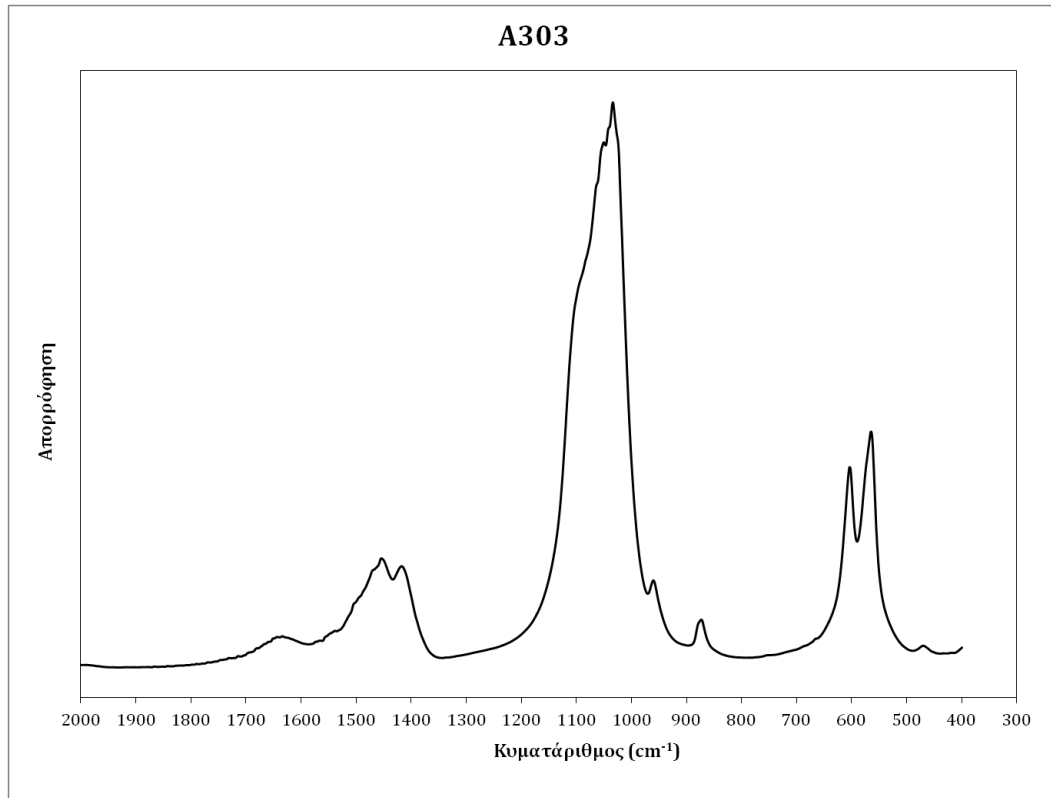


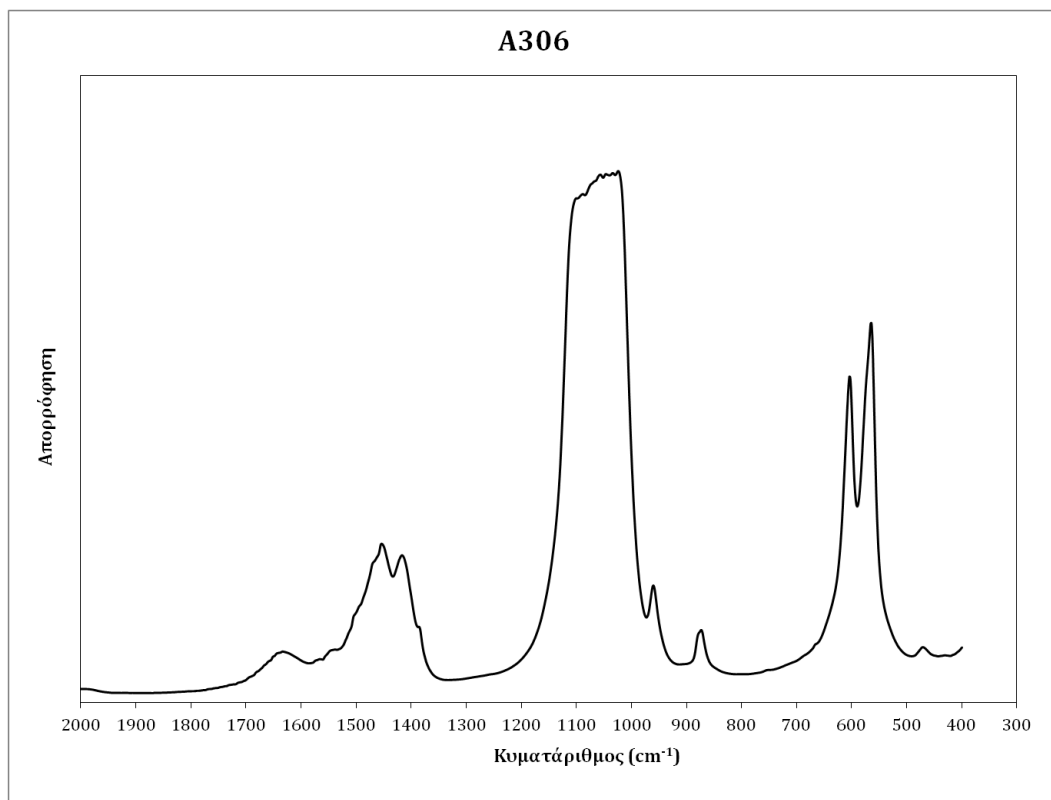
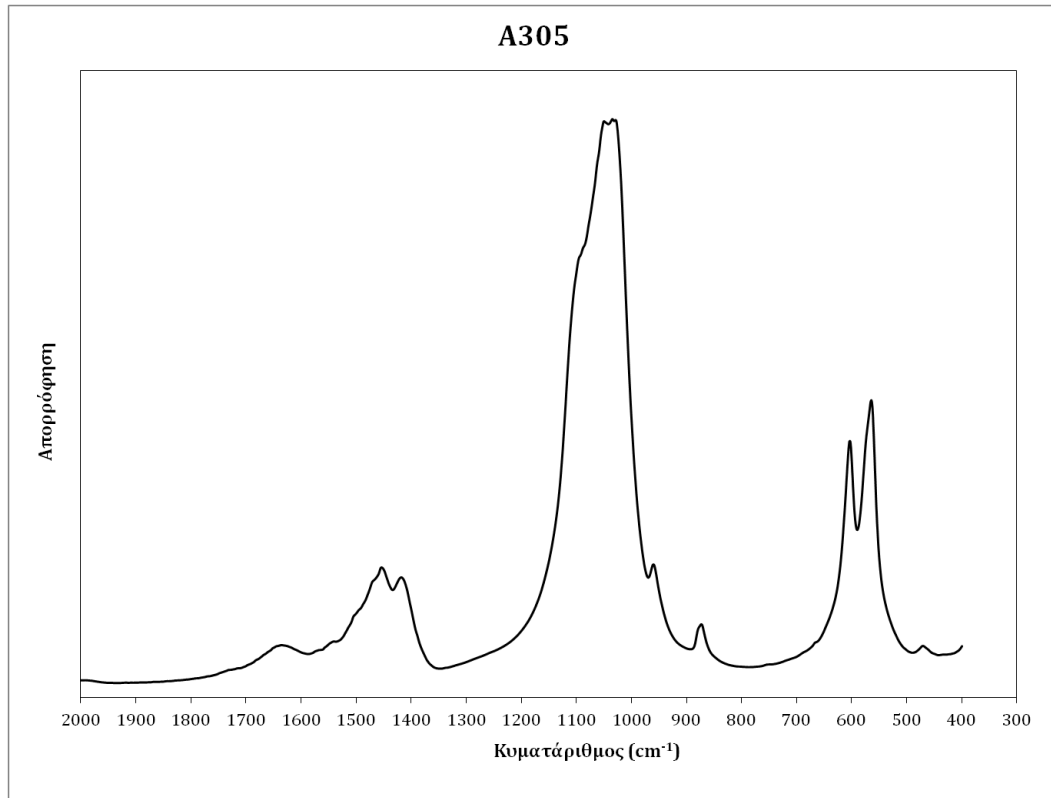


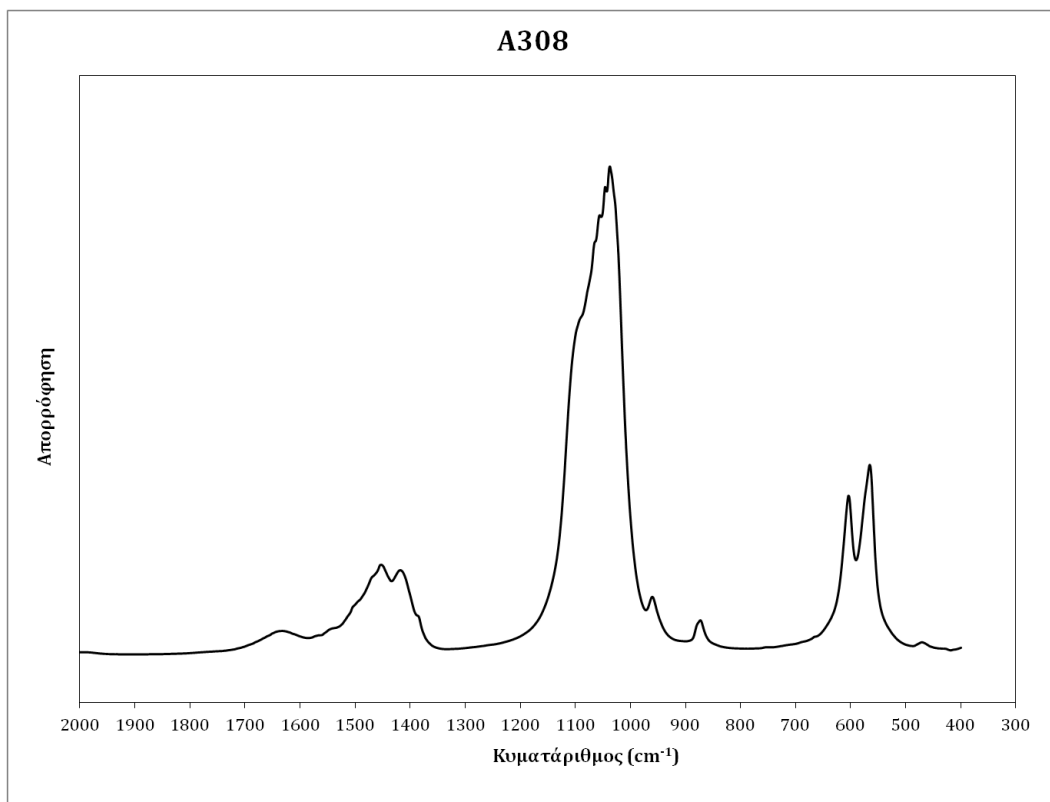
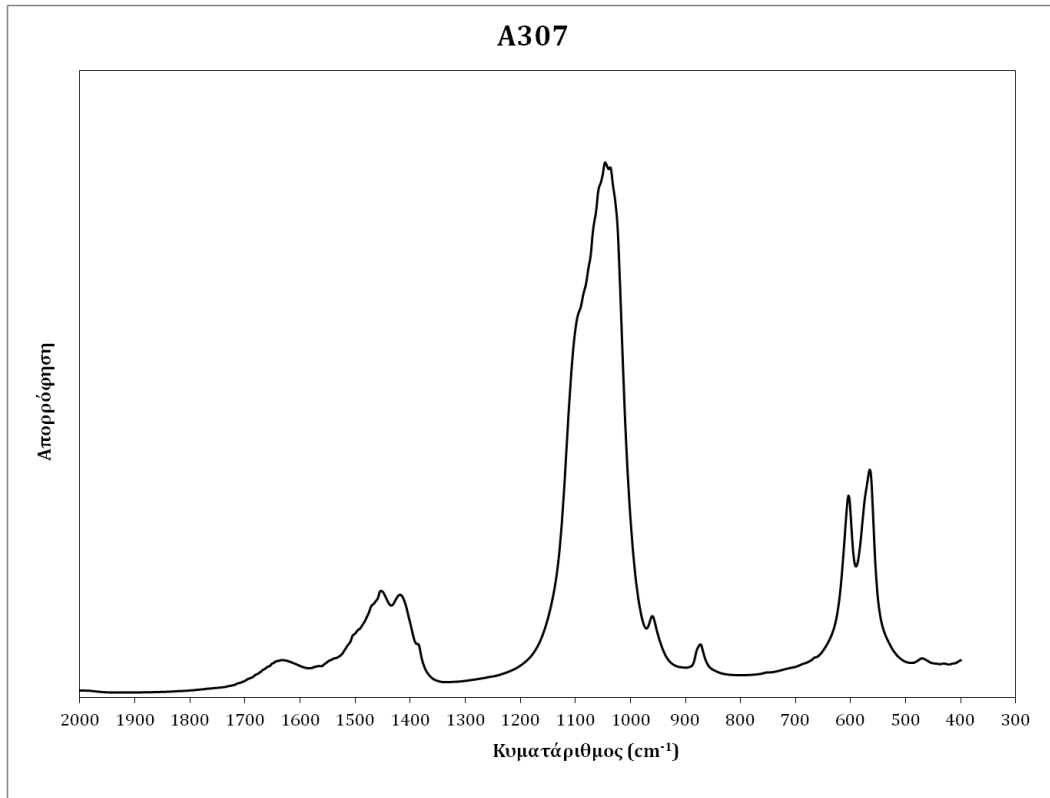


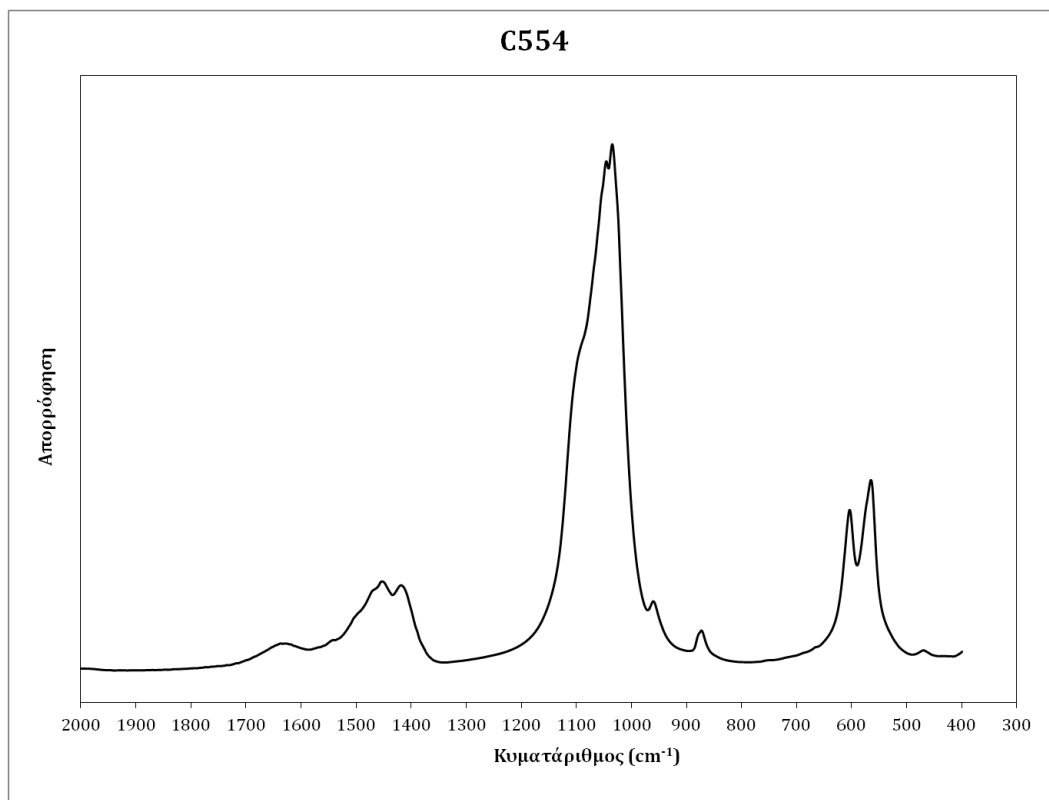
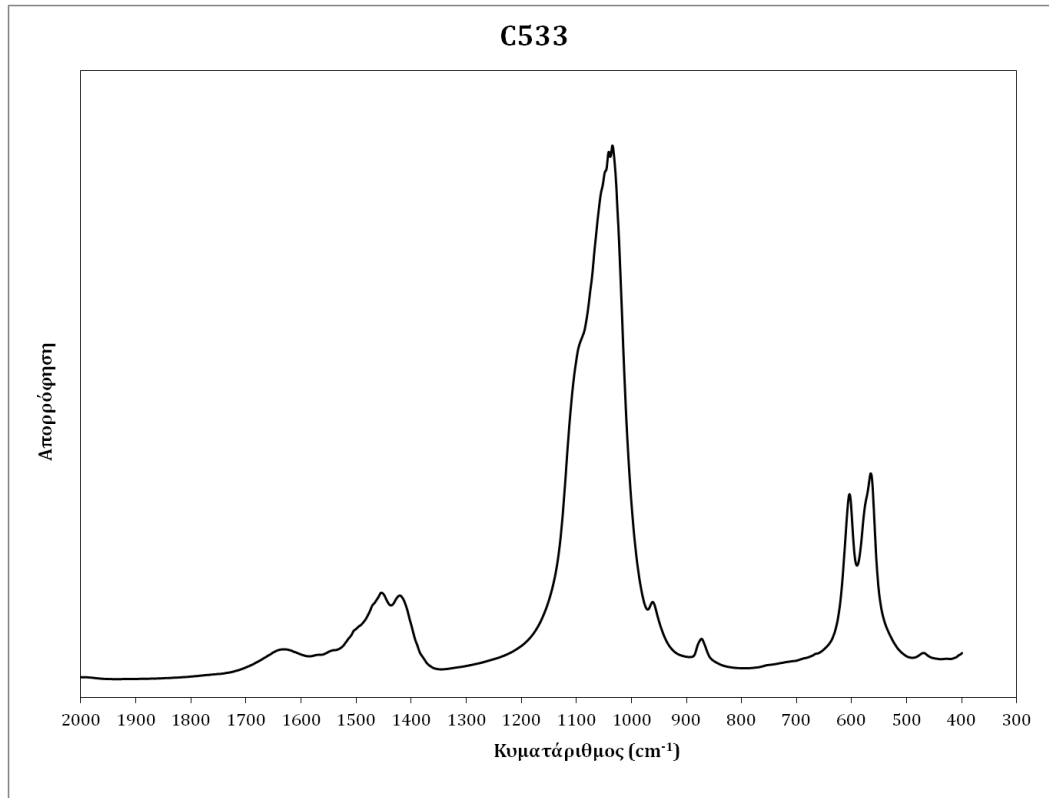


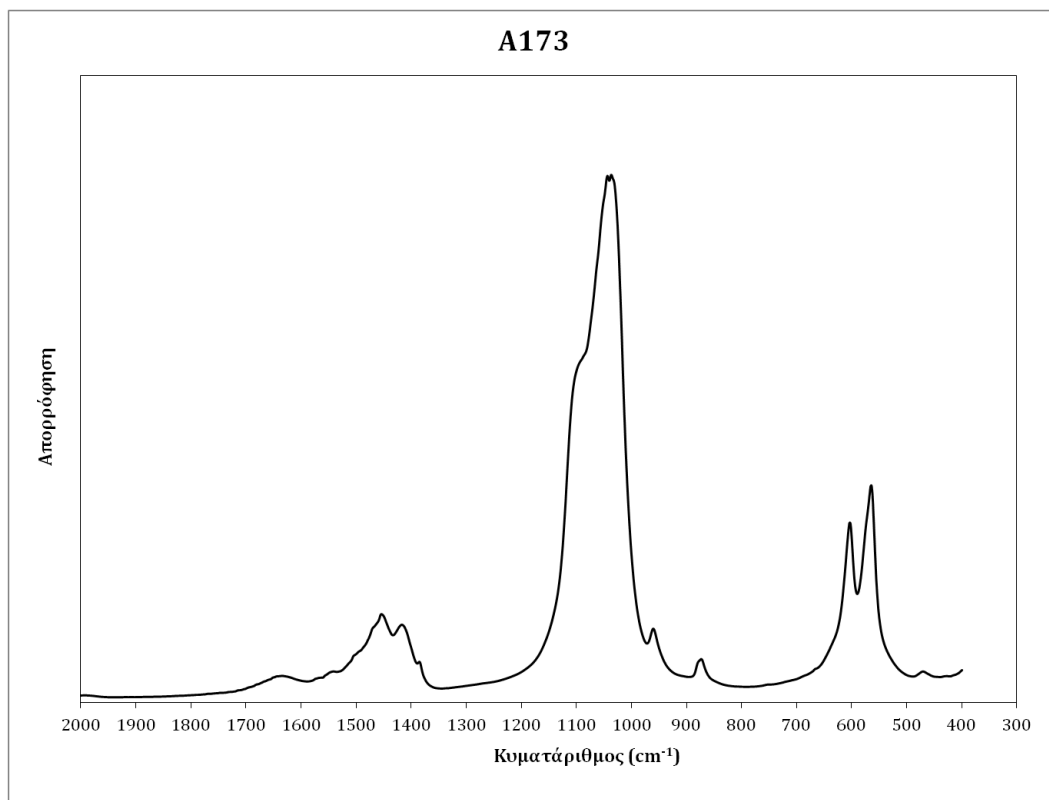
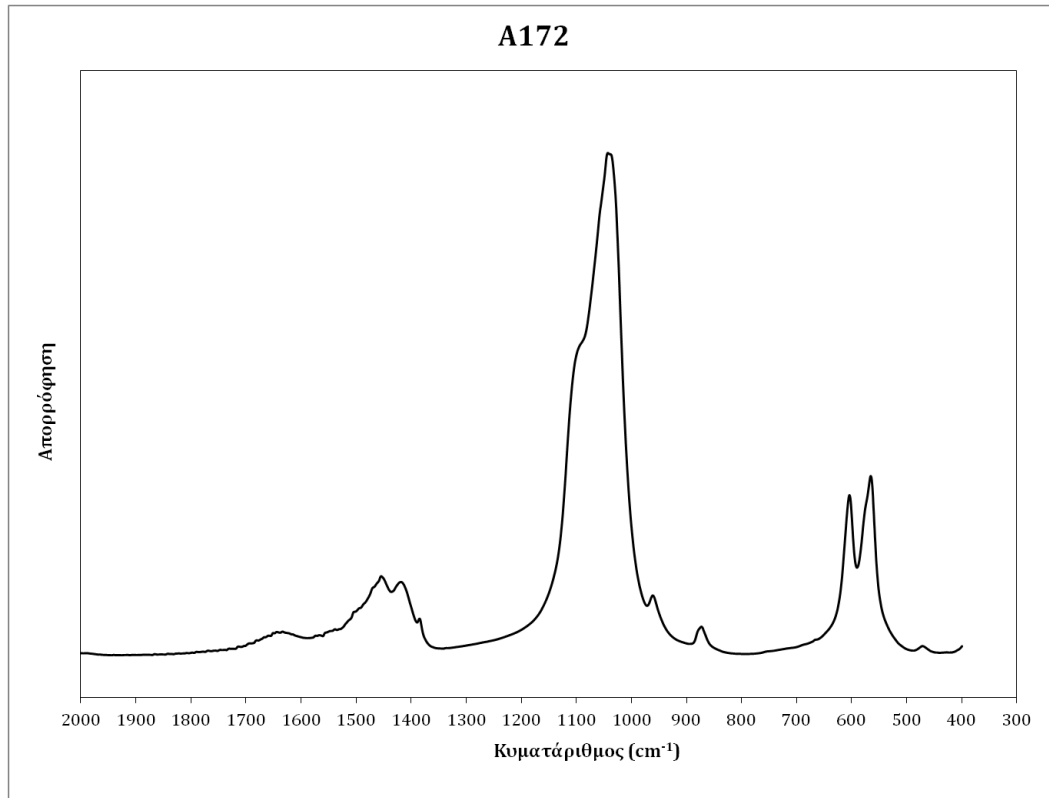


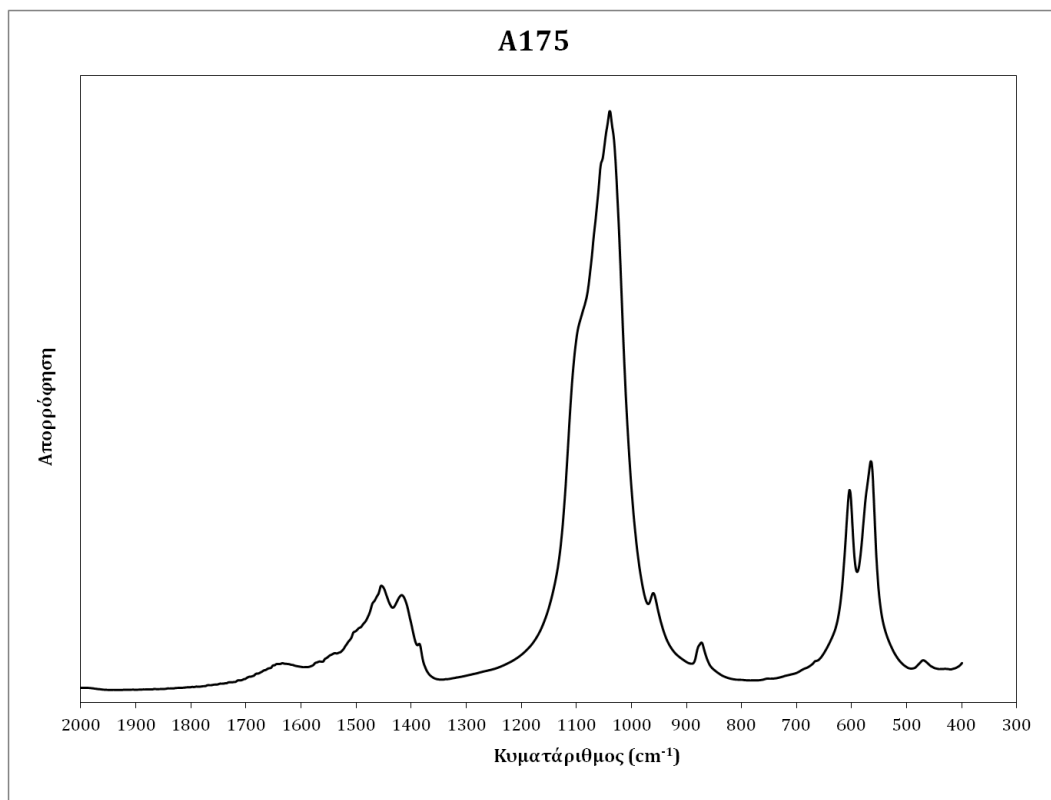
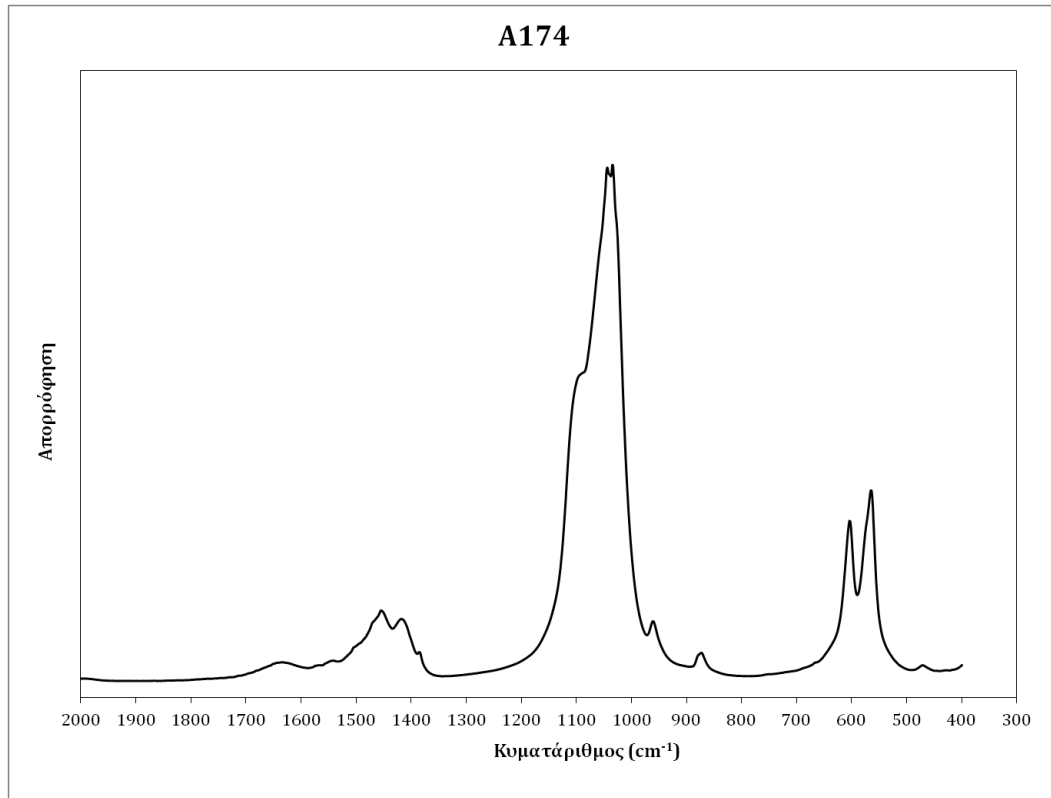


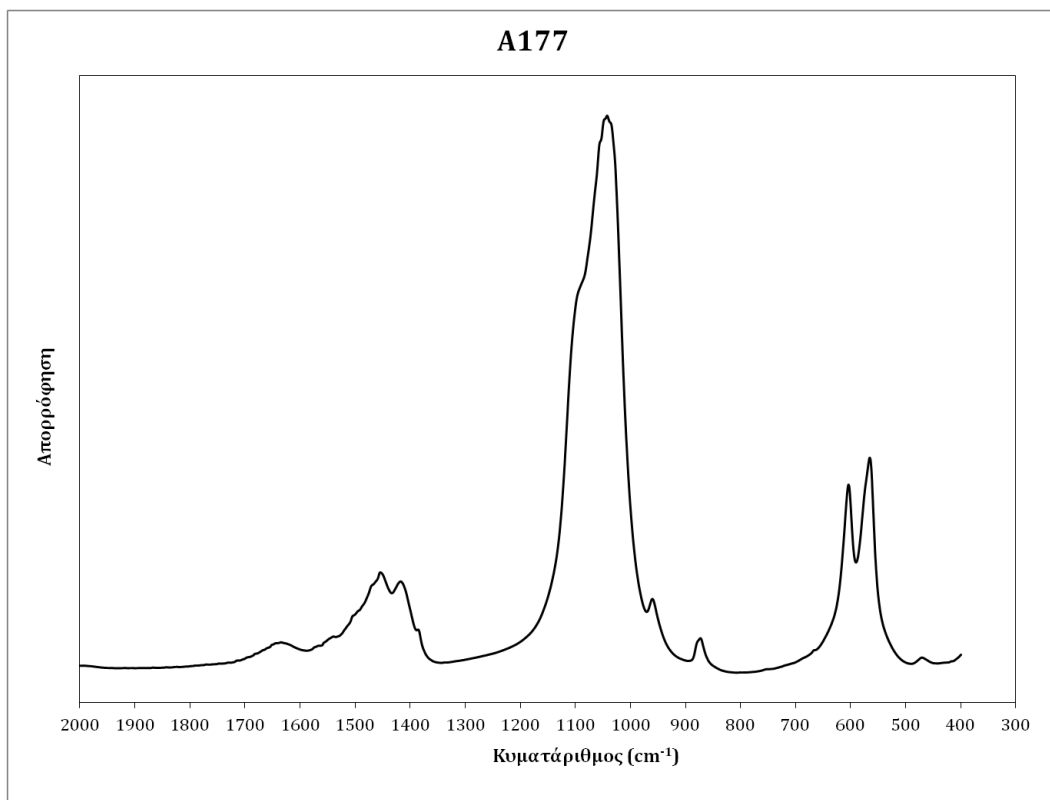
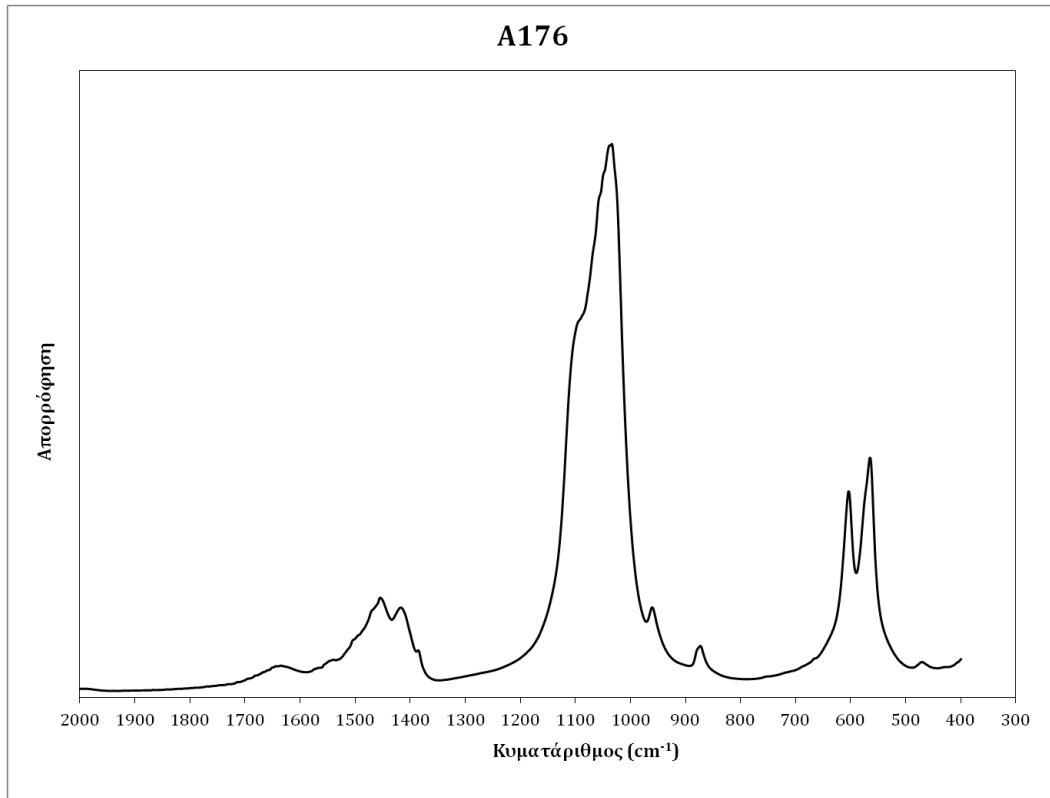


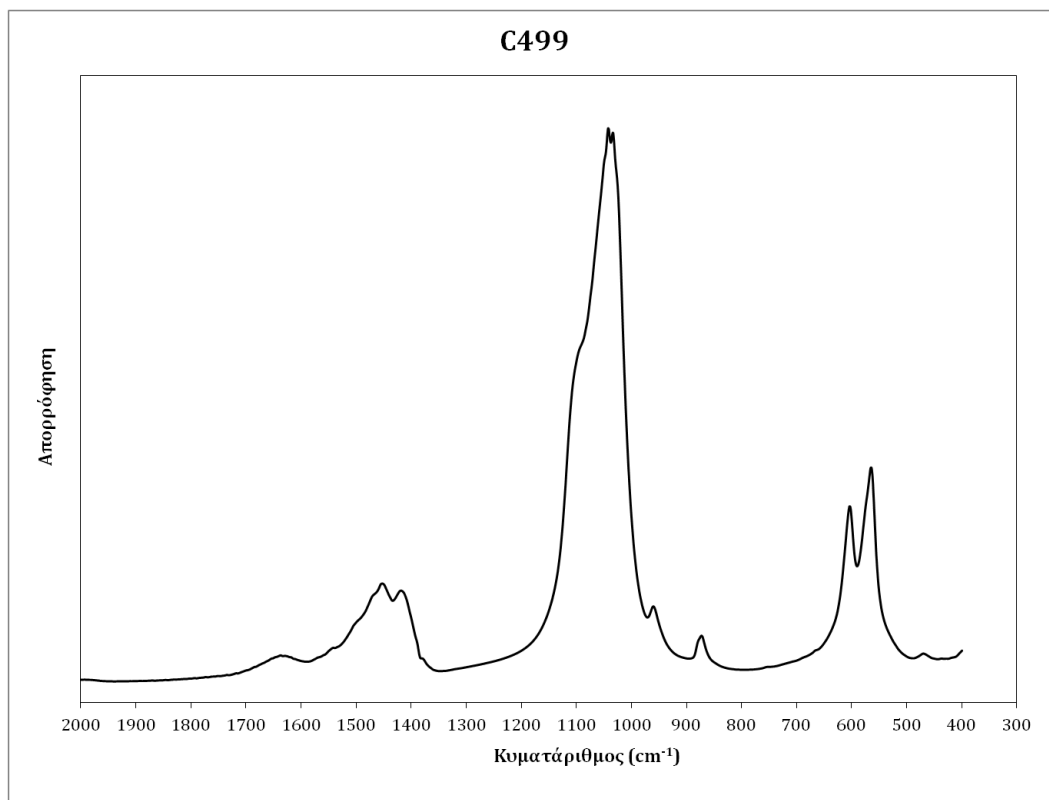
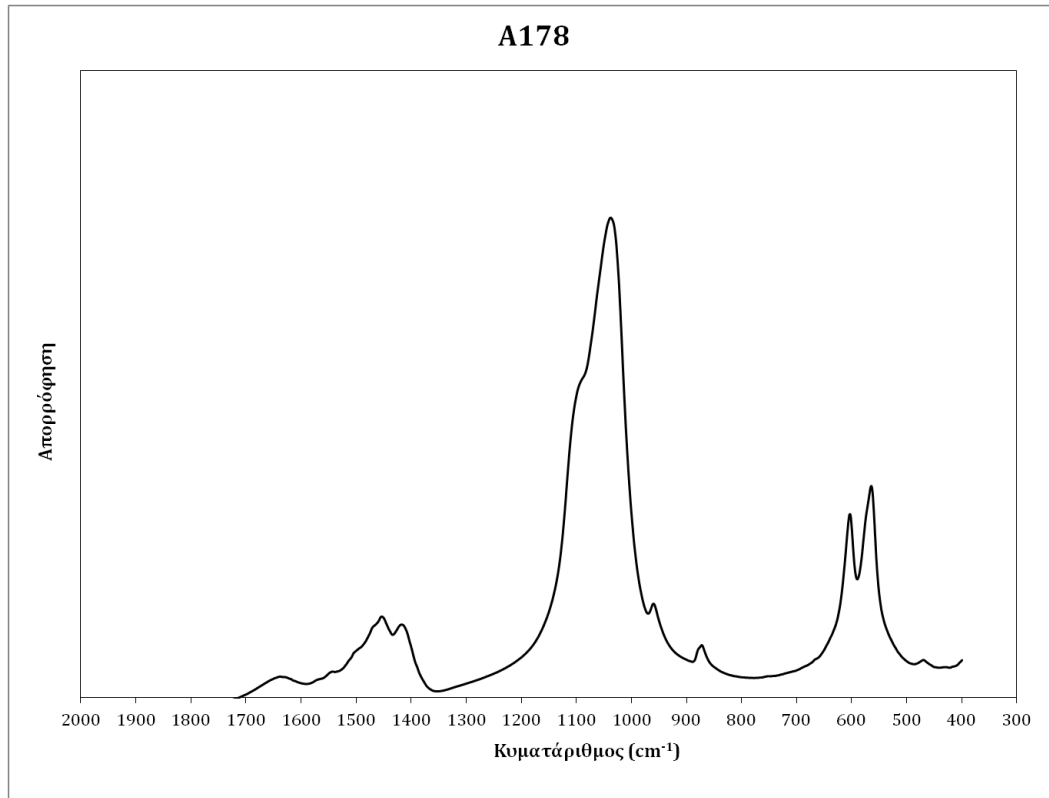


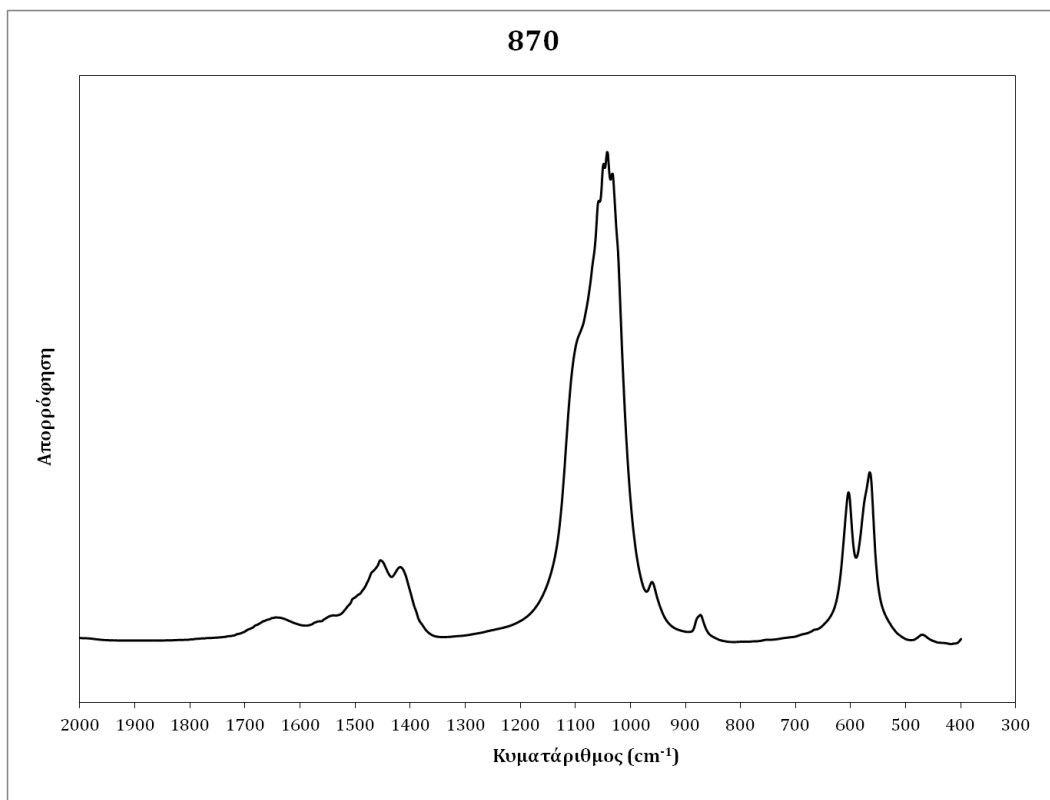
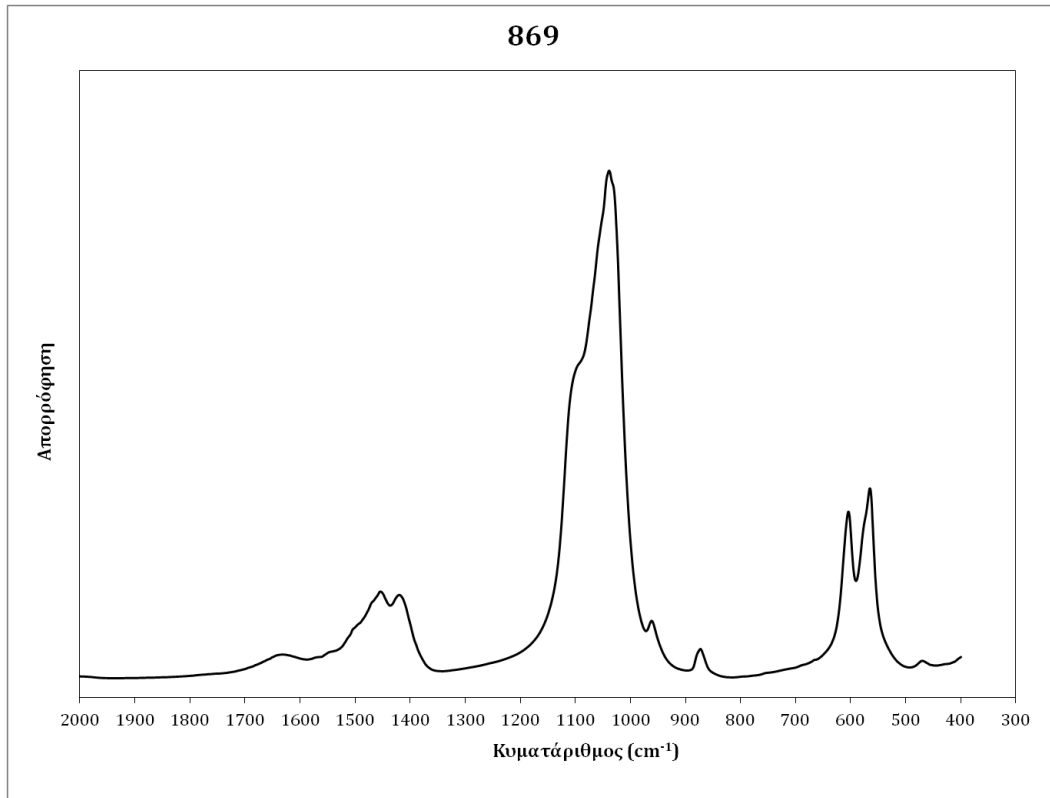


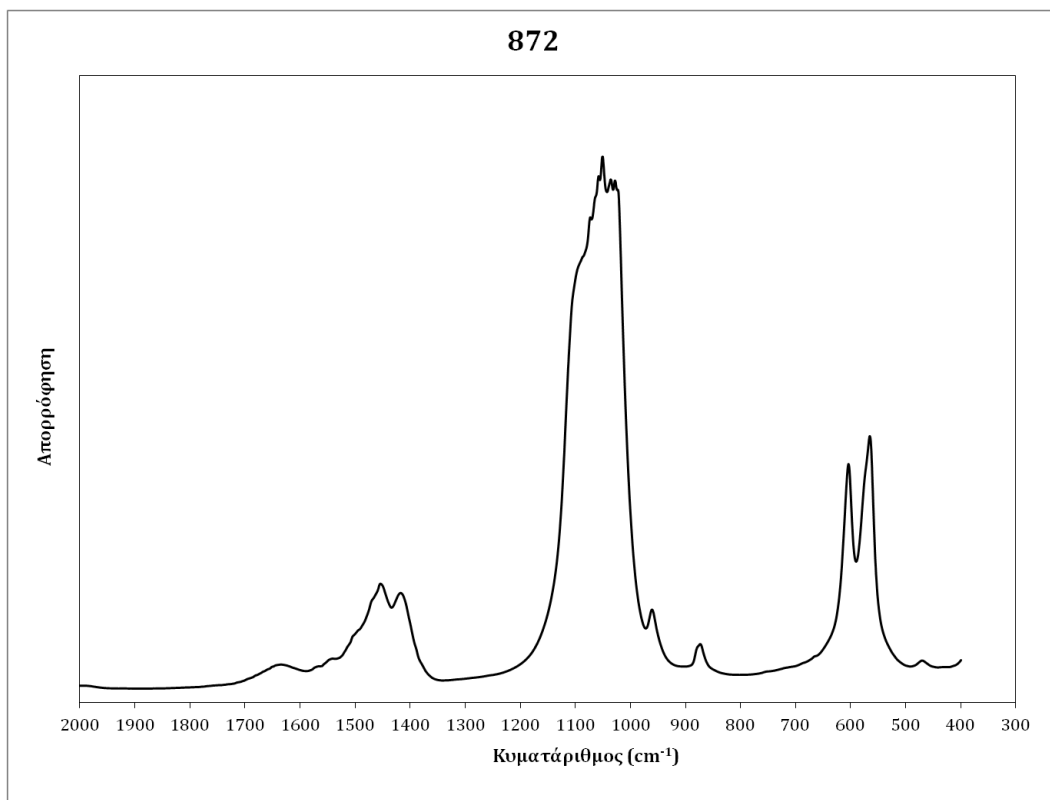
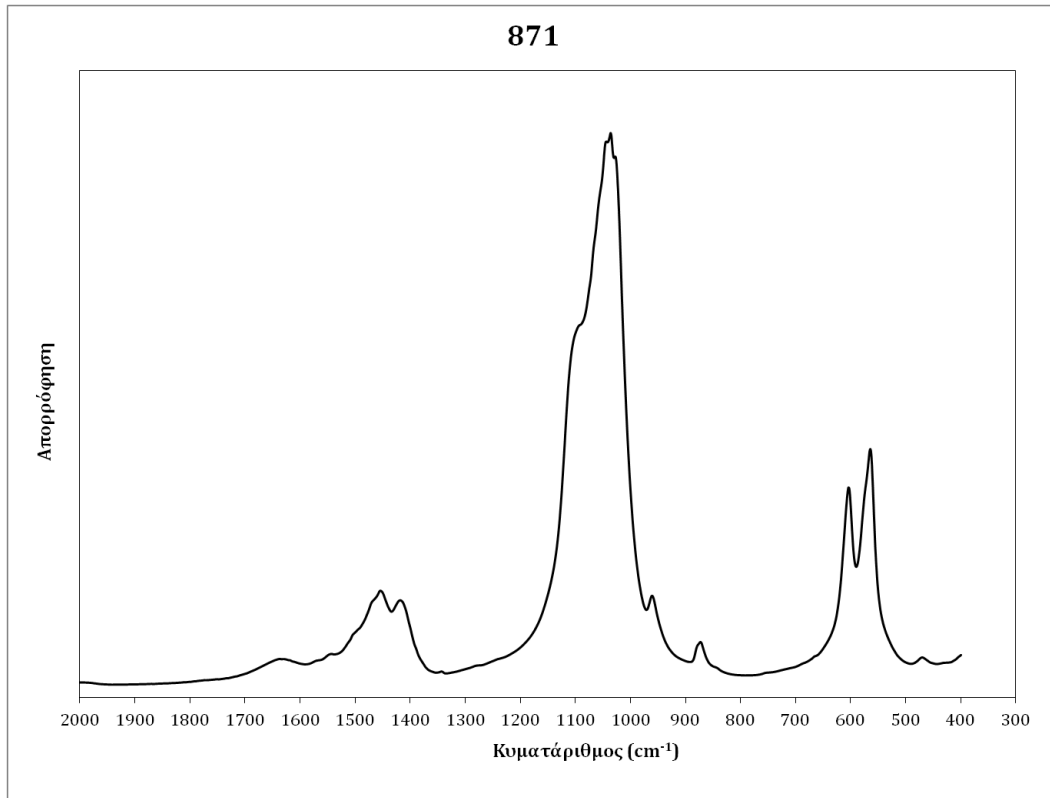


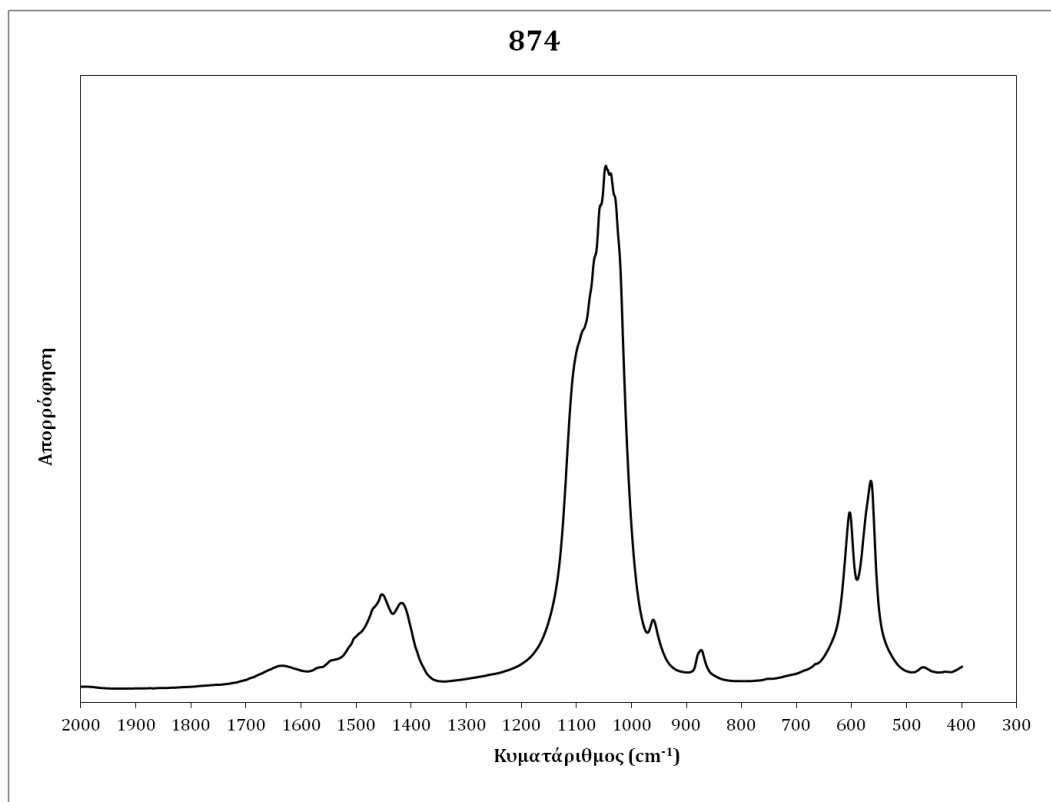
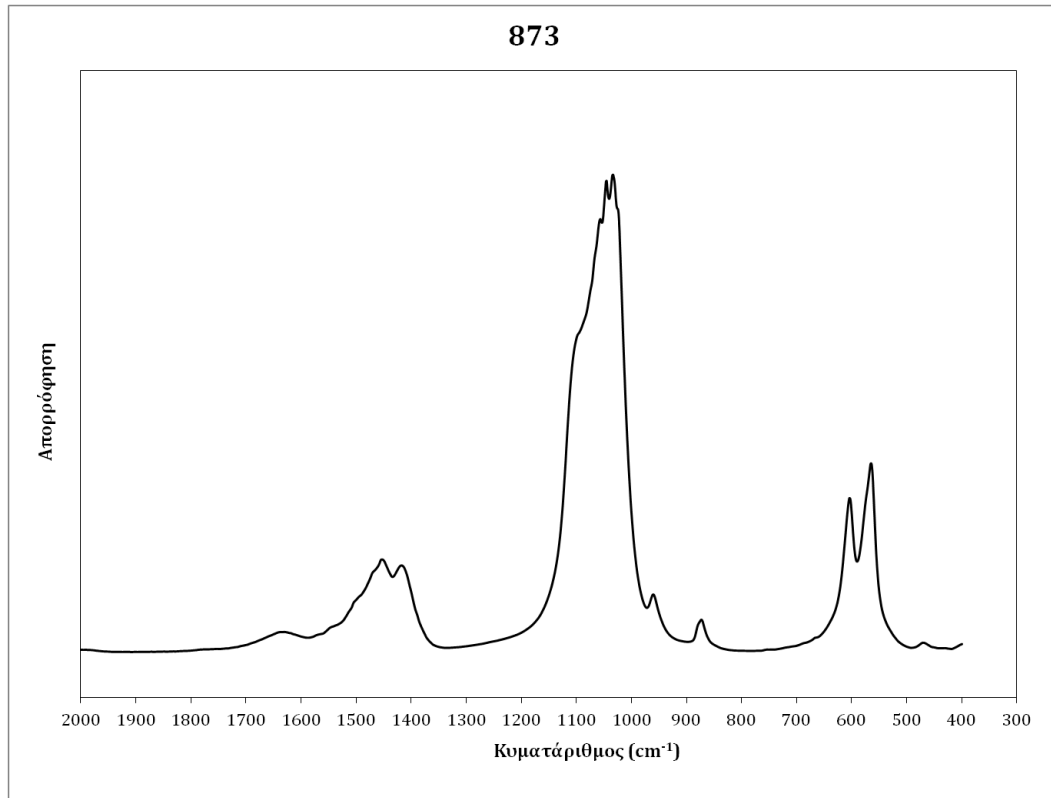


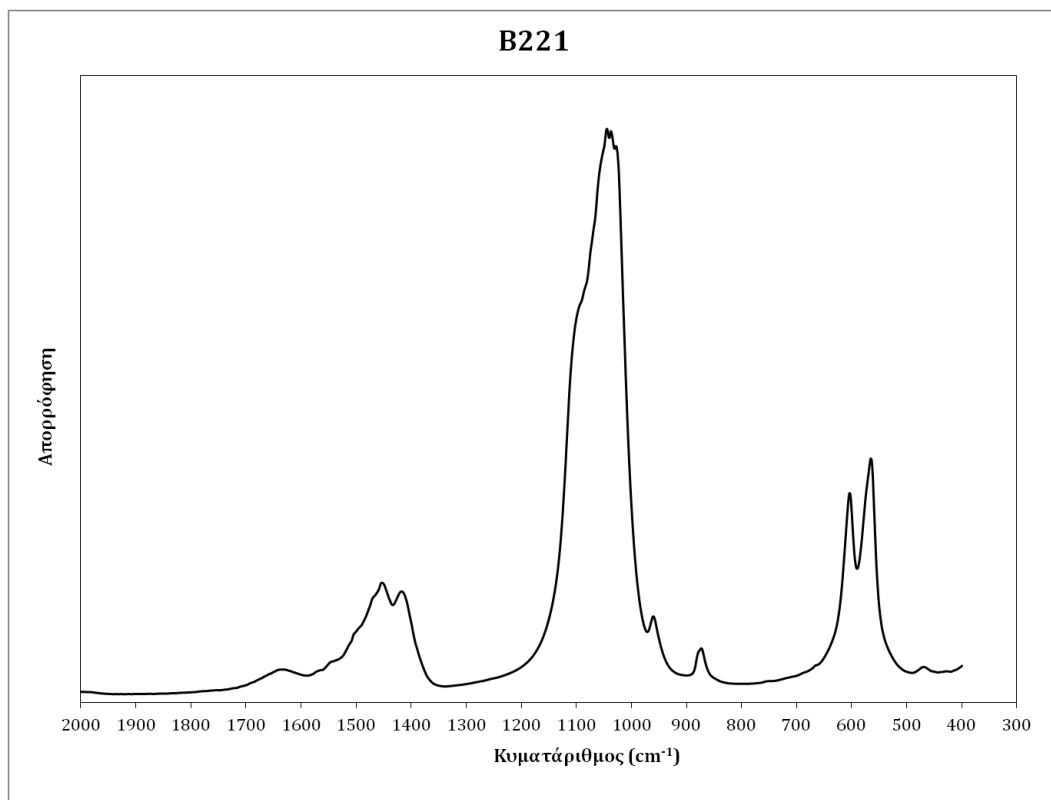
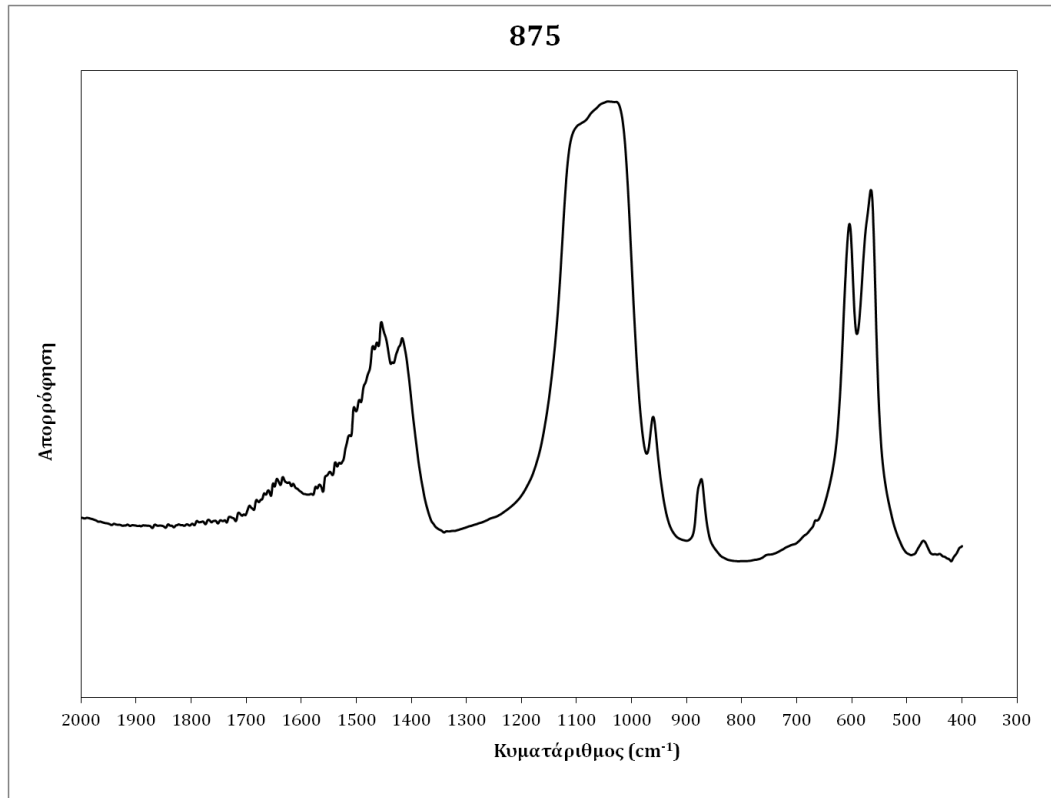


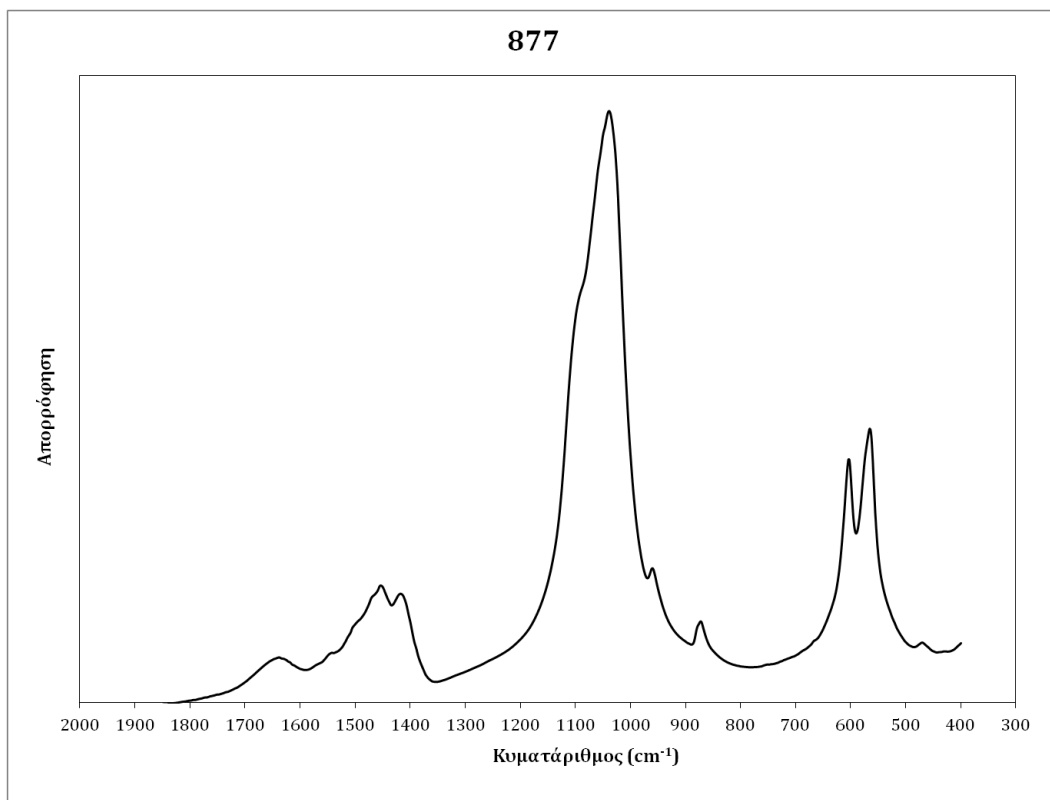
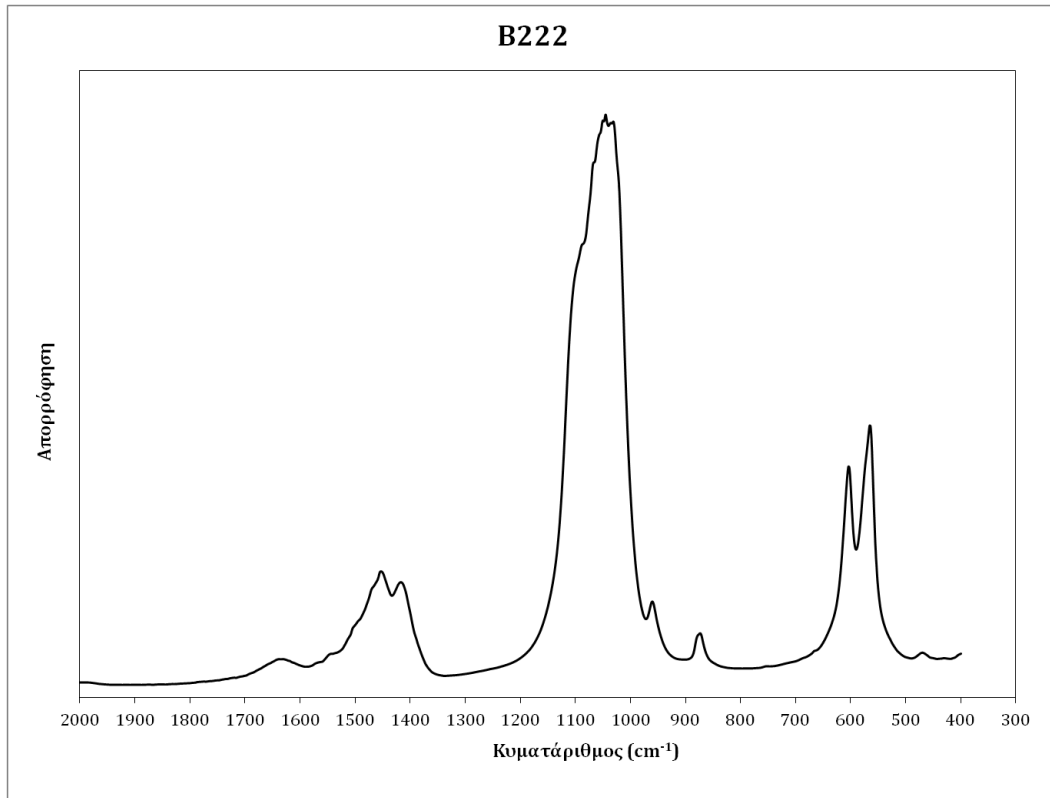


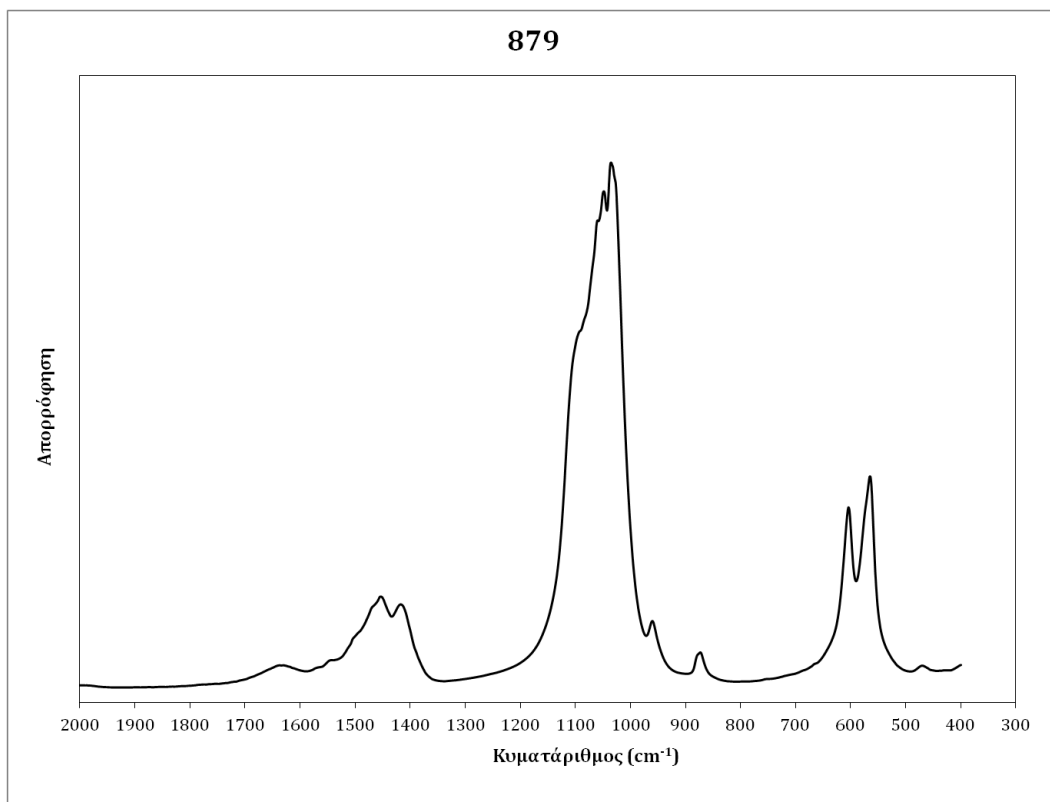
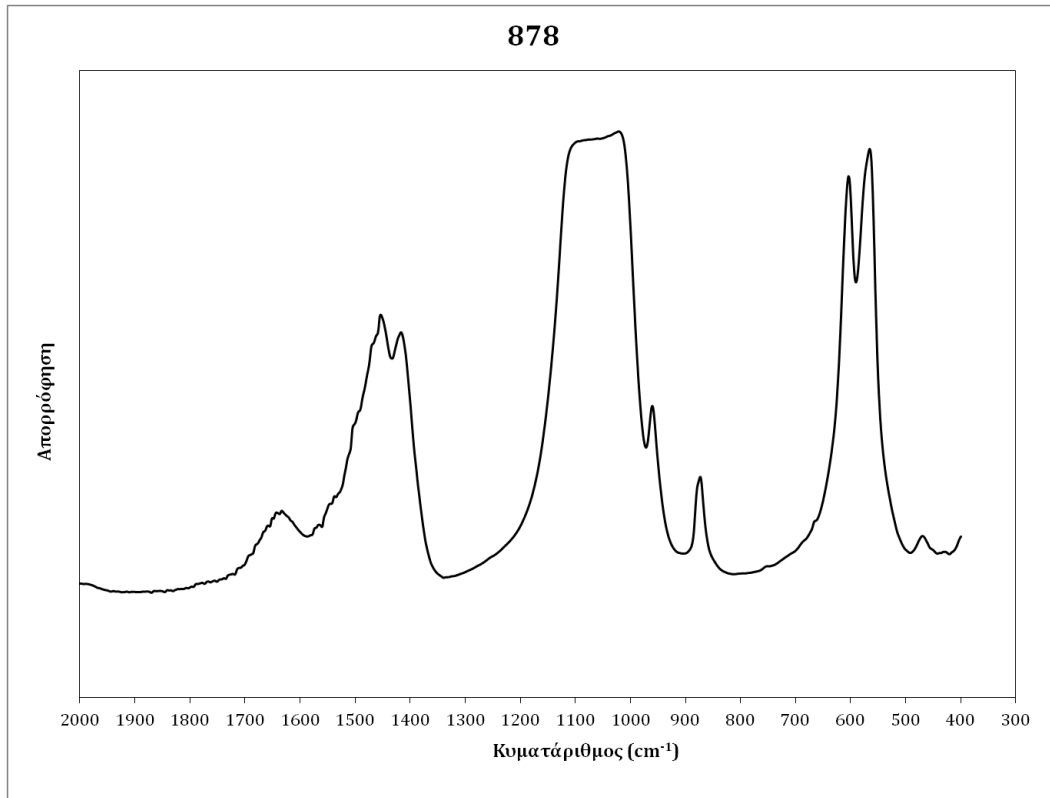




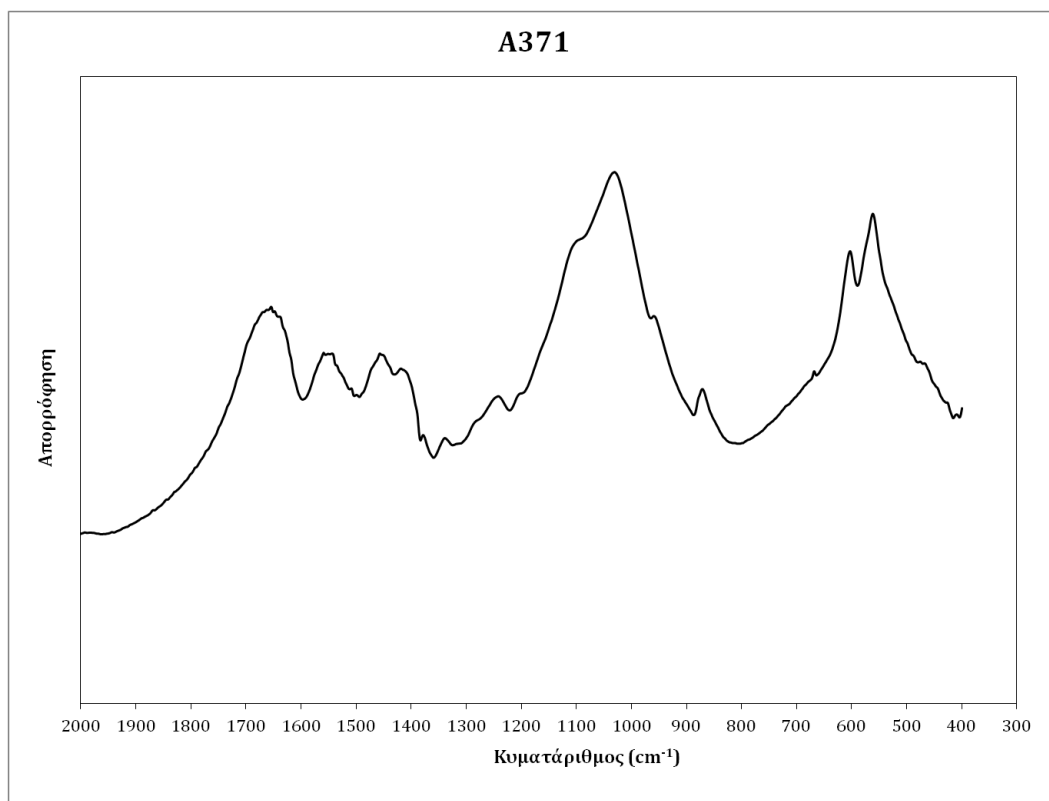
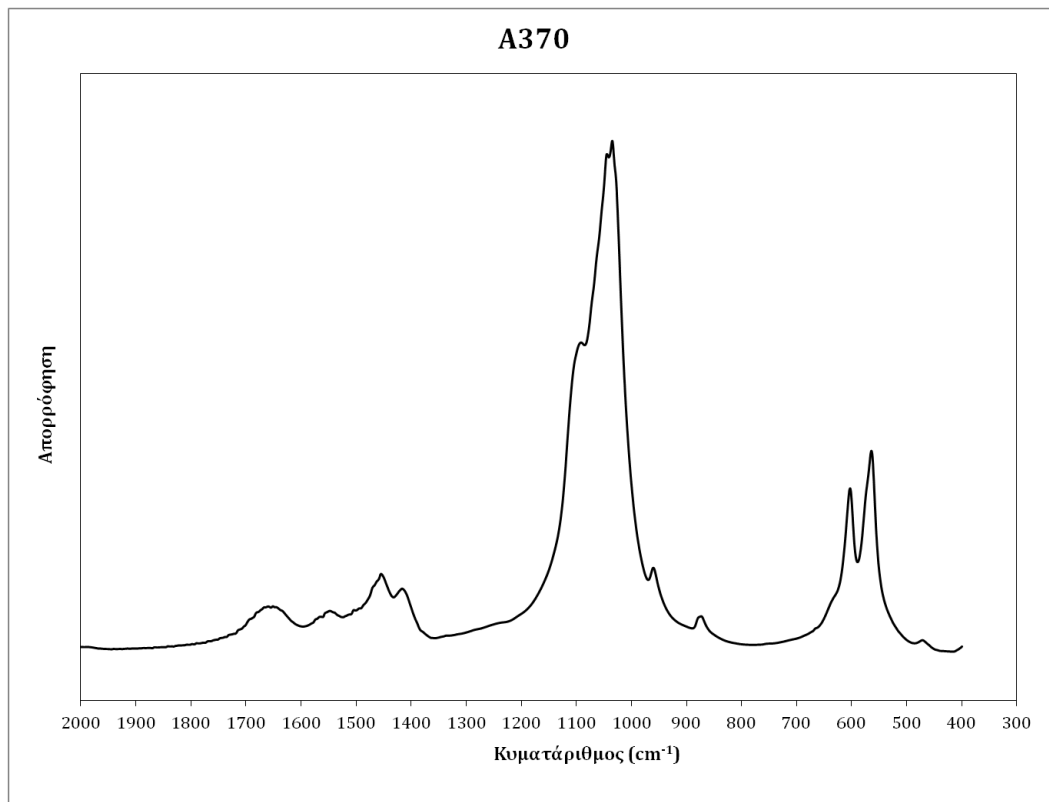


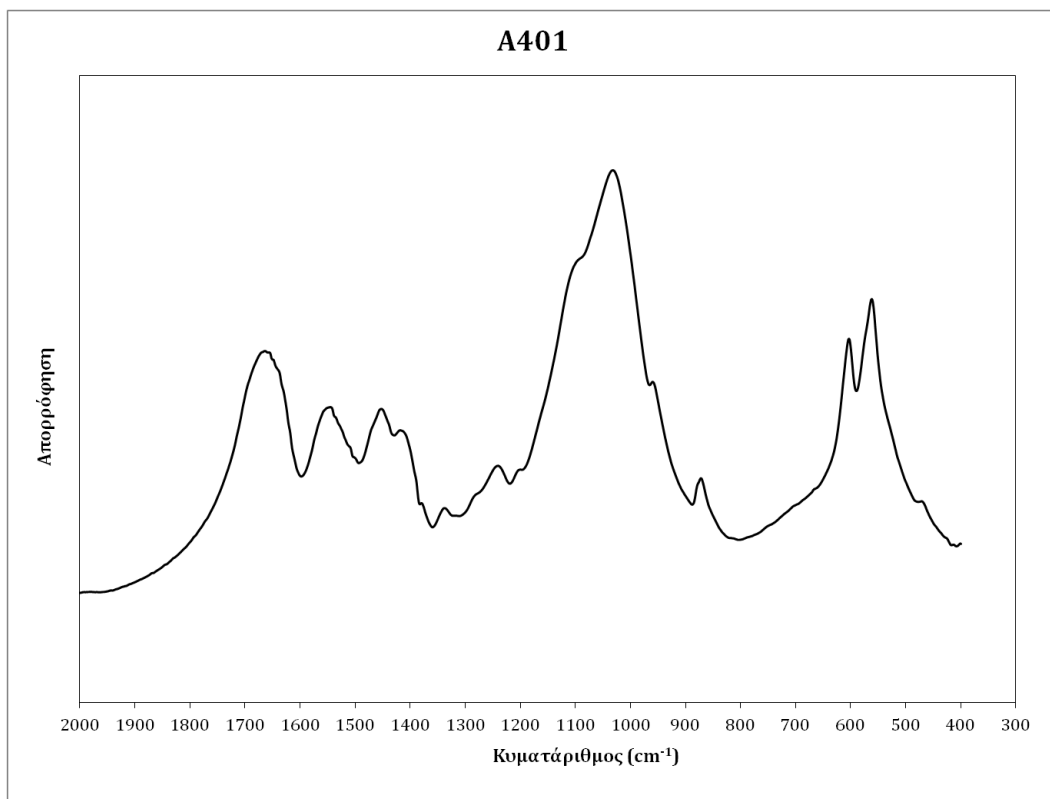
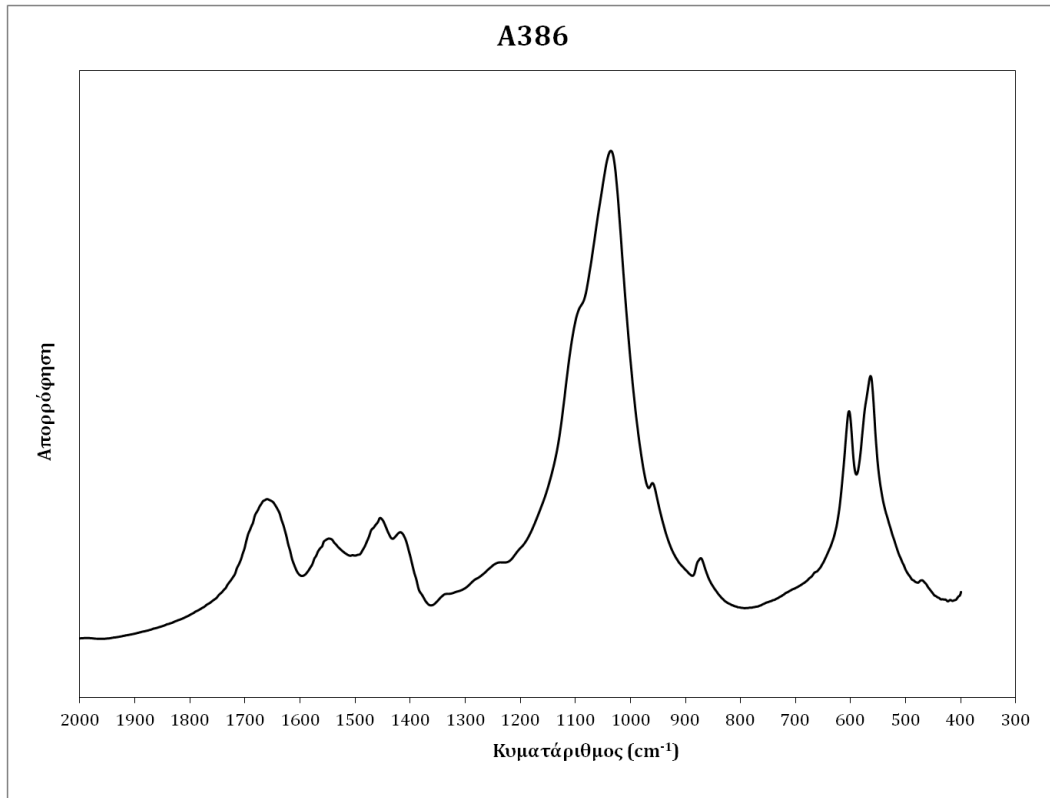


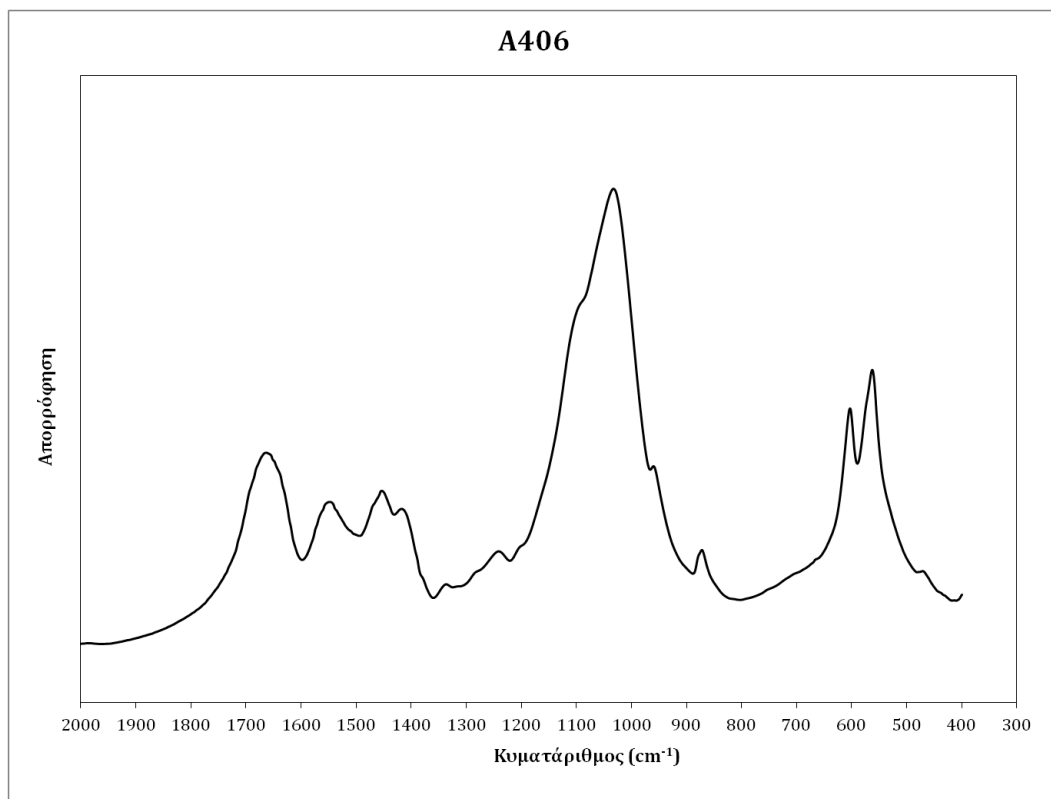
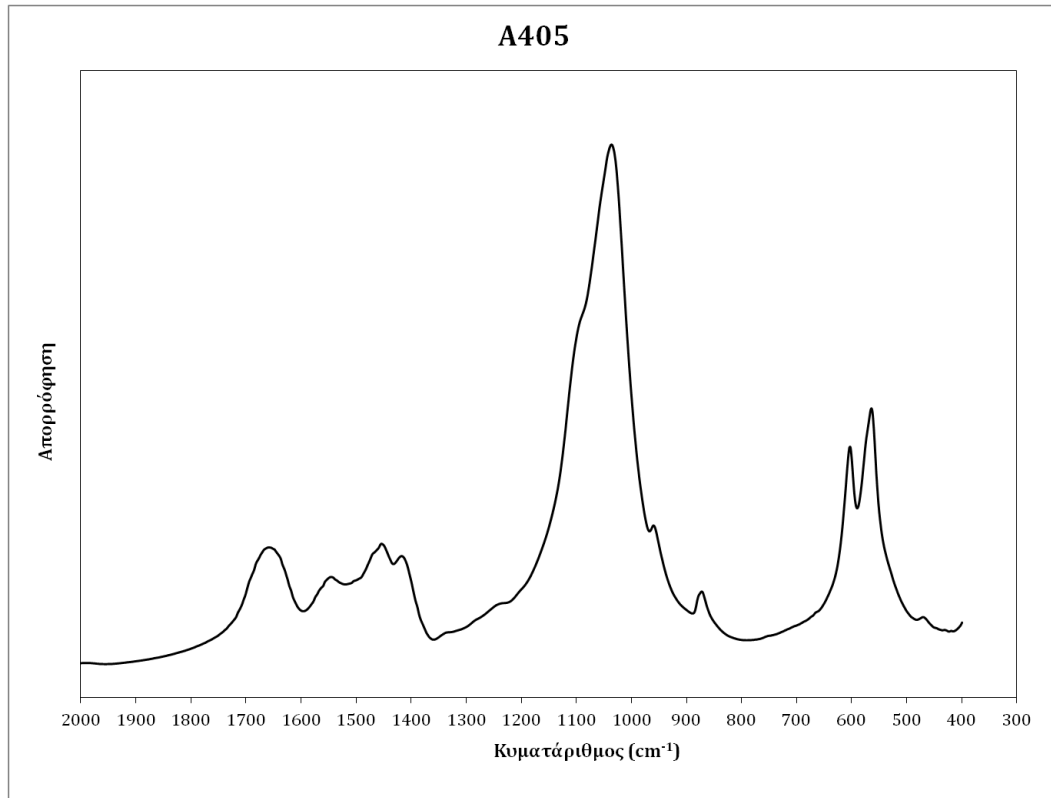


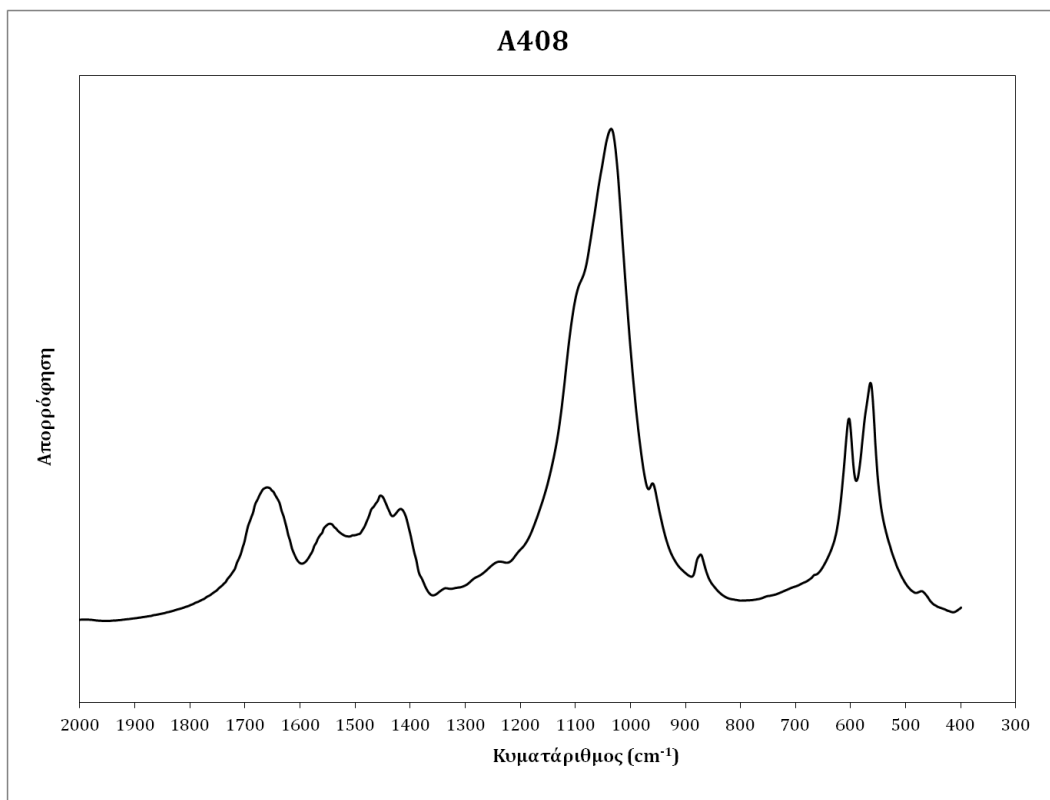
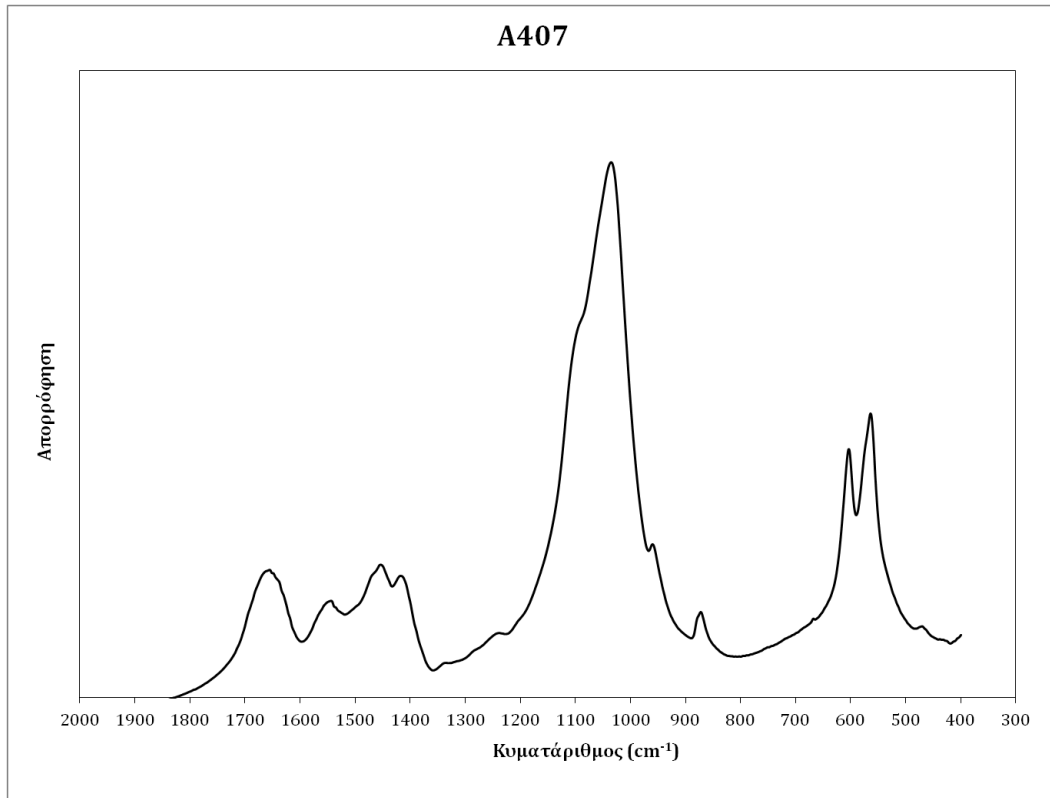


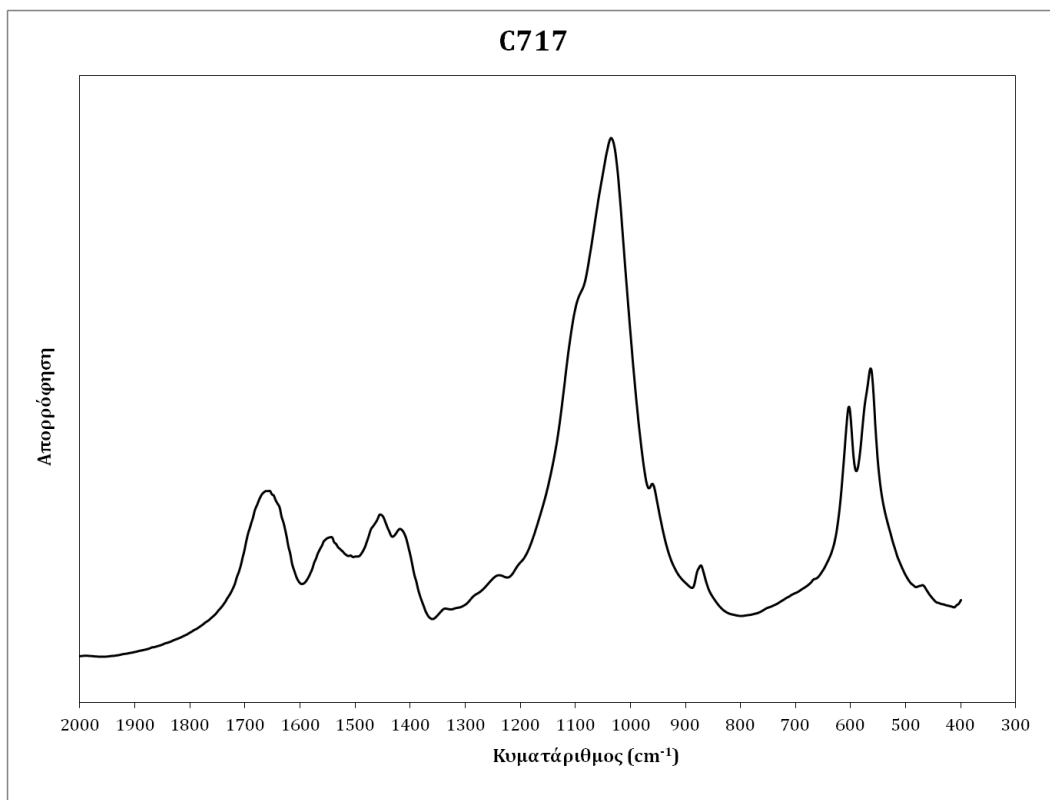
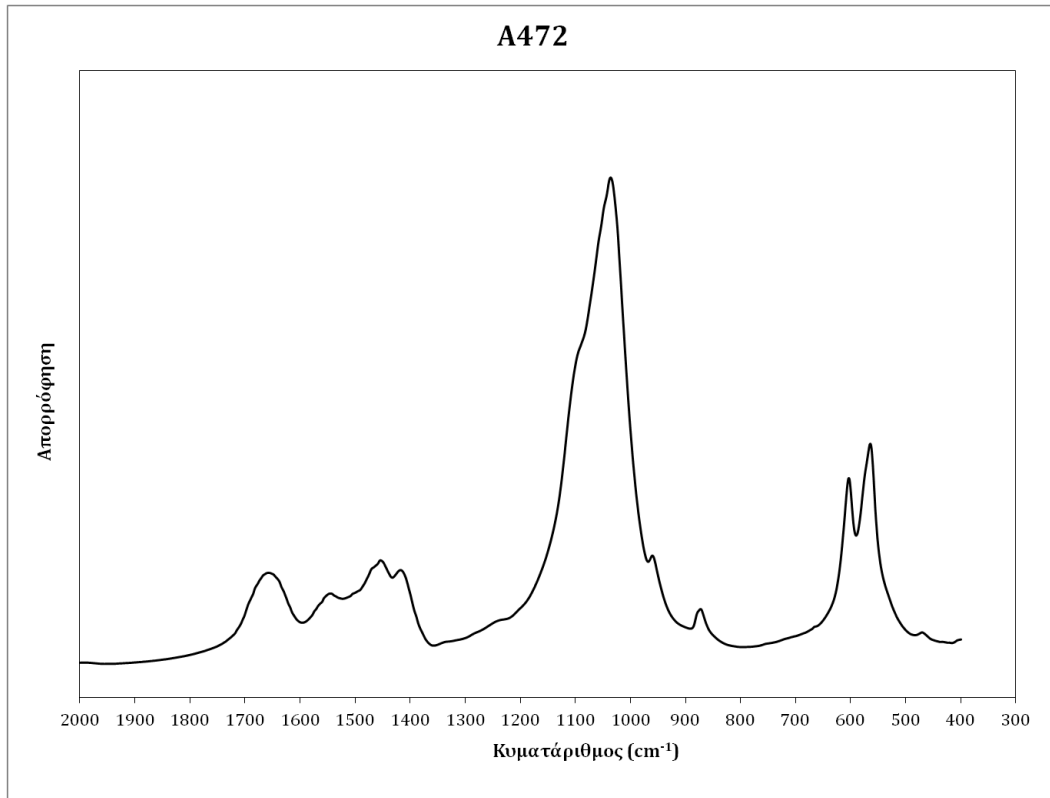
Β3. Φάσματα φασματοσκοπίας υπερόυθρου (FTIR) των οστών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Φλώρινας, Πίνδου και Ροδόπης.

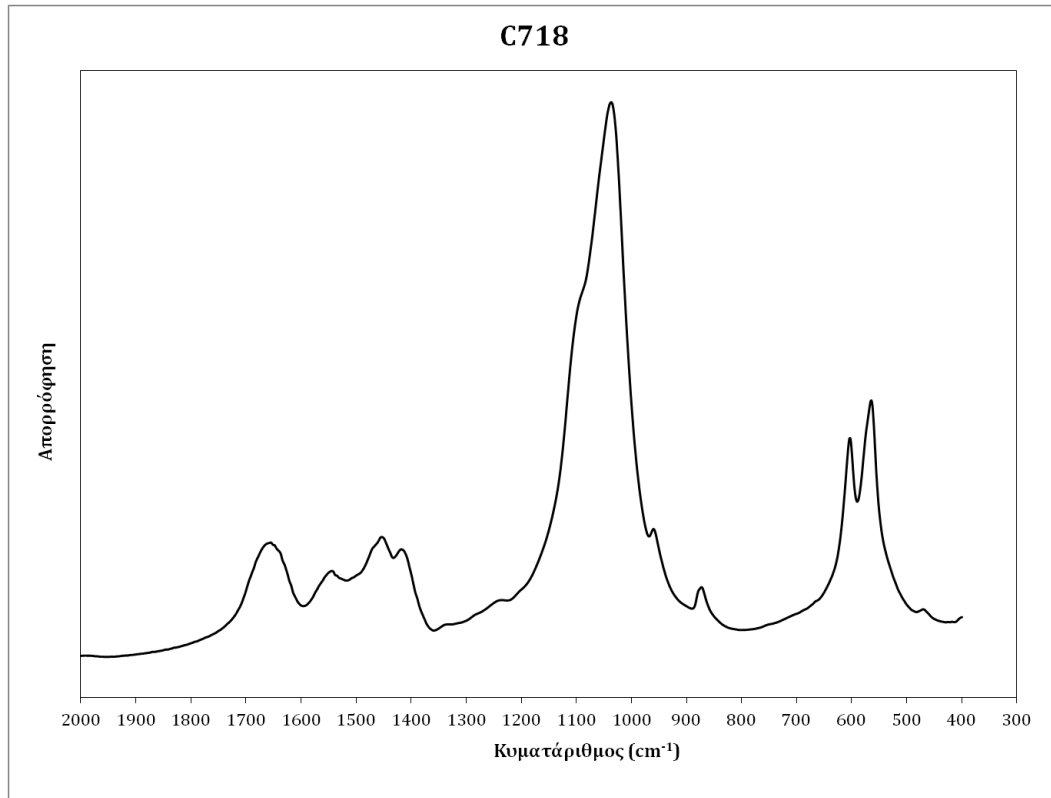




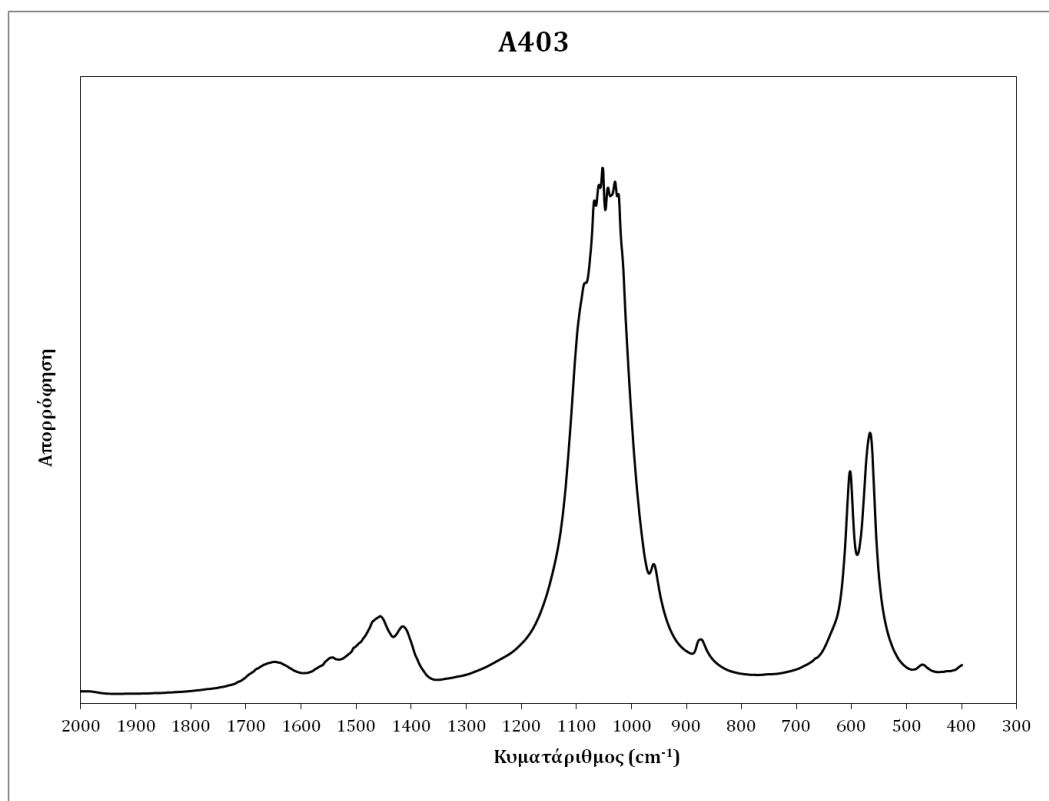
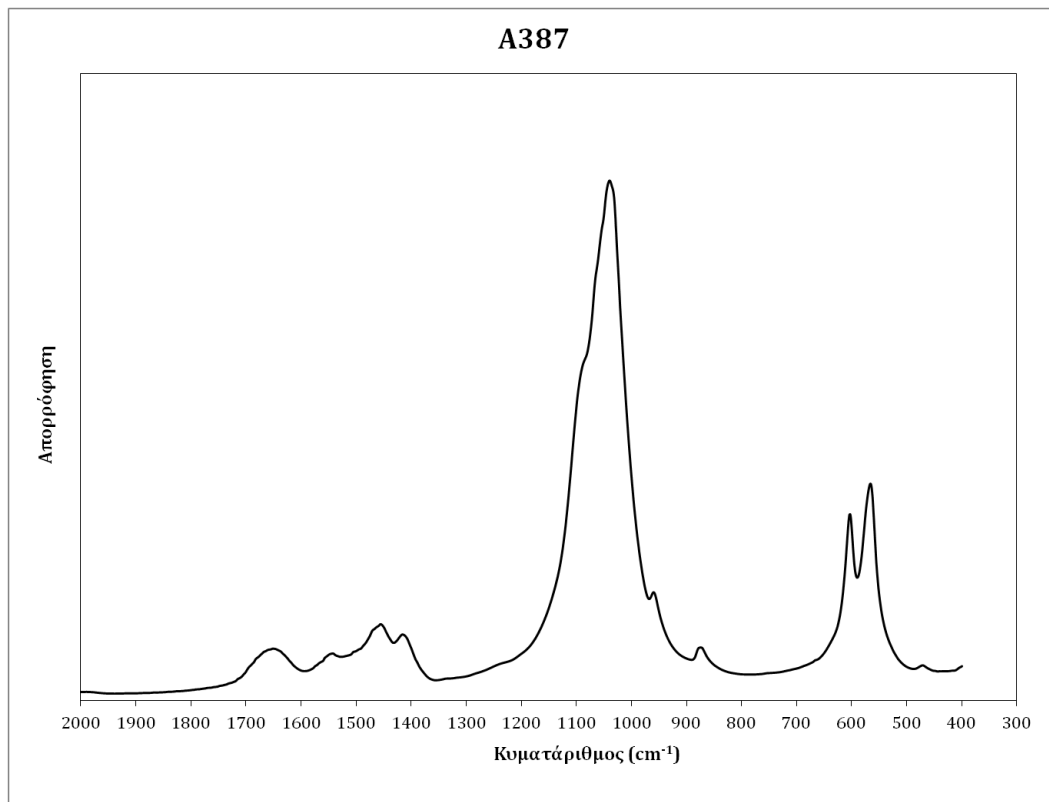


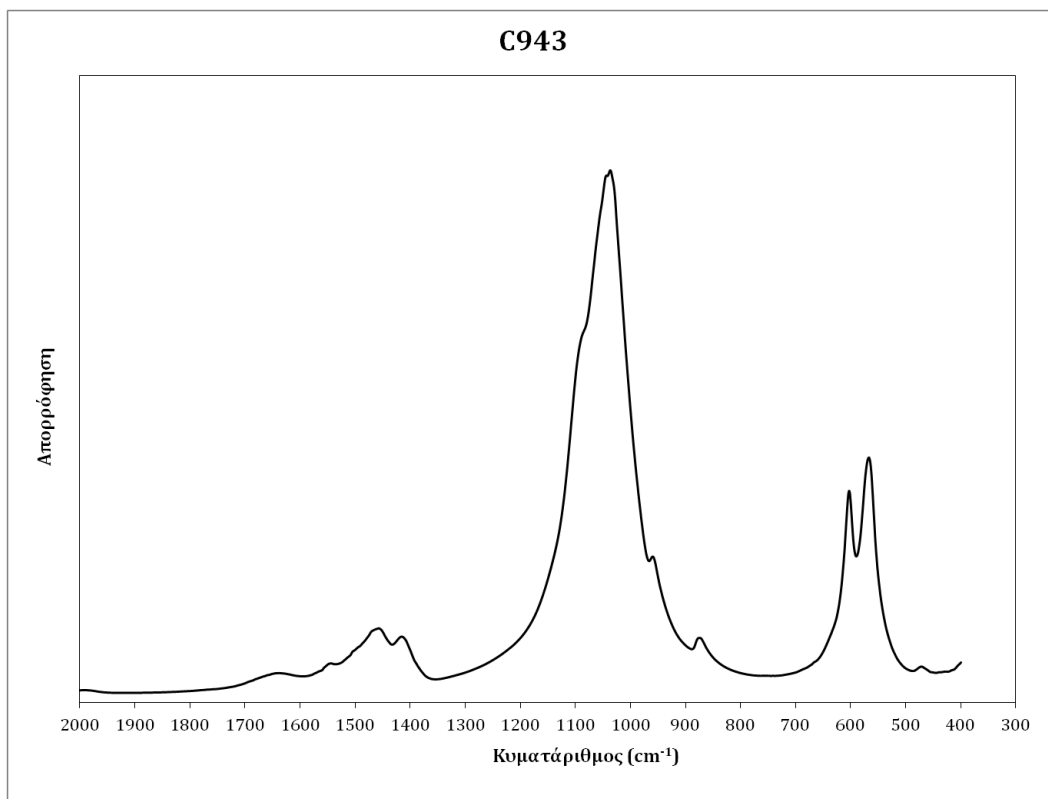
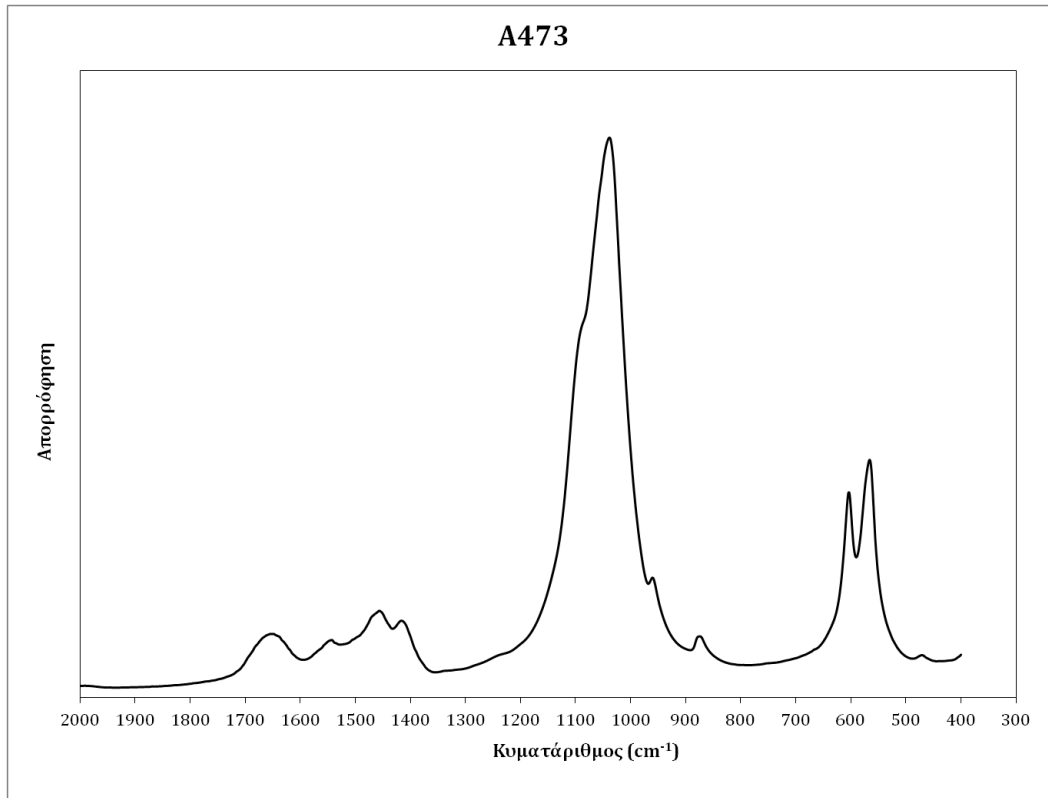


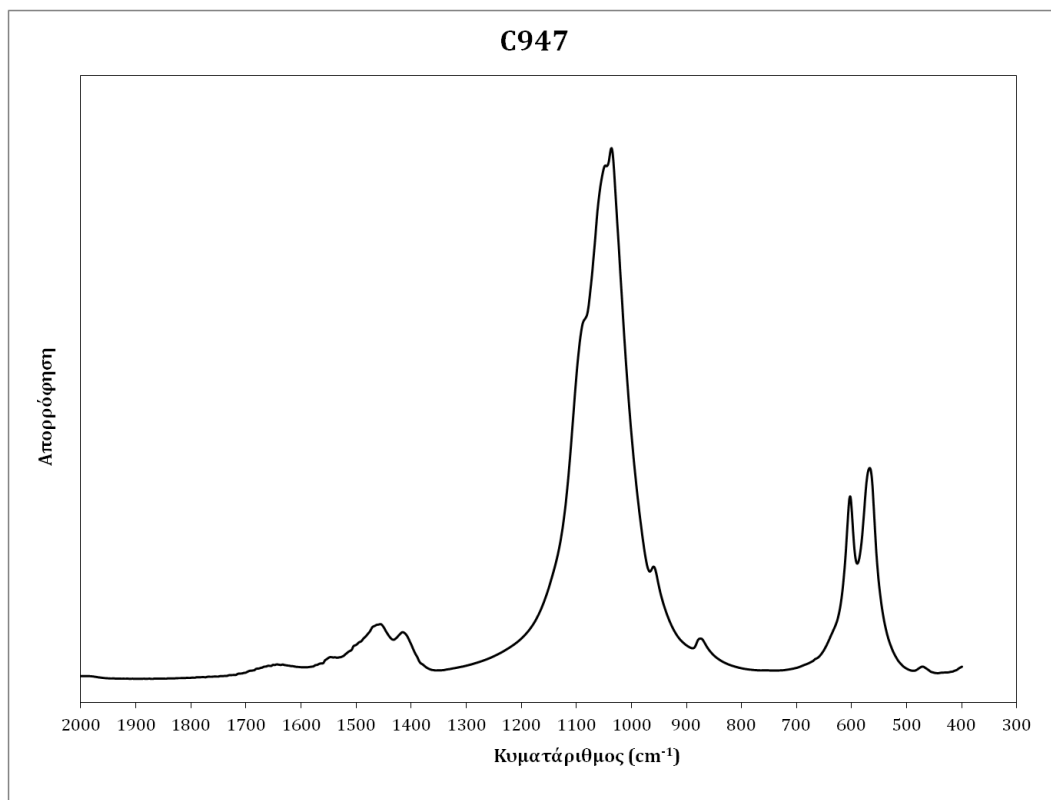
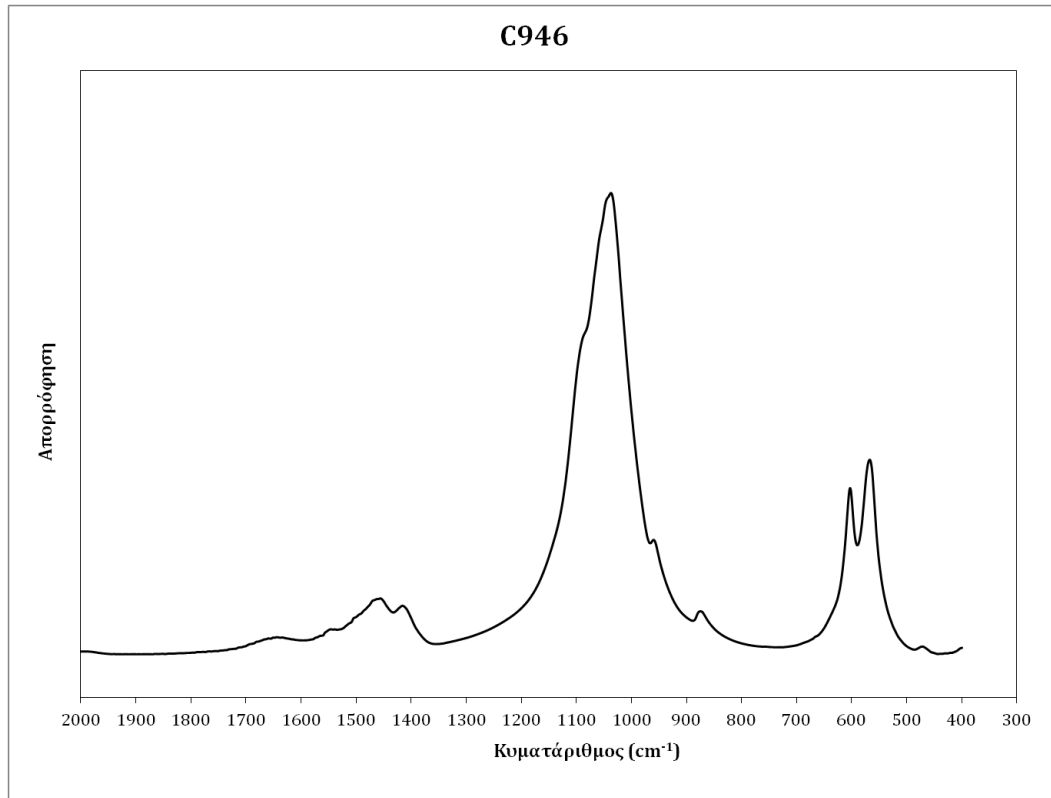


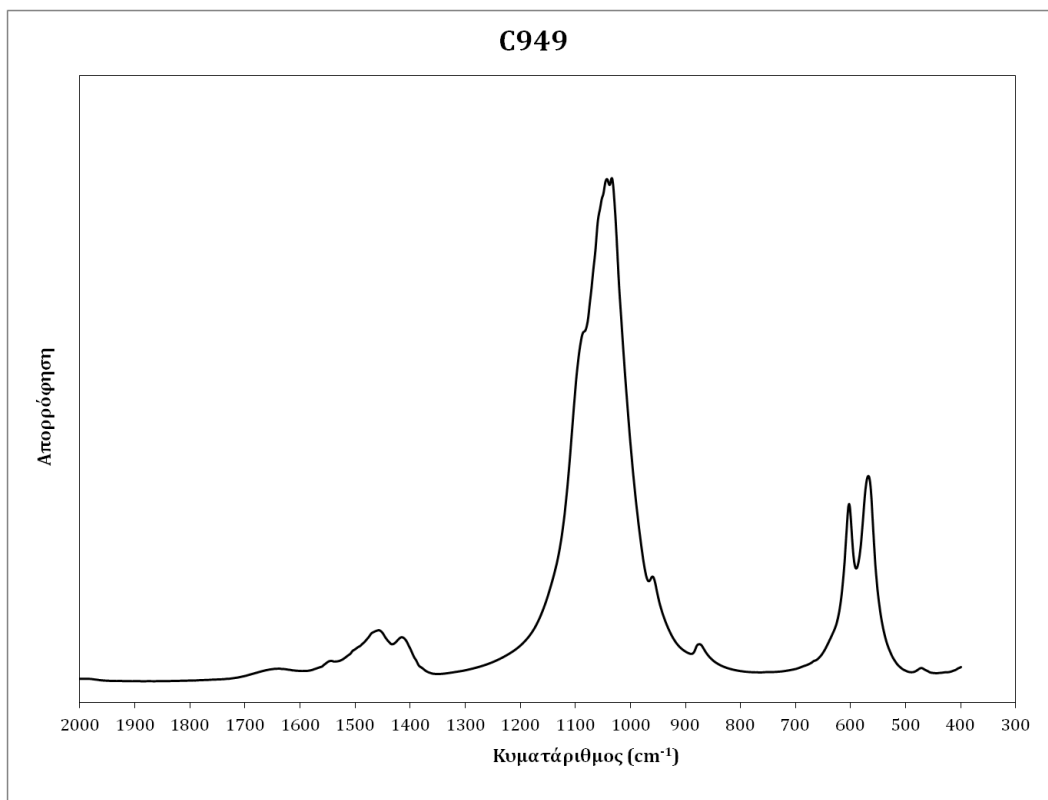
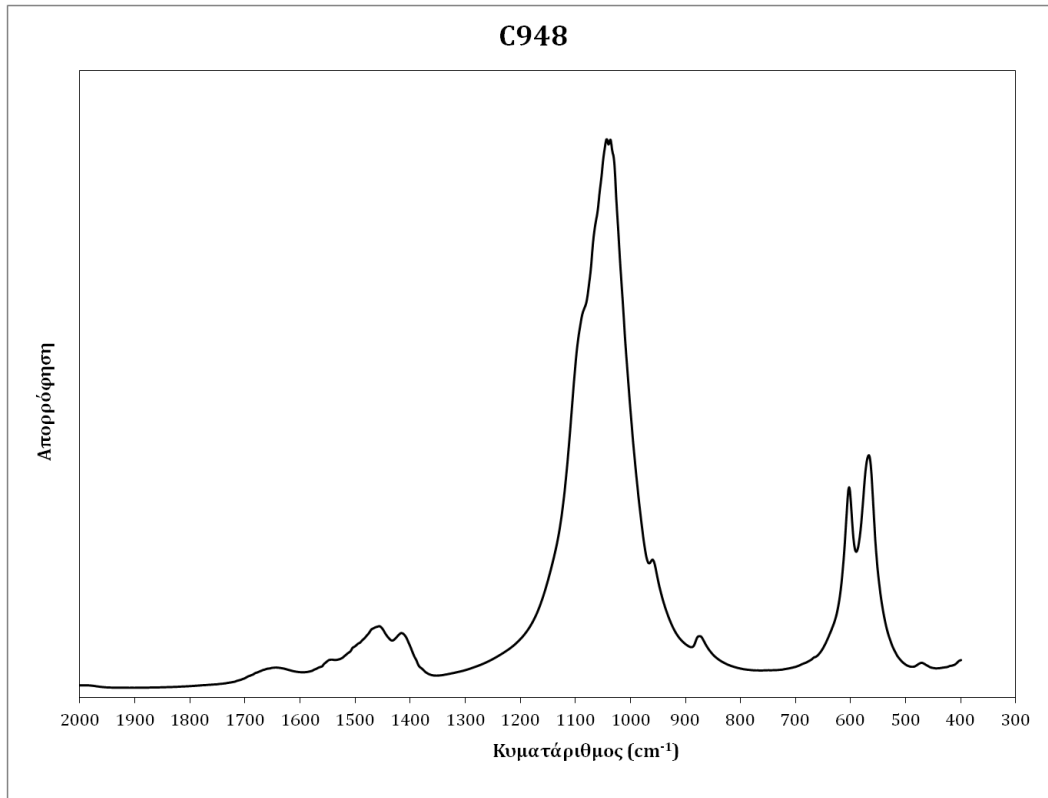


Β3. Φάσματα φασματοσκοπίας υπερέυθρου (FTIR) των δοντιών της καφέ αρκούδας του είδους *U. arctos* από τις περιοχές Πίνδου και Ροδόπης.

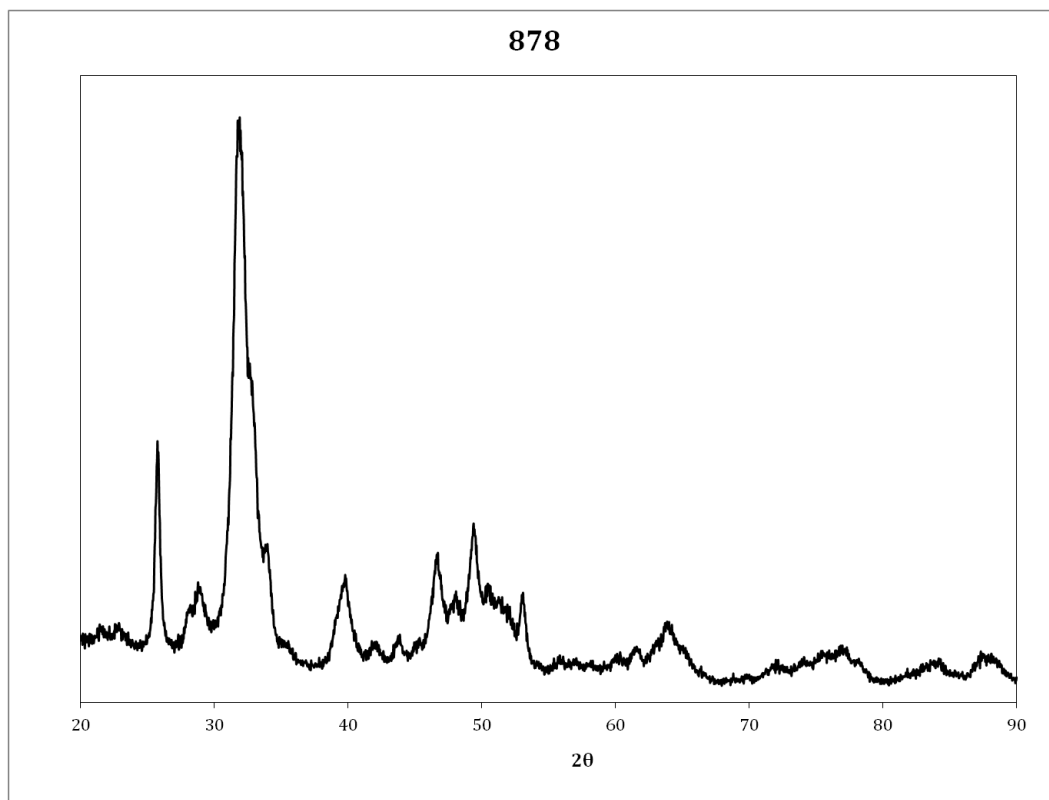
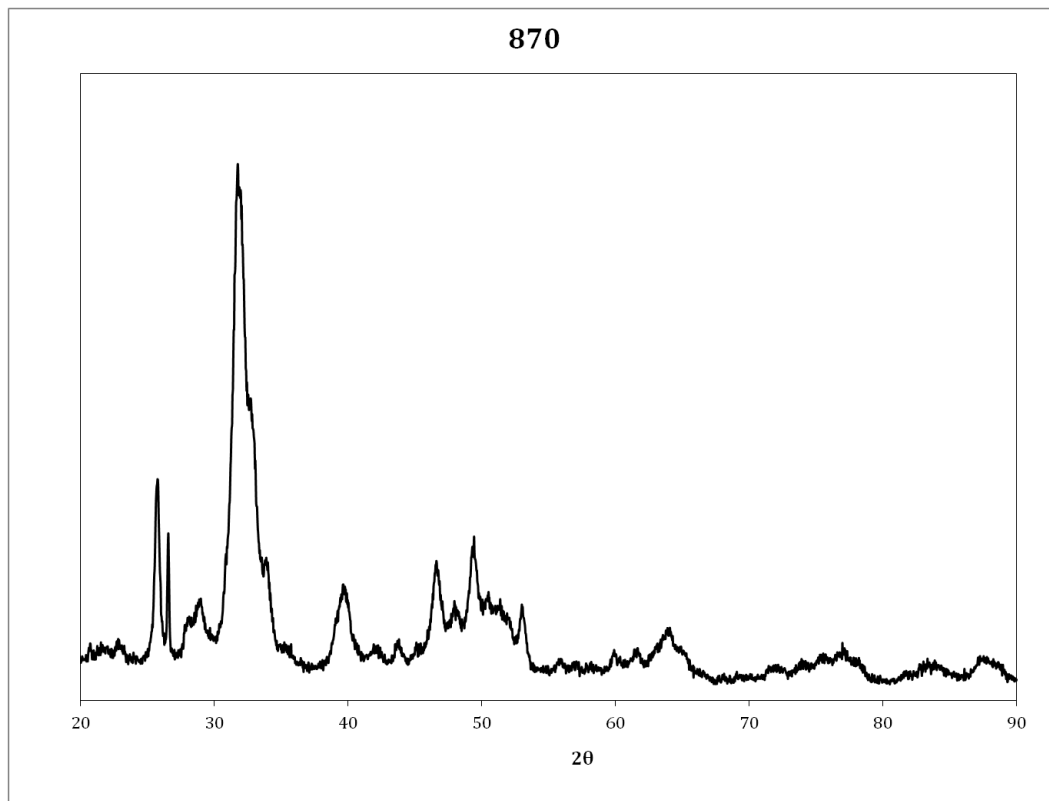


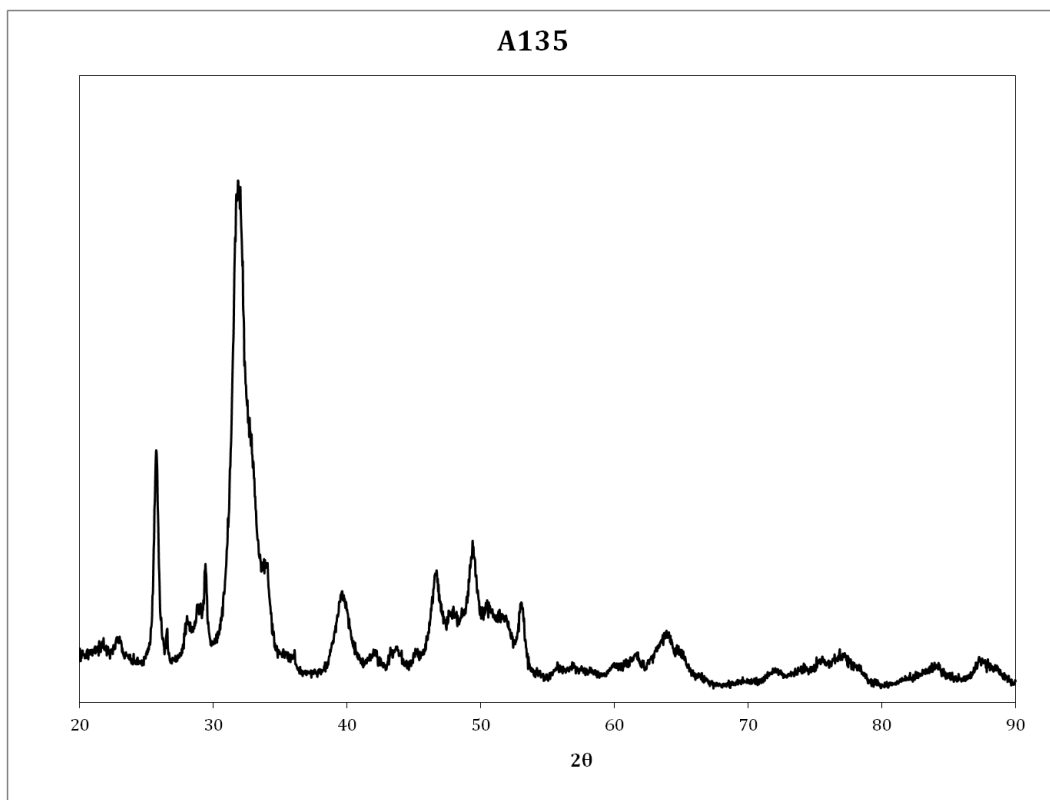
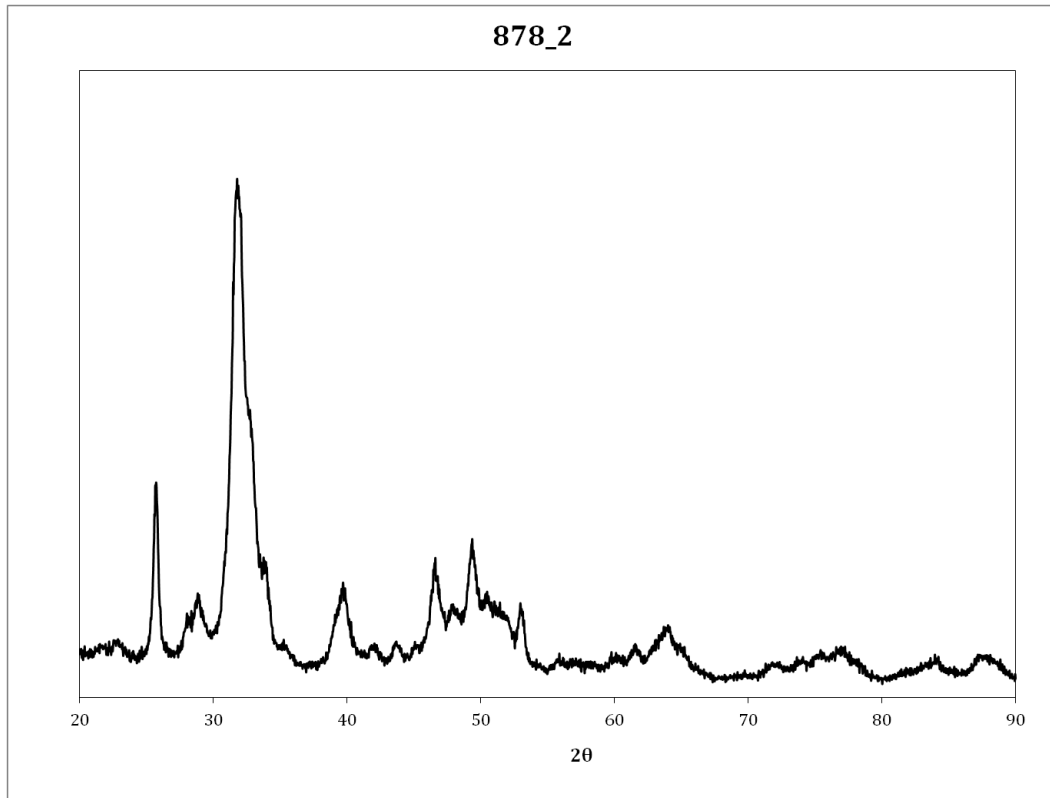


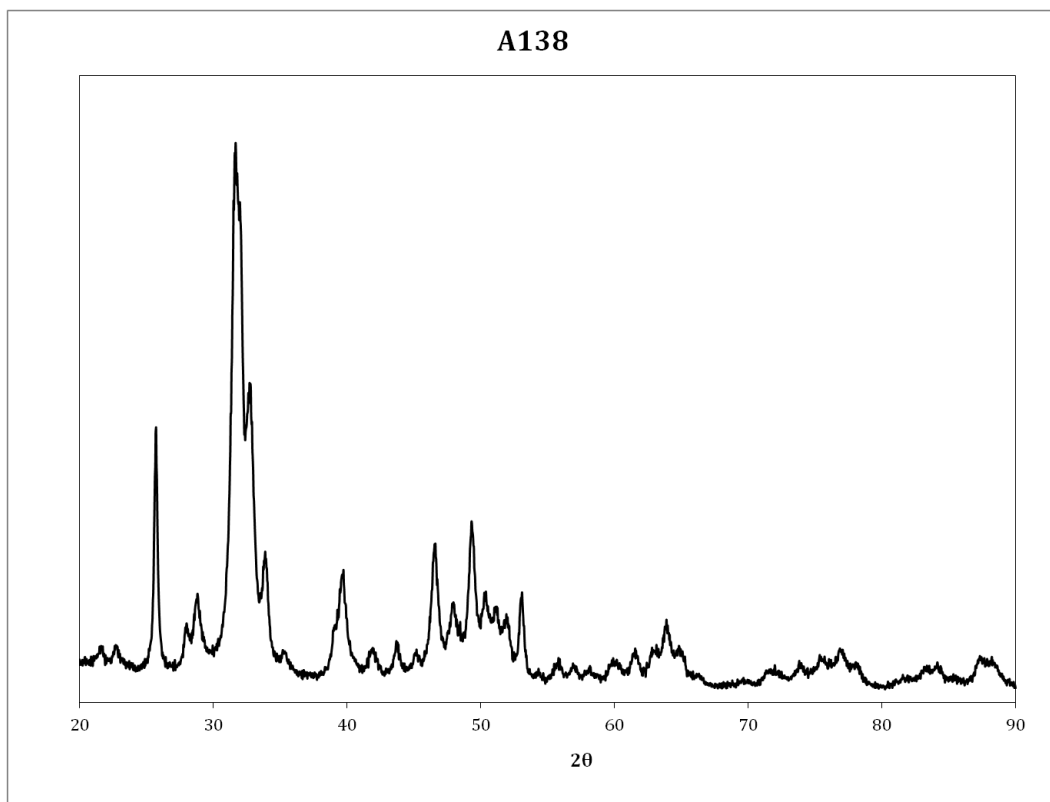
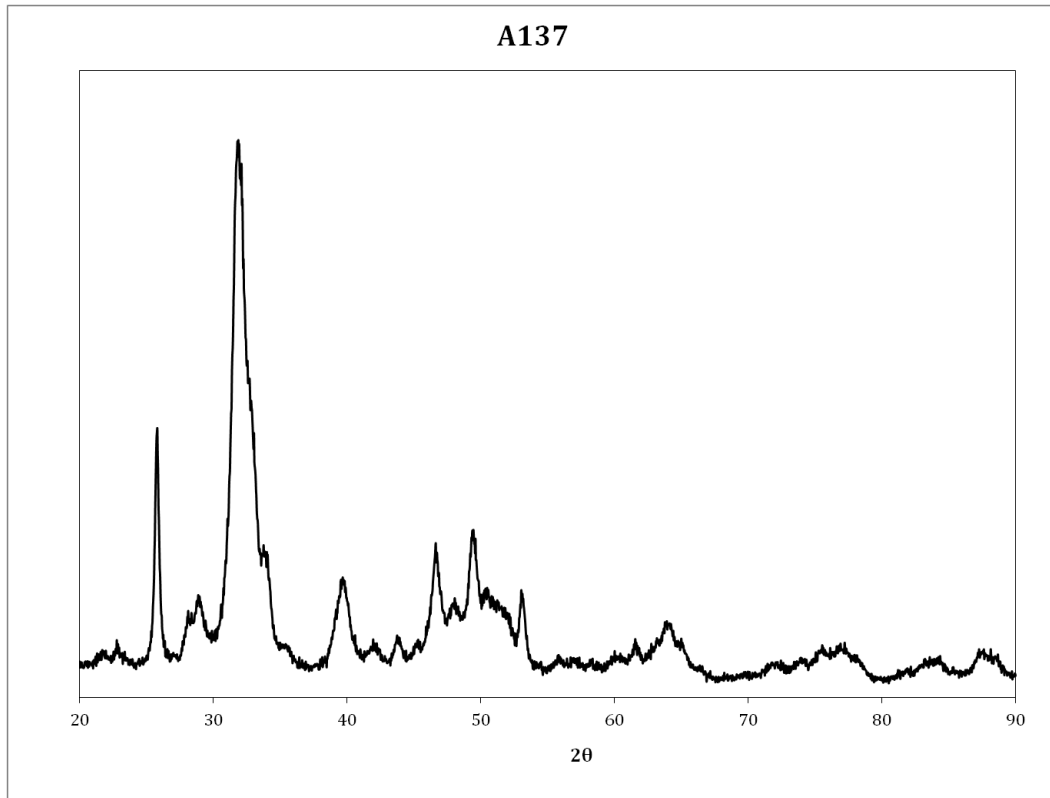


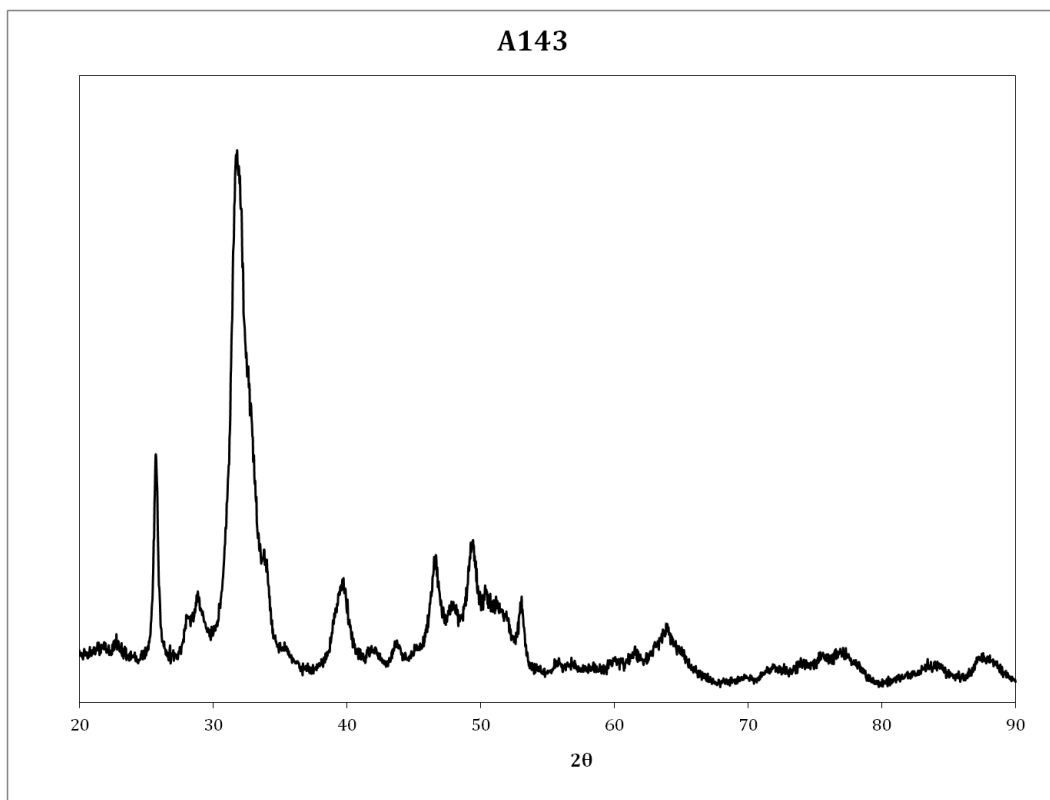
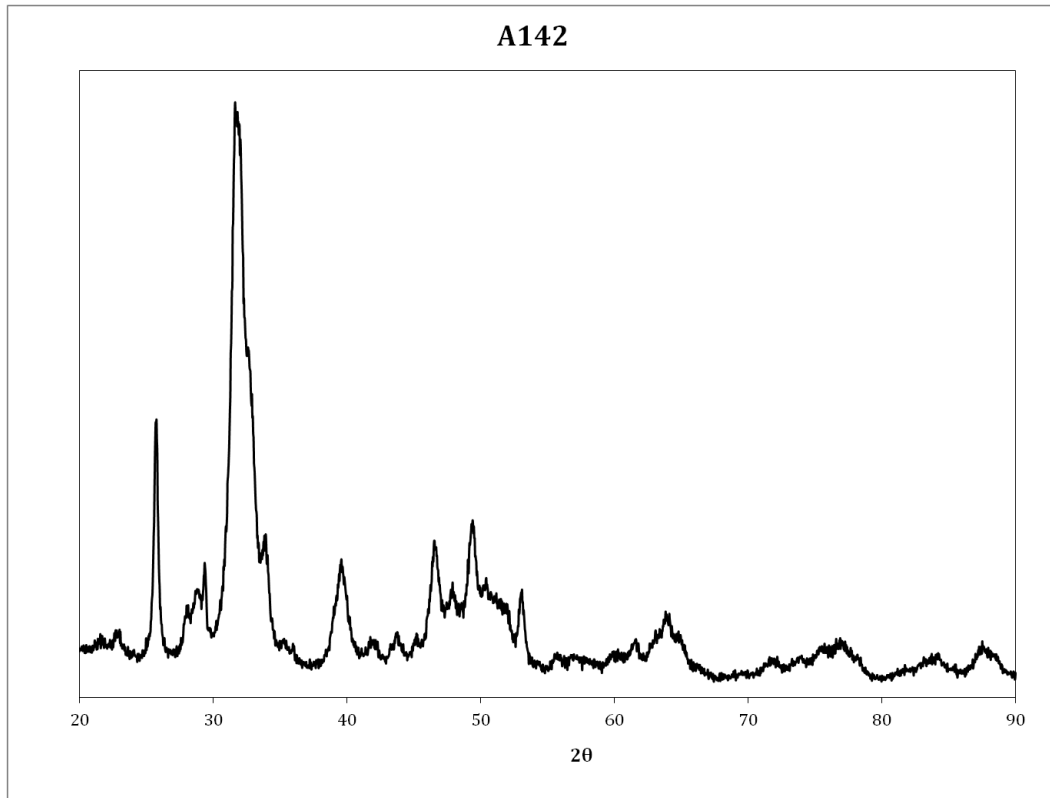


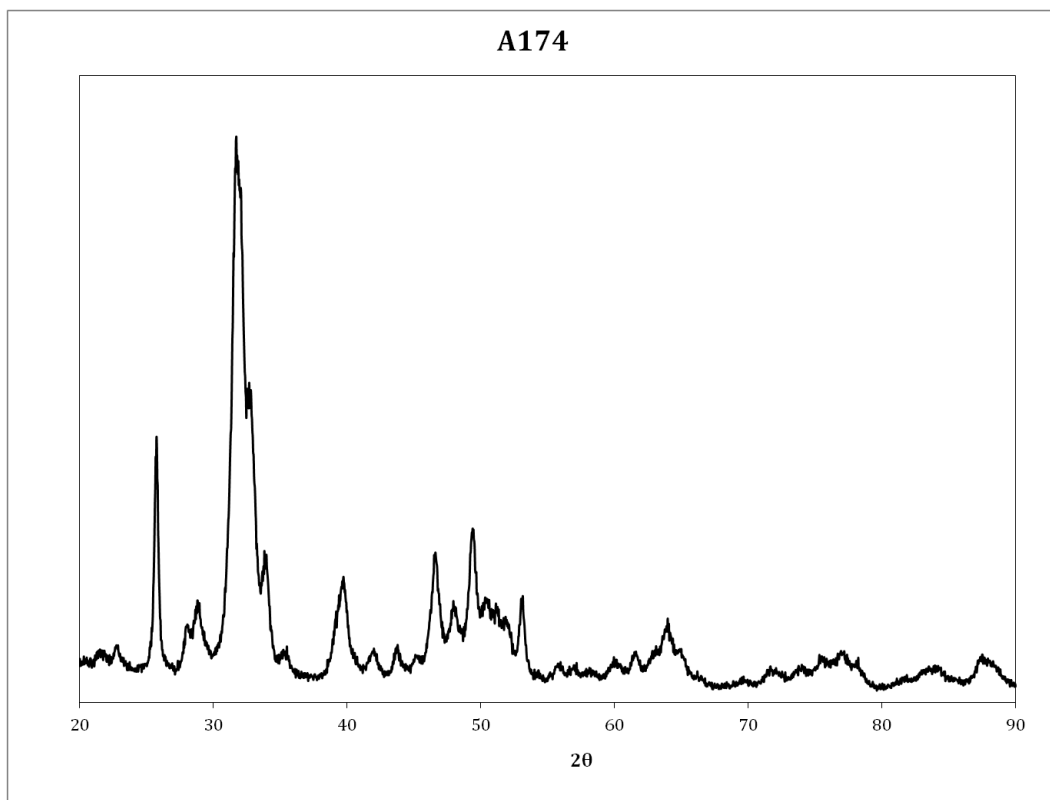
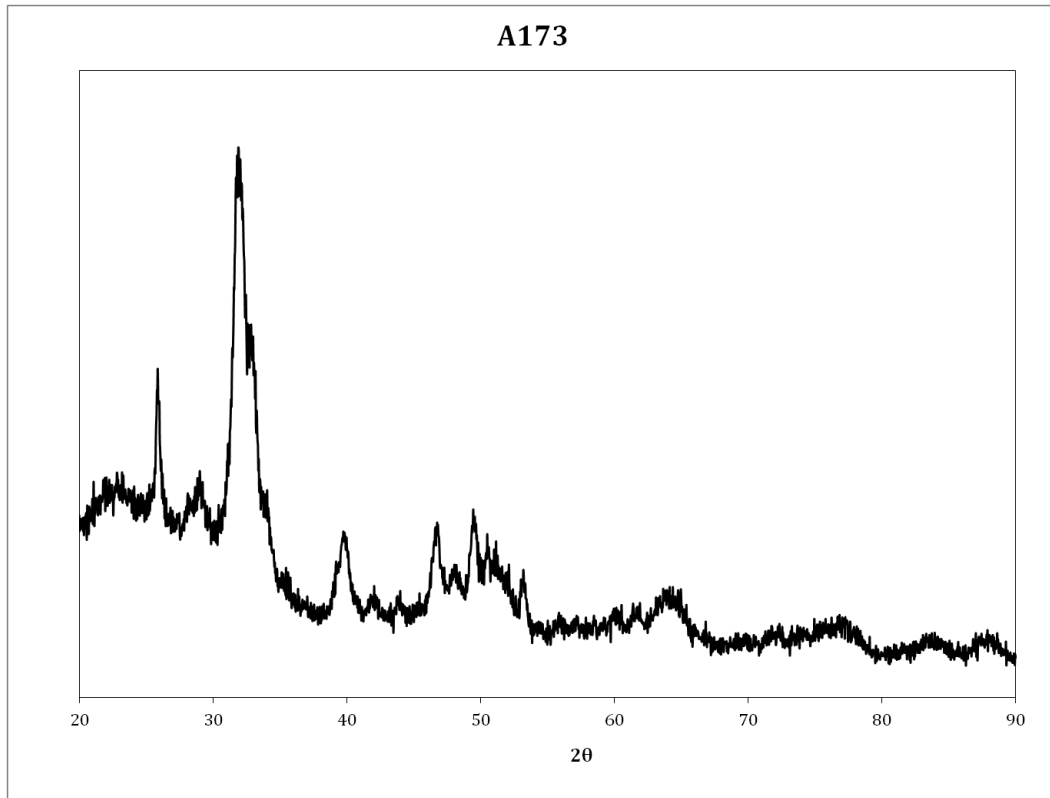
B5. Φάσματα περίθλασης ακτίνων-X (XRD) με τη μέθοδο της εσοχής

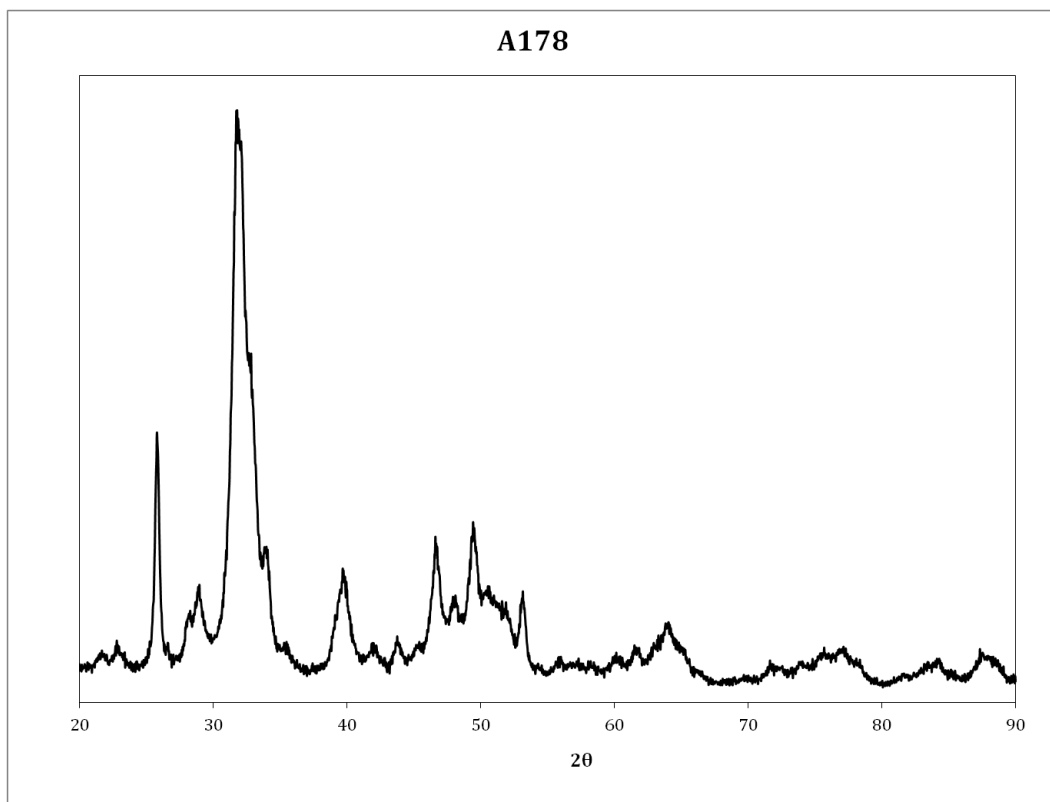
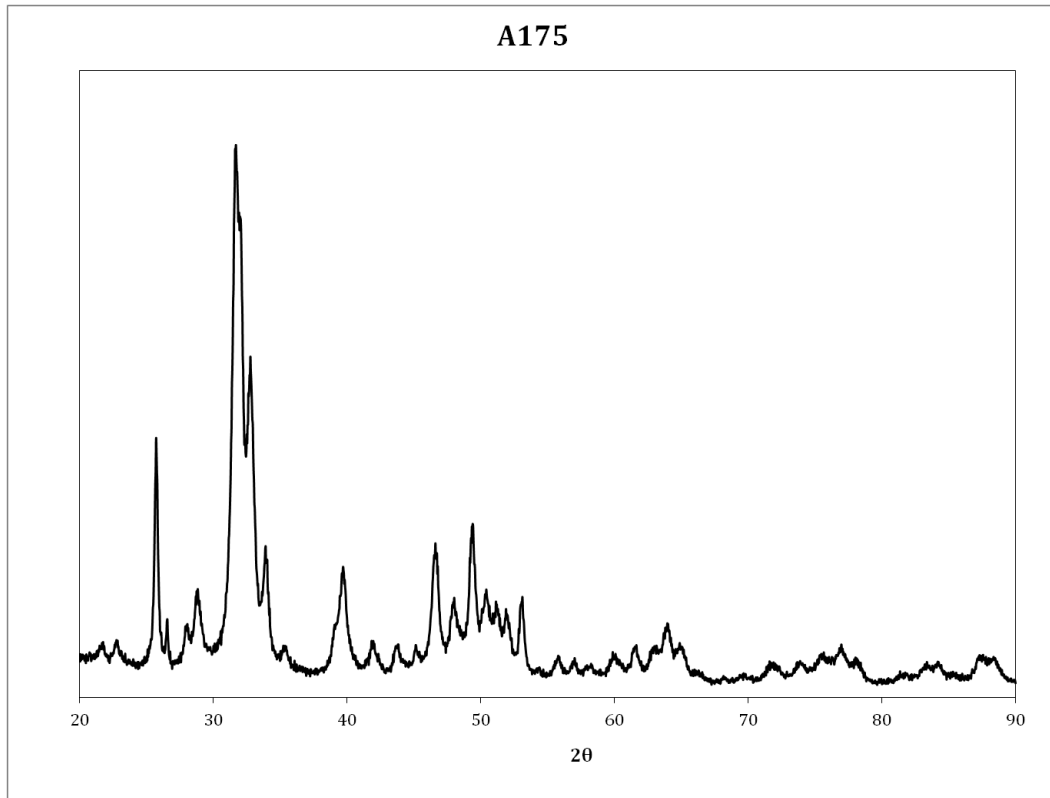


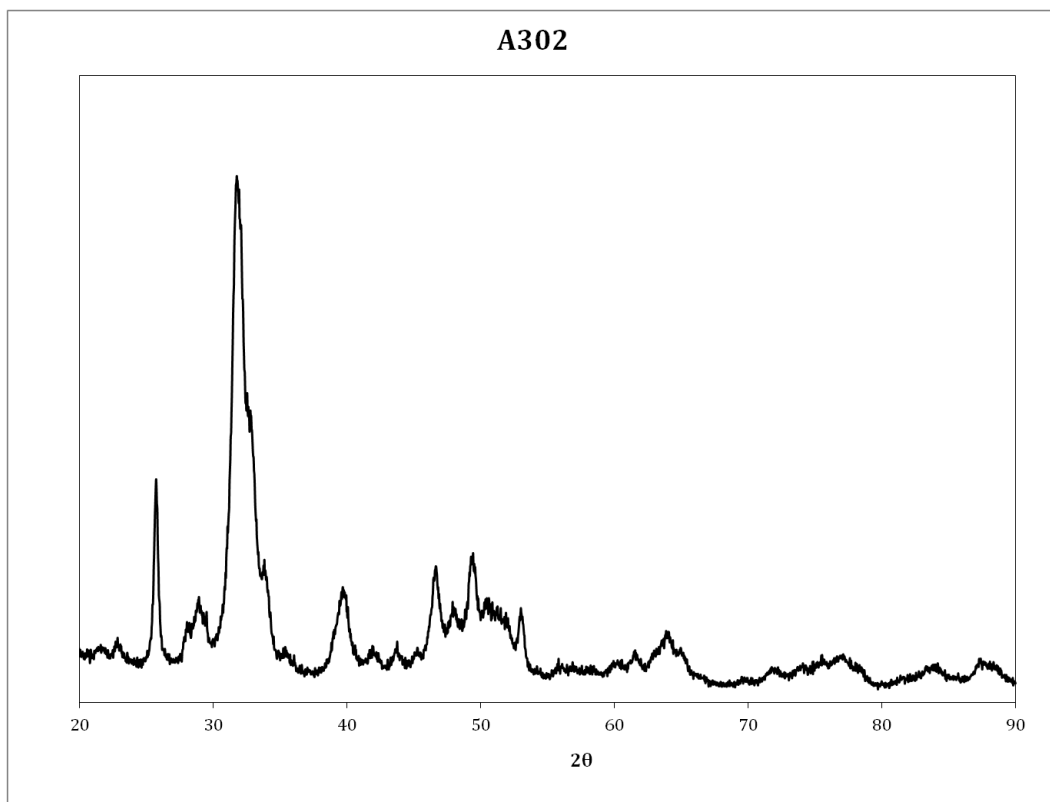
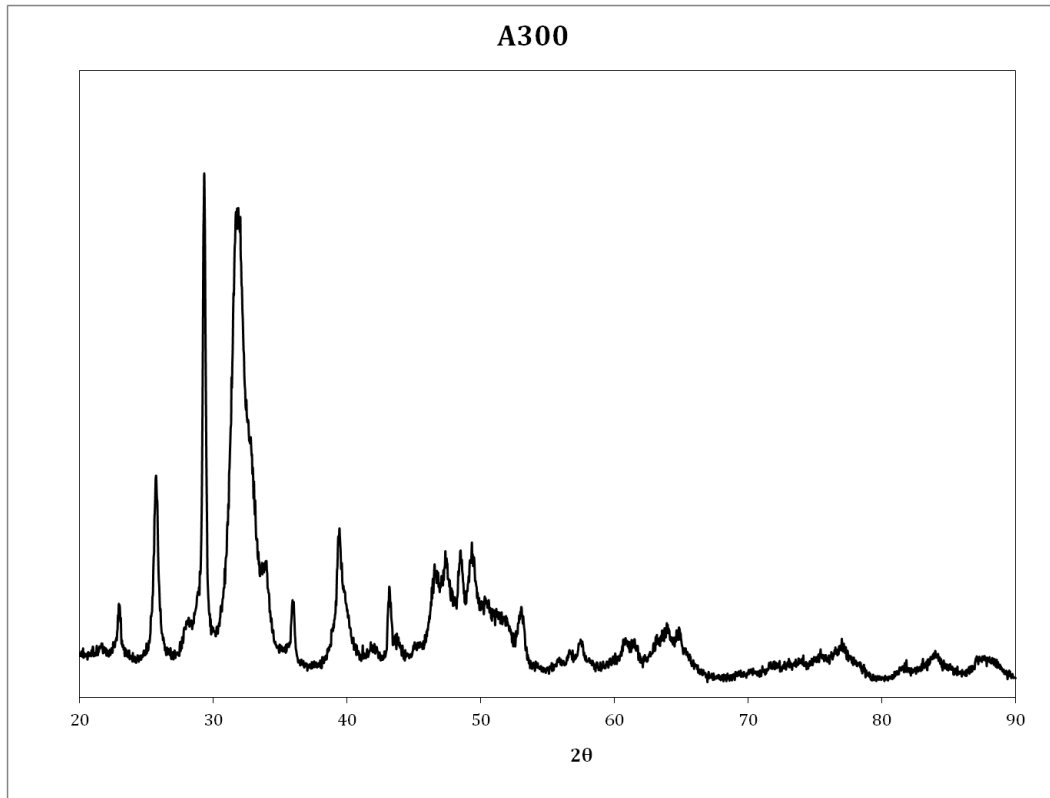


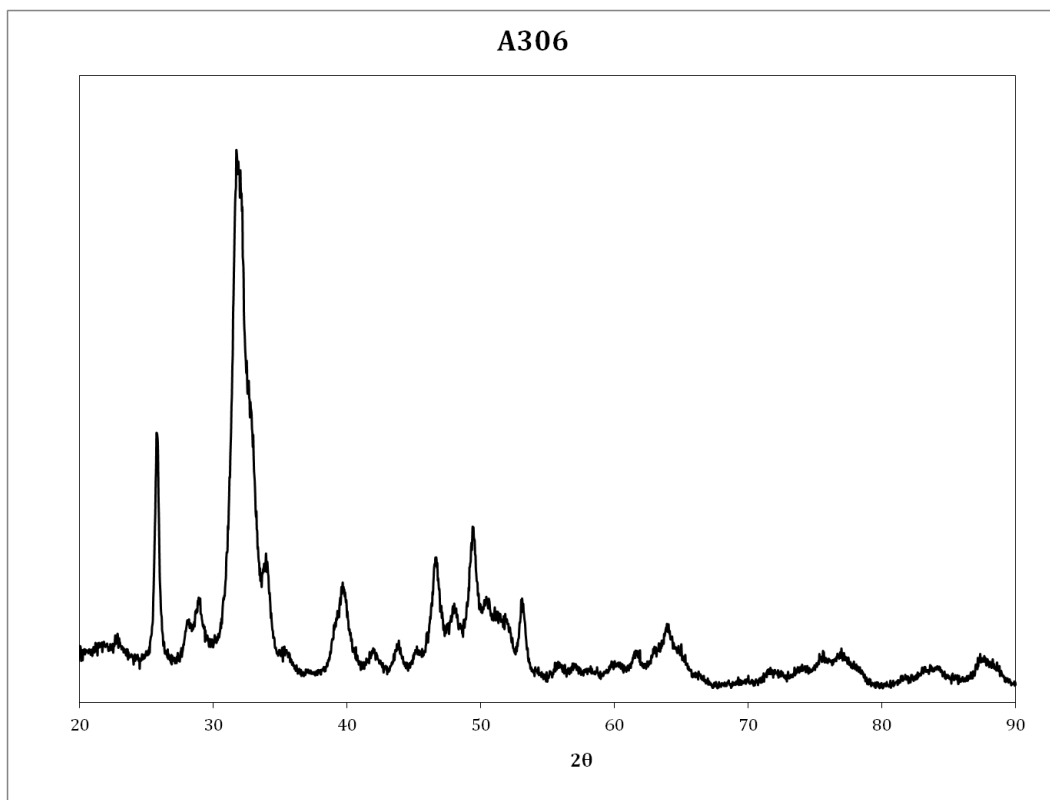
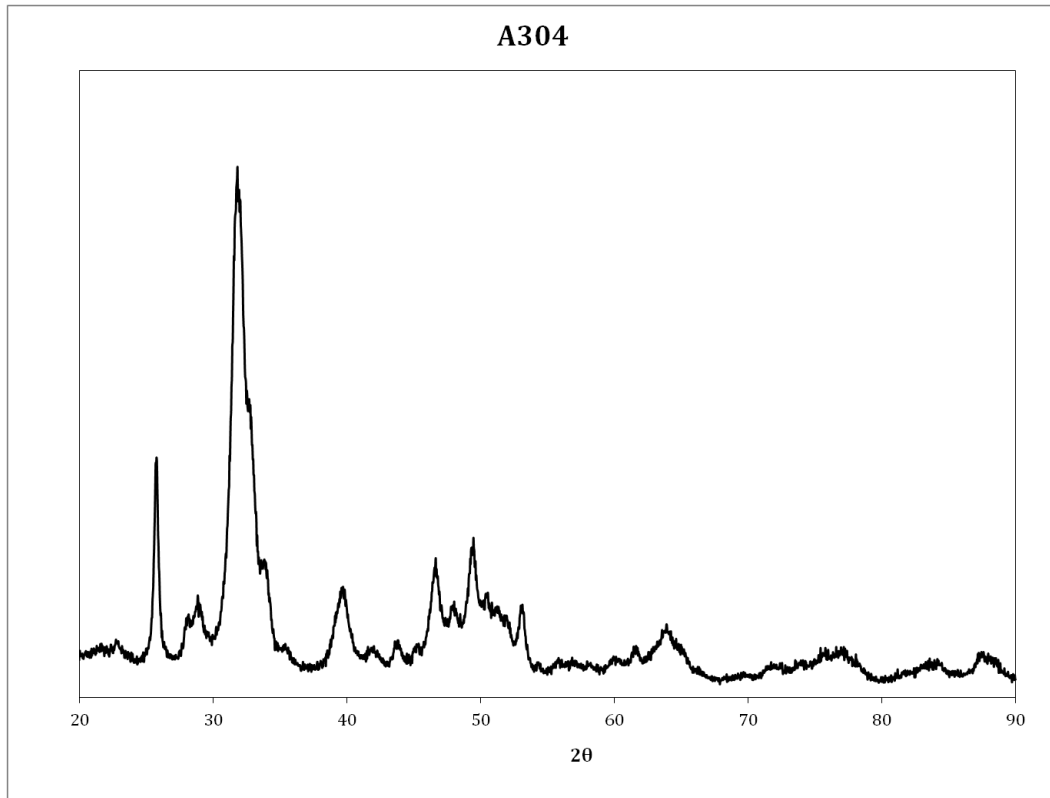


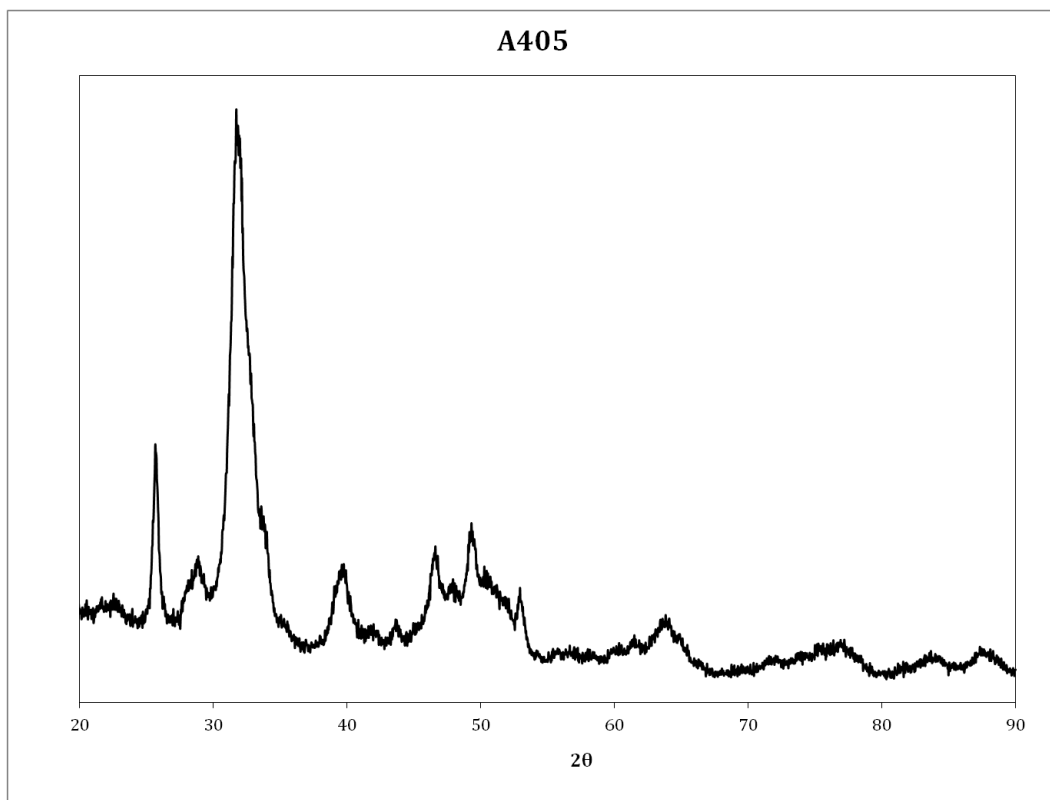
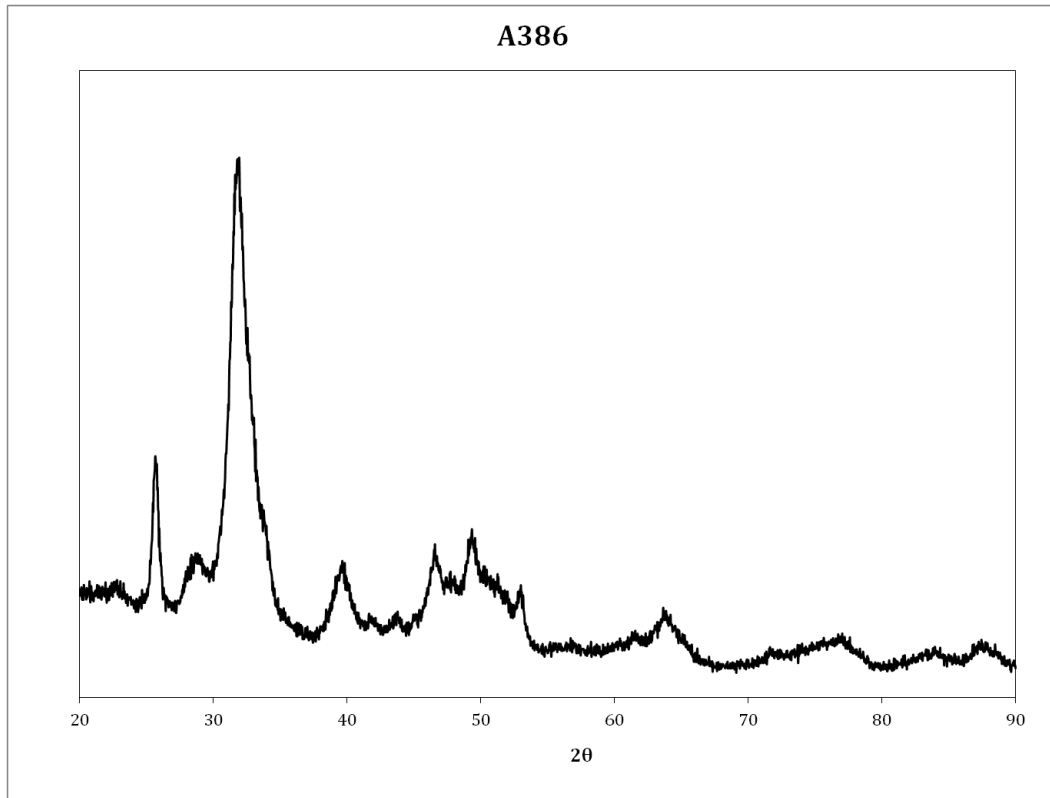


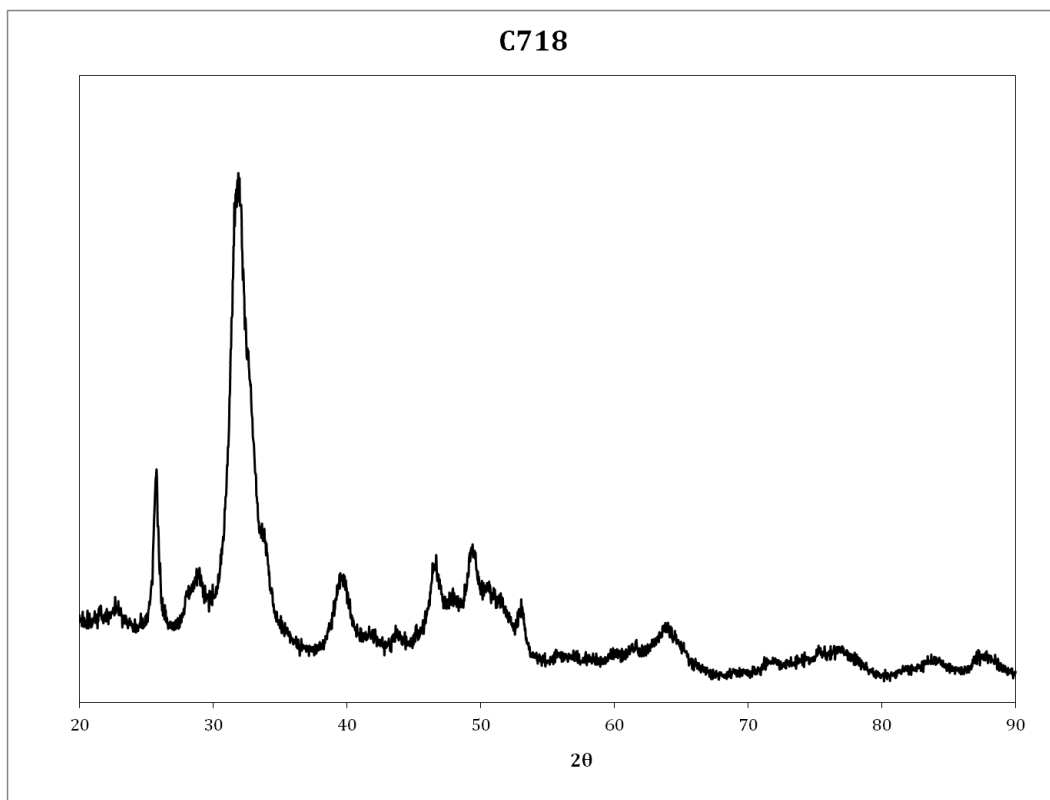
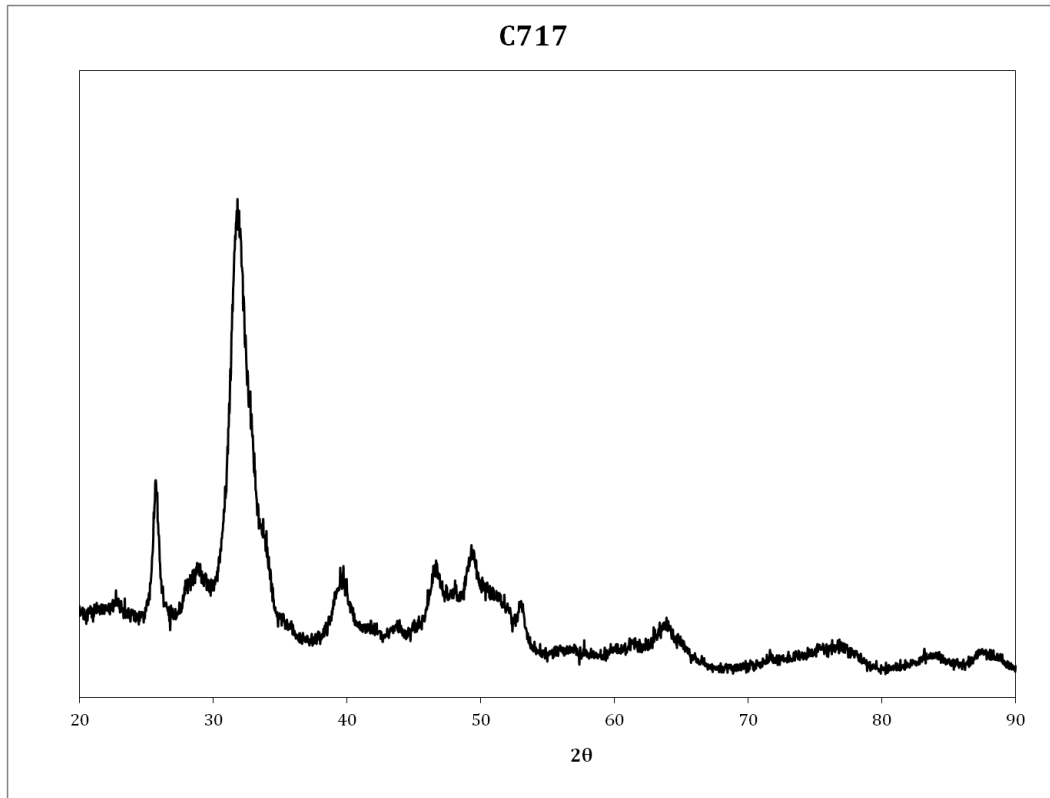












Β5. Φάσματα περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD) με τη μέθοδο του αιωρήματος.

