

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΓΕΩΓΡΑΦΙΑΣ

ΧΑΝΤΖΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ

«ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΛΑΙΟΫΔΡΟΛΟΓΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΑΛΑΙΟΚΛΙΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΣΤΗΝ ΕΥΡΥΤΕΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΛΙΜΝΗΣ ΚΑΣΤΟΡΙΑΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΙΣΟΤΟΠΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ»

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

2017



«ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΛΑΙΟΫΔΡΟΛΟΓΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΑΛΑΙΟΚΛΙΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΣΤΗΝ ΕΥΡΥΤΕΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΛΙΜΝΗΣ ΚΑΣΤΟΡΙΑΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΙΣΟΤΟΠΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ»

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας Τομέας Γεωφυσικής Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 10/5/2017

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Αν. Καθηγητής ΑΠΘ Αλμπανάκης Κωνσταντίνος, Επιβλέπων Ερευνήτρια ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ Ντότσικα Ελισσάβετ, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Ερευνήτρια CNR Raco Brunella, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Εξεταστική Επιτροπή

Καθηγητής ΑΠΘ Κωτσάκης Κωνσταντίνος Ερευνητής ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ Χαρισόπουλος Σωτήρης Αν. Καθηγητής ΑΠΘ Θεοδοσίου Νικόλαος Αν. Καθηγητής ΑΠΘ Συρίδης Γιώργος



Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved.

ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΛΑΙΟΫΔΡΟΛΟΓΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΑΛΑΙΟΚΛΙΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΣΤΗΝ ΕΥΡΥΤΕΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΛΙΜΝΗΣ ΚΑΣΤΟΡΙΑΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΙΣΟΤΟΠΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ

ISBN:

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.



Στην οικογένειά μου

Å

Τους καθηγητές μου



| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΙΣΟΤΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ, ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΑΣΥΣΤΑΣΗ ΠΑΛΑΙΟΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ10 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1.1. Γενικές αρχές των ισοτόπων10 |
| 1.1.1. Εισαγωγή |
| 1.1.2. Συμβολισμός και ορολογία |
| 1.1.3. Μηχανισμοί κλασμάτωσης |
| 1.1.4. Ποσοτικοποίηση της κλασμάτωσης14 |
| 1.2. Τα σταθερά ισότοπα O-C-N στην βιόσφαιρα |
| Ισότοπα του οξυγόνου |
| 1.2.1.1. Παράγοντες που επηρεάζουν τα ισότοπα του οξυγόνου |
| 1.2.1.2. Η ισοτοπική κατανραφή του οξυνόνου ¹⁸ Ο στον Ελλαδικό γώρο |
| 1.2.2. Ισότοπα άνθοακα |
| 1.2.3 Ισότοπα του Αζώτου 28 |
| 1.2.5. Τα σταθερά ισότοπα ως πυνή πληροφοριών του παρελθόντος 30 |
| 1.3.1. Τα σταθερά ισότοπα ως διάδρομος μετάβασης από την βιοχημεία στις κλιματικές μεταβολές 30 |
| 1.4. Τα οστά των αρχαιολογικών ανασκαφών ως δείκτες κλιματικής διακύμανσης32 |
| 1.4.1. Σχέση μεταξύ της ισοτοπικής σύστασης των οστών και της διατροφής ενός ζώου 32 |
| 1.4.2. Η ανόργανη φάση του οστού |
| 1.4.2.1. Ισοτοπικές τιμές άνθρακα και οξυγόνου του βιοαπατίτη |
| 1.4.3. Η οργανική φάση του οστού |
| 1.4.3.1. Το κολλαγόνο ως δείκτης παλαιοδιατροφής |
| 1.5. Διαγένεση: Αλλοίωση της αυθεντικής χημικής και ισοτοπικής ταυτότητας των οστών και των δοντιών |
| 1.6. Η μέθοδος χρονολόγησης με Άνθρακα-14 |

| Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ" |
| 1.6.1. Βασικές αρχές της ραδιοχρονολόγησης με τη μέθοδο του ¹⁴ C43 |
| 1.7. Περιβαλλοντικές μεταβολές στις ανατολικές μεσογειακές λεκάνες στα μέσα του Ολόκαινου και ο |
| ρόλος τους στις νεολιθικές κοινωνίες46 |
| 1.8. Η Νεολιθική ανασκαφή του Δισπηλιού51 |
| 1.8.1. Γεωγραφική θέση51 |
| 1.8.2. Η ανασκαφική έρευνα στο Δισπηλιό |
| 1.8.3. Παλαιοπεριβαλλοντικές μελέτες |
| 1.9. Σκοπός μελέτης |
| κεφαλαίο 2: υλικά και μέθοδολογία - σταθέρα ισοτοπα 13 C, 18 O, 15 N - |
| PAΔIOANΘPAKAΣ ¹⁴ C - ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ SEM/EDAX, XRF, FTIR56 |
| 2.1. Εισαγωγή |
| 2.1.1. Πρωτόκολλα εξαγωγής υδροξυαπατίτη |
| 2.1.1.1. Εφαρμογή FTIR φασματοσκοπίας για το χαρακτηρισμό των οστών |
| 2.1.2. Πρωτόκολλα εξαγωγής κολλαγόνου74 |
| 2.1.2.1. Διαγενετικοί δείκτες κολλαγόνου |
| 2.2. Διάταξη μέτρησης των σταθερών ισοτόπων και αρχή λειτουργίας |
| 2.2.1. Ανάλυση σταθερών ισοτόπων άνθρακα-13 και οξυγόνου-18 του υδροξυαπατίτη των οστών 82 |
| 2.2.2. Ανάλυση σταθερών ισοτόπων άνθρακα-13 και αζώτου-15 |
| 2.3. Ραδιοχρονολόγηση με τη μέθοδο του άνθρακα-1490 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ93 |
| 3.1. Γεωγραφική, γεωλογική, υδρολογική αποτύπωση της λεκάνης απορροής της λίμνης Καστοριάς |
| |
| 3.1.1. Γεωγραφική θέση93 |
| 3.1.2. Υδρολογικά χαρακτηριστικά96 |
| 3.1.3. Γεωλογικά χαρακτηριστικά |
| 3.1.4. Γεωμορφολογικά και υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά |
| 3.1.5. Κλιματολογικά χαρακτηριστικά |
| 3.2. Μοντέλο ραδιοχρονολογήσεων (¹⁴ C) και βάθους για την ανασκαφή του Δισπηλιού106 |

10

| Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| "ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ" |
| 3.3. Ισοτοπική σύσταση του οξυγόνου της λίμνης της Καστοριάς |
| 3.4. Ισοτοπική σύσταση ιζημάτων από την ανασκαφή του Δισπηλιού |
| 3.5. Το αποτύπωμα του περιβάλλοντος στα απολιθώματα που χρησιμοποιούνται στις μελέτες ανασύστασης |
| του παλαιοπεριβάλλοντος. Έλεγχος δειγμάτων για διαγενετικές μεταβολές |
| 3.5.1. Ασβέστιο και φώσφορος ως ιχνηθέτες σε δείγματα οστών και δοντιών124 |
| 3.5.2. Χημισμός εδάφους και ιοντική αλληλεπίδραση με εδαφικά διαλύματα125 |
| 3.5.3. Συμπεράσματα |
| 3.6. Σταθερά ισότοπα άνθρακα και οξυγόνου στην ανόργανη φάση του οστού, τον υδροξυαπατίτη |
| |
| 3.6.1. Μετατόπιση των τιμών δ ¹⁸ O _c του υδροξυαπατίτη των οστών140 |
| 3.6.1.1. Συνοριακές συνθήκες για Sus scrofa και Bos primigenius |
| 3.6.1.2. Χαρακτηρισμός των διαγενετικών μεταβολών148 |
| 3.6.2. Ερμηνεία παλαιοκλιματικών δεδομένων |
| 3.6.3. Ερμηνεία παλαιοδιατροφής βάσει του υδροξυαπατίτη157 |
| 3.7. Ισοτοπική διακύμανση στην τροφική αλυσίδα βάσει του κολλαγόνου |
| 3.8. Μοντέλο πρωτεΐνης |
| 3.8.1. Ερμηνεία δεδομένων για την ανασύσταση του μοντέλου πρωτεΐνης |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΝΘΕΣΗ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ |
| ΣΥΝΟΨΗ186 |
| SUMMARY189 |
| ВІВЛІОГРАФІА |



Στη διάρκεια των τελευταίων ετών, ο ρόλος των σταθερών ισοτόπων στις παλαιοκλιματικές έρευνες έχει μετατοπιστεί από μία εξειδικευμένη προσέγγιση σε μία βασική εφαρμογή. Ωστόσο για τέτοια σε βάθος συμπεράσματα σε πρωταρχικό στάδιο είναι απαραίτητη η λεπτομερής αποτύπωση των περιβαλλοντικών παραγόντων που καθορίζουν το ισοτοπικό πλαίσιο. Αυτή είναι εφικτή μέσω διαφορετικών υλικών που γαρακτηρίζουν την εκάστοτε περιογή μελέτης και που κυρίαργα είναι περιβαλλοντικά δείγματα (π.γ. νερό, ίζημα, ορυκτά) αλλά και βιολογικά δείγματα (π.χ. αρχαιολογικά ευρήματα οστών, δοντιών, γύρης). Οι ισοτοπικές καταγραφές του περιβάλλοντος στα ιζήματα, στους ιστούς των φυτών και των ζώων μπορούν να αποτελέσουν ένα μέσο για τη διερεύνηση των κλιματικών επεισοδίων ερμηνεύοντας περαιτέρω την κινητικότητα των ανθρώπινων κοινωνιών. Επιπλέον η ισοτοπική καταγραφή των αρχαιολογικών δειγμάτων ιστών και δοντιών δίνει τη δυνατότητα διερεύνησης των τρόπων με τους οποίους οι άνθρωποι εκμεταλλεύονταν την άγρια και εξημερωμένη γλωρίδα και πανίδα στις αργαίες κοινωνίες, κατανοώντας έτσι την ανάπτυξη των δομών τους. Μεγάλο μέρος της έρευνας που χρησιμοποιεί την ισοτοπική προσέγγιση σε αρχαιολογικά σύνολα βασίζεται στην καθιερωμένη πλέον επιστήμη της ισοτοπικής γεωγημείας περιβάλλοντος και υλικών. Οι τιμές ¹⁸Ο των ανθρακικών του βιοαπατίτη (οστά, δόντια) έχουν μελετηθεί για την σχέση τους με το πόσιμο νερό. Η ισοτοπική σύσταση ενός ζώου (οστά, δόντια, ιστοί) φαίνεται να είναι στενά συνδεδεμένη με αυτή της τροφής που τρώει και του νερού που πίνει. Όσο οι μελέτες εμβαθύνουν σε αυτό το πεδίο τόσο πιο εμφανής γίνεται η πολυπλοκότητα αυτών των δεσμών. Επιπλέον, ο έλεγχος των ισοτοπικών καταγραφών στα σύγχρονα ζώα έχει ενισχύει σημαντικά την κατανόηση των κλιματικών διακυμάνσεων και των διατροφικών συνηθειών. Δεδομένου ότι η διατροφή περιλαμβάνει ένα μείνμα διαφόρων συστατικών (π.γ. πρωτεΐνη, υδατάνθρακες και λίπη), όπου πιθανά να έγουν διαφορετική ισοτοπική σύσταση, όπως και οι διαφορετικοί ιστοί (π.γ. οι τιμές 13 C των ανθρακικών των οστών είναι διαφορετικές από αυτές του κολλαγόνου), χρειάζεται μεγάλη ακρίβεια για τον χαρακτηρισμό των σχέσεων και την κατανόηση των μεταβολικών αντιδράσεων. Η δυναμική των σταθερών ισοτόπων ως ένα κλιματικό αλλά και διαιτητικό ιχνηθέτη τα καθιστά απαραίτητα στην αρχαιολογία, όπου τα οστέινα και τροφικά υπολείμματα είναι συνήθη στις αρχαιολογικές ανασκαφές. Στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας πραγματοποιήθηκαν ισοτοπικές αναλύσεις σταθερών ισοτόπων ¹³C, ¹⁸O, ¹⁵N και Ραδιοάνθρακα ¹⁴C σε δείγματα νερών και ιζημάτων από την λεκάνη απορροής της λίμνης Καστοριάς, καθώς και αρχαιολογικών ευρημάτων (οστά ζώων, δόντια) και τα οποία ήταν κατατεθειμένα στην συλλογή του εργαστηρίου σταθερών ισοτόπων και ραδιοάνθρακα, INN, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, από την αρχαιολογική ανασκαφή του Δισπηλιού, για την ερμηνεία παλαιοϋδρολογικών και παλαιοκλιματικών μεταβολών. Ο εντοπισμός διαγενετικών επεισοδίων πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή ορυκτολογικών μεθόδων (SEM, XRF, FTIR).



ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της διδακτορικής μου διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Αλμπανάκη Κωνσταντίνο όπου συνέχισε να με στηρίζει και μετά τις μεταπτυχιακές μου σπουδές με την επίβλεψη της διδακτορικής μου διατριβής, δίνοντάς μου την δυνατότητα να διευρύνω την επιστημονική μου αντίληψη και να γνωρίσω νέα πεδία εφαρμογών, αποκτώντας μία διεπιστημονική κουλτούρα στην προσέγγιση των ερωτημάτων, αλλά και εμπειρία στην προσέγγιση εργασιών πεδίου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Ντότσικα Ελισσάβετ καθώς το εργαστήριο των σταθερών ισοτόπων και ραδιοάνθρακας, INN, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, αποτέλεσε ένα χώρο όπου μπόρεσα να γνωρίσω νέα γνωστικά αντικείμενα και να εξελιχθώ. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την καθηγήτριά μου κυρία Raco Brunella για την στήριξή της και τη φιλοξενία στο εργαστήριό της στο CNR στη Πίζα, πρόθυμη πάντα να με βοηθήσει στις δυσκολίες μου. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον κύριο Κωτσάκη Κωνσταντίνο υπεύθυνο αρχαιολόγο της ανασκαφής του Δισπηλιού για την στήριξή του στην προσπάθειά μου αλλά και για τις συζητήσεις μας σχετικά με τις προϊστορικές κοινωνίες και το Νεολιθικό άνθρωπο. Η συμβολή του ήταν καθοριστική τόσο για την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας όσο και για την εξέλιξη της επιστημονικής μου σκέψης. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους κυρίους Θεοδοσίου Νικόλαο, Συρίδη Γεώργιο και Χαρισόπουλο Σωτήρη για τα εποικοδομητικά τους σχόλια όπου επέτρεψαν την αναβάθμιση της δουλειάς μου. Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην οικογένειά μου που σε αυτή την πορεία μου ήταν πάντα δίπλα μου στηρίζοντάς με σε όλα τα βήματά μου.

ΒΙβλιοθηκη ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΙΣΟΤΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ, ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΑΣΥΣΤΑΣΗ ΠΑΛΑΙΟΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ

1.1. Γενικές αρχές των ισοτόπων

1.1.1. Εισαγωγή

Τα ισότοπα είναι άτομα με τον ίδιο αριθμό πρωτονίων και ηλεκτρονίων αλλά διαφορετικό αριθμό νετρονίων. Ως σταθερά, ορίζονται εκείνα τα ισότοπα που είναι ενεργειακά σταθερά και δεν διασπώνται, επομένως δεν είναι ραδιενεργά. Ένα ισότοπο τείνει να είναι σταθερό όταν ο αριθμός των νετρονίων (N) και ο αριθμός των πρωτονίων (Z) δεν αποκλίνουν ιδιαίτερα (N/Z ≤ 1.5). Υπάρχουν περίπου 300 σταθερά ισότοπα, πάνω από 1200 ραδιενεργά ισότοπα και μόνο 21 στοιχεία που είναι γνωστό ότι έχουν μόνο ένα ισότοπο. Στον Πίνακας 1.1.1.1. φαίνονται οι σχετικές αφθονίες των σταθερών ισοτόπων με πιο συχνή χρήση σε οικολογικές έρευνες. Στις οικολογικές έρευνες εμφανίζονται συνηθέστερα τα ελαφρύτερα στοιχεία, αφενός γιατί κυριαρχούν στις βιολογικές ενώσεις και αφετέρου γιατί η % αύξηση της μάζας που προκαλείται από την προσθήκη ενός μόνο νετρονίου είναι μεγαλύτερη για τα εν λόγω στοιχεία. Τυπικά, ένα φασματόμετρο μάζας αναλογίας ισοτόπων (IRMS, Κεφάλαιο 2.2.) είναι διαμορφωμένο για την ανάλυση είτε των ελαφρύτερων στοιχείων (π.χ., Η, C, O, N, S) ή των βαρύτερων στοιχείων, αλλά όχι και τα δύο. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων στην εζωτερική στοιβάδα ενός ατόμου ελέγγει τις γημικές αντιδράσεις τις οποίες το άτομο υφίσταται. Έτσι, η χημική συμπεριφορά των δύο ισοτόπων είναι ποιοτικά παρόμοια. Ωστόσο, η ατομική μάζα καθορίζει την ενέργεια ταλάντωσης του πυρήνα. Επομένως, διαφορές στην μάζα οδηγούν σε διαφορές τόσο στο ρυθμό της αντίδρασης όσο και στην αντοχή δεσμού. Επομένως η φυσική συμπεριφορά των δύο ισοτόπων είναι ποσοτικά διαφορετική, με τις μεγαλύτερες διαφορές μεταξύ των ισοτόπων να συμβαίνουν στα ελαφρότερα στοιχεία, όπου η ποσοστιαία μεταβολή της μάζας είναι μεγαλύτερη. Η αιτία όπου η διαφορά μάζας οδηγεί σε διαφορετική συμπεριφορά είναι γιατί η κινητική ενέργεια είναι σταθερή για ένα στοιγείο σε ένα δεδομένο περιβάλλον:

$$KE = \frac{1}{2} * m * V^2$$

όπου m είναι η μάζα και το V είναι η ταχύτητα. Μόρια στο ίδιο φυσικό περιβάλλον (κυρίως θερμοκρασία) έχουν την ίδια κινητική ενέργεια με αποτέλεσμα ένα μόριο με μεγαλύτερη μάζα να ταξιδέψει με πιο αργή ταχύτητα. Επομένως, οι διαφορετικές μάζες του ίδιου μορίου (isotopomers, π.χ., H₂¹⁶O εναντίον H₂¹⁸O) αντιδρούν με διαφορετικές ταχύτητες. Έτσι, η ταχύτητα του H₂¹⁶O είναι 1.05 φορές μεγαλύτερη από εκείνη

του H2¹⁸O, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία. Βέβαια η παραπάνω εξίσωση εφαρμόζεται μόνο σε κενό. Ο **Craig (1953)** διατυπώνει την πιο περίπλοκη έκδοση για τη διάχυση μέσω του αέρα.

Ένας άλλος φυσικός νόμος που καθορίζει τη συμπεριφορά των ισοτόπων αφορά την ενέργεια ταλάντωσης ενός μορίου που ελέγχεται από τη συχνότητα της ταλάντωσής του. Επειδή τα βαρέα άτομα ταλαντώνονται πιο αργά από τα ελαφρύτερα, η ενέργεια του μορίου στο βαρύ ισότοπο είναι χαμηλότερη, και ως εκ τούτου σχηματίζει πιο σταθερούς, ισχυρότερους δεσμούς. Αυτές οι διαφορές ταχύτητας και ισχύος του δεσμού μεταξύ των ισοτόπων, οδηγούν σε κλασματώσεις ή ισοτοπικές διαφορές μεταξύ των χημικών ενώσεων της πηγής και των προϊόντων ενός χημικού μετασχηματισμού. Για παράδειγμα, η πίεση ατμών του ²H₂O είναι σχεδόν 40 torr χαμηλότερη από εκείνη του ¹H₂O (**Hoefs 2009**), δεδομένου ότι η πίεση ατμών είναι αντιστρόφως ανάλογη με τις ενδομοριακές δυνάμεις και οι ²H-O δεσμοί είναι ισχυρότεροι από τους αντίστοιχους του ¹H-O. Έτσι, η εξάτμιση θα οδηγήσει σε κλασμάτωση, δημιουργώντας ατμό με σχετικά ελαφρά (χαμηλότερο δ) μόρια νερού και υγρό εμπλουτισμένο σε ²H (υψηλότερο δ) μόρια νερού.

1.1.2. Συμβολισμός και ορολογία

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι ισοτοπικές διαφορές μεταξύ των διαφόρων υλικών είναι εξαιρετικά μικρές, έτσι η ισοτοπική σύσταση αναφέρεται σε σχέση με ένα διεθνώς αποδεκτό πρότυπο και η απόκλιση από το πρότυπο αυτό εκφράζεται σε ‰:

$$\delta (\%_0) = \left(\frac{R_{sample}}{R_{standard}} - 1\right) * 1000$$

όπου R είναι η αναλογία βαρέα/ελαφριά ισότοπα (συνήθως, αλλά όχι πάντα, σπανίων/άφθονα ισότοπα), R_{sample} είναι η αναλογία στο δείγμα και R_{standard} είναι η αναλογία στο πρότυπο (Πίνακας 1.1.1.1).



| Στοιχείο | Ισότοπα | Αφθονία (%) | Σχετική διαφορά μάζας (%) | Διεθνές Πρότυπο | Απόλυτη αφθονία του προτύπου (R _{standard}) | |
|----------|------------------------------|-------------|-------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------------|--|
| νδοονόνο | ${}^{1}\mathrm{H}$ | 99.985 | 100 | Vienna Standard Mean | 211.111 0 00015576 | |
| τομογονο | ² H (or D) 0.0155 | | Ocean Water (VSMOW) | | ⁻ H: ⁻ H=0.00015576 | |
| Άνθρακας | ^{12}C | 98.892 | 8.3 | Vienna Pee Dee Belemnite | 13G 12G 0 0110270 | |
| | ¹³ C | 1.108 | | (VPDB)* | thC:thC=0.0112372 | |
| Αζωτο | ^{14}N | 99.635 | 7.1 | Atmospheric nitrogen | ¹⁵ N: ¹⁴ N=0.0036765 | |
| | ¹⁵ N | 0.365 | | (Air) | | |
| | ¹⁶ O | 99.759 | 12.5 | VSMOW in water, | VSMOW=0.0020052 | |
| Οξυγόνο | ¹⁷ O | 0.037 | (¹⁸ O: ¹⁶ O) | generally VPDB in CO ₂ or | VPDB=0.0020672 | |
| | ¹⁸ O | 0.204 | | carbonate | both for ¹⁸ O: ¹⁶ O | |

Πίνακας 1.1.1.1. Σχετικές αφθονίες των σταθερών ισοτόπων που συχνά απαντώνται σε οικολογικές έρευνες



Τρεις είναι οι μηγανισμοί που οδηγούν σε ισοτοπική κλασμάτωση: κατάσταση ισορροπίας (ονομάζεται επίσης θερμοδυναμική ή ανταλλαγή), κινητική, και πυρηνική στροφορμή. Οι αντιδράσεις κλασματικής ισορροπίας είναι εκείνες στις οποίες η κατανομή των ισοτόπων διαφέρει μεταξύ των γημικών ουσιών (αντιδρών σώμα έναντι του προϊόντος) ή φάσεων (π.χ., ατμός vs υγρό) όταν μια αντίδραση είναι σε ισορροπία. Σε αυτές τις αντιδράσεις τα αντιδρώντα και τα προϊόντα παραμένουν σε στενή επαφή σε ένα κλειστό, ομοιογενές σύστημα, όπου οι αντιδράσεις συνεχίζουν να πραγματοποιούνται ώστε να επιτευχθεί χημική ισορροπία. Ένα παράδειγμα μιας αντίδρασης κλασματικής ισορροπίας είναι μεταξύ διοξειδίου του άνθρακα και νερού σε ένα κλειστό δοχείο: $C^{16}O_2 + H_2^{18}O \leftrightarrow C^{18}O^{16}O + H_2^{16}O$. Στην περίπτωση αυτή τα αντιδρώντα και τα προϊόντα είναι τα ίδια, ωστόσο, οι τελικές τους μάζες διαφέρουν από τις αρχικές καθώς τα άτομα ¹⁸Ο σχηματίζουν έναν ισχυρότερο ομοιοπολικό δεσμό με τον άνθρακα σε σχέση με τα άτομα ¹⁶Ο (Faure 1986). Ο βαθμός διαφοράς μεταξύ των μαζών στις αντιδράσεις κλασματικής ισορροπίας εξαρτάται από την θερμοκρασία, με τις μεγαλύτερες διαφορές να καταγράφονται στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Γενικότερα, το βαρύτερο ισότοπο τείνει να συσσωρεύεται εκεί που οι δεσμοί είναι ισχυρότεροι (Bigeleisen 1965), έχοντας ως αποτέλεσμα η χημική ένωση να έχει τη μεγαλύτερη μοριακή μάζα (π.χ., CaCO₃ έναντι CO_2) στην πυκνότερη φάση, ή/και στη φάση με την υψηλότερη κατάσταση οξείδωσης (π.χ., CO_2 έναντι CH₄, Craig 1953).

Οι κινητικές επιδράσεις (kinetic effects) στα ισότοπα συμβαίνουν σε μη αναστρέψιμες αντιδράσεις, καθώς η αντίστροφη αντίδραση αναστέλλεται ή δεν συμβαίνει, όπως π.χ. η εξάτμιση σε ένα ανοικτό σύστημα όταν οι υδρατμοί απομακρύνονται από την δεξαμενή νερού (π.χ. ωκεανοί, λίμνες). Στις κινητικές αντιδράσεις, τόσο η ισχός των δεσμών όσο και η ταχύτητα των ισοτόπων είναι σημαντικές. Οι κινητικές αντιδράσεις κλασμάτωσης συνήθως σχετίζονται με διαδικασίες, όπως εξάτμιση, διάχυση, και ενζυματικές επιδράσεις. Η κινητική κλασμάτωση είναι συχνά εντονότερη από την κλασμάτωση λόγω ισορροπίας, με αποτέλεσμα τα ελαφρύτερα ισότοπα να συσσωρεύονται στο προϊόν (το ελαφρύτερο μετακινείται πιο γρήγορα). Η **Εικόνα 1.1.3.1** απεικονίζει την ισοτοπική αλλαγή μεταξύ των αντιδρώντων και των προϊόντων σε μια μη αναστρέψιμη κινητική αντίδραση. Αξίζει να σημειωθεί πως όταν η αντίδραση ολοκληρώνεται τότε το προϊόν στο οποίο συσσωρεύονται τα ισότοπα θα έχει την ίδια ισοτοπική σύνθεση με αρχικό στρώμα (layer) των αντιδρώντων. Επίσης, η ισοτοπική διαφορά μεταξύ υποστρώματος και στιγμιαίου προϊόντος (μέγεθος της ισοτοπικής κλασμάτωσης «ε») είναι μια σταθερά, ωστόσο δεν γίνεται άμεσα αντιληπτή λόγω της μεταβαλλόμενης κλίσης. Σε αντίθεση με τους μηχανισμούς ισορροπίας και κινητικής κλασμάτωσης, οι επιδράσεις λόγω πυρηνικής στροφορμής δεν εξαρτώνται από τη μάζα, αντίθετα προκύπτουν λόγω των διαφορών στην πουηνική δωμή μεταξύ των ισοτόπων.



Εικόνα 1.1.3.1. Σχετικές αλλαγές στις τιμές «δ» του υποστρώματος, των στιγμιαίων προϊόντων και των αθροιστικών προϊόντων κατά τη διάρκεια διεργασιών μονόδρομης κινητικής κλασμάτωσης. Η πρώτη καμπύλη (άνω) αντιπροσωπεύει το αρχικό στρώμα (layer) των αντιδρώντων, η δεύτερη (μέση) τα στιγμιαία προϊόντα και η τελευταία καμπύλη (χαμηλότερες τιμές δ) αντιπροσωπεύει το αθροιστικό προϊόν. Η οριζόντια γραμμή υπογραμμίζει το γεγονός ότι το αρχικό στρώμα (layer) των αντιδρώντων και τα αθροιστικά προϊόντα έχουν την ίδια ισοτοπική σύνθεση κατά την ολοκλήρωση της αντίδρασης [δηλαδή όλο το αρχικό στρώμα (layer) των αντιδρώντωι (layer) των αντιδρώντων και τα αθροιστικά προϊόντα έχουν την ίδια ισοτοπική σύνθεση κατά την ολοκλήρωση της αντίδρασης [δηλαδή όλο το αρχικό στρώμα (layer) των αντιδρώντων καταναλώνεται]. Ο συντελεστής κλασμάτωση «ε» είναι σταθερός. (Τροποποιημένο από Kendall & Caldwell 1998)

1.1.4. Ποσοτικοποίηση της κλασμάτωσης

Η ισοτοπική κλασμάτωση ποσοτικοποιείται με τους παράγοντες κλασμάτωσης «α», οι οποίοι ορίζονται ως ο λόγος από δύο αναλογίες ισοτόπων:

$$\alpha_{p-s} = R_p/R_s$$

όπου R είναι η αναλογία βαρέα προς ελαφριά ισότοπα των στιγμιαίων προϊόντων (R_P) και του αρχικού στρώματος (layer) των αντιδρώντων (R_S). Όταν οι αντιδράσεις είναι αμφίδρομες οι δείκτες μπορεί να υποδεικνύουν την φάση και την πλευρά μιας αντίδρασης στην οποία η ουσία εντάσσεται (π.χ., α $_{I-v} = R_I/R_V$,

με το 1 να αντιπροσωπεύει το υγρό, και ν να αντιπροσωπεύει τον ατμό). Οι τιμές των «α» συνήθως βρίσκονται κοντά στο 1.0, με εξαίρεση τα ισότοπα του υδρογόνου, όπου μπορούν να φτάνουν το «4» σε θερμοκρασία δωματίου (Kendall & Caldwell 1998). Εάν α>1, αυτό σημαίνει ότι το στιγμιαίο προϊόν είναι εμπλουτισμένο σε βαρύτερο ισότοπο σε σχέση με το αρχικό στρώμα (layer) των αντιδρώντων. Η κλασμάτωση ισορροπίας εξαρτάται από την θερμοκρασία, η οποία μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία (Εικόνα 1.1.4.1.). Ο βαθμός της κλασμάτωση είναι 10 φορές υψηλότερος για το υδρογόνο σε σχέση με το οξυγόνο και τον άνθρακα, λόγω της μεγαλύτερης διαφοράς μάζας μεταξύ των ισοτόπων υδρογόνου. Οι παράγοντες κλασμάτωσης και η ισοτοπική σύνθεση δύο ουσιών σχετίζονται σύμφωνα με:

$\alpha_{A-B} = (1000 + \delta_A)/(1000 + \delta_B)$

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

όπου τα Α και Β παριστάνουν διαφορετικές ουσίες. Όπως σημειώνεται παραπάνω οι ισοτοπικές επιδράσεις είναι γενικά μικρές (δηλαδή, α ≈ 1) με αποτέλεσμα να αναφέρεται συχνότερα η απόκλιση του συντελεστή κλασμάτωσης από την μονάδα:

$\epsilon_{A-B} = (\alpha_{A-B}-1)*1000$

όπου ε το αποτέλεσμα της διαδικασίας κλασμάτωσης; ορίζεται ως εμπλουτισμός (όταν ε>0) ή απεμπλουτισμός (όταν ε<0) των βαρειών ισοτόπων σε μία ένωση B σε σχέση με την ένωση A και εκφράζεται σε ‰. Μια άλλη εξίσωση για την ισοτοπική κλασμάτωση είναι:

$\epsilon_{A^-B} = 1000*ln\alpha_{A^-B}$

Επίσης στη βιβλιογραφία, που αφορά κυρίως οικολογικές μελέτες, αναφέρεται συχνά ο όρος «διάκριση» ο οποίος είναι κάπως συγκεχυμένος. Πρόκειται για μία έννοια που αναφέρεται στο βαθμό στον οποίο μια διεργασία (π.χ., φωτοσύνθεση) "αποφεύγει" το βαρύ ισότοπο και εκφράζεται ως:

$$\Delta_{A^-\!B} = \delta_A \text{-} \delta_B$$

 $\Delta_{A-B} = (\delta_A - \delta_B)/(1 + \delta_B/1000)$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι αυτές οι εξισώσεις δεν δίνουν πανομοιότυπες μαθηματικές λύσεις αν οι τιμές δέλτα (δ) των ουσιών Α και Β διαφέρουν περισσότερο από 10 ‰ (Hoefs 2009; Πίνακας 1.1.4.1.).



Εικόνα 1.1.4.1. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή κλασμάτωσης ισορροπίας για την ανταλλαγή ¹³C κατά τη διάρκεια της αντίδρασης όξινων ανθρακικών-διοξειδίου του άνθρακα, ανταλλαγή ¹⁸O και ²H κατά την αλλαγή υγρής-αέριας φάσης για το νερό. Το υδρογόνο έχει διαφορετική κλίμακα (άξονας δεξιά) σε σύγκριση με του οξυγόνου και του άνθρακα.

Πίνακας 1.1.4.1. Διαφορετικοί τύποι που χρησιμοποιούνται για τη σύγκριση της ισοτοπικής σύνθεσης μεταξύ δύο υλικών (Τροποποιημένο από Hoefs 2009)

| δ _A | δ_B | $lpha_{A-B},$ (1000+ δ_A)/(1000+ δ_B) | ε _{A-B} , 10 ³ *(α _{A-B} -1) | ε _{A-B} , 10 ³ *lnα _{A-B} | Δ _{A-B} , δ _A - δ _B | $\Delta_{A-B},$ $(\delta_A-\delta_B)/(1+\delta_B/1000)$ |
|----------------|------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| -10 | -5 | 0.994975 | -5.02513 | -5.03779 | -5 | -5.02513 |
| -8 | -27 | 1.019527 | 19.52724 | 19.33903 | 19 | 19.52724 |
| 1 | 5 | 0.996020 | -3.9801 | -3.98804 | -4 | -3.9801 |
| 1 | 10 | 0.991089 | -8.91089 | -8.95083 | -9 | -8.91089 |
| 1 | 20 | 0.981373 | -18.6275 | -18.8031 | -19 | -18.6275 |
| 10 | 10 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 30 | 10 | 1.019802 | 19.80198 | 19.60847 | 20 | 19.80198 |



1.2.1. Ισότοπα του οξυγόνου

Το οξυγόνο είναι ένα από τα πιο σημαντικά στοιχεία για την αποκρυπτογράφηση του παλαιοκλίματος. Όπως όλα τα στοιχεία, το οξυγόνο αποτελείται από έναν πυρήνα με πρωτόνια και νετρόνια, που περιβάλλεται από τα ηλεκτρόνια. Όλα τα άτομα οξυγόνου έχουν 8 πρωτόνια, αλλά ο πυρήνας μπορεί να περιέχει 8, 9, ή 10 νετρόνια. Το «ελαφρύ» ισότοπο οξυγόνο-16, με 8 πρωτόνια και 8 νετρόνια, είναι το πιο συχνό ισότοπο που βρίσκεται στη φύση και ακολουθείται από πολύ μικρότερες ποσότητες από το βαρύ ισότοπο οξυγόνο-18, με 8 πρωτόνια και 10 νετρόνια. Η αναλογία (σχετική αφθονία) των δύο αυτών τύπων του οξυγόνου στο νερό μεταβάλλεται με το κλίμα. Οι επιστήμονες αντιλαμβάνονται τις κλιματικές μεταβολές από την απόκλιση του λόγου «βαρύ» / «ελαφρύ» ισότοπο οξυγόνου από τα διεθνή αποδεκτά πρότυπα σε θαλάσσια ιζήματα, πυρήνες πάγου, ή απολιθώματα.



Εικόνα 1.2.1.1.: Ισότοπα οξυγόνου στον υδρολογικό κύκλο και με γεωγραφική διακύμανση (Sjögren, K.-G., Douglas Price, T., 2013)

Η εξάτμιση και η συμπύκνωση είναι οι δύο διαδικασίες που επηρεάζουν περισσότερο το λόγο «βαρύ» / «ελαφρύ» ισότοπο οξυγόνου στους ωκεανούς. Τα μόρια νερού που περιέχουν ελαφριά ισότοπα οξυγόνου $H_2^{16}O$ εξατμίζονται ελαφρώς πιο εύκολα από αυτά που περιέχουν βαριά ισότοπα οξυγόνου $H_2^{18}O$. Την ίδια στιγμή, τα μόρια υδρατμών που περιέχουν τα βαριά ισότοπα συμπυκνώνονται πιο εύκολα. Καθώς ο αέρας ψύχεται κατά την άνοδο στην ατμόσφαιρα ή την κίνηση προς τους πόλους, η υγρασία αρχίζει να συμπυκνώνεται και να πέφτει ως κατακρήμνιση. Αρχικά, οι κατακρημνίσεις περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό νερού με βαριά ισότοπα οξυγόνου, καθώς αυτά τα μόρια συμπυκνώνονται πιο εύκολα από τους υδρατμούς που περιέχουν ελαφριά ισότοπα οξυγόνου. Η απομένουσα υγρασία στον αέρας από τους υδρατμούς που περιέχουν ελαφριά ισότοπα οξυγόνου. Η απομένουσα υγρασία στον αέρας συνεχίζει να κινείται προς τους πόλους σε ψυχρότερες συνθήκες. Καθώς η υγρασία μετακινείται προς τα ανώτερα γεωγραφικά πλάτη, η βροχόπτωση ή το χιόνι αποτελείται από περισότερα μόρια νερού που περιέχουν πιο ελαφριά ισότοπο οξυγόνου.

1.2.1.1. Παράγοντες που επηρεάζουν τα ισότοπα του οξυγόνου

Ως αποτέλεσμα της ισοτοπικής κλασμάτωσης κατά τη συμπύκνωση των υδρατμών των κατακρημνισμάτων, η σύνθεση των σταθερών ισοτόπων οξυγόνου επηρεάζεται από τους ακόλουθους παράγοντες:

Επίδραση γεωγραφικού πλάτους και θερμοκρασίας

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι μάζες υδρατμών των βροχοπτώσεων υπό ψυχρές συνθήκες παρουσιάζουν μεγάλο απεμπλουτισμό των ¹⁸Ο σε σύγκριση με αυτές από θερμότερες συνθήκες. Αυτό είναι αποτέλεσμα της αυξημένης Rayleigh απόσταξης των υδρατμών και της αυξημένης ισοτοπικής κλασμάτωσης σε ψυχρότερες θερμοκρασίες (**Ingraham, 1998**). Η επίδραση της θερμοκρασίας είναι πιο έντονη σε υψηλά γεωγραφικά πλάτη με χαμηλότερες μέσες ετήσιες θερμοκρασίες (**Dansgaard, 1964; Rozanski et al.,1992**) (**Εικόνες 1.2.1.1.**



Εικόνα 1.2.1.1.1.: Μέσες ετήσιες τιμές δ¹⁸O ‰ των κατακρημνίσεων ως συνάρτηση της μέσης ετήσιας θερμοκρασίας Τ °C του αέρα στην επιφάνεια (**Dangaard, W. 1964**)



Εικόνα 1.2.1.1.2.: Μέσες ετήσιες τιμές δ¹⁸Ο ‰ των κατακρημνίσεων από Ευρωπαϊκούς σταθμούς της ΙΑΕΑ/WMO ως συνάρτηση του γεωγραφικού πλάτους (**Rozanski, K., 1993**)



Οι μάζες ατμού που κινούνται σταδιακά προς την ενδοχώρα από την αρχική πηγή τους, τους ωκεανούς, γίνονται ολοένα και πιο «φτωχές» σε ¹⁸Ο. Η ηπειρωτική επίδραση μπορεί να ποικίλει για ορισμένες περιοχές οι οποίες χαρακτηρίζονται από επεισόδια καταιγίδων (Craig, 1961; Ingraham, 1998) (Εικόνα 1.2.1.1.3.).



Εικόνα 1.2.1.1.3.: Μέσες ετήσιες τιμές δ¹⁸Ο ‰ των κατακρημνίσεων από Ευρωπαϊκούς σταθμούς της ΙΑΕΑ/WMO ως συνάρτηση της απόστασης από τον Ατλαντικό ωκεανό (**Rozanski, K., 1993**)

Η επίδραση υψομέτρου, σύμφωνα με το οποίο οι μάζες υδρατμών γίνονται ολοένα και πιο «φτωχές» σε ¹⁸Ο σε περιοχές με μεγαλύτερο υψόμετρο, είναι το αποτέλεσμα των αυξημένων βροχοπτώσεων και των μεγαλύτερων παραγόντων κλασμάτωσης που προκύπτουν από τις ψυχρότερες μέσες θερμοκρασίες σε υψηλότερα υψόμετρα (Friedman and Smith, 1970; Clark and Fritz, 1997) (Εικόνα 1.2.1.1.4.).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Επίδραση υψομέτρου



Εικόνα 1.2.1.1.4.: Μέσες ετήσιες τιμές δ¹⁸Ο ‰ των κατακρημνίσεων από σταθμούς σε όλες τις περιφέρειες της Ελλάδος ως συνάρτηση του υψομέτρου (**Dotsika et al., 2010**)

1.2.1.2. Η ισοτοπική καταγραφή του οξυγόνου ¹⁸Ο στον Ελλαδικό χώρο

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

A D W

Α.Π.Θ

Η ισοτοπική καταγραφή του οξυγόνου ¹⁸Ο κατακρημνισμάτων στον Ελλαδικό χώρο έχει πραγματοποιηθεί από τους **Dotsika et al., 2010** στο εργαστήριο Σταθερών ισοτόπων και Ραδιοάνθρακα, στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Η κατανομή των τιμών δ¹⁸Ο φαίνεται στην **Εικόνα 1.2.1.2.1.** όπου τα βασικά συμπεράσματα αφορούν: 1) την εξάντληση των τιμών δ¹⁸Ο των βροχοπτώσεων στα υψηλότερα υψόμετρα (επίδραση υψομέτρου), 2) μία σταδιακή αύξηση των τιμών δ¹⁸Ο σε σχέση με την απόσταση των σταθμών από την θάλασσα, 3) μια μεγάλη περιοχή με σχετικά εξαντλημένες τιμές δ¹⁸Ο που παρατηρούνται στο ανατολικό τμήμα της Ελλάδα, ως αποτέλεσμα των χαμηλότερων υψομέτρων και μια πιθανών μορφολογικών επιδράσεων (οροσειρά της Πίνδου), 4) τις υψηλότερες τιμές δ¹⁸Ο των βροχοπτώσεων σε όλη την Ελλάδα παρατηρούνται στο νότιο τμήμα αναδεικνύοντας το ζεστό και ξηρό κλίμα αυτών των περιοχών καθώς και τη συμμετοχή υδρατμών που προέρχονται από το Αιγαίο και 5) τις μικροκλιματικές συνθήκες που χαρακτηρίζουν μεγάλες πόλεις όπως η Αθήνα.

Τα παραπάνω συμπεράσματα προκύπτουν από διάφορες διεργασίες, συμπεριλαμβανομένης της συμβολής των διαφόρων πηγών υγρασίας. Οι κύριες πηγές υγρασίας είναι η Μεσόγειος Θάλασσα, ιδιαίτερα κατά μήκος του ανατολικού τμήματος της Ελλάδας και ο Ατλαντικός Ωκεανός, το αποτύπωμα των οποίων μπορεί να εντοπιστεί σε ορισμένα από τα κατακρημνίσματα που πέφτουν στη δυτική πλευρά της ελληνικής ηπειρωτικής χώρας. Η Ελλάδα χωρίζεται σε δύο διακριτά τμήματα από τα βουνά της Πίνδου, τόσο από τη γεωγραφική όσο και τη μορφολογική άποψη, αλλά και όσον αφορά την επίδραση της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας στην τοπική μετεωρολογία, ειδικά στη βροχόπτωση και την ισοτοπική σύνθεση. Το ανατολικό τμήμα δέχεται πολύ μικρότερους όγκους βροχοπτώσεων απεμπλουτισμένους σε βαριά ισότοπα σε σχέση με το δυτικό τμήμα, ως αποτέλεσμα της συμπύκνωσης που προκαλείται από τη μεταβολή στη μορφολογία κατά την πορεία του υγρού αέρα.



Εικόνα 1.2.1.2.1.: Χωρική κατανομή των τιμών δ¹⁸Ο (‰) κατακρημνισμάτων σε όλη την Ελλάδα (Dotsika et al., 2010).

Επιπλέον, σημαντικές είναι και οι παρατηρήσεις σχετικά με την ισοτοπική βαθμίδα (Πίνακας 1.2.1.2.1.) σε σχέση με το υψόμετρο για κάθε γεωγραφικό διαμέρισμα όπου παρουσιάζονται σημαντικές διακυμάνσεις, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία, υποδεικνύοντας την παρουσία των μικρών υδρολογικών λεκανών των πηγών όπως φαίνεται από την χαμηλή παροχή του νερού των πηγών.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

δρας

יי כ(

| υπολογίζεται από πρωτογενή δεδομένα (Dotsika et al., 2010) | Πίνακας 1.2.1.2.1. Η ισοτοπική βαθμίδα (δ^{18} O ‰/100m) σε νερά πr | ιγών από διάφορες περιοχές της Ελλάδας, που |
|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| | υπολογίζεται από πρωτογενή δεδομένα (Dotsika et al., 2010) | |

| Περιοχή | Ισοτοπική βαθμίδα δ ¹⁸ O‰/100 m | | |
|----------------------------|-----------------------------------------------|--|--|
| Ανατολική Μακεδονία Θράκη | | | |
| Ορεστιάδα | -0.70 | | |
| Νέα Κεσσάνη | -0.23 | | |
| Θάσος | -0.06 | | |
| Μακεδονία | | | |
| Αλιάκμονας | -0.06 | | |
| Αξιός | -0.20 | | |
| Κοζάνη | -0.12 | | |
| Κοζάνη έως Θεσσαλονίκη | | | |
| Ήπειρος | | | |
| Ήπειρος-Καλαμάς | -0.16 | | |
| πεδιάδα του ποταμού Λούρου | -0.07 | | |
| Βόρεια Ήπειρος | -0.15 | | |
| Θεσσαλία | | | |
| Δυτική Θεσσαλία | -0.06 | | |
| Στερεά | | | |
| Λεκάνη του Μόρνου | -0.20 | | |
| Τριχωνίδα | -0.15 | | |
| Πελοπόννησος | | | |
| Ηλεία | -0.34 | | |
| Λακωνία | -0.27 | | |
| Σπάρτη | | | |
| Κρήτη | | | |
| Άγιος Νικόλαος | -0.22 | | |
| νησιά του Αιγαίου | | | |
| Κως | -0.33 | | |



Υπάρχουν δύο σταθερά ισότοπα του άνθρακα: το ισότοπο ¹²C που είναι πιο άφθονο (98.89% του ολικού άνθρακα) και το πιο σπάνιο ¹³C (1.11%). Η σημειογραφία δ¹³C χρησιμοποιείται για να εκφράσει το λόγο ¹³C/¹²C σε ένα δείγμα και δίνεται σε μονάδες ‰. Ο λόγος ¹³C/¹²C μετριέται σε σύγκριση σε σύγκριση με ένα standard Vienna Pee Dee Belemnite (PDB) σύμφωνα με τον ακόλουθο τύπο:

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

Όσον αφορά το διοξείδιο του άνθρακα θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ατμοσφαιρική δεξαμενή θεωρείται σταθερή όπου η οι τιμές δ^{13} C κυμαίνονται περίπου στο -7‰ (Keeling C. D., 1961). Δεδομένου ότι η ατμοσφαιρική δεξαμενή προμηθεύει σταθερές τιμές ισοτοπικού άνθρακα, το νερό και οι ισοτοπικές κλασματώσεις είναι υπεύθυνες για την διαφοροποίηση των τιμών δ¹³C στα φυτά. Κατά την διάρκεια της φωτοσύνθεσης έχει παρατηρηθεί πως τα φυτά προτιμούν να προσλαμβάνουν 12 C σε σχέση με το 13 C του ατμοσφαιρικού CO₂, με αποτέλεσμα τα φυτά να έχουν χαμηλότερες τιμές δ^{13} C σε σχέση με το ατμοσφαιρικό CO2. Οι φωτοσυνθετικοί κύκλοι που ακολουθούν τα φυτά είναι τρεις: C3, C4 και CAM (Εικόνα 1.2.2.1.). Ο κάθε ένας διαφοροποιείται στο πώς προσλαμβάνει τον άνθρακα, και κάθε ένας μπορεί να εμφανίσει διαφορετικό βαθμό κλασμάτωσης σε σγέση με το ατμοσφαιρικό CO2. Ο C3 φωτοσυνθετικός τύπος διαφοροποιείται περισσότερο με το ατμοσφαιρικό CO_2 , και για το λόγο αυτό εμφανίζει πιο αρνητικές τιμές δ^{13} C από -20‰ (ανοιγτές περιογές) έως -35‰ (κλειστές περιογές) (Ehleringer, J. R., et al., 1993; O'Leary MH, 1988), ενώ ο C4 διαφοροποιείται λιγότερο εμφανίζοντας λιγότερο αρνητικές τιμές από -9‰ έως -19‰ (Ehleringer, J. R., et al., 1993; O'Leary MH, 1988). Ο φωτοσυνθετικός τύπος CAM εμφανίζει ενδιάμεσες τιμές εξαρτώμενος από τις συνθήκες ανάπτυξης του φυτού. Τα περισσότερα φυτά σε εύκρατες συνθήκες εμφανίζουν τον C3 τύπο φυτών (δέντρα και δημητριακά), ενώ σε πολλά ξηρά περιβάλλοντα εμφανίζεται ο C4 τύπος (καλαμπόκι, κεχρί, γρασίδι). Ο CAM τύπος είναι σπάνιος και εμφανίζεται σε παχύφυλλα όπως ο κάκτος. Τα διαλυμένα ανθρακικά των λιμνών και των ποταμών μπορεί να προέρχονται από ένα πλήθος πηγών (Εικόνα 1.2.2.2.). Τα ανθρακικά μπορεί να προέρχονται από το ατμοσφαιρικό CO2 ενδέχεται όμως να περιλαμβάνουν και γεωλογικές πηγές. Το διαλυμένο CO2 συνήθως κυριαρχεί, ωστόσο τα υδροχαρή φυτά συχνά εμφανίζουν δ^{13} C τιμές παρόμοιες με αυτές των χερσαίων.



Εικόνα 1.2.2.1.: Ιστόγραμμα δ¹³C τιμών σε C3 και C4 τύπους τιμών (από Cerling and Harris, 1999)



Εικόνα 1.2.2.2.: δ¹³C τιμές ορισμένων σημαντικών δεξαμενών άνθρακα (Hoefs J., 2009)



Υπάρχουν δύο σταθερά ισότοπα του αζώτου: ¹⁴N (99.634%) και ¹⁵N (0.366%). Ο λόγος ¹⁵N/¹⁴N σε ένα δείγμα εκφράζεται ως δ¹⁵N ‰. Το πρότυπο του ατμοσφαιρικού αζώτου (AIR) ορίζεται ως 0‰, ωστόσο συχνά καταγράφεται μεταξύ 1.4‰ και 1.6‰ (**Hoefs J., 2009**).

Oi βιολογικές αντιδράσεις αναγωγής που μετατρέπουν το άζωτο από νιτρικά (NO₃⁻) σε νιτρώδη (NO₂⁻), σε υποξείδιο του αζώτου (N₂O), σε αέριο άζωτο (N₂) και σε αμμωνία (NH₃) είναι πιο γρήγορες για τα ¹⁴N σε σχέση με τα ¹⁵N, με αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη συχνότητα ταλαντώσεων στους δεσμούς των ¹⁴N απ' ότι στους δεσμούς των ¹⁵N (**Owens, 1987**). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα προϊόντα των αντιδράσεων να είναι απεμπλουτισμένα σε ¹⁵N (**Quun**λότερος λόγος ¹⁵N/¹⁴N και χαμηλότερο δ¹⁵N) σε σχέση με τα αντιδρώντα. Εάν η δεξαμενή των αντιδρώντων είναι κλειστή ή παρουσιάζει εισροές και εκροές οι οποίες είναι αργές σε σχέση με μία από τις διαδικασίες αναγωγής η δεξαμενή θα εμπλουτιστεί σε ¹⁵N. Ένα παράδειγμα είναι το επιφανειακό νερό του ανατολικού τροπικού Ειρηνικού Ωκεανού, το οποίο είναι απεμπλουτισμό σε ¹⁵N των νιτρικών, της τάξης του 1% (ή 10 ‰) (**Cline and Kaplan, 1975**). Η απονιτροποίηση σε περιοχές του ωκεανού με χαμηλό οξυγόνο, όπως ο ανατολικός τροπικός Ειρηνικών των ωκεανών σε σχέση με την ατμόσφαιρα και τις χερσαίες τιμές αζώτου (**Sigman et al., 1999; Wada et al., 1975**).

Κατά τη διάρκεια της αναγωγής του N₂ σε NH₃ από βακτήρια, το ατμοσφαιρικό άζωτο (δ¹⁵N = 0 ‰), το οποίο είναι ήδη απεμπλουτισμένο σε βαριά ισότοπα σε σχέση με αυτό των ωκεανών, απεμπλουτίζεται περισσότερο, έχοντας ως αποτέλεσμα ένα οργανικό άζωτο με δ¹⁵N τιμές της τάξης του -2.7 ‰ (Sachs and Repeta, 1999). Στις περιοχές του ωκεανού όπου ο σχηματισμός του αζώτου είναι εκτεταμένος, όπως ο υποτροπικός βόρειος Ειρηνικός (Karl et al., 1997; Liu et al., 1996) και η Μεσόγειος θάλασσα (Sachs and Repeta, 1999), οι τιμές δ¹⁵N είναι χαμηλές στο φυτοπλαγκτόν, σε σχέση με τις παγκόσμιες μέσες τιμές των ωκεανών. Οι αντιδράσεις οξείδωσης που μετατρέπουν την αμμωνία σε N₂O, NO₂⁻ και NO₃⁻ κατά τη διάρκεια της νιτροποίησης μπορεί να οδηγήσουν επίσης σε ισοτοπική κλασμάτωση (Mariotti et al., 1981; Yoshida et al., 1989). Οι ισοτοπικές τιμές του αζώτου συνήθως κυμαίνονται από 3-8 ‰ για ιζήματα σε καλά οξυγονωμένα νερά (Altabet and Francois, 1994; Sachs and Repeta, 1999), ενώ το συνολικό φάσμα των ισοτοπικών διακυμάνσεων είναι συνήθως μικρότερο από 5 ‰.



Εικόνα 1.2.3.1.: δ¹⁵Ν τιμές ορισμένων γεωλογικά σημαντικών πηγών αζώτου (Hoefs J., 2009)



Εικόνα 1.2.3.2.: Σημαντικές διαδρομές και δεξαμενές στον κύκλο του αζώτου (Dawson, T. E., et al., 2002)

1.3. Τα σταθερά ισότοπα ως πηγή πληροφοριών του παρελθόντος

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Α.Π.Θ

Στη διάρκεια των τελευταίων ετών, ο ρόλος των σταθερών ισοτόπων έχει επεκταθεί από μία εξειδικευμένη προσέγγιση σε βασική εφαρμογή στις παλαιοκλιματικές έρευνες (Canti and Huisman, 2015; Rehren, 2015; Szpak, 2014). Αρχικά, οι ισοτοπικές προσεγγίσεις αφορούσαν ένα στενό εύρος ερωτήσεων που εντοπίζονταν κυρίως στις διατροφικές συνήθειες των ανθρώπων π.χ. η ανάπτυξη και η εξέλιξη της καλλιέργειας του καλαμποκιού ή η ποσοστιαία συμμετοχή των θαλάσσιων και χερσαίων πόρων. Τα θέματα αυτά είναι σχετικά εύκολα διαχειρίσιμα όταν διαχωρίζονται εμφανώς ισοτοπικά, όπως ο διαχωρισμός των ισοτόπων του ανόφρακα μεταξύ του φωτοσυνθετικού κύκλου C3 και C4 ή ο διαχωρισμός των ισοτόπων του αζώτου μεταξύ της θαλάσσιας και χερσαίας διατροφής. Ωστόσο σήμερα, τα ισότοπα χρησιμοποιούνται για την διερεύνηση πλήθους ερωτημάτων που αφορούν την κλιματική καταγραφή στην διαβίωση, την κινητικότητα μαζί με τις γεωργικές/κτηνοτροφικές δομές, η κοινωνική οργάνωση με τις πολύπλοκες σχέσεις που τη χαρακτηρίζουν, η κοινωνική ιδιότητα και έμφυλα ζητήματα είναι ένα δείγμα των θεμάτων που διερευνώνται σήμερα και που τα σταθερά ισότοπα έχουν μεγάλο πεδίο εφαρμογής (Balasse et al., 2001, 2002; Barrett and Richards, 2004; Makarewicz and Tuross, 2006; Sealy, 2006; Somerville et al., 2013; Tung and Knudson, 2008).

1.3.1. Τα σταθερά ισότοπα ως διάδρομος μετάβασης από την βιοχημεία στις κλιματικές μεταβολές

Οι ισοτοπικές καταγραφές του περιβάλλοντος στους ιστούς των φυτών και των ζώων μπορούν να αποτελέσουν ένα μέσο για τη διερεύνηση του τρόπου διαβίωσης των ανθρώπινων κοινοτήτων, της ανθρώπινης κινητικότητας, καθώς και πρακτικές με τις οποίες οι άνθρωποι εκμεταλλεύονταν την άγρια και εξημερωμένη χλωρίδα και πανίδα στις αρχαίες κοινωνίες. Η δυναμική των σταθερών ισοτόπων ως ένα κλιματικό, αλλά και διαιτητικό, ιχνηθέτη τα καθιστά απαραίτητα στις παλαιοκλιματικές μελέτες βασισμένες σε αρχαιολογικά υλικά, καθώς υπολείμματα τροφής και οστών είναι συνήθη στις αρχαιολογικές ανασκαφές. Μεγάλο μέρος της έρευνας που χρησιμοποιεί την ισοτοπική προσέγγιση σε αρχαιολογικά σύνολα βασίζεται στην καθιερωμένη πλέον επιστήμη της ισοτοπικής γεωχημείας περιβάλλοντος και υλικών (Craig, 1953; Park and Epstein, 1960). Το πεδίο της ιχνηθέτησης της τροφής προέκυψε από την ραδιοχρονολόγηση εντοπίζοντας πως οι χρονολογήσεις που συνόδευαν υλικά του C4 φωτοσυνθετικού κύκλου ήταν πολύ νεότερες από αυτές του C3 κύκλου (Bender, 1968). Μεταγενέστερες

<u>Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης</u>

μελέτες βασίστηκαν σε αυτή την παρατήρηση και χρησιμοποίησαν ευρέως τα σταθερά ισότοπα του άνθρακα ως ένα φυσικό ιχνηθέτη στη δομή της τροφικής αλυσίδας (e.g., DeNiro and Epstein, 1976, 1978; Van der Merwe and Vogel, 1978; Vogel and van der Merwe, 1977). Ωστόσο το πεδίο αυτό διευρύνθηκε γρήγορα συμπεριλαμβάνοντας τα ισότοπα του αζώτου στους ζωικούς ιστούς (DeNiro and Epstein, 1981; Minagawa and Wada, 1984; Schoeninger et al., 1983; Schoeninger and DeNiro, 1984), τα ισότοπα του οξυγόνου μεταξύ των τοπικών υδατικών δεξαμενών και των ιστών των θηλαστικών (Longinelli, 1984; Luz et al., 1984) καθώς επίσης και το στρόντιο σε οστέινα και οδοντικά υπολείμματα ως μία γεωλογική πηγή ιγνηθέτησης (Ericson, 1985). Το πεδίο των σταθερών ισοτόπων στην ανασύσταση της παλαιοδιατροφής ξεκίνησε σταδιακά στην βόρεια Αμερική (Van der Merwe and Vogel, 1978; Vogel and van der Merwe, 1977) με τη μελέτη της εξάπλωσης της καλλιέργειας του καλαμποκιού, την μετάβαση από την θαλάσσια στην χερσαία διατροφή στην βόρεια Ευρώπη στη νεολιθική περίοδο (Tauber, 1981) καθώς και σχετικές εργασίες στο συγκριμένο πεδίο αλλά με διαφορετικό περιβαλλοντικό πλαίσιο (Noe-Nygaard, 1988; Schwarcz et al., 1985; Sealy and van der Merwe, 1985, 1986; Walker and DeNiro, 1986). Οι μελέτες που επικεντρώνονται στην απάντηση σύγχρονων αρχαιολογικών επιδιώκουν την αποσαφήνιση της επίδρασης των περιβαλλοντικών παραγόντων στις ισοτοπικές καταγραφές με σκοπό την καλύτερη κατανόηση της εξέλιξης των αρχαίων οικοσυστημάτων (DeNiro and Epstein, 1981; Tieszen et al., 1983). Ένα βασικό ερώτημα που προκύπτει άμεσα αφορά το βαθμό στον οποίο οι ισοτοπικοί λόγοι στα αργαία οστά και δόντια είναι αξιόπιστοι ή έχουν αλλοιωθεί λόγω αλληλεπίδρασης με το περιβάλλον. Στις δεκαετίες του '80 και του '90 αναπτύχθηκαν πλήθος μεθοδολογιών ακριβώς πάνω στην διερεύνηση της διατήρησης των αυθεντικών πληροφοριών των αρχαιολογικών ευρημάτων και τον εντοπισμό των πιθανών διαγενετικών επεισοδίων (Krueger, 1991; Lee-Thorp and van der Merwe, 1987; Masters, 1987; Nelson et al., 1986; Schoeninger and DeNiro, 1982; Sullivan and Krueger, 1981, 1983; Tuross et al., 1980). Επομένως, την καθιέρωση των σταθερών ισοτόπων στην αρχαιολογία ακολούθησαν οι λεπτομερείς έρευνες για τον εντοπισμό των διαγενετικών επεισοδίων πριν την παλαιοπεριβαλλοντική και παλαιοδιατροφική ερμηνεία (Fizet et al., 1995; Iacumin et al., 1996; Lee-Thorp et al., 1994). Αυτή η τάση ενισχύθηκε περαιτέρω, με μία σειρά τεχνολογικών προσεγγίσεων στα πλαίσια της φασματομετρίας μάζας και της περιβαλλοντικής αρχαιολογίας. Αυτή η τεχνολογική εξέλιξη επέφερε το μέσο για την δημιουργία μεγάλων βάσεων δεδομένων απαραίτητες στο πεδίο της αργαιολογίας για την κατανόηση του εύρους της μεταβλητότητας των τιμών που αποτελούν ερμηνευτική παρατήρηση.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

1.4. Τα οστά των αρχαιολογικών ανασκαφών ως δείκτες κλιματικής διακύμανσης

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Α.Π.Θ

Η ανθεκτικότητα και η χημική σταθερότητα των οστών, ιδιαίτερα ως απολιθώματα, εξηγούν το γεγονός ότι αποτελούν μία σημαντική δεξαμενή πληροφοριών. Συγκεκριμένα η δομή των οστών ακολουθεί μία δομική ιεραρχία στην οποία κάθε επίπεδο αντανακλά την αλληλεπίδρασή του με το περιβάλλον. Επομένως, τα ισοτοπικά στοιχεία που προκύπτουν συνδέονται άμεσα με τις κλιματικές συνθήκες στον τόπο όπου ο συγκεκριμένος ζωντανός οργανισμός έζησε, αυξάνοντας έτσι το εύρος και την ακρίβεια της παλαιοπεριβαλλοντικής ερμηνείας.

Η χημική ταυτότητα του οστού αντανακλά αυτά που ο οργανισμός τρώει και πίνει. Η χημική του σύσταση, η οποία είναι αρκετά πολύπλοκη και ελέγχεται κυρίως από τους ομοιοστατικούς μηχανισμούς κατά την ανάπτυξη του οστού. Από την άλλη, η ισοτοπική σύσταση αντανακλά άμεσα αυτό που λαμβάνεται ως τροφή και υπόκειται σε μεταβολές μέσα από διεργασίες πέψης και απέκκρισης, με αποτέλεσμα τη σύνθεση των ιστών ακολουθώντας έναν κύκλο διεργασιών. Ως εκ τούτου, σε μια πρώτη προσέγγιση, η ισοτοπική σύσταση των οστών ενός ζώου δίνει ποσοτικές πληροφορίες σχετικά τις επικρατούσες κλιματικές συνθήκες και την διατροφή του.

1.4.1. Σχέση μεταξύ της ισοτοπικής σύστασης των οστών και της διατροφής ενός ζώου

Η πρωτοποριακή δουλειά των **DeNiro & Epstein (1978; 1981)** που βασιζόταν σε διατροφικά πειράματα μικρών ζώων, κατέληξαν στο ότι η ισοτοπική σύσταση ολόκληρου του σώματος και των περισσοτέρων ιστών, αντανακλά απευθείας αυτή της τροφής για τον άνθρακα και το άζωτο. Δεδομένου ότι η διατροφή είναι ένα μείγμα διαφόρων συστατικών (π.χ. πρωτεΐνη, υδατάνθρακες και λίπη) όπου πιθανά να έχουν διαφορετική ισοτοπική σύσταση, όπως και οι διαφορετικοί ιστοί (π.χ. οι τιμές ¹³C των ανθρακικών των οστών είναι διαφορετικές από αυτές του κολλαγόνου) χρειάζεται μεγάλη ακρίβεια για τον χαρακτηρισμό των σχέσεων και την κατανόηση των μεταβολικών αντιδράσεων. Στην ίδια κατεύθυνση οι τιμές ¹⁸O των ανθρακικών του βιοαπατίτη έχουν μελετηθεί για την σχέση τους με το πόσιμο νερό. Η ισοτοπική σύσταση ενός ζώου (οστά, δόντια, ιστοί) και αυτή της τροφής που τρώει και του νερού που πίνει, φαίνεται να είναι στενά συνδεδεμένες. Όσο οι μελέτες εμβαθύνουν σε αυτό το πεδίο τόσο πιο εμφανής γίνεται η πολυπλοκότητα αυτών των δεσμών. Επιπλέον ο έλεγχος των ισοτοπικών μοτίβων στα σύγχρονα ζώα έχει ενισχύει σημαντικά την κατανόηση των διατροφικών συνηθειών συνηθειών μοτίβων στα σύγχρονα ζώα έχει ενισχύει σημαντικά την κατανόηση των διατροφικών συνηθειών των ισοτοπικών μοτίβων στα σύγχρονα ζώα έχει



Η ακαμψία των οστών και δοντιών οφείλεται στην ανόργανη φάση τους, τον βιοαπατίτη. Ο βιοαπατίτης αποτελεί περίπου το 75% κατά βάρος του οστού, το 97% της αδαμαντίνης και λιγότερο από το 75% της οδοντίνης. Στην αδαμαντίνη ο βιοαπατίτης διαθέτει ένα αρκετά καλά αναπτυγμένο κρυσταλλικό πλέγμα ωστόσο συνήθως περιέχει και άλλα ιόντα, όπως τα ανθρακικά, όπου μπορούν να ενσωματώσουν επιπλέον ιόντα όπως τα F^+ μέσω της ανταλλαγής με OH^- ή Sr^{2+} μέσω της ανταλλαγής με Ca^{2+} . Στα οστά και την οδοντίνη περίπου το μισό του όγκου καταλαμβάνεται από το πρωτεϊνικό κολλαγόνο, όπου έχει τη δομή μικρο-ινών και το οποίο λειτουργεί σαν μία μήτρα για την απόθεση του βιοαπατίτη. Ο βιοαπατίτης αναπτύσσεται σε κρυσταλλικές δομές, πλήρως ενσωματωμένες μεταξύ των ινών κολλαγόνου ενώ από μόνοι τους οι κρυσταλλίτες (crystallites) του βιοαπατίτη είναι σχετικά ασταθείς.



Copyright © 2004 Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings.

Εικόνα 1.4.2.1.: Αποτύπωση της δομής των οστών

Η αδαμαντίνη και η οδοντίνη αναπτύσσονται διατηρώντας τα ενδιάμεσα στρώματα (layers) που αντιστοιχούν σε χρονικές περιόδους (ημερήσια έως ετήσια κλίμακα). Ένα δόντι συνήθως περιέχει ένα πλήρες αρχείο δεδομένων στη φάση της ταχείας ανάπτυξης στην πρώιμη ηλικία ενός ζώου. Στα οστά το μοτίβο ανάπτυξης της επανα-απορρόφησης του παλαιού οστού (κολλαγόνο και βιοαπατίτης) και απόθεσης του νέου, πραγματοποιείται από εξειδικευμένα κύτταρα. Κατά την οντογένεση εξελίσσεται ένα δυναμικό μοτίβο επανα-απορρόφησης και εκ νέου απόθεσης το οποίο αναφέρεται με τον όρο «turnover». Ως εκ τούτου, ένα δείγμα του οστού μπορεί να παρέχει πληροφορίες για το χρόνο που σχηματίστηκε στη διάρκεια της ζωής του ζώου, ανάλογα με την ηλικία του ζώου, το είδος του οστού, κλπ. Λαμβάνοντας υπόψη την εποχικότητα της σίτισης αρκετές εργασίες εστιάζονται στην κατανόηση των προσωρινών διακυμάνσεων των ισοτόπων αξιοποιώντας μετρήσεις στην αδαμαντίνη και οδοντίνη (Koch et al., 1989; Balasse et al., 2003; Εικόνα 1.4.2.2.).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Εικόνα 1.4.2.2. Διαδοχική δειγματοληψία αδαμαντίνης κατά μήκος του δοντιού και διακύμανση των ισοτοπικών τιμών οξυγόνου (δ¹⁸Ο) του βιοαπατίτη (Balasse 2003)

Η εναπόθεση του βιοαπατίτη αφορά τη δέσμευση εξωκυτταρικών ιόντων ασβεστίου, φωσφόρου και μιας μικρής ποσότητας ανθρακικών σε μία προϋπάρχουσα οργανική μήτρα η οποία χαρακτηρίζεται κυρίως από κολλαγόνο, αλλά και από άλλες πρωτεΐνες σε μικρότερη ποσότητα οι οποίες έχουν πολύ σημαντικό ρόλο στη δομή του οστού. Το ενδιαφέρον της ισοτοπικής σύστασης της ανόργανης φάσης έχει συγκεντρωθεί στο οξυγόνο και τον άνθρακα των ανθρακικών καθώς επίσης και στο οξυγόνο των φωσφορικών ιόντων. Η ανταλλαγή μεταξύ ανθρακικού (ή διττανθρακικού) οξυγόνου και του οξυγόνου του νερού είναι συνήθης φυσική διαδικασία, ενώ ο άνθρακας των ανθρακικών είναι άμεσα συνδεδεμένος με κυκλοφορία του CO₂.

1.4.2.1. Ισοτοπικές τιμές άνθρακα και οξυγόνου του βιοαπατίτη

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η ισοτοπική σύνθεση του άνθρακα του βιοαπατίτη χρησιμοποιείται ευρέως για την ανασύσταση των παλαιοοικολογικών πληροφοριών, ενώ με τις ισοτοπικές τιμές του οξυγόνου των ανθρακικών προκύπτουν πληροφορίες σχετικά με το παλαιοκλίμα (Koch, P.L., 1998; Kohn et al, 1996). Οι τιμές δ^{18} Ο του σώματος του θηλαστικού σχετίζεται με την ισοτοπική σύσταση του οξυγόνου που εισάγεται στον οργανισμό και επηρεάζεται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Ο βιοαπατίτης παρουσιάζει ισοτοπικές τιμές δ¹⁸Ο που αντανακλούν την ισοτοπική σύνθεση του νερού και την θερμοκρασία στην οποία το ορυκτό αποτίθεται. Το νερό του σώματος των θηλαστικών σχηματίζεται κυρίως από το ατμοσφαιρικό Ο2, το πόσιμο νερό και το οξυγόνο που περιέχεται στις τροφές. Ωστόσο το πόσιμο νερό, παρά η τροφή, είναι εκείνο που καθορίζει την ισοτοπική καταγραφή του βιοαπατίτη, καθώς οι ατμοσφαιρικές τιμές O2 είναι σχετικά σταθερές (Dole et al., 1954; Kroopnick & Craig, 1972). Επιπλέον καθώς τα θηλαστικά είναι θερμόαιμα, η θερμοκρασία απόθεσης των ορυκτών είναι σταθερή έγοντας ως αποτέλεσμα μία ισοτοπική ισορροπία ¹⁸Ο μεταξύ των ορυκτοποιημένων ιστών και του νερού του σώματος, με αυτή την ισορροπία να είναι χαρακτηριστική για κάθε είδος ζώου (Bryant et al., 1996; Longinelli, 1984; Luz et al., 1984). Στην Εικόνα 1.4.2.1.1. παρουσιάζονται γαρακτηριστικές εξισώσεις για διάφορα είδη, όπως παρουσιάζονται από τους Antonio Longinelli and Sergio Deganello 1999. Ορισμένες από αυτές τις εξισώσεις έχουν αναδιατυπωθεί ενώ έχουν προταθεί και για άλλα είδη ζώων. Στο εργαστήριο Σταθερών Ισοτόπων και Ραδιοάνθρακα, INN, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, οι Dotsika et al., 2011 έχουν καταλήξει σε χαρακτηριστική εξίσωση για το είδος Ursus ingressus $\delta^{18}O_w = 1.00^*$ $\delta^{18}O_c - 32.9$ στην περιοχή της Αριδαίας, στο νομό Πέλλας, όπου χρησιμοποιήθηκε για την ανασύσταση των παλαιοκλιματικών συνθηκών. Βασικό συμπέρασμα στα πλαίσια αυτής της εργασίας είναι ότι τα δείγματα των οστών είναι πιο κατάλληλα για τις παλαιοοικολογικές μελέτες σε σχέση με τα δόντια, όταν δεν εντοπίζεται κάποιο διαγενετικό επεισόδιο. Σύμφωνα με τους

Hedges et al. (2003), τα οστά φέρουν αρκετά πλεονεκτήματα για τις παλαιοκλιματικές πληροφορίες καθώς τα οστά των ζώων αντανακλούν τους μέσους όρους τοπικών και χρονικών διακυμάνσεων σε αντίθεση με τα δόντια που καταγράφουν εποχιακές διακυμάνσεις. Επιπλέον, τα οστά είναι σχετικά άφθονα καλύπτοντας συνήθως διάφορες χρονολογικές φάσεις των ανασκαφών.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Εικόνα 1.4.2.1.1. Συσχέτιση τιμών δ^{18} Oc‰ του βιοαπατίτη των οστών και του πόσιμου νερού δ^{18} Ow‰ για διαφορετικά είδη ζώων από Antonio Longinelli and Sergio Deganello 1999. [δ^{18} O_p values converted to δ^{18} O_c by using proposed equation δ^{18} O_p=0.98* δ^{18} O_c-8.5 Iacumin et al., 1996]

Tα ανθρακικά του βιοαπατίτη είναι εμπλουτισμένα σε ¹³C σε σχέση με τις ισοτοπικές τιμές άνθρακα της διατροφής. Αυτή η κλασμάτωση έχει υπολογισθεί και εκτιμηθεί από εργασίες στις οποίες εφαρμόστηκαν ελεγχόμενα διατροφικά μοντέλα. Γενικότερα ο εμπλουτισμός αυτός κυμαίνεται από 6‰ έως 15‰, ενώ πιο συγκεκριμένα για τα τρωκτικά κυμαίνεται από 9‰ έως 11‰ (Tieszen, L. L et al., 1983; Ambrose, S.H., Norr, L., 1993) και από 12‰ έως 14‰ για τα φυτοφάγα ζώα (Balasse, M., 2002; Cerling TE, Harris JM., 1999; Lee-Thorp, J. A., and van der Merwe, N. J., 1987; Sullivan, C.H. & Krueger, H.W., 1981).




Εικόνα 1.4.2.1.2. Μοντέλο τροφικής αλυσίδας για φυτοφάγα και σαρκοφάγα όπου φαίνονται οι ισοτοπικές κλασματώσεις στα διάφορα τροφικά επίπεδα (Lee-Thorp, 1989)

1.4.3. Η οργανική φάση του οστού

Αναφορικά με την οργανική φάση του οστού, το κολλαγόνο συγκροτείται από αμινοξέα τα οποία δεσμεύονται από εξειδικευμένα κύτταρα. Η περίσσεια των αμινοξέων χρησιμοποιείται ως μεταβολικό καύσιμο. Μελέτες που αφορούν την απόθεση πρωτεΐνης χωρίς επανα-σύνθεση, όπως τα μαλλιά ή τα νύχια (O'Connell and Hedges 1999; Ayliffe et al 2004; West et al 2004), δείχνουν μία ανταπόκριση της διατροφικής αλλαγής μέσα σε λίγες μέρες, με μία νέα ισορροπία που έχει προκύψει κατά τη διάρκεια αρκετών εβδομάδων (για ανθρώπους ή άλογα). Επιπλέον το κολλαγόνο είναι ένα αξιόπιστο βιολογικό υλικό, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ραδιοχρονολόγηση και το οποίο επηρεάζεται σε λιγότερο βαθμό από περιβαλλοντικές επιμολύνσεις π.χ. περιβάλλον ταφής. Επομένως, το κολλαγόνο που παράγεται

από το οστό, εφόσον διαπιστωθεί η καλή του κατάσταση, τότε αυτό το βιολογικό μόριο αντανακλά εξολοκλήρου στη διαθέσιμη τροφή της περιόδου αναφοράς.

1.4.3.1. Το κολλαγόνο ως δείκτης παλαιοδιατροφής

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τυπικά το κολλαγόνο υπολογίζεται ως το σύνολο των αμινοξέων που συμμετέχουν στην πρωτεϊνική δομή του οστού. Στην πραγματικότητα, οι ισοτοπικές τιμές των μεμονωμένων αμινοξέων ποικίλλουν σε μεγάλο βαθμό και συστηματικά. Διαφορές στην περιεκτικότητα των αμινοξέων μπορεί να ευθύνονται για έντονες διακυμάνσεις της ισοτοπικής σύστασης μεταξύ των πρωτεϊνών. Το κολλαγόνο εμφανίζει γενικά εμπλουτισμένες τιμές ¹³C (2‰ έως 4‰) συγκριτικά με την διατροφική πρωτεΐνη (Bocherens and Drucker, 2003). Γενικά οι μελέτες έχουν δείξει ότι το κολλαγόνο είναι εμπλουτισμένο περίπου κατά 5‰ σε σγέση με τη διατροφή. Ωστόσο είναι σημαντικό εάν ο άνθρακας του κολλαγόνου προέργεται μόνο από την πρωτεΐνη της τροφής (αναντικατάστατα αμινοξέα) ή αν περιέχει άνθρακα που προέρχεται από υδατάνθρακες και λιπίδια. Αυτό εξαρτάται από το είδος του ζώου (φυτοφάγο ή παμφάγο ζώο), το πεπτικό του σύστημα (μηρυκασμός) και την ποιότητα της διατροφής (περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες, υδατάνθρακες και λίπος). Το άζωτο βρίσκεται μόνο στη πρωτεΐνη των τροφών, οπότε οι τιμές που προκύπτουν από το κολλαγόνο αντανακλούν την πρωτεΐνη που καταναλώθηκε. Ομοίως με τον άνθρακα εμφανίζεται και στο άζωτο μία διαφορά της τάξης του 3‰ μεταξύ της πρωτεΐνης της τροφής που καταναλώθηκε και του κολλαγόνου. Το κολλαγόνο συνεχώς σχηματίζεται και ενσωματώνεται στο οστό αντικαθιστώντας το παλιό. Η διαδικασία αυτή συνεχώς ανανεώνεται με διαφορετικό τρόπο, σε διαφορετικά σημεία του οστού και σε διαφορετικό χρόνο. Για παράδειγμα χρειάζεται 20 με 30 χρόνια η δημιουργία κολλαγόνου σε ένα μηριαίο οστό, ενώ στα οστά των πλευρών μόλις πέντε χρόνια (Lidén and Angerbjörn 1999; Hedges et al. 2007a). Στο πλαίσιο της παλαιοπεριβαλλοντικής ανασύσταση είναι χρήσιμο τόσο η σύγκριση των τιμών μεταξύ ίδιων ειδών, όσο και μεταξύ διαφορετικών ειδών, σε ικανοποιητικό αριθμό δειγμάτων με στόχο την προσέγγιση περισσοτέρων ερωτημάτων, είτε πιο εξειδικευμένων είτε πιο γενικών.



Εικόνα 1.4.3.1.1. Παραδείγματα διαφόρων ανθρώπινων διατροφών (Schoeninger et al. 1983; Pollard 1993)

1.5. Διαγένεση: Αλλοίωση της αυθεντικής χημικής και ισοτοπικής ταυτότητας των οστών και των δοντιών

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τα οστά είναι καλά αγγειοποιημένοι σύνθετοι ιστοί σε μία ορυκτολογική φάση, αποτελούμενοι από μικροκρυστάλλους βιοαπατίτη μεγέθους nm και την ενσωμάτωση μιας πρωτεϊνικής μήτρας, κυρίως αποτελούμενη από κολλαγόνο (~23% wt) (Salgado et al., 2004). Αντίθετα η αδαμαντίνη παρουσιάζει ελαφρώς μεγαλύτερους μικροκρυστάλλους βιοαπατίτη, χαμηλή περιεκτικότητα (<1%) σε φωσφοπρωτεϊνες καθώς και αμελητέο πορώδες. Αυτό καθιστά την αδαμαντίνη λιγότερο επιρρεπή στις διαγενετικές αλλαγές. Η οδοντοτίνη παρουσιάζει παρόμοια χαρακτηριστικά με το οστό και την ίδια ευαισθησία στα διαγενετικά επεισόδια. Οι διαγενετικές οδοί στο οστό, την οδοντοτίνη και την αδαμαντίνη, καθώς επίσης η οργανική και ανόργανη σύστασή τους, ποικίλει αισθητά λόγω των χημικών και δομικών διαφορών τους. Η διαγένεση των οστών και των δοντιών είναι ωστόσο πάντα μία σύνθετη διεργασία, άμεσα συνδεδεμένη με το ταφονομικό περιβάλλον, όχι γραμμικά σχετιζόμενη με το διάστημα ταφής όσο με διαφορετικούς εξωτερικούς παράγοντες όπως μικροβιολογική δραστηριότητα, θερμοκρασία, υγρασία, την κυκλοφορία του νερού, pH, συνθήκες οξειδο-αναγωγής στο ταφικό περιβάλλον αλλά και από τους ιστούς των οστών.

Η υποβάθμιση του κολλαγόνου από μικροβιολογική δραστηριότητα και/ή την υδρόλυση, είναι μία από τις πρώτες και θεμελιώδης μεταβολές κατά την διάρκεια της διαγένεσης. Τα μόρια του κολλαγόνου είναι αρκετά ανθεκτικά μέχρι ένα σημείο στο οποίο επέρχεται η ινώδης αποδιάταξη, καθώς επιτυγχάνεται η διάσπαση του δεσμού το υδρογόνου. Το κολλαγόνο διατηρεί την σύστασή του σε αμινοξέα, το λόγο C/N και την ισοτοπική του ακεραιότητα (δ¹³C και δ¹⁵N). Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας απολίθωσης είναι πιθανό να υπάρξει έντονη χημική και ισοτοπική ανταλλαγή του οστού με το περιβάλλον, είτε μέσω της ιοντικής απορρόφησης, διάχυσης, ιοντική ανταλλαγή στο πλέγμα απατίτη ή από την απόθεση δευτερογενών ορυκτών στους πόρους του οστού. Από την άλλη πλευρά, η επανα-κρυστάλλωση του βιοαπατίτη μπορεί επίσης να ενσωματώσει βιομόρια όπως πρωτεΐνες ή DNA ενισχύοντας έτσι τη δυνητική διατήρησή τους. Η μικροβιολογική δραστηριότητα από βακτήρια και μύκητες παρουσιάζεται άμεσα μετά το θάνατο και κυρίως απαντάται στα αρχαιολογικά οστά, έχοντας σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία σπογγώδους μορφής και διατάραξη της δομής του οστού προκαλώντας απώλεια κολλαγόνου και ανακατανομή του οστέινου υλικού. Κατά τη διάρκεια της πρώιμης οστέινης διαγένεσης και της επανακρυστάλλωσης του απατίτη πραγματοποιείται η πιο έντονη ισοτοπική και γημική ανταλλαγή με τα περιβάλλοντα διαγενετικά ρευστά οδηγώντας σε μερικό, ή ακόμη και ολικό, επανακαθορισμό της ισοτοπικής υπογραφής και την πρόσληψη ιχνηθετών. Η διαδικασία απολίθωσης του φωσφορικού ιστού του οστού πραγματοποιείται κυρίαργα στην υποκλίμακα μm εξηγώντας τη συνήθη διατήρηση της μικροδομής του οστού. Από την άλλη το μακρο-πορώδες του οστού, αγγεία ή οστέινα κενά κυττάρων καθώς επίσης και διαγενετικές ρωγμές, πολύ συχνά πληρώνονται με δευτερογενή ορυκτά όπως πυρίτης, ασβεστίτης, χαλαζίας, μαγγάνιο ή υδροξείδια του σιδήρου. Αυτά τα ορυκτά από τα διαφορετικά στάδια, πρώιμης ή μεταγενέστερης διαγένεσης, επιτρέπουν την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά που κυριαρχούν στο ταφικό περιβάλλον του οστού κατά τη διάρκεια της απολίθωσής του δίδοντας την δυνατότητα για την ιχνηθέτηση των ταφονομικών συνθηκών στο χρόνο. Δεδομένης της παρουσίας τόσο του διαγενετικού απατίτη όσο και των δευτερογενών ορυκτών, το ερώτημα που προκύπτει είναι σε ποιο βαθμό διατηρείται στο οστό ο πρωτογενής βιογενής απατίτη είναι διακριτές διαλιωση και η επανακρυστάλλωση του βιοαπατίτη είναι διακριτές διαδικασίες, με το κρυσταλλικό μέγεθος να αυξάνεται κατά τη διάρκεια απολίθωσης του οστού και οι πόροι που απελευθερώνονται από την «υποβάθμιση» (degradation) του κολλαγόνου να πληρούνται άμεσα από δευτερογενή απατίτη ή άλλα ορυκτά.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η αδαμαντίνη ωστόσο λόγω του μεγαλύτερου κρυσταλλικού μεγέθους του απατίτη, της χαμηλής περιεκτικότητας οργανικού φάσης και του πορώδους είναι πολύ περισσότερο ανθεκτική στη διαγένεση απ' ότι το οστό και συνήθως δεν επηρεάζεται από μικροβιολογικές επιθέσεις. Επομένως, η αδαμαντίνη είναι περισσότερο ανθεκτική απέναντι σε χημικές και ισοτοπικές μεταβολές απ' ότι η οδοντοτίνη με τα οστά να μπορούν να διατηρήσουν την ισοτοπική τους σύσταση στο γεωλογικό χρόνο. Για το λόγο αυτό η αδαμαντίνη είναι ένα υλικό που επιλέγεται ευρέως για στοιχειακές και ισοτοπικές αναλύσεις των απολιθωμάτων.



Εικόνα 1.5.1. Εξέλιξη του ενυδατωμένου στρώματος και του πυρήνα του απατίτη στο κρυσταλλικό πλέγμα του οστού. Κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης (mature) και της ανάπτυξης του κρυσταλλικού πλέγματος, η ενυδατωμένη φάση, συμμετέχει σε μία έντονη αλληλεπίδραση μεταξύ των επιφανειών, όπου σταδιακά μειώνεται και οδηγεί στη σταθερή δομή του απατίτη. Η δομή της ενυδατωμένης φάσης αποτελεί μία δεξαμενή από δεσμευμένα ιόντα τα οποία μπορούν να ενσωματωθούν στον αναπτυσσόμενο απατίτη και μπορούν να ανταλλάσσονται με ξένα ιόντα στο διάλυμα και φορτισμένες ομάδες των πρωτεϊνών (Pr) (Farlay D. and Boivin G., 2012: Προσαρμοσμένο από Rey et al., 2009)

1.6. Η μέθοδος χρονολόγησης με Άνθρακα-14

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Α.Π.Θ

Η χρονολόγηση με τη μέθοδο του Άνθρακα-14 έχει αποδειχθεί μία ιδιαίτερα χρήσιμη τεχνική στις έρευνες σχετικά με τις κλιματικές διακυμάνσεις του πρόσφατου Τεταρτογενούς. Η παρουσία του ¹⁴C στη φύση έχει ως αποτέλεσμα η τεχνική να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε όλο τον κόσμο ενώ μέχρι τώρα έχει εφαρμοστεί σε πλήθος διαφορετικών υλικών π.χ. ξύλο, οστά, κοχύλια, ιζήματα, νερό, ατμοσφαιρικό CO₂ εγκλωβισμένο σε πυρήνες πάγου. Το διάγραμμα των ραδιοχρονολογήσεων εκτείνεται σε μια περίοδο μεγάλων και παγκόσμιων περιβαλλοντικών αλλαγών που τις αποκρυπτογραφεί με ικανοποιητική ακρίβεια. Η μέθοδος του ¹⁴C είναι επίσης ιδανική για τη χρονολόγηση της εξέλιξης του ανθρώπου από την παλαιολιθική εποχή στο πρόσφατο ιστορικό παρελθόν και ως εκ τούτου, έχει αποδειχθεί πολύτιμη σε αρχαιολογικές μελέτες. Οι διακυμάνσεις των τιμών του ¹⁴C στην ατμόσφαιρα έχουν ενδιαφέρον καθώς αντανακλούν ηλιακές και/ή γεωμαγνητικές διακυμάνσεις στο χρόνο και επομένως προσδιορίζουν κλιματικές μεταβολές.

1.6.1. Βασικές αρχές της ραδιοχρονολόγησης με τη μέθοδο του ¹⁴C

Οι ενώσεις του άνθρακα εμφανίζουν μία ευρεία ποικιλία μορφών και κατανέμονται σε όλο το γήινο ατμοσφαιρικό, χερσαίο και υδάτινο (κυρίως θαλάσσιο, αλλά και του γλυκού νερού) περιβάλλον. Αυτές οι ενώσεις εναλλάσσονται σε διάφορες δεξαμενές άνθρακα, σε διαφορετικές γρονικές κλίμακες μέσω μιας ποικιλίας φυσικών ή χημικών μηχανισμών. Αυτές οι διεργασίες στο κύκλο του άνθρακα χαρακτηρίζονται από δύο βασικές διεργασίες που αλληλοεπιδρούν. Η πρώτη περιλαμβάνει την ανακύκλωση των διαφόρων χημικών ενώσεων-συμπεριλαμβανομένου του διαλυμένου ανόργανου άνθρακα (DIC) στη μορφή του διοξειδίου του άνθρακα, τα ανθρακικά, τα διττανθρακικά, τα διαλυμένα και αιωρούμενα σωματίδια οργανικού άνθρακα (DOC)-κατά κύριο λόγο μεταξύ των ωκεανών και της ατμόσφαιρας. Η δεύτερη περιλαμβάνει τους φωτοσυνθετικούς κύκλους χρησιμοποιώντας διάφορες πολύπλοκες βιοχημικές οδούς που περιλαμβάνουν την ενσωμάτωση του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) σε φυτικά υλικά, μια ενσωμάτωση ενός μικρού τμήματος της βιομάζας των φυτών σε ζωικούς ιστούς, και την επακόλουθη αποσύνθεση, με την απελευθέρωση του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) και του μεθανίου (CH₄) πίσω στην ατμόσφαιρα. Διάφορες χημικές και φυσικές διεργασίες, συμπεριλαμβανομένης της εναπόθεσης των ανθρακικών στα χερσαία και τα ωκεάνια ιζήματα και την ηφαιστειακή δραστηριότητα, εμπλέκονται επίσης στη λειτουργία του κύκλου του άνθρακα σε πολύ μεγαλύτερη γεωλογική χρονική κλίμακα (Trumbore 2000).

Ο άνθρακας περιέχει τρία φυσικά ισότοπα, δύο από τα οποία είναι σταθερά (¹²C, ¹³C) και ένα φυσικά ασταθές ή ραδιενεργό (14C). Η παραγωγή του 14C είναι ένα δευτερεύον αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων των κοσμικών ακτινών με τους πυρήνες των μορίων αζώτου του ατμοσφαιρικού αέρα. Οι πρωτογενείς κοσμικές ακτίνες αποτελούνται κυρίως από πρωτόνια (πυρήνες υδρογόνου) και πυρήνες ηλίου που έχουν επιταχυνθεί σε εξαιρετικά υψηλές ενέργειες. Επειδή είναι φορτισμένα σωματίδια, πολλά εκτρέπονται από το μαγνητικό πεδίο του ήλιου και από το δίπολο μαγνητικό πεδίο του πλανήτη μας. Ωστόσο, ένα μικρό ποσοστό αυτών των σωματιδίων, πολλά από τα οποία εξακολουθούν να έχουν πολύ υψηλές ενέργειες, φτάνουν στην ανώτερα στρώματα της γήινης ατμόσφαιρας. Αυτά τα πρωτογενή σωματίδια παράγουν καταιγισμό δευτερογενών σωματιδίων. Οι συγκρούσεις τόσο των πρωτογενών όσο και των δευτερογενών σωματιδίων της στρατόσφαιρας με τους πυρήνες των μορίων του ατμοσφαιρικού αέρα έχουν ως αποτέλεσμα μια σειρά προϊόντων, όπως τα ελεύθερα νετρόνια. Τα ελεύθερα νετρόνια συνεχίζουν να αλληλοεπιδρούν με άλλα συστατικά της γήινης ατμόσφαιρας γάνοντας ενέργεια στη διάρκεια της διαδικασίας. Όταν αυτά τα σωματίδια φτάσουν σε κατάλληλες ενέργειες, μπορούν να αντιδράσουν με τον πυρήνα του ¹⁴N για το σχηματισμό του ¹⁴C. Ένα πολύ μικρό ποσοστό των αποθεμάτων ¹⁴C της γης γίνεται μέρος της γήινης βιόσφαιρας, κυρίως από την ενσωμάτωση στην φυτική βιομάζα μέσω πολλών φωτοσυνθετικών οδών, στη συνέχεια, μέσα από άλλους οργανισμούς που εξαρτώνται από διάφορες φυτοκοινωνίες για τροφή, αλλά και στο σύνολο της τροφικής αλυσίδας. Έτσι, όλη η επίγεια χλωρίδα και πανίδα, άμεσα ή έμμεσα, εξαρτάται από τα φυτά ως πηγή τροφής αντανακλώντας το ατμοσφαιρικό ¹⁴C (Usoskin & Kromer 2005). Ενώ, επιμέρους ¹⁴C άτομα θα εξακολουθούν να διασπώνται, αυτά συνεγώς θα αντικαθίστανται μέσω της πρόσληψης και της φυσιολογικής επεξεργασίας φυτικής ή ζωικής βιομάζας. Αυτές οι μεταβολικές διεργασίες στους πιο ζωντανούς γερσαίους οργανισμούς, διατηρούν το περιεγόμενο 14 C κατά προσέγγιση σε ισορροπία με τις ατμοσφαιρικές 14 C συγκεντρώσεις. Ωστόσο, μόλις οι μεταβολικές διαδικασίες παύουν, όπως, για παράδειγμα, λόγω του θανάτου ενός φυτού ή ζώου, η ποσότητα του 14 C αρχίζει να μειώνεται σε αυτό τον οργανισμό με ένα ρυθμό που χαρακτηρίζεται από το χρόνο ημιζωής.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη ΛδΡΔΣΤ

Ο χρόνος ημιζωής (t^{1/2}) ενός ραδιενεργού ισοτόπου εκφράζει το χρονικό διάστημα κατά το οποίο το ισότοπο θα μειωθεί κατά το 50%. Για κάθε επόμενο διάστημα ημιζωής, η συγκέντρωσή του θα μειώνεται κατά ένα συντελεστή 2. Σε ένα μεγάλο βαθμό, λόγω των πολύ υψηλών ενεργειών που εμπλέκονται στη σύνδεση στον ατομικό πυρήνα, οι σταθερές διάσπασης των ραδιενεργών ισοτόπων είναι εξαιρετικά σταθερές και, με σχετικά σπάνιες εξαιρέσεις (π.χ., μηχανισμοί δέσμευσης ηλεκτρονίων), δεν μπορούν να μεταβληθούν από τις συνήθεις λειτουργικές φυσικές ή χημικές διεργασίες σε οποιοδήποτε φυσικό περιβάλλον στον πλανήτη μας. Δεδομένου ότι ο ¹⁴C παρουσιάζει ένα χρόνο ημιζωής 5.700 ετών, η συγκέντρωση του ¹⁴C που περιέχεται σε ένα δείγμα, θα μειωθεί κατά 50% στο χρονικό διάστημα 5.700 χρόνια μετά την αποχώρησή του από την ενεργό δεξαμενή άνθρακα, εκτός εάν δρουν μία ή περισσότερες επιμολυντικές διαδικασίες με ενώσεις άνθρακα, εμφανίζοντας διαφορετικές ¹⁴C συγκεντρώσεις από τις πραγματικές

(**Taylor 1987**). Γενικότερα, υπάρχουν αρκετοί παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την ακρίβεια της μέτρησης ¹⁴C σε ένα δείγμα και επομένως θα πρέπει να ελέγχεται εάν η μέτρηση θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας για τον εντοπισμό με ακρίβεια της ηλικίας του δείγματος.

 Περιβαλλοντικές μεταβολές στις ανατολικές μεσογειακές λεκάνες στα μέσα του Ολόκαινου και ο ρόλος τους στις νεολιθικές κοινωνίες

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Κατά το πρώτο μισό του Ολόκαινου, το ανατολικό τμήμα της Μεσογείου χαρακτηρίζονταν από κλιματικές συνθήκες σημαντικά πιο υγρές από ό,τι σήμερα, όπως φαίνεται από τις ισοτοπικές τιμές σε θαλάσσια και χερσαία δείγματα (Bar-Matthews et al., 1997; Roberts et al., 2008; Robinson et al., 2006). Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, η επέκταση του Σιβηρικού αντικυκλώνα (συστηματική εισροή ψυγρών αέριων μαζών) και οι μεταβολές στις Μεσογειακές κυκλογενέσεις (cyclogenesis) θα μπορούσαν να είχαν επηρεαστεί από τις μεταβολές της θερμοκρασίας στην επιφάνεια της θάλασσας και την εξάτμιση (Brayshaw et al., 2011; Rohling et al., 2015). Ο Rogers (1997) συνέδεσε την κυκλογένεση στη Μεσόγειο με μεταβολές στους Σιβηρικούς αντικυκλώνες, ενώ στην ανατολική Μεσόγειο η πλημμυρική δραστηριότητα παρουσιάζει περιοδικά μια θετική σχέση με μια αυξανόμενη τάση του χερσαίου καλίου (K⁺) (Benito et al., 2015). Η γενικότερη τάση βελτίωσης του κλίματος μετά τη Νεότερη Δρυάδα συνέπεσε με την ανάπτυξη και διάδοση της γεωργίας στις περιοχές της ανατολικής μεσογείου (Willcox et al., 2009), της Λεβαντίνιας Λεκάνης (Bar-Yosef and Belfer-Cohen, 1989) και στην Ανατολία (Kuzucuoğlu, 2014). Αυτή η πρώιμη φάση του Ολόκαινου, παρ' όλα αυτά, παρουσιάζει διακυμάνσεις σε πιο υγρά ή πιο ξηρά κλίματα ανά κάποιες εκατονταετίες. Συγκριτικά με σήμερα το κλίμα τότε ήταν πολύ πιο ευαίσθητο σε μεταβολές του γλυκού νερού παρά στην ηλιακή δραστηριότητα (Teller and Livingston, 2002; Fletcher et al., 2013).

Τα κλιματικά δεδομένα δείχνουν ότι το επεισόδιο 8.2 ka είχε ως αποτέλεσμα ορισμένες από τις πιο ακραίες περιβαλλοντικές διαταραχές του Ολόκαινου με την απότομη πτώση της θερμοκρασίας. Στην Ανατολική Μεσόγειο και σε άλλες περιοχές, η απότομη κλιματική αλλαγή καλύπτει ένα μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (8.6 και 8.0 ka) από αυτό που προκύπτει από τα δεδομένα των πυρήνων πάγου, υποστηρίζοντας την ιδέα ενός ενισχυμένου Σιβηρικού αντικυκλώνα, υψηλής πίεσης, πάνω από την Ασία (Weninger et al., 2014) που ελέγχει μια παγκόσμια εντατικοποίηση της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας με δροσερές θερμοκρασίες στις πολικές περιφέρειες (Mayewski et al., 2004) και ξηρότερες και ψυχρότερες συνθήκες στη λεκάνη της Μεσογείου (Rohling et al., 2002; Bar-Matthews et al., 2003; Gómez-Paccard et al., 2013). Παράλληλα με αυτά τα δεδομένα από τους πάγους και τους ωκεανούς, τα δεδομένα του ηπειρωτικού τμήματος της λεκάνης της Μεσογείου αποκαλύπτουν στοιχεία σχετικά με την απότομη κλιματική αλλαγή στο πρώμο Ολόκαινο. Οι Berger et al. (2016), υπογραμμίζουν επεισόδια πλευρικής διάβρωσης των ποταμών και διαδοχικών οχυρώσεων, παρά το γεγονός ότι η περίοδος χαρακτηρίζεται από την επικράτηση ιζηματογενών διεργασιών. Οι αποκλίνουσες πληροφορίες από διαφορετικά δεδομένα, καθώς επίσης, και χρονολογικές αβεβαιότητες, αποτελούν τα κυρίαρχα όρια για την κατανόηση των απότομον κλιματικών αλλαγών και το

αποτύπωμά τους στο γερσαίο περιβάλλον (Desprat et al., 2013). Τα πρώτα δεδομένα για το πρώιμο Ολόκαινο προκύπτουν από τις μεταβολές στη λιμναία υδρολογία (Magny, 2004; Eastwood et al., 2007; Roberts et al., 2008, 2011), παλυνολογικές μελέτες (Pross et al., 2009; Peyron et al., 2011; Bordon et al., 2009), αναλύσεις πυρκαγιών (Vannière et al., 2011), σπηλαιοθέματα (Bar-Matthews et al., 1997; Frisia et al., 2006; Verheyden et al., 2008; Göktürk et al., 2011), και πυρήνες πάγου (Kotthoff et al., 2008; Desprat et al., 2013; Fletcher et al., 2013). Το εργαστήριο σταθερών ισοτόπων και ραδιοάνθρακα, ΙΝΝ, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, έχει αντιμετωπίσει τέτοια επιστημονικά ζητήματα για την περιοχή της Μεσογείου μέσα από διαφορετικά υλικά δίνοντας έμφαση στη στρωματογραφική ανάλυση. Για την περίοδο late Pleistocene-Holocene (~13 to ~10.5 cal ka BP) προκύπτουν παλαιοκλιματικές και παλαιοπεριβαλλοντικές πληροφορίες από το σπήλαιο Φράγχθι από τις ισοτοπικές αναλύσεις σε αργαιολογικά κογύλια που αναφέρονται στην επογή κατοίκισης του σπηλαίου. Συγκεκριμένα οι δ^{18} Os τιμές του πρώιμου Ολόκαινου εντοπίζουν ενισχυμένη υγρασία σε αντίθεση με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες που προκύπτουν από τις δ^{18} Os τιμές στην τελευταία περίοδο των παγετώνων (Colonese A.C. et al., 2011) (Εικόνα 1.7.1.). Για την περίοδο του Μέσου/Υστερου Ολόκαινου προκύπτουν πληροφορίες πάλι από ισοτοπικές αναλύσεις σε αρχαιολογικά κοχύλια από αρχαιολογικές αποθέσεις του Grotta di Latronico 3 (LTR3, νότια Ιταλία) όπου οι δ¹⁸Os τιμές των δειγμάτων ήταν σημαντικά χαμηλότερες από τα σύγχρονα κοχύλια, και σε συμφωνία με άλλα παλαιοκλιματικά δεδομένα, γεγονός που υποδηλώνει μια ουσιαστική αύξηση των βροχοπτώσεων και/ή επίμονες μεταβολές στην κυκλοφορία των αέριων μαζών περίπου το 8.8 cal ka BP και 6.2-6.7 ka BP (Colonese A.C. et al., 2010) (Εικόνα 1.7.2.).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Εικόνα 1.7.1. Δεδομένα σταθερών ισοτόπων (δ¹⁸O_s και δ¹³C_s) (Εργαστήριο Σταθερών Ισοτόπων και Ραδιοάνθρακα, INN, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος) Τελευταία περίοδο παγετώδους, Πρώιμο Ολόκαινο και σύγχρονα κοχύλια από το σπήλαιο στο Φράγχθι (**Colonese A.C. et al., 2011**)



Εικόνα 1.7.2. Δεδομένα σταθερών ισοτόπων (δ¹⁸O_s και δ¹³C_s) (Εργαστήριο Σταθερών Ισοτόπων και Ραδιοάνθρακα, INN, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος) σύγχρονων και αρχαιολογικών (Πρώιμο/Μέσο Ολόκαινο) από Grotta di Latronico 3 (LTR3). (Colonese A.C. et al., 2010)

Στο νεολιθικό οικισμό της Νέας Νικομήδειας προέκυψαν παλαιοκλιματικές πληροφορίες μέσα από την ισοτοπική ανάλυση εδαφικών πυρήνων (Εικόνα 1.7.3.) στην ευρύτερη περιοχή της Νέα Νικομήδειας και στο δυτικό τμήμα της πεδιάδας Θεσσαλονίκης, με μέγιστο βάθος 9.35m. Η γενική ακολουθία που αναδείχθηκε από τους πυρήνες υπέδειξε την επικράτηση των λιμναίων συνθηκών κατά το πρώιμο Ολόκαινο, με την εμφάνιση ενός θαλάσσιου αποτυπώματος το 6000/5800 cal BC αντιστοιχώντας πιθανά στο κλιματικό επεισόδιο 8.2Ka που ίσως να ήταν η αιτία για την εγκατάλειψη του οικισμού. Η μετέπειτα υποχώρηση της ακτογραμμής προς τα ανατολικά έχει ως αποτέλεσμα η περιοχή γύρω από Νέα Νικομήδεια να επιστρέψει στις προηγούμενες χερσαίες συνθήκες με την παρουσία λιμναίων και ποτάμιων αποθέσεων (Ghilardi, M., et al., 2012).



Εικόνα 1.7.3. Δεδομένα σταθερών ισοτόπων (δ¹³C και δ¹⁸O) (Εργαστήριο Σταθερών Ισοτόπων και Ραδιοάνθρακα, INN, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος) και χρονολογήσεων από εδαφικούς πυρήνες στη Νέα Νικομήδεια Ghilardi, M., et al., 2012.



1.8.1. Γεωγραφική θέση

Το Δισπηλιό ανήκει στον δήμο Καστοριάς της Περιφερειακής Ενότητας Καστοριάς που βρίσκεται στην Περιφέρεια Δυτικής Μακεδονίας, σύμφωνα με τη διοικητική διαίρεση της Ελλάδας όπως διαμορφώθηκε με το πρόγραμμα "Καλλικράτης". Ο νεολιθικός οικισμός βρίσκεται στη θέση «Νησί», στη νοτιοδυτική πλευρά της λίμνης της Καστοριάς και 8km μακριά από την πόλη της Καστοριάς. Η θέση αυτή είναι αποτέλεσμα αλλουβιακών αποθέσεων, δελταϊκών προσχώσεων κλειστών λεκανών, όπως της λίμνης της Καστοριάς του ποταμού Αλιάκμονα στη διάρκεια του Ολόκαινου (**Melphos, V., & Stratoulis, G., 2002**). Η θέση του Δισπηλιού οριοθετείται στα βόρεια από τη λίμνη Καστοριά, ενώ από τις τρεις άλλες πλευρές, από τους δύο ορεινούς όγκους, τις ανατολικές πλαγιές του όρους Άγιος Αθανάσιος και του όρους Ταξιάρχης. Ο ποταμός Αλιάκμονας, ο οποίος πηγάζει από τις οροσειρές της Πίνδου και του Γράμμου και διασχίζει το νομό Καστοριάς από δυτικά προς ανατολικά, βρίσκεται σε απόσταση 5 χλμ. δυτικά του Δισπηλιού (**Chatzitoulousis, S.I., 2008**).

1.8.2. Η ανασκαφική έρευνα στο Δισπηλιό

Το 1932 ήταν η χρονιά όπου πρωτο-εντοπίστηκε η νεολιθική εγκατάσταση από τον καθηγητή Κεραμόπουλο (Keramopoulos, A., 1932) όπου αναδείχθηκαν τα υπολείμματα ξύλινων πασσάλων στο σημείο που χώριζε το «Νησί» από την όχθη της λίμνης. Από το 1992 έως το 2013 πραγματοποιήθηκαν σύγχρονες ανασκαφές από το Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης υπό την επίβλεψη του εκλιπόντος καθηγητή Χουρμουζιάδη Γεωργίου (Chourmouziadis and Sofronidou 2007; Chourmouziadis 1996, 2002) ενώ τα τελευταία δύο χρόνια υπεύθυνος αρχαιολόγος της ανασκαφής είναι ο καθηγητής Κωτσάκης Κωνσταντίνος. Οι πρώτες ανασκαφές είχαν εστιάσει στο ανατολικό τμήμα της θέσεως «Νησί» ενώ από το 1993 και μετά πραγματοποιείται οριζόντια επέκταση των ανασκαφών. Μέχρι σήμερα τα επιφανειακά αρχαιολογικά ευρήματα από τις ανασκαφές και το τμήμα των ξύλινων πασσάλων, υποδεικνύουν ότι ο οικισμός του Δισπηλιού κάλυπτε όλη την περιοχή με την ονομασία «Νησί» (Chourmouziadis 2002; 1996). Αυτός ο αρχαιολογικός χώρος παρουσιάζει τα πρώτα σημάδια κατοίκισης στη Μέση Νεολιθική έως τις αρχές της Χαλκολιθικής εποχής. Σύμφωνα με το Chourmouziadis (1996) δεν υπάργουν εμφανή σημάδια απότομης εγκατάλειψης και φαίνεται ότι οι προϊστορικοί άνθρωποι εγκατέλειψαν την περιοχή παίρνοντας μαζί τους την κτηνοτροφία τους. Οι τύποι δόμησης συμπίπτουν με αυτούς των λιμναίων οικισμών όπου παρουσιάζονται υπερυψωμένες ξύλινες πλατφόρμες (Chatzitoulousis S., 2008). Οι ανασκαφικές δραστηριότητες μπορούν να διαιρεθούν σε χρονικές ενότητες ενώ η μικρομορφολογική μελέτη του εδάφους (Karkanas, P., 2002; Daravinga 2002) κατέληξε σε τρεις περιόδους κατοίκησης: την γερσαία φάση (υπέργειες δομές) που είναι η νεότερη, την παρόγθια φάση και την φάση στο νερό (σε υπερυψωμένες πλατφόρμες) που είναι η αρχαιότερη. Οι στρατηγικές επιβίωσης εντοπίζονται από πλήθος διαφορετικών αρχαιολογικών ευρημάτων (Touloumis K., 2002) αναδεικνύοντας την αλληλεπίδραση του οικισμού με τη λίμνη και την αγροτική γη. Αρκετά από τα κεραμικά, οστέινα και πέτρινα υλικά των ανασκαφών ανταποκρίνονταν στη παραγωγή, επεξεργασία και αποθήκευση της τροφής. Το άφθονο οστεολογικό υλικό στην περιοχή επιβεβαιώνει τόσο το κυνήγι όσο και τις κτηνοτροφικές δραστηριότητες. Βέβαια η μειοψηφία των οστών άγριων ζώων υπονοεί ότι η επιβίωση τους βασίζονταν κατά κύριο λόγο στη καλλιέργεια και όχι στο κυνήγι (Schibler 2004). Το ψάρεμα ήταν επίσης μία από τις δραστηριότητες του οικισμού (Theodoropoulou 2007). Επομένως το οικονομικό μοντέλο του οικισμού στο Δισπηλιό φαίνεται να είναι κυρίως η γεωργία και η κτηνοτροφία, με δευτερογενείς τις δραστηριότητες του κυνηγιού, του ψαρέματος και της συλλογής καρπών (Touloumis K., 2002). Το αρχαιοβοτανολογικό υλικό από την ανασκαφή του Δισπηλιού ανταποκρίνεται σε δημητριακά (Triticum monococcum L, T. dicoccum, T. spelta L., T. aestivum L.), όσπρια (Lens culinaris Medic., Pisum sativum L., Lathyrus sativus L., Vicia ervilia (L.) Willd), φρούτα (Ficus carica L., Pyrus amygdaliformis Vill, rubus fruticosus aggr., Cornus mas L., Sambucus ebulus L.), ξηρούς καρπούς (Corylus avellana L.) και άλλα ενδημικά φυτά, που ωστόσο, τα ευρήματα αυτά δεν είναι ικανά να δικαιολογήσουν μία συστηματική γεωργία (Magafa, M., 2002).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Εικόνα 1.8.2.1. Φωτογραφικό υλικό από την ανασκαφική περιοχή και εκθέσεις ευρημάτων του νεολιθικού οικισμού στο Δισπηλιό (Πηγή: Νομαρχιακή αυτοδιοίκηση Καστοριάς <u>http://kastoria.wifi-192.gr/catalog/poi culture/3/38</u>).

1.8.3. Παλαιοπεριβαλλοντικές μελέτες

Έχουν υπάρξει μελέτες που προσεγγίζουν την ανασύσταση των περιβαλλοντικών συνθηκών στην περιοχή του νεολιθικού οικισμού του Δισπηλιού. Η μελέτη παλυνολογικών δειγμάτων από δύο πυρήνες γεωτρήσεων από τη λίμνη Καστοριά (Kouli K., 2002) είχε ως αποτέλεσμα την αναπαράσταση της στάθμης της λίμνης και του τροφικού καθεστώτος της καθώς και στην αναλυτική περιγραφή του χερσαίου οικοσυστήματος γύρω από τη λίμνη. Συγκεκριμένα η Kouli K., (2002) στην εργασία της εντόπισε τα κυρίαρχα χαρακτηριστικά της χλωρίδας από τις αρχές του Ολόκαινου. Τη στεπώδη βλάστηση της λεκάνης

της Καστοριάς κατά την Όψιμη Παγετώδη Περίοδο (14000-10500 BP) διαδέχονται οι ηπιότερες κλιματικές συνθήκες στην αρχή Ολόκαινου (10.500-8.000 BP) όπου εξαπλώνονται τα εύκρατα taxa, με διάφορα είδη όπως γαύροι (Carpinus), φουντουκιές (Corylus), σφένδαμοι (Acer), κράταιγοι (Crataegus monogyna), φτελιές (Ulmus) και φιλύρες (Tilia), στα μέσα υψόμετρα ενώ στα μεγάλα υψόμετρα περιοριζόταν το πευκοδάσος, όπου επίσης φύονταν έλατα (Abies) και οξιές (Fagus). Η στάθμη της λίμνης παρουσιάζει μία σταθερή εικόνα, τόσο κατά την Όψιμη Παγετώδη Περίοδο όσο και στις αργές του Ολόκαινου, σε υψηλά επίπεδα ωστόσο καταγράφεται ένα επεισόδιο διάβρωσης στο μέσον περίπου της περιόδου 10500-8000 BP (Kouli K., 2002). Οι όχθες της λίμνης χαρακτηρίζονται από σκλήθρα (Alnus), κυπερώδη (υδρόφιλα είδη), καλάμια και νούφαρα (υδροχαρή είδη) (Kouli K., 2002). Η στάθμη της λίμνης ταπεινώνεται σε ενδιάμεσα επίπεδα κατά την περίοδο 7500-5500 BP όπου συμπίπτει με την νεολιθική εγκατάσταση του οικισμού του Δισπηλιού και η οποία διαιρείται σε επτά υπο-φάσεις. Η εγκατάσταση αυτή φαίνεται πως επηρεάζει και τη μέγιστη μέχρι τότε εξάπλωση των δασών, καθώς ασκείται μία οικολογική πίεση (Chourmouziadis 2002). Η ανθρακολογική ανάλυση της Ntinou, M., 2002 καταγράφει τις περιοδικές ανταγωνιστικές διακυμάνσεις μεταξύ του δάσους δρυός και των κωνοφόρων. Οι πιέσεις αυτές συνοδεύονται με έντονες οικοδομικές δραστηριότητες (Chourmouziadis 2002), ανάπτυξη της κτηνοτροφίας και της γεωργίας σε διαφορετικές ωστόσο περιόδους (Kouli K., 2002). Η εξάπλωση της καλλιέργειας τοποθετείται στην έκτη φάση της περιόδου 7500-5500 BP ενώ η εξάπλωση των βοσκοτόπων προγενέστερα στην τέταρτη φάση. Η χωρική κατανομή των καλλιεργειών τοποθετείται μέσα ή γύρω από τον οικισμό. Η εικόνα αυτή μεταβάλλεται στο τέλος της Νεολιθικής περιόδου όπως φαίνεται από τις μεταβολές κατανομής των φυτοκοινωνιών (Ntinou, **M., 2002; Kouli K., 2002**). Σύμφωνα με τις παλυνολογικές μελέτες το οικοσύστημα διατηρεί γενικότερα τα γαρακτηριστικά της βλάστησής του με εξαίρεση την περιογή γύρω από τη λιμναία εγκατάσταση όπου παρατηρείται έντονη ανθρώπινη πίεση (Kouli K., 2002).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Στα πλαίσια της συγκεκριμένης έρευνας σκοπός ήταν η ανασύσταση παλαιοκλιματικών κλιματικών συνηκών στην ευρύτερη περιοχή της λίμνης Καστοριάς. Σημείο αναφοράς αποτέλεσε ο Νεολιθικός οικισμός του Δισπηλιού, η μοναδική ανασκαφή λιμναίου οικισμού στην Ελλάδα. Τα αποτελέσματα της έρευνας συγκρίθηκαν με αντίστοιχα της περιοχής της Μεσογείου την περίοδο του Ολόκαινου. Το Ολόκαινο θεωρείται μία γεωλογική περίοδος με σταθερές περιβαλλοντικές συνθήκες όπου επέτρεψε την ανάπτυξη μιας οργανωμένης δομής κατοίκησης όπως είναι τα χωριά με οργανωμένες καλλιεργητικές τακτικές (van der Leeuw, 2008). Ιδιαίτερα η περίοδος από το μέσο Ολόκαινο και μετά (6000 ¹⁴C BP μέγρι σήμερα) χαρακτηρίζεται από έντονη ανθρώπινη δραστηριότητα και ένα σύνολο σύνθετων κοινωνιών (Butzer, 2005; Weninger et al., 2006; Fuchs, 2007). Αυτή η σταθερότητα ωστόσο διακόπτεται από κλιματικές διακυμάνσεις του Ολόκαινου τόσο στη χωρική όσο στη χρονική κλίμακα (Mayewski et al., 2004; Wanner et al., 2008). Συγκεκριμένα, η προηγούμενη εικόνα των αργών και σταδιακών μεταβολών (Lamb 1977; 1995), αντικαθίσταται από απότομες μεταβολές που πραγματοποιούνται σε μικρά χρονικά διαστήματα δεκαετιών ή και λιγότερο, και τα οποία συνήθως ακολουθούν μεγάλα διαστήματα κλιματικής σταθερότητας (Tipping R. et al., 2012). Τα κλιματικά επεισόδια του 8.2 ka και 4.2 ka έχουν αναλυθεί αρκετά στη βιβλιογραφία και αντανακλούν την περιστασιακή κλιματική μεταβλητότητα. Το κλιματικό επεισόδιο του 8.2 ka διήρκησε 160 γρόνια (Kobashi et al. 2007) ενδιάμεσα στη περίοδο 8600-8000 14 C BP (Thomas et al. 2007; Walker et al. 2012) όπου διέκοψε την τάση αύξησης της θερμοκρασίας στο πρώιμο Ολόκαινο. Το συμπέρασμα αυτό υποστηρίχθηκε από παλαιοκλιματικά δεδομένα από πυρήνες πάγου της Γροιλανδίας καθώς και από πυρήνες ιζημάτων της βόρειας Ευρώπης (Alley & Ágústsdóttir 2005; Seppä et al. 2007; Thomas et al. 2007; Walker et al. 2012). Από την άλλη πλευρά, το κλιματικό επεισόδιο του 4.2 ka οδήγησε σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και ξηρότερες περιβαλλοντικές συνθήκες οι οποίες έχουν αναφερθεί σε παγκόσμιο επίπεδο (Mayewski et al., 2004). Γενικότερα, οι πιο υγρές και πιο ζεστές κλιματικές συνθήκες του πρώτου μισού του Ολόκαινου αντικατέστησαν τις ακραίες χαμηλές θερμοκρασίες και ξηρές συνθήκες της τελευταίας παγετώδους περιόδου περίπου 13.000 ¹⁴C BP (Lawson **I., et al. 2004**). Συγκεκριμένα, στο πρώιμο Ολόκαινο, 8.000-5.000¹⁴C BP, οι περιβαλλοντικές συνθήκες που θεωρούνταν πιο θερμές από τις σημερινές της κεντρικής και βόρειας Ευρώπης, μετατοπίστηκαν σε πιο ξηρές κλιματικές συνθήκες στο μέσο Ολόκαινο (Finné et al., 2011; Bar-Matthews et al., 2003; Wick et al., 2003; Stevens et al., 2006) ενώ έκδηλη ήταν και η αποψίλωση δασών με αποκορύφωση το 4.000^{-14} C ΒΡ. Αυτοί οι περιβαλλοντικοί κύκλοι με διακυμάνσεις στη θερμοκρασία, τις κατακρημνίσεις και την υγρασία, έχουν αντίκτυπο σε πολλές κατευθύνσεις, όπως τη χλωρίδα και τη πανίδα, με τελικό αποδέκτη τις ανθρώπινες κοινωνίες.

2.1. Εισαγωγή

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Συνολικά 117 δείγματα οστών, δοντιών και εδάφους χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία. Συγκεκριμένα, στη περίπτωση της ανόργανης φάσης του οστού (υδροξυαπατίτης), 20 δείγματα οστών (*Capreolus*) στα οποία δεν εφαρμόστηκε κανένα πρωτόκολλο εξαγωγής του βιοαπατίτη, 77 δείγματα οστών (42 *Capreolus, 27 Sus Scrofa, 5 Bos Primigenius και 3 Ursus*) στα οποία εφαρμόστηκε πρωτόκολλο εξαγωγής του βιοαπατίτη, 4 δείγματα δοντιών (*Capreolus*), 4 δείγματα οστών σύγχρονου ζαρκαδιού και 9 δείγματα M3 δοντιού σύγχρονου ζαρκαδιού, υποβλήθηκαν σε ορυκτολογικές (XRF, SEM/EDAX, FTIR) και ισοτοπικές αναλύσεις (IRMS, AMS, LSC). Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν χημικές (XRF, SEM/EDAX) και ισοτοπικές (IRMS) αναλύσεις σε 10 δείγματα ιζημάτων από την παρειά του σκάμματος της ανασκαφής του Δισπηλιού σε κάθετη τομή 2.0m βάθος (βήμα 0.20cm) (**Εικόνα 2.1.3**.).

| Κωδικός δείγματος | Χαρακτηριστικό σημείο | Βάθος (m) | | | |
|------------------------------------------|-----------------------|-----------|--|--|--|
| Ζαρκάδι - Roe deer (Capreolus capreolus) | | | | | |
| Fb_Rd_1 | Phalanges | 0.8 | | | |
| Fb_Rd_2 | Phalanges | 0.8 | | | |
| Fb_Rd_3 | Phalanges | 1.4 | | | |
| Fb_Rd_4 | Phalanges | 2.01 | | | |
| Fb_Rd_5 | Ulna | 0.8 | | | |
| Fb_Rd_6 | Ulna | 1.4 | | | |
| Fb_Rd_7 | Ulna | 1.4 | | | |
| Fb_Rd_8 | Ulna | 1.6 | | | |
| Fb_Rd_9 | Ulna | 0.8 | | | |
| Fb_Rd_10 | Humerus | 1.4 | | | |
| Fb_Rd_11 | Humerus | 1.4 | | | |
| Fb_Rd_12 | Humerus | 0.8 | | | |
| Fb_Rd_13 | Humerus | 0.2 | | | |
| Fb_Rd_14 | Humerus | 0.2 | | | |
| Fb_Rd_15 | Humerus | 1.4 | | | |
| Fb_Rd_16 | Humerus | 1.4 | | | |
| Fb_Rd_17 | Humerus | 1.6 | | | |
| Fb_Rd_18 | Humerus | 0.8 | | | |

Πίνακας 2.1.1. Κατάλογος δειγμάτων οστών ζώων από την αρχαιολογική ανασκαφή του Δισπηλιού όπου αναγράφονται τα χαρακτηριστικά των οστών και τα αντίστοιχα βάθη τους καθώς και ιζημάτων από τις παρειές των σκαμμάτων ανασκαφής

| Fb_Rd_19 Radius 1.4 Fb_Rd_20 Radius 0.8 Fb_Rd_21 Radius 0.8 Fb_Rd_22 Radius 1.4 Fb_Rd_23 Radius 1.4 Fb_Rd_24 Radius 1.4 Fb_Rd_25 Radius 1.4 Fb_Rd_26 Cale 0.2 Fb_Rd_27 Cale 1.4 Fb_Rd_28 Tbia 1.4 Fb_Rd_29 Tbia 1.4 Fb_Rd_30 Tbia 1.4 Fb_Rd_31 Asr 1.4 Fb_Rd_33 Scapula 0.8 Fb_Rd_34 M/C 1.4 Fb_Rd_35 Skull 1.4 Fb_Rd_36 Tbia 0.8 Fb_Rd_37 Phalanges 0.8 Fb_Rd_38 Pcl 0.8 Fb_Rd_39 Ulna 1.4 Fb_Rd_41 Radius 1.6 Fb_Rd_42 Asr 2 C Aptofoupog - Wild boar (Sas scrofa) | Ψηφιακή συλλογή | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------|-----------|
| Fb. Rd. 19 Radius 1.4 Fb. Rd. 20 Radius 0.8 Fb. Rd. 21 Radius 0.8 Fb. Rd. 22 Radius 1.4 Fb. Rd. 23 Radius 1.4 Fb. Rd. 24 Radius 1.4 Fb. Rd. 25 Radius 1.4 Fb. Rd. 24 Radius 1.4 Fb. Rd. 25 Radius 1.4 Fb. Rd. 24 Radius 1.4 Fb. Rd. 25 Radius 1.4 Fb. Rd. 24 Radius 1.4 Fb. Rd. 25 Radius 1.4 Fb. Rd. 28 Tibia 1.4 Fb. Rd. 29 Tibia 1.4 Fb. Rd. 31 Astr 1.4 Fb. Rd. 31 Astr 0.8 Fb. Rd. 33 Scapula 0.8 Fb. Rd. 37 Phalanges 0.8 Fb. Rd. 38 Pel 0.8 Fb. Rd. 41 Radius 1.4 Fb. Wb.1 Humerus 1.6 Fb. W | Bibyiooliki | | |
| Ph_B.Rd_219 Radius 1.4 Pb_B.Rd_21 Radius 0.8 Pb_Rd_22 Radius 1.4 Pb_Rd_23 Radius 1.4 Pb_Rd_24 Radius 1.4 Pb_Rd_25 Radius 1.4 Pb_Rd_26 Calc 0.2 Pb_Rd_27 Calc 1.4 Pb_Rd_28 Tibia 1.4 Pb_Rd_29 Tibia 1.4 Pb_Rd_28 Tibia 1.4 Pb_Rd_29 Tibia 1.4 Pb_Rd_30 Tibia 1.4 Pb_Rd_31 Astr 1.4 Pb_Rd_31 Astr 1.4 Pb_Rd_31 Astr 0.8 Pb_Rd_33 Scapula 0.8 Pb_Rd_34 M/C 1.4 Pb_Rd_35 Skull 1.4 Pb_Rd_37 Phalanges 0.8 Pb_Rd_40 Radius 1.6 Pb_Rd_41 Radius 1.4 Pb_Rd_41 Radius 1.4 Pb_Rd_41 Radius 1.4 Pb_Rd_41 | GEOPALTOL" | | |
| Po. Rd. 20 Radius 0.8 Pb. Rd. 21 Radius 0.8 Pb. Rd. 22 Radius 1.4 Pb. Rd. 23 Radius 1.4 Pb. Rd. 24 Radius 1.4 Pb. Rd. 25 Radius 1.6 Pb. Rd. 25 Radius 1.6 Pb. Rd. 26 Calc 0.2 Pb. Rd. 27 Calc 1.4 Pb. Rd. 28 Tibia 1.4 Pb. Rd. 29 Tibia 1.4 Pb. Rd. 31 Astr 1.4 Pb. Rd. 32 Astr 0.8 Pb. Rd. 33 Scapula 0.8 Pb. Rd. 34 M/C 1.4 Fb. Rd. 35 Skull 1.4 Fb. Rd. 37 Phalanges 0.8 Fb. Rd. 40 Radius 1.6 Fb. Rd. 41 Radius 1.4 Fb. Rd. 42 Astr 2 Appóxopoc; - Wild boar (Sus scrofa) 1.6 Fb. Wb.1 Humerus 0.8 | Fb_Rd_19 | Radius | 1.4 |
| Po Rd 21 Radius 0.8 Pb Rd 22 Radius 1.4 Pb Rd 23 Radius 1.4 Pb Rd 24 Radius 1.4 Pb Rd 25 Radius 1.6 Pb Rd 27 Calc 0.2 Pb Rd 27 Calc 1.4 Pb Rd 28 Tibia 1.4 Pb Rd 29 Tibia 1.4 Pb Rd 29 Tibia 1.4 Pb Rd 30 Tibia 1.4 Pb Rd 30 Tibia 1.4 Pb Rd 31 Astr 1.4 Pb Rd 32 Astr 0.8 Pb Rd 33 Scapula 0.8 Pb Rd 35 Skall 1.4 Pb Rd 35 Skall 1.4 Pb Rd 36 Tibia 0.8 Pb Rd 39 Ulna 1.4 Pb Rd 40 Radius 1.6 Pb Rd 41 Radius 1.4 Pb Rd 42 Astr 2 M/pto/procy <wild (sus="" boar="" scrafa)<="" td=""></wild> | Fb_Rd_20 | Radius | 0.8 |
| $\begin{tabular}{ c c c c c } \hline P_0R_0.22 & Radius & 1.4 \\ \hline P_0R_0.23 & Radius & 1.4 \\ \hline P_0R_0.24 & Radius & 1.6 \\ \hline P_0R_0.25 & Radius & 1.6 \\ \hline P_0R_0.26 & Calc & 0.2 \\ \hline P_0R_0.27 & Calc & 1.4 \\ \hline P_0R_0.28 & Tibia & 1.4 \\ \hline P_0R_0.28 & Tibia & 1.4 \\ \hline P_0R_0.29 & Tibia & 1.6 \\ \hline P_0R_0.31 & Astr & 1.4 \\ \hline P_0R_0.32 & Astr & 0.8 \\ \hline P_0R_0.32 & Astr & 0.8 \\ \hline P_0R_0.33 & Scapula & 0.8 \\ \hline P_0R_0.35 & Skull & 1.4 \\ \hline P_0R_0.36 & Tibia & 0.8 \\ \hline P_0R_0.36 & Tibia & 0.8 \\ \hline P_0R_0.37 & Phalages & 0.8 \\ \hline P_0R_0.38 & Pel & 0.8 \\ \hline P_0R_0.38 & Pel & 0.8 \\ \hline P_0R_0.49 & Ulna & 1.4 \\ \hline P_0R_0.40 & Radius & 1.6 \\ \hline P_0R_0.41 & Radius & 1.6 \\ \hline P_0R_0.42 & Astr & 2 \\ \hline \hline \\ \hline$ | Fb_Rd_21 | Radius | 0.8 |
| P0_Rd_24 Radius 1.4 Fb_Rd_25 Radius 1.4 Fb_Rd_26 Calc 0.2 Fb_Rd_27 Calc 1.4 Fb_Rd_28 Tibia 1.4 Fb_Rd_29 Tibia 1.4 Fb_Rd_21 Calc 1.4 Fb_Rd_22 Tibia 1.4 Fb_Rd_31 Astr 1.4 Fb_Rd_31 Astr 1.4 Fb_Rd_32 Astr 0.8 Fb_Rd_33 Scapula 0.8 Fb_Rd_34 MC 1.4 Fb_Rd_35 Skull 1.4 Fb_Rd_36 Tibia 0.8 Fb_Rd_37 Phalanges 0.8 Fb_Rd_38 Pel 0.8 Fb_Rd_40 Radius 1.6 Fb_Rd_41 Radius 1.6 Fb_Rd_42 Astr 2 Aypú⁄goupos- Wild boar (Sus scrofa) Fb_Wb_1 Humerus 0.8 Fb_Wb_2 Radius 1.6 Fb_Wb_3 Humerus 0.8 Fb_Wb_06 MC | FD_K0_22 | Radius | 1.4 |
| P0_K0_24 Radius 1.4 Fb_Rd_25 Radius 1.6 Fb_Rd_26 Calc 0.2 Fb_Rd_27 Calc 1.4 Fb_Rd_28 Tibia 1.4 Fb_Rd_29 Tibia 1.4 Fb_Rd_30 Tibia 1.6 Fb_Rd_31 Astr 1.4 Fb_Rd_32 Astr 0.8 Fb_Rd_33 Scapula 0.8 Fb_Rd_34 M/C 1.4 Fb_Rd_35 Skull 1.4 Fb_Rd_38 Ped 0.8 Fb_Rd_38 Ped 0.8 Fb_Rd_40 Radius 1.6 Fb_Rd_41 Radius 1.4 Fb_Rd_41 Radius 1.6 Fb_Wb_1 Humerus 1.6 Fb_Wb_2 Radius 1.4 Fb_Wb_5 Radius 1.4 Fb_Rd_41 Radius 1.6 Fb_Wb_1 Humerus 0.6 Fb_Wb_5 Radius 0.8 </th <th>FU_KU_23</th> <th>Radius</th> <th>1.4</th> | FU_KU_23 | Radius | 1.4 |
| F0_KL_26 Calc 0.2 Fb_Rd_26 Calc 0.2 Fb_Rd_27 Calc 1.4 Fb_Rd_28 Tibia 1.4 Fb_Rd_20 Tibia 1.6 Fb_Rd_31 Astr 1.4 Fb_Rd_31 Astr 0.8 Fb_Rd_33 Scapula 0.8 Fb_Rd_35 Skull 1.4 Fb_Rd_37 Palanges 0.8 Fb_Rd_35 Skull 1.4 Fb_Rd_36 Tibia 0.8 Fb_Rd_37 Phalanges 0.8 Fb_Rd_39 Ulna 1.4 Fb_Rd_40 Radius 1.6 Fb_Rd_41 Radius 1.6 Fb_Wb_1 Humerus 0.6 Fb_Wb_2 Radius 1.4 Fb_Wb_3 Humerus 0.6 Fb_Wb_4 Humerus 0.8 Fb_Wb_5 Radius 0.8 Fb_Wb_6 M/C 1.4 Fb_Wb_07 Scapula 1.6 | F0_K0_24 | Radius | 1.4 |
| Ib_Rd_27 Calc 1.4 Fb_Rd_28 Tibia 1.4 Fb_Rd_29 Tibia 1.4 Fb_Rd_30 Tibia 1.4 Fb_Rd_31 Astr 1.4 Fb_Rd_31 Astr 1.4 Fb_Rd_32 Astr 0.8 Fb_Rd_33 Scapula 0.8 Fb_Rd_35 Skull 1.4 Fb_Rd_35 Skull 1.4 Fb_Rd_36 Tibia 0.8 Fb_Rd_35 Skull 1.4 Fb_Rd_36 Tibia 0.8 Fb_Rd_37 Phalanges 0.8 Fb_Rd_39 Ulna 1.4 Fb_Rd_40 Radius 1.6 Fb_Rd_41 Radius 1.6 Fb_Wb_1 Humerus 0.8 Fb_Wb_2 Radius 1.6 Fb_Wb_3 Humerus 0.8 Fb_Wb_5 Radius 0.8 Fb_Wb_5 Radius 0.8 Fb_Wb_5 Radius 0.8 | $r_{0}Rd_{23}$ | Calc | 0.2 |
| Fb_Rd_28 Tibia 1.4 Fb_Rd_29 Tibia 1.4 Fb_Rd_30 Tibia 1.6 Fb_Rd_31 Astr 1.4 Fb_Rd_32 Astr 0.8 Fb_Rd_33 Scapula 0.8 Fb_Rd_35 Skull 1.4 Fb_Rd_37 Skull 1.4 Fb_Rd_37 Phalanges 0.8 Fb_Rd_38 Pel 0.8 Fb_Rd_39 Ulna 1.4 Fb_Rd_41 Radius 1.6 Fb_Rd_41 Radius 1.4 Fb_Rd_41 Radius 1.4 Fb_Nb_1 Humerus 1.6 Fb_Nb_2 Radius 1.4 Fb_Wb_1 Humerus 0.8 Fb_Wb_3 Humerus 0.8 Fb_Wb_4 Radius 1.4 Fb_Wb_5 Radius 0.8 Fb_Wb_6 M/C 1.4 Fb_Wb_6 M/C 0.2 Fb_Wb_6 M/C 0.2 <th>Fb Rd 27</th> <th>Calc</th> <th>1 4</th> | Fb Rd 27 | Calc | 1 4 |
| Fb_Rd_29 Tibia 1.4 Fb_Rd_30 Tibia 1.6 Fb_Rd_31 Astr 1.4 Fb_Rd_32 Astr 0.8 Fb_Rd_33 Scapula 0.8 Fb_Rd_34 M/C 1.4 Fb_Rd_35 Skull 1.4 Fb_Rd_36 Tibia 0.8 Fb_Rd_37 Phalanges 0.8 Fb_Rd_38 Pel 0.8 Fb_Rd_39 Ulna 1.4 Fb_Rd_40 Radius 1.6 Fb_Rd_41 Radius 1.4 Fb_Wb_1 Humerus 1.6 Fb_Wb_2 Radius 1.4 Fb_Wb_3 Humerus 0.8 Fb_Wb_4 Humerus 0.8 Fb_Wb_5 Radius 1.6 Fb_Wb_5 Radius 0.8 Fb_Wb_5 Radius 0.8 Fb_Wb_6 M/C 1.4 Fb_Wb_6 M/C 0.2 Fb_Wb_10 Phalanges 0.8 Fb_Wb_12 M/C 1.4 Fb_Wb_13 <t< th=""><th>$\frac{10_Rd_2}{10_Rd_2}$</th><th>Tibia</th><th>1.4</th></t<> | $\frac{10_Rd_2}{10_Rd_2}$ | Tibia | 1.4 |
| Fb_Rd_30 Tibia 1.6 Fb_Rd_31 Astr 1.4 Fb_Rd_32 Astr 0.8 Fb_Rd_33 Scapula 0.8 Fb_Rd_34 MC 1.4 Fb_Rd_35 Skull 1.4 Fb_Rd_36 Tibia 0.8 Fb_Rd_37 Phalanges 0.8 Fb_Rd_38 Pel 0.8 Fb_Rd_39 Ulna 1.4 Fb_Rd_40 Radius 1.6 Fb_Rd_41 Radius 1.6 Fb_Rd_42 Astr 2 Aypúgupog- Wild boar (Sus scrofa) Phowb_1 Humerus 1.6 Fb_Wb_2 Radius 1.4 Fb_Wb_3 Humerus 1.6 Fb_Wb_4 Humerus 0.8 Fb_Wb_5 Radius 0.8 Fb_Wb_6 M/C 1.4 Fb_Wb_6 M/C 1.4 Fb_Wb_7 Scapula 1.6 Fb_Wb_8 M/C 0.2 Fb_Wb_9 Tibia 1.4 F | Fb Rd 29 | Tibia | 1.4 |
| Fb_Rd_31 Astr 1.4 Fb_Rd_32 Astr 0.8 Fb_Rd_33 Scapula 0.8 Fb_Rd_34 M/C 1.4 Fb_Rd_35 Skull 1.4 Fb_Rd_36 Tibia 0.8 Fb_Rd_37 Phalanges 0.8 Fb_Rd_37 Phalanges 0.8 Fb_Rd_39 Ulna 1.4 Fb_Rd_40 Radius 1.6 Fb_Rd_41 Radius 1.6 Fb_Rd_42 Astr 2 Orbioxcopoc - Wild boar (Sus scrofa) Fb_Wb_1 Humerus Fb_Wb_2 Radius 1.6 Fb_Wb_3 Humerus 1.6 Fb_Wb_3 Humerus 0.8 Fb_Wb_5 Radius 0.8 Fb_Wb_5 Radius 0.8 Fb_Wb_5 Radius 0.8 Fb_Wb_5 Radius 0.8 Fb_Wb_6 M/C 1.4 Fb_Wb_7 Scapula 1.6 Fb_Wb_8 M/C 0.2 Fb_Wb_10 Pha | $\frac{10_{Rd}_{2}}{5}$ | Tibia | 16 |
| Fb_Rd_32 Astr 0.8 Fb_Rd_33 Scapula 0.8 Fb_Rd_34 M/C 1.4 Fb_Rd_35 Skull 1.4 Fb_Rd_36 Tibia 0.8 Fb_Rd_37 Phalanges 0.8 Fb_Rd_37 Phalanges 0.8 Fb_Rd_39 Ulna 1.4 Fb_Rd_40 Radius 1.6 Fb_Rd_41 Radius 1.4 Fb_Rd_42 Astr 2 Aypiózoupos - Wild boar (<i>Sus scrofa</i>) Typiózoupos - Wild boar (Sus scrofa) Fb_Wb_1 Humerus Fb_Wb_2 Radius 1.6 Fb_Wb_3 Humerus 0.8 Fb_Wb_5 Radius 0.8 Fb_Wb_5 Radius 0.8 Fb_Wb_5 Radius 0.8 Fb_Wb_6 M/C 1.4 Fb_Wb_9 Tibia 1.4 Fb_Wb_10 Phalanges 0.8 Fb_Wb_11 Ulna 1.4 Fb_Wb_13 Tibia 0.2 Fb_Wb_14 | Fb Rd 31 | Astr | 1.4 |
| Fb_Rd_33 Scapula 0.8 Fb_Rd_34 M/C 1.4 Fb_Rd_35 Skull 1.4 Fb_Rd_36 Tibia 0.8 Fb_Rd_37 Phalanges 0.8 Fb_Rd_38 Pel 0.8 Fb_Rd_39 Ulna 1.4 Fb_Rd_39 Pel 0.8 Fb_Rd_41 Radius 1.6 Fb_Rd_42 Astr 2 Aypiózoupos - Wild boar (Sus scrofa) Fb_Wb_1 Humerus 1.6 Fb_Wb_2 Radius 1.4 Fb_Wb_3 Humerus 0.8 Fb_Wb_4 Humerus 0.8 Fb_Wb_5 Radius 0.8 Fb_Wb_6 M/C 1.4 Fb_Wb_7 Scapula 1.6 Fb_Wb_8 M/C 0.2 Fb_Wb_9 Tibia 1.4 Fb_Wb_10 Phalanges 0.8 Fb_Wb_13 Tibia 0.2 Fb_Wb_14 Radius | Fb Rd 32 | Astr | 0.8 |
| Fb_Rd_34 M/C 1.4 Fb_Rd_35 $Skull$ 1.4 Fb_Rd_35 $Skull$ 1.4 Fb_Rd_36 $Tibia$ 0.8 Fb_Rd_37 $Phalanges$ 0.8 Fb_Rd_38 Pel 0.8 Fb_Rd_39 $Ulna$ 1.4 Fb_Rd_40 Radius 1.6 Fb_Rd_41 Radius 1.6 Fb_Mb_2 Radius 1.4 Fb_Wb_2 Radius 1.6 Fb_Wb_2 Radius 1.6 Fb_Wb_3 Humerus 0.8 Fb_Wb_4 Humerus 0.8 Fb_Wb_5 Radius 0.8 Fb_Wb_5 Radius 0.8 Fb_Wb_6 M/C 1.4 Fb_Wb_6 M/C 0.2 Fb_Wb_9 Tibia 1.4 Fb_Wb_10 Phalanges 0.8 Fb_Wb_10 Phalanges 0.8 Fb_Wb_13 Tibia 0.2 Fb_Wb_14 Radius 1.4 Fb_Wb_15 Humerus <th>Fb Rd 33</th> <th>Scapula</th> <th>0.8</th> | Fb Rd 33 | Scapula | 0.8 |
| Fb_Rd_35 Skull 1.4 Fb_Rd_36 Tibia 0.8 Fb_Rd_37 Phalanges 0.8 Fb_Rd_38 Pel 0.8 Fb_Rd_39 Ulna 1.4 Fb_Rd_40 Radius 1.6 Fb_Rd_41 Radius 1.4 Fb_Rd_42 Astr 2 Ayptózotpoc - Wild boar (Sus scrofa) Toptózotpoc - Wild boar (Sus scrofa) Radius Toptózotpoc - Wild boar (Sus scrofa) | Fb_Rd_34 | M/C | 1.4 |
| Fb_Rd_36 Tibia 0.8 Fb_Rd_37 Phalanges 0.8 Fb_Rd_38 Pel 0.8 Fb_Rd_39 Ulna 1.4 Fb_Rd_40 Radius 1.6 Fb_Rd_41 Radius 1.4 Fb_Rd_42 Astr 2 Aypúzoupos- Wild boar (Sus scrofa) Fb_Wb_1 Humerus 1.6 Fb_Wb_2 Radius 1.4 Fb_Wb_3 Humerus 0.8 Fb_Wb_4 Humerus 0.8 Fb_Wb_5 Radius 0.4 Fb_Wb_6 M/C 0.4 Fb_Wb_7 Scapula 1.6 Fb_Wb_8 M/C 0.2 Fb_Wb_9 Tibia 1.4 Fb_Wb_9 Tibia 1.4 Fb_Wb_9 Tibia 1.4 Fb_Wb_10 Phalanges 0.8 Fb_Wb_11 Ulna 1.4 Fb_Wb_13 Tibia 0.2 Fb_Wb_14 Radius 1.4 Fb_Wb_15 Humerus 0.8 Fb_Wb_16 <td< th=""><th>Fb_Rd_35</th><th>Skull</th><th>1.4</th></td<> | Fb_Rd_35 | Skull | 1.4 |
| Fb_Rd_37 Phalanges 0.8 Fb_Rd_38 Pel 0.8 Fb_Rd_39 Ulna 1.4 Fb_Rd_40 Radius 1.6 Fb_Rd_41 Radius 1.4 Fb_Rd_42 Astr 2 Aypiózotpoç - Wild boar (Sus scrofa) Fb_Wb_1 Humerus Fb_Wb_2 Radius 1.6 Fb_Wb_3 Humerus 1.6 Fb_Wb_4 Humerus 0.8 Fb_Wb_5 Radius 0.8 Fb_Wb_5 Radius 0.8 Fb_Wb_6 M/C 1.4 Fb_Wb_7 Scapula 1.6 Fb_Wb_8 M/C 0.2 Fb_Wb_9 Tibia 1.4 Fb_Wb_10 Phalanges 0.8 Fb_Wb_11 Ulna 1.4 Fb_Wb_12 M/C 1.4 Fb_Wb_13 Tibia 1.4 Fb_Wb_13 Tibia 0.2 Fb_Wb_14 Radius 1.4 | Fb_Rd_36 | Tibia | 0.8 |
| Fb_Rd_38Pel0.8Fb_Rd_39Ulna1.4Fb_Rd_40Radius1.6Fb_Rd_41Radius1.4Fb_Rd_42Astr2 Aypiógopog - Wild boar (Sus scrofa)Fb_Wb_1Humerus1.6Fb_Wb_2Radius1.4Fb_Wb_3Humerus1.6Fb_Wb_4Humerus0.8Fb_Wb_5Radius0.8Fb_Wb_5Radius0.8Fb_Wb_6M/C1.4Fb_Wb_7Scapula1.6Fb_Wb_8M/C0.2Fb_Wb_9Tibia1.4Fb_Wb_10Phalanges0.8Fb_Wb_11Ulna1.4Fb_Wb_12M/C1.4Fb_Wb_13Tibia0.2Fb_Wb_14Radius1.4Fb_Wb_15Humerus0.8Fb_Wb_16Humerus0.2Fb_Wb_17Ulna2.01Fb_Wb_18Astr0.2 | Fb_Rd_37 | Phalanges | 0.8 |
| Fb_Rd_39 Ulna 1.4 Fb_Rd_40 Radius 1.6 Fb_Rd_41 Radius 1.4 Fb_Rd_42 Astr 2 Aypióxoupoç - Wild boar (Sus scrofa) Nyuóxoupoç - Wild boar (Sus scrofa) Nyuóxou Scrofa Nyuóxou Scrofa Nyuóxou Scrofa Nyuóxou Scrofa | Fb_Rd_38 | Pel | 0.8 |
| $\begin{tabular}{ c c c c c } \hline Fb_Rd_40 & Radius & 1.6 \\ \hline Fb_Rd_41 & Radius & 1.4 \\ \hline Fb_Rd_42 & Astr & 2 \\ \hline \hline \hline & 1.4 \\ \hline Fb_Rd_42 & Astr & 2 \\ \hline \hline & 1.6 \\ \hline Fb_Wb_1 & Humerus & 1.6 \\ \hline Fb_Wb_2 & Radius & 1.4 \\ \hline Fb_Wb_3 & Humerus & 0.8 \\ \hline Fb_Wb_4 & Humerus & 0.8 \\ \hline Fb_Wb_5 & Radius & 0.8 \\ \hline Fb_Wb_5 & Radius & 0.8 \\ \hline Fb_Wb_6 & M/C & 1.4 \\ \hline Fb_Wb_7 & Scapula & 1.6 \\ \hline Fb_Wb_8 & M/C & 0.2 \\ \hline Fb_Wb_8 & M/C & 0.2 \\ \hline Fb_Wb_9 & Tibia & 1.4 \\ \hline Fb_Wb_10 & Phalanges & 0.8 \\ \hline Fb_Wb_11 & Ulna & 1.4 \\ \hline Fb_Wb_12 & M/C & 1.4 \\ \hline Fb_Wb_13 & Tibia & 0.2 \\ \hline Fb_Wb_14 & Radius & 1.4 \\ \hline Fb_Wb_13 & Tibia & 0.2 \\ \hline Fb_Wb_15 & Humerus & 0.8 \\ \hline Fb_Wb_16 & Humerus & 0.8 \\ \hline Fb_Wb_17 & Ulna & 2.01 \\ \hline Fb_Wb_18 & Astr & 0.2 \\ \hline \end{tabular}$ | Fb_Rd_39 | Ulna | 1.4 |
| Fb_Rd_41 Radius 1.4 Fb_Rd_42 Astr 2 Aγριόχοφος - Wild boar (Sus scrofa) | Fb_Rd_40 | Radius | 1.6 |
| Fb_Rd_42 Astr 2 Αγρόχοφος - Wild boar (Sus scrofa) Fb_Wb_1 Humerus 1.6 Fb_Wb_2 Radius 1.4 Fb_Wb_3 Humerus 0.8 Fb_Wb_5 Radius 0.8 Fb_Wb_66 M/C 1.4 Fb_Wb_77 Scapula 1.6 Fb_Wb_88 M/C 0.2 Fb_Wb_99 Tibia 1.4 Fb_Wb_10 Phalanges 0.8 Fb_Wb_11 Ulna 1.4 Fb_Wb_13 Tibia 1.4 Fb_Wb_14 Radius 1.4 Fb_Wb_15 Humerus 0.8 Fb_Wb_14 Radius 1.4 Fb_Wb_15 Humerus 0.2 Fb_Wb_14 Radius 1.4 Fb_Wb_15 Humerus 0.8 Fb_Wb_16 Humerus 0.8 Fb_Wb_17 Ulna 2.01 Fb_Wb_18 Astr 0.2 | Fb_Rd_41 | Radius | 1.4 |
| Ημικειs 1.6 Fb_Wb_1 Humerus 1.6 Fb_Wb_2 Radius 1.4 Fb_Wb_3 Humerus 1.6 Fb_Wb_4 Humerus 0.8 Fb_Wb_5 Radius 0.8 Fb_Wb_6 M/C 1.4 Fb_Wb_7 Scapula 1.6 Fb_Wb_8 M/C 0.2 Fb_Wb_9 Tibia 1.4 Fb_Wb_10 Phalanges 0.8 Fb_Wb_11 Ulna 1.4 Fb_Wb_13 Tibia 0.2 Fb_Wb_14 Radius 1.4 Fb_Wb_15 Humerus 0.8 Fb_Wb_11 Ulna 1.4 Fb_Wb_13 Tibia 0.2 Fb_Wb_14 Radius 1.4 Fb_Wb_15 Humerus 0.8 Fb_Wb_16 Humerus 0.8 Fb_Wb_16 Humerus 0.1 Fb_Wb_17 Ulna 2.01 Fb_Wb_18 Astr 0.2 | Fb_Rd_42 | Astr | 2 |
| Fb_Wb_1 Humerus 1.6 Fb_Wb_2 Radius 1.4 Fb_Wb_3 Humerus 0.8 Fb_Wb_5 Radius 0.8 Fb_Wb_6 M/C 1.4 Fb_Wb_7 Scapula 1.6 Fb_Wb_8 M/C 0.2 Fb_Wb_9 Tibia 1.4 Fb_Wb_10 Phalanges 0.8 Fb_Wb_11 Ulna 1.4 Fb_Wb_12 M/C 1.4 Fb_Wb_13 Tibia 0.2 Fb_Wb_14 Radius 1.4 Fb_Wb_15 Humerus 0.8 Fb_Wb_11 Ulna 1.4 Fb_Wb_13 Tibia 0.2 Fb_Wb_14 Radius 1.4 Fb_Wb_15 Humerus 0.8 Fb_Wb_16 Humerus 0.1 Fb_Wb_17 Ulna 2.01 Fb_Wb_18 Astr 0.2 | Αγρ | ιόχοιρος - Wild boar (Sus | s scrofa) |
| Fb_Wb_2 Radius 1.4 Fb_Wb_3 Humerus 1.6 Fb_Wb_4 Humerus 0.8 Fb_Wb_5 Radius 0.8 Fb_Wb_6 M/C 1.4 Fb_Wb_7 Scapula 1.6 Fb_Wb_8 M/C 0.2 Fb_Wb_9 Tibia 1.4 Fb_Wb_10 Phalanges 0.8 Fb_Wb_11 Ulna 1.4 Fb_Wb_12 M/C 1.4 Fb_Wb_13 Tibia 0.2 Fb_Wb_14 Radius 1.4 Fb_Wb_15 Humerus 0.2 Fb_Wb_16 Humerus 0.2 Fb_Wb_17 Ulna 0.1 Fb_Wb_18 Astr 0.2 | Fb_Wb_1 | Humerus | 1.6 |
| Fb_Wb_3 Humerus 1.6 Fb_Wb_4 Humerus 0.8 Fb_Wb_5 Radius 0.8 Fb_Wb_6 M/C 1.4 Fb_Wb_7 Scapula 1.6 Fb_Wb_8 M/C 0.2 Fb_Wb_9 Tibia 1.4 Fb_Wb_9 Tibia 1.4 Fb_Wb_10 Phalanges 0.8 Fb_Wb_11 Ulna 1.4 Fb_Wb_12 M/C 1.4 Fb_Wb_13 Tibia 0.2 Fb_Wb_14 Radius 1.4 Fb_Wb_15 Humerus 0.2 Fb_Wb_15 Humerus 0.2 Fb_Wb_15 Humerus 0.8 Fb_Wb_16 Humerus 2.01 Fb_Wb_17 Ulna 2.01 Fb_Wb_18 Astr 0.2 | Fb_Wb_2 | Radius | 1.4 |
| Fb_Wb_4 Humerus 0.8 Fb_Wb_5 Radius 0.8 Fb_Wb_6 M/C 1.4 Fb_Wb_7 Scapula 1.6 Fb_Wb_8 M/C 0.2 Fb_Wb_9 Tibia 1.4 Fb_Wb_9 Tibia 1.4 Fb_Wb_10 Phalanges 0.8 Fb_Wb_11 Ulna 1.4 Fb_Wb_12 M/C 1.4 Fb_Wb_13 Tibia 0.2 Fb_Wb_14 Radius 1.4 Fb_Wb_15 Humerus 0.8 Fb_Wb_15 Humerus 0.8 Fb_Wb_16 Humerus 0.8 Fb_Wb_16 Humerus 0.01 Fb_Wb_18 Astr 0.2 | Fb_Wb_3 | Humerus | 1.6 |
| Fb_Wb_5 Radius 0.8 Fb_Wb_6 M/C 1.4 Fb_Wb_7 Scapula 1.6 Fb_Wb_8 M/C 0.2 Fb_Wb_9 Tibia 1.4 Fb_Wb_10 Phalanges 0.8 Fb_Wb_11 Ulna 1.4 Fb_Wb_12 M/C 1.4 Fb_Wb_13 Tibia 0.2 Fb_Wb_14 Radius 1.4 Fb_Wb_15 Humerus 0.2 Fb_Wb_16 Humerus 2.01 Fb_Wb_17 Ulna 2.01 Fb_Wb_18 Astr 0.2 | Fb_Wb_4 | Humerus | 0.8 |
| Fb_Wb_6 M/C 1.4 Fb_Wb_7 Scapula 1.6 Fb_Wb_8 M/C 0.2 Fb_Wb_9 Tibia 1.4 Fb_Wb_10 Phalanges 0.8 Fb_Wb_11 Ulna 1.4 Fb_Wb_12 M/C 1.4 Fb_Wb_13 Tibia 0.2 Fb_Wb_14 Radius 1.4 Fb_Wb_15 Humerus 0.8 Fb_Wb_16 Humerus 2.01 Fb_Wb_17 Ulna 2.01 Fb_Wb_18 Astr 0.2 | Fb_Wb_5 | Radius | 0.8 |
| Fb_Wb_7 Scapula 1.6 Fb_Wb_8 M/C 0.2 Fb_Wb_9 Tibia 1.4 Fb_Wb_10 Phalanges 0.8 Fb_Wb_11 Ulna 1.4 Fb_Wb_12 M/C 1.4 Fb_Wb_13 Tibia 0.2 Fb_Wb_13 Tibia 0.2 Fb_Wb_14 Radius 1.4 Fb_Wb_15 Humerus 0.8 Fb_Wb_16 Humerus 2.01 Fb_Wb_17 Ulna 2.01 Fb_Wb_18 Astr 0.2 | Fb_Wb_6 | M/C | 1.4 |
| Fb_Wb_8 M/C 0.2 Fb_Wb_9 Tibia 1.4 Fb_Wb_10 Phalanges 0.8 Fb_Wb_11 Ulna 1.4 Fb_Wb_12 M/C 1.4 Fb_Wb_13 Tibia 0.2 Fb_Wb_14 Radius 1.4 Fb_Wb_15 Humerus 0.8 Fb_Wb_16 Humerus 0.8 Fb_Wb_16 Humerus 0.1 Fb_Wb_17 Ulna 2.01 Fb_Wb_18 Astr 0.2 | Fb_Wb_7 | Scapula | 1.6 |
| Fb_Wb_9 Tibia 1.4 Fb_Wb_10 Phalanges 0.8 Fb_Wb_11 Ulna 1.4 Fb_Wb_12 M/C 1.4 Fb_Wb_13 Tibia 0.2 Fb_Wb_14 Radius 1.4 Fb_Wb_15 Humerus 0.8 Fb_Wb_16 Humerus 2.01 Fb_Wb_17 Ulna 2.01 Fb_Wb_18 Astr 0.2 | Fb_Wb_8 | M/C | 0.2 |
| Fb_Wb_10 Phalanges 0.8 Fb_Wb_11 Ulna 1.4 Fb_Wb_12 M/C 1.4 Fb_Wb_13 Tibia 0.2 Fb_Wb_14 Radius 1.4 Fb_Wb_15 Humerus 0.8 Fb_Wb_16 Humerus 2.01 Fb_Wb_17 Ulna 2.01 Fb_Wb_18 Astr 0.2 | Fb_Wb_9 | Tibia | 1.4 |
| Fb_Wb_11 Ulna 1.4 Fb_Wb_12 M/C 1.4 Fb_Wb_13 Tibia 0.2 Fb_Wb_14 Radius 1.4 Fb_Wb_15 Humerus 0.8 Fb_Wb_16 Humerus 2.01 Fb_Wb_17 Ulna 2.01 Fb_Wb_18 Astr 0.2 | Fb_Wb_10 | Phalanges | 0.8 |
| Fb_Wb_12 M/C 1.4 Fb_Wb_13 Tibia 0.2 Fb_Wb_14 Radius 1.4 Fb_Wb_15 Humerus 0.8 Fb_Wb_16 Humerus 2.01 Fb_Wb_17 Ulna 2.01 Fb_Wb_18 Astr 0.2 | Fb_Wb_11 | Ulna | 1.4 |
| Fb_Wb_13 1101a 0.2 Fb_Wb_14 Radius 1.4 Fb_Wb_15 Humerus 0.8 Fb_Wb_16 Humerus 2.01 Fb_Wb_17 Ulna 2.01 Fb_Wb_18 Astr 0.2 | Fb_Wb_12 | M/C | 1.4 |
| Fb_Wb_14 Radius 1.4 Fb_Wb_15 Humerus 0.8 Fb_Wb_16 Humerus 2.01 Fb_Wb_17 Ulna 2.01 Fb_Wb_18 Astr 0.2 | FD_WD_13 | 1101a | 0.2 |
| Fb_Wb_16 Humerus 2.01 Fb_Wb_17 Ulna 2.01 Fb_Wb_18 Astr 0.2 | $ \Gamma D W D 14 $ | Kadius | 1.4 |
| Fb_Wb_17 Ulna 2.01 Fb_Wb_18 Astr 0.2 | $ \begin{array}{c} \Gamma D W D 1 \\ \hline \end{array} $ | Humerus | 0.8 |
| Fb_Wb_18 Astr 0.2 | FU_WU_10 Eb W/b 17 | | 2.01 |
| 1'U_VVU_10 ASU U.2 | FU_WU_1/ Eh W/h 19 | Ullia Astr | 2.01 |
| Fh Wh 19 Tibia 0.8 | Fb Wb 19 | Tihia | 0.2 |
| Fb Wb 20 Tibia 0.8 | Fb Wb 20 | Tibia | 0.8 |

| Ψηφιακή συλλογή | | | | | |
|-------------------------|-------------------------|------------|--|--|--|
| "ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ" | | | | | |
| Fb_Wb_21 | Scapula | 1.6 | | | |
| Fb_Wb_22 | Humerus | 0.8 | | | |
| Fb_Wb_23 | M/T | 0.2 | | | |
| Fb_Wb_24 | Astr | 0.2 | | | |
| Fb_Wb_25 | Radius | 0.8 | | | |
| Fb_Wb_26 | Humerus | 1.6 | | | |
| Fb_Wb_27 | Astr | 0.8 | | | |
| Αγριο | βόδι - Aurochs (Bos pra | imigenius) | | | |
| Fb_An_1 | Humerus | 0.8 | | | |
| Fb_An_2 | Phalanges | 1.4 | | | |
| Fb_An_3 | Calc | 0.8 | | | |
| Fb_An_4 | M/T | 1.4 | | | |
| Fb_An_5 | Astr | 0.8 | | | |
| Αρκούδα - Bear (Ursus) | | | | | |
| Fb_Br_1 | Phalanges | 0.8 | | | |
| Fb_Br_2 | M/C | 0.8 | | | |
| Fb_Br_3 | Phalanges | 1.6 | | | |
| Ιζήματα - Sediment core | | | | | |
| Sc_1 | - | 0.2 | | | |
| Sc_2 | - | 0.4 | | | |
| Sc_3 | - | 0.6 | | | |
| Sc_4 | - | 0.8 | | | |
| Sc_5 | - | 1 | | | |
| Sc_6 | - | 1.2 | | | |
| Sc_7 | - | 1.4 | | | |
| Sc_8 | - | 1.6 | | | |
| Sc_9 | - | 1.8 | | | |
| Sc_10 | - | 2 | | | |



Εικόνα 2.1.1. Δείγμα γνάθου από ζαρκάδι από την ανασκαφή του Δισπηλιού, βόρεια Ελλάδα, μέρος της συλλογής δειγμάτων που ήταν κατατεθειμένα στο εργαστήριο σταθερών ισοτόπων και ραδιοάνθρακα, INN, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.

| 2860/0,8 | | |
|----------|---|--|
| 7860 | | |
| - Aller | | |
| | F | |

Εικόνα 2.1.2. Δείγμα οστεϊκού υλικού («Radius bone» από *Sus scrofa* δείγμα) από την ανασκαφή του Δισπηλιού, βόρεια Ελλάδα, μέρος της συλλογής δειγμάτων που ήταν κατατεθειμένα στο εργαστήριο σταθερών ισοτόπων και ραδιοάνθρακα, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.











Εικόνα 2.1.3. Δείγματα ιζημάτων από την παρειά του σκάμματος της ανασκαφής του Δισπηλιού σε κάθετη τομή 2.0m βάθος (βήμα 0.20cm), μέρος της συλλογής δειγμάτων που ήταν κατατεθειμένα στο εργαστήριο σταθερών ισοτόπων και ραδιοάνθρακα, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.

Βιβλιοθήκη ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ'' 2.1.1. Πρωτόκολλα εξαγωγής υδροξυαπατίτη Α.Π.Θ

Η χρήση των ισοτόπων του άνθρακα ¹³C και οξυγόνου ¹⁸O στον υδροξυαπατίτη για την ανασύσταση του παλαιοπεριβάλλοντος διευρύνεται συνεχώς. Ωστόσο η ερμηνεία τους προϋποθέτει να διατηρούν το αυθεντικό τους σήμα, καθώς τα οστά είναι ευπαθή σε διαγενετικά επεισόδια. Οι Sullivan, C.H. & Krueger, H.W., 1981 πρώτοι απέδειξαν ότι τα ισότοπα του άνθρακα του υδροξυαπατίτη παρέχουν γρήσιμες πληροφορίες, παρόμοιες με εκείνες που προέργονται από κολλαγόνο, οι οποίες είναι απαραίτητες όταν η διατήρηση του κολλαγόνου είναι κακή. Ωστόσο, αυτό αμφισβητήθηκε από τους Schoeninger, M.J., **DeNiro, M.J., 1982** όπου κατέληξαν σε αντιφατικά αποτελέσματα κατά τη σύγκριση των τιμών δ^{13} C στους δύο ιστούς. Η συζήτηση που ακολούθησε αφορούσε κυρίως παρατηρήσεις σχετικά με κάποια διαφορά στις τιμές δ^{13} C μεταξύ υδροξυαπατίτη και κολλαγόνου, με μερικά επιγειρήματα (π.γ. Schwarcz, H.P. et al., 1985) να διατυπώνουν πως αυτή η διαφορά είναι σταθερή (π.γ. Krueger, H.W., Sullivan, C.H., 1984). Πλήθος μεθόδων επεξεργασίας των δειγμάτων προτάθηκαν (Schoeninger, M.J., DeNiro, M.J., 1982; Schoeninger, M.J., DeNiro, M.J., 1983; Sullivan, C.H. & Krueger, H.W., 1981; Sullivan, C.H. & Krueger, H.W., 1983) όπου λεπτομερώς καταγράφονται από τους Krueger, H.W., 1991 και ο Lee-Thorp, **J.A., N.J. van der Merwe, 1991**. Με την εξέλιξη της έρευνας διευκρινίστηκε η σγέση των τιμών δ¹³C μεταξύ του κολλαγόνου και του υδροξυαπατίτη στα θηλαστικά (Ambrose, S.H., Norr, L., 1993; Tieszen, L.L., Fagre, T., 1993) και προτάθηκε μια ολοκληρωμένη μέθοδος για την προετοιμασία των δειγμάτων (Krueger, H.W., 1991; Lee-Thorp, J.A., 1989), σχηματίζοντας ένα θεωρητικό υπόβαθρο για τη χρήση των σταθερών ισοτόπων στην ανόργανη ανθρακική μήτρα των αρχαιολογικών δειγμάτων δοντιών και των οστών.

Οι τρέχουσες μέθοδοι προετοιμασίας των αρχαιολογικών οστών και των δοντιών για την εξαγωγή του υδροζυαπατίτη βασίζονται στην τεχνική που αναπτύχθηκε από τον Lee-Thorp (Lee-Thorp, J.A., 1989, Lee-Thorp, J.A., N.J. van der Merwe, 1991). Εν συντομία, η μέθοδος περιλαμβάνει τοποθέτηση των δειγμάτων σε διάλυμα οξικού οξέος 1.0M για 24 έως 36 ώρες με σκοπό την απομάκρυνση του πιο διαλυτού ανόργανου μέρους, δηλαδή το ασταθές μέρος της ανόργανης φάσης. Η ανθρακική φάση του ανόργανου μέρους των οστών και των δοντιών περιέχει ένα δομικό και ένα ασταθές τμήμα. Όπως εξετάστηκε από τον LeGeros, R.Z., 1991 το δομικό ανθρακικό μέρος υποκαθίσταται στο κρυσταλλικό πλέγμα στις θέσεις των ΟΗ⁻ και PO4³⁻ όπου ονομάζονται τύπος Α και τύπος Β αντίστοιχα. Το ασταθές ανθρακικό μέρος (αυτό που προσκολλάται) δεν σχετίζεται με κάποια καθορισμένη θέση του κρυσταλλικού πλέγματος. Αντίθετα προσκολλάται στην επιφάνεια του απατίτη ή σε σημεία του απατίτη που έχουν υποστεί αλλοίωση (Betts, F. Et al., 1981; Camacho, N.P. et al., 1999; Rey, C. et al., 1989; Rey, C. et al., 1991). Αυτό το ασταθές τμήμα λοιπόν, είναι πιο ευάλωτο σε μεταβολές (απόθεση απατίτη που έχει ενσωματώσει εξωγενείς ρύπους)

και απομακρύνεται με την κατάλληλη επεξεργασία (Lee-Thorp, J.A., 1989). Ωστόσο, είναι σημαντικό να αναγνωριστεί ότι η διαλυτότητα των διαγενετικών προσμείξεων των οστών και των δοντιών ποικίλλει. Υπό συγκεκριμένες συνθήκες, η επανακρυστάλλωση των ορυκτών των οστών και των δοντιών κατά τη διαγένεση μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ιδιαίτερα διαλυτών φάσεων, με μεγάλη συμμετοχή επανακρυσταλωμένου ανθρακικού απατίτη των αργαιολογικών δειγμάτων. Τέτοιου τύπου επανακρυσταλλωμένο υλικό,, το οποίο μπορεί να απομακρυνθεί με τη χρήση οξικού οξέος, έχει διατυπωθεί σε αρκετές μελέτες (Koch, P.L. et al., 1997; Lee-Thorp, J.A., 1989; Wright, L. & Schwarcz, H.P., 1996). Ωστόσο κάτω από διαφορετικές συνθήκες τα αρχαιολογικά δείγματα μπορεί να επιμολυνθούν σημαντικά από τον επανακρυσταλλωμένο απατίτη, εμφανίζοντας μικρό μέγεθος κρυστάλλων, χαμηλή περιεκτικότητα σε ανθρακικά και με φάσματα FTIR χαρακτηριστικά του φθοριούχου απατίτη (Koch, P.L. et al., 1997; Nielsen-Marsh, C.M. & Hedges, R.E.M., 2000b; Le, H. et al, 1996; Wright, L. & Schwarcz, H.P., 1996). Τέτοιο υλικό, είναι λιγότερο διαλυτό από τον άθικτο βιοαπατίτη, και δεν απομακρύνεται από την επεξεργασία με οξικό οξύ.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Ενώ η αρχική τεχνική της επεξεργασίας του οξικού οξέος, όπως αναπτύχθηκε από τον Lee-Thorp (Lee-Thorp, J.A., 1989), χρησιμοποιείται ευρέως στην τρέχουσα βιβλιογραφία (Gröcke, D.R., 1997; Jahren, A.H. et al., 1998; Saliège, JF. et al., 1995; Sillen, A., Lee-Thorp, J.A., 1994), αρκετές τροποποιήσεις έχουν εφαρμοστεί. Αυτές περιλαμβάνουν παραλλαγές τόσο στη συγκέντρωση του διαλύματος οξέος όσο και στο γρόνο της επεξεργασίας. Για παράδειγμα, κάποιοι ερευνητές (Bocherens, H. et al., 1994; Wiedemann, F.B. et al., 1999; Wright, L. & Schwarcz, H.P., 1998) χρησιμοποίησαν διάλυμα 1.0Μ οξικού οξέος, ενώ άλλοι (Balasse, M. et al., 2002; Lee-Thorp, J.A. et al., 1997; Nielsen-Marsh, C.M. & Hedges, R.E.M., 2000a; Nielsen-Marsh & C.M., Hedges, R.E.M., 2000b) διάλυμα 0.1 Μ οξικού οξέος. Επίσης, ορισμένοι ερευνητές (Balasse, M. et al., 2002; Bocherens, H. et al., 1994, Lee-Thorp, J.A. et al., 1997) εφαρμόζουν περιορισμένο χρόνο επεξεργασίας στο οξικό οξύ, λιγότερο από το 24-36 ώρες προτάθηκε από τους Lee-Thorp, J.A., N.J. van der Merwe, 1991. Η διακύμανση που παρατηρείται στις τρέχουσες μεθόδους παρασκευής προέρχεται από τις αμφιβολίες σχετικά με τις επιπτώσεις της επεξεργασίας με ισχυρά διαλύματα οξέος στα δείγματα απατίτη και που μπορεί να οδηγήσουν στην απώλεια υλικού. Η δυνατότητα του ανόργανου τμήματος του οστού και του δοντιού να επανακρυσταλλωθεί κατά τη διάρκεια προετοιμασίας του δείγματος είναι εμφανής, σε ένα εύρος τιμών pH και συγκεντρώσεων ιόντων στο διάλυμα (LeGeros, R.Z., 1991). Τα κρυσταλλικά είδη που ενδέχεται να σχηματιστούν εξαρτώνται από πλήθος παραγόντων όπως η θερμοκρασία, η οξύτητα του διαλύματος καθώς και η συγκέντρωση και ο τύπος των ιόντων που βρίσκονται στο διάλυμα. Επιπλέον υπάρχει η πιθανότητα, όπως στο περιβάλλον, έτσι και στις συνθήκες προετοιμασίας του δείγματος να ενσωματωθούν εξωγενή ανόργανα στοιχεία που να αλλοιώσουν την αυθεντική μήτρα. Οι παρατηρήσεις των ερευνητών που εφαρμόζουν τα πρωτόκολλα επεξεργασίας των οστών και δοντιών για την εξαγωγή του υδροξυαπατίτη

αναφέρουν ότι ο κίνδυνος επανακρυστάλλωσης ανθρακικού υλικού αυξάνεται όσο αυξάνεται ο γρόνος επεξεργασίας του υλικού και η οξύτητα του διαλύματος. Συγκεκριμένα ο Lee-Thorp (Lee-Thorp, J.A., 1989, Lee-Thorp, J.A., N.J. van der Merwe, 1991) έχει διαπιστώσει τον σχηματισμό διένυδρου όξινου φωσφορικού ασβεστίου (brushite: CaHPO4·2H2O) σε σύγχρονα οστά που επεξεργάστηκαν με διάλυμα οξικού οξέος 1.0Μ. Συγκεκριμένα ενώ πριν την επεξεργασία δεν είγε εντοπιστεί CaHPO4·2H₂O, μετά από 48 ώρες ήταν ανιχνεύσιμο, ενώ μετά από 7 ημέρες η πλειονότητα του δείγματος ήταν της μορφής CaHPO4·2H2O. Επεισόδια επανακρυστάλλωσης μπορεί επίσης να εμφανιστούν μετά από μακρά επεξεργασία με πιο αραιό οξικό οξύ. Οι Koch, P.L. et al., 1997 επισήμαναν ότι η ανάπτυξη του CaHPO₄·2H₂O σε σύγχρονα οδοντικά δείγματα εντοπίστηκε μετά από την επεξεργασία με διάλυμα οξικού οξέος 0.1Μ για 72 ώρες. Σε μία ευρύτερη έρευνα οι Nielsen-Marsh, C.M. & Hedges, R.E.M., 1997 διερεύνησαν τις επιδράσεις του οξικού, προπανικού και οξικού οξέος σε πλήθος πρωτοκόλλων επεξεργασίας διαφορετικών χρόνων και συγκεντρώσεων. Ορισμένα πρωτόκολλα εμφάνισαν έντονο σχηματισμό CaHPO₄·2H₂O, όπως αυτό που αναφέρεται σε 72 ώρες επεξεργασίας σε διάλυμα οξέος 1.0M. Επιπλέον σε ορισμένα δείγματα που δεν εμφάνισαν σχηματισμό CaHPO4·2H2O εντοπίστηκε η αύξηση της κρυσταλλικότητας η οποία συνεχίστηκε και μετά τη διάλυση του δείγματος (όπως μετρήθηκε από την απώλεια βάρους). Οι Nielsen-Marsh, C.M. & Hedges, R.E.M., 1997 παρατήρησαν πως σε αυτά τα δείγματα παρά το γεγονός ότι δεν εντοπίστηκε ο σχηματισμός CaHPO₄·2H₂O η αύξηση της κρυσταλλικότητας, υπό την απουσία καθαρού δείγματος, έχει ως αποτέλεσμα την επανακρυστάλλωση. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι μειωμένοι χρόνοι επεξεργασίας των δειγμάτων και τα διαλύματα με χαμηλή οξύτητα μειώνουν τον κίνδυνο επανακρυστάλλωσης του ανθρακικού υλικού.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Εκτός από την κρυσταλλικότητα, η έντονη απώλεια δείγματος (πάνω από το 50%) κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας είναι ένα άλλο πρόβλημα που συνδέεται συχνά με τη χρήση 1.0 M οξικού οξέος. Οι Balasse, M. et al., 2002 αναφέρουν ότι τόσο η επεξεργασία 24 ωρών σε διάλυμα οξικού οξέος 1.0M όσο και η επεξεργασία 6 ωρών σε διάλυμα οξικού οξέος 0.2M είχαν ως αποτέλεσμα την μη αποδεκτή απώλεια υλικού κονιοποιημένης αδαμαντίνης. Ωστόσο όταν ο χρόνος επεξεργασίας μειώθηκε στις 4 ώρες και σε διάλυμα συγκέντρωσης 0.1M τότε η απώλεια του υλικού ελαχιστοποιήθηκε σημαντικά. Τέλος οι Lee-Thorp, J.A. et al., 1997 πρότειναν ότι η μείωση του χρόνου επεξεργασίας, της τάξης των 15 λεπτών, σε λεπτοκονιορτοποιημένα δείγματα περιορίζει την απώλεια δείγματος. Ωστόσο η εκτεταμένη απώλεια δείγματος δεν σχετίζεται μόνο με τη ένταση του διαλύματος οξέος ή του χρόνου επεξεργασίας. Ένας σημαντικός παράγοντας φαίνεται να είναι το εύρος της ευπάθειας των δειγμάτων στην επεξεργασία με τα οξέα. Οι σημερινές μέθοδοι επεξεργασίας αναπτύχθηκαν αρχικά για τα απολιθωμένα υλικού σε οστά στη διάρκεια εκατομμυρίων χρόνων (Lee-Thorp, J.A., 1989; Lee-Thorp, J.A., 2000). Οι εργασίες όμως σε πιο πρόσφατα υλικά (μη απολιθωμένα) έδειξαν ότι οι διαφοροποιήσεις της διαγενετικής πορείας επηρεάζουν

την επεξεργασία με το οξικό οξύ. Όταν τα δείγματα επιμολύνονται μόνο με έντονα διαλυτά διαγενετικά υλικά όπως ο ασβεστίτης, η επεξεργασία με οξικό οξύ μπορεί να απομακρύνει τους ρυπαντές. Ωστόσο όταν πρόσφατα αρχαιολογικά υλικά επιμολύνονται με επανακρυσταλλωμένο απατίτη μικρότερης διαλυτότητας από την αρχική ασβεστιτική μήτρα, τα αποτελέσματα που προκύπτουν δεν είναι ικανοποιητικά, ανεξάρτητα από την ένταση του διαλύματος (Nielsen-Marsh, C.M. & Hedges, R.E.M., 2000b).

Ένα τελευταίο σημείο που πρέπει να επισημανθεί σχετικά με τους παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα των πρωτοκόλλων επεξεργασίας είναι ότι η ένταση του διαλύματος οξέος εκτός από την απώλεια υλικού και την επανακρυστάλλωση ασβεστιτικού υλικού επιδρά και στις ισοτοπικές τιμές. Σε μελέτες στις οποίες σύγχρονα οστά επεξεργάστηκαν με διαλύματα οξέων, (Koch, P.L. et al., 1997; Land, L.S. et al., 1980; Lee-Thorp, J.A., 1989; Wright, L. & Schwarcz, H.P., 1996) εντοπίστηκαν μεταβολές των ισοτοπικών τιμών δ¹³C και δ¹⁸O στην ασβεστιτική ανόργανη μήτρα, με τις τιμές δ¹³C να μειώνονται και τις τιμές δ¹⁸O να αυξάνονται. Οι Koch, P.L. et al., 1997 βρήκαν ότι η επίδραση αυτή ήταν πιο έντονη για τα διαλύματα οξίκού οξέος 1.0 M σε σχέση με αυτά έντασης 0.1M. Δεδομένου ότι αυτές οι σταθερές ισοτοπικές μεταβολές στα φρέσκα δείγματα δεν μπορούν να αποδοθούν στην απομάκρυνση του διαγενετικού υλικού, θα πρέπει να οφείλονται σε μια θεμελιώδη επίδραση πάνω στο ίδιο το ανόργανο τμήμα του οστού ή δοντιού. Οι Koch, P.L. et al., 1997 πρότειναν ότι αυτές οι ισοτοπικές μεταβολές μπορεί να οφείλονται στην απομάκρυνση ανθρακικού υλικού από διαφορετική θέση του κρυσταλλικού πλέγματος, Α ή Β, υποδηλώνοντας την διαφορετική ισοτοπική σύστασή τους.

Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω παραμέτρους (χρόνος επεξεργασίας και συγκέντρωση διαλυμάτων) που μπορεί να επηρεάσουν τις ισοτοπικές τιμές κατά την εφαρμογή του πρωτοκόλλου για την εξαγωγή του βιοαπατίτη, τα δείγματα οστών στην παρούσα εργασία επεξεργάστηκαν ως εξής:

» Κονιοποίηση σε λεπτή σκόνη

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- » Εμποτισμός σε διάλυμα 2-3% NaOCl για 24h, σε θερμοκρασία δωματίου για την απομάκρυνση των οργανικών υπολειμμάτων
- » Καθαρισμός των δειγμάτων με απεσταγμένο νερό σε φυγόκεντρο
- » Επεξεργασία του δείγματος με διάλυμα οξικού οξέος 0.1M για 24h, σε θερμοκρασία δωματίου για την απομάκρυνση του εξωγενούς ανθρακικού άλατος
- » Καθαρισμός των δειγμάτων με απεσταγμένο νερό σε φυγόκεντρο

2.1.1.1. Εφαρμογή FTIR φασματοσκοπίας για το χαρακτηρισμό των οστών

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Α.Π.Θ

Το FTIR είναι μια τεχνική φασματοσκοπίας που μετρά την απορρόφηση του υπέρυθρου φωτός στο δείγμα. Εφαρμόζεται σε δείγματα στερεής κατάστασης σε σκόνης υπό μορφή δισκίου σε KBr. Η ενέργεια της ακτινοβολίας ΙΚ μπορεί να διεγείρει τους χημικούς δεσμούς, προκαλώντας δονήσεις μεταξύ κάθε ζεύγους ατόμων (Coates, 2000). Κάθε τέτοια απορρόφηση λαμβάνει χώρα σε ένα δεδομένο μήκος κύματος της ακτινοβολίας IR, ως το αντίστροφο του μήκους κύματος cm⁻¹ (Εικόνα 2.1.1.1.1.). Οι συγνότητες και οι εντάσεις των υπέρυθρων ζωνών παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τη φύση των μοριακών δεσμών, το περιβάλλον τους και τη σχετική περιεκτικότητά τους στο υλικό που αναλύεται (Nyquist et al., 1997). Ο λόγος ανθρακικών προς φωσφορικών δείχνει το επίπεδο της ανθρακικής υποκατάστασης και υπολογίζεται ως το λόγο της ανθρακικής ζώνης (850-890 cm⁻¹) προς τη φωσφορική (v1, v3). Αυτή η παράμετρος θεωρείται ένα καλός δείκτης της οστεϊκής κατάστασης και του βαθμού μετασχηματισμού του οστού (Isaksson et al 2010). Ο συνδυασμός της φασματοσκοπίας δευτερογενούς παραγωγής και της γαρακτηριστικής καμπύλης των ανθρακικών αποκαλύπτει εάν τα ανθρακικά έχουν αντικαταστήσει το υδροξείδιο (A-type) ή τα φωσφορικά (B-type) στον κρύσταλλο του απατίτη ή είναι χαλαρά συνδεδεμένα στην επιφάνεια του οστού (ασταθές CO_3^{2-}). Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα όξινα φωσφορικά είναι μία άλλη ενδεχόμενη υποκατάσταση στον απατίτη των οστών, η ωριμότητα της ανόργανης φάσης του οστού μπορεί να εκτιμηθεί από το λόγο μεταξύ της φωσφορικής ζώνης (v1, v3) και της υπο-ζώνης HPO_4^2 - στα 1110 cm⁻ ¹. Η διαδικασία για την προετοιμασία των δειγμάτων και η επιλογή των χαρακτηριστικών κορυφών έγινε σύμφωνα με τους Wright and Schwarcz (1996). Χρησιμοποιήθηκαν 2mg δείγματος και κονιορτοποιήθηκε μαζί με 200mgr KBr. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν FTIR Bruker Equinox 55/S και οι τιμές συγκρίθηκαν με τα δεδομένα του Πίνακα 2.1.2.1.1.



Εικόνα 2.1.1.1.1.: Τυπικά φάσματα FTIR του οστού (υδροξυαπατίτης και κολλαγόνο) όπου φαίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές.

| Πίνακο | c 2.1.1.1.1.: | Παράμετροι | σγετικές με τη | ν ποιότητα τα | ον οστών που | προέργονται | από τα δεδο | μένα FTIR |
|--------|---------------|--------------|------------------|---------------|--------------|--------------|-------------|-----------|
| | | 110000000000 | o Northeo Pro th | | | "people: eeu | | |

| Παράμετρος | Αναλογία των ζωνών ή των κορυφών των χαρακτηριστικών φασμάτων | | |
|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|--|--|
| Λόγος ανόργανης/οργανικής φάσης | Φωσφορικές ζώνες (900-1200cm ⁻¹)/ζώνες amide I (1600-1700cm ⁻¹) | | |
| Ωριμότητα ανόργανων | 1030cm ⁻¹ υποζώνη (στοιχειομετρικός απατίτης)/1020cm ⁻¹ υποζώνη | | |
| φάσεων | (μη στοιχειομετρικός απατίτης) | | |
| Τύπος CO32- υποκατάστασης | (B-type ανθρακικών), 880cm ⁻¹ (A-type ανθρακικών) and 865 cm ⁻¹ | | |
| | (ασταθή ανθρακικά) | | |
| | 1660cm-1 υποζώνη (μη αναγώγιμος/διασυνδέσεις | | |
| Ωριμότητα κολλαγόνου | ωριμότητας)/1690cm ⁻¹ υποζώνη (αναγώγιμος / διασυνδέσεις | | |
| | ανωριμότητας) | | |



Πίνακας 2.1.1.1.2.: Λόγος ανθρακικής προς φωσφορική φάση όπως προέκυψε από τα δεδομένα FTIR για τα οστά από την αρχαιολογική ανασκαφή του Δισπηλιού.

| Α.Π. Κωδικός δείγματος | Λόγος CO ₃ /PO ₄ | | | |
|------------------------------------------|----------------------------------------|--|--|--|
| Ζαρκάδι - Roe deer (Capreolus capreolus) | | | | |
| Fb_Rd_1 | 0.19 | | | |
| Fb_Rd_2 | 0.21 | | | |
| Fb_Rd_3 | 0.2 | | | |
| Fb_Rd_4 | 0.18 | | | |
| Fb_Rd_5 | 0.18 | | | |
| Fb_Rd_6 | 0.17 | | | |
| Fb_Rd_7 | 0.2 | | | |
| Fb_Rd_8 | 0.21 | | | |
| Fb_Rd_9 | 0.19 | | | |
| Fb_Rd_10 | 0.19 | | | |
| Fb_Rd_11 | 0.19 | | | |
| Fb_Rd_12 | 0.22 | | | |
| Fb_Rd_13 | 0.2 | | | |
| Fb_Rd_14 | 0.21 | | | |
| Fb_Rd_15 | 0.18 | | | |
| Fb_Rd_16 | 0.19 | | | |
| Fb_Rd_17 | 0.22 | | | |
| Fb_Rd_18 | 0.19 | | | |
| Fb_Rd_19 | 0.19 | | | |
| Fb_Rd_20 | 0.19 | | | |
| Fb_Rd_21 | 0.18 | | | |
| Fb_Rd_22 | 0.2 | | | |
| Fb_Rd_23 | 0.21 | | | |
| Fb_Rd_24 | 0.22 | | | |
| Fb_Rd_25 | 0.23 | | | |
| Fb_Rd_26 | 0.19 | | | |
| Fb_Rd_27 | 0.18 | | | |
| Fb_Rd_28 | 0.2 | | | |
| Fb_Rd_29 | 0.21 | | | |
| Fb_Rd_30 | 0.19 | | | |
| Fb_Rd_31 | 0.19 | | | |
| Fb_Rd_32 | 0.19 | | | |
| Fb_Rd_33 | 0.19 | | | |
| Fb_Rd_34 | 0.18 | | | |
| Fb_Rd_35 | 0.18 | | | |
| Fb_Rd_36 | <0.15 | | | |
| Fb_Rd_37 | <0.15 | | | |
| Fb_Rd_38 | <0.15 | | | |
| Fb_Rd_39 | <0.15 | | | |
| Fb_Rd_40 | < 0.15 | | | |
| Fb_Rd_41 | <0.15 | | | |
| Fb_Rd_42 | <0.15 | | | |
| Ft_Rd_1 | 0.19 | | | |
| Ft_Rd_2 | 0.18 | | | |
| Ft_Rd_3 | 0.18 | | | |
| Ft_Rd_4 | 0.19 | | | |
| Ψηφιακή συλλογή | |
|-------------------------|------------------|
| S BIDNIOUIKI | |
| ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ" | |
| Αγριόχοιρος - Wild bo | ar (Sus scrofa) |
| Fb_Wb_1 | 0.21 |
| Fb_Wb_2 | 0.2 |
| Fb_Wb_3 | 0.2 |
| Fb_Wb_4 | 0.19 |
| Fb_Wb_5 | 0.19 |
| Fb_Wb_6 | 0.18 |
| Fb_Wb_7 | 0.21 |
| Fb_Wb_8 | 0.2 |
| Fb_Wb_9 | 0.21 |
| Fb_Wb_10 | 0.19 |
| Fb_Wb_11 | 0.18 |
| Fb_Wb_12 | 0.19 |
| Fb_Wb_13 | 0.18 |
| Fb_Wb_14 | 0.18 |
| Fb_Wb_15 | 0.18 |
| Fb_Wb_16 | 0.2 |
| Fb_Wb_17 | 0.21 |
| Fb_Wb_18 | 0.22 |
| Fb_Wb_19 | 0.22 |
| Fb_Wb_20 | 0.2 |
| Fb_Wb_21 | 0.19 |
| Fb_Wb_22 | 0.21 |
| Fb_Wb_23 | 0.21 |
| Fb_Wb_24 | 0.22 |
| Fb_Wb_25 | 0.19 |
| Fb_Wb_26 | 0.18 |
| Fb_Wb_27 | 0.21 |
| Αγριο Βόδι - Aurochs (I | Bos primigenius) |
| Fb_Ar_1 | 0.19 |
| Fb_Ar_2 | 0.18 |
| Fb_Ar_3 | 0.2 |
| Fb_Ar_4 | 0.21 |
| Fb_Ar_5 | 0.21 |
| Αρκούδα - Bear | · (Ursus) |
| Fb_Br_1 | 0.19 |
| Fb_Br_2 | 0.19 |
| Fb_Br_3 | 0.21 |

-

. .

Η εφαρμογή των σταθερών ισοτόπων τόσο στο οργανικό (κολλαγόνο) όσο και στο ανόργανο (υδροξυαπατίτης) μέρος των οστών είναι χρήσιμη, καθώς οι δύο ιστοί αντικατοπτρίζουν διαφορετικές πηγές διατροφής. Συγκεκριμένα, το κολλαγόνο σχηματίζεται σε μεγάλο βαθμό από την πρωτεΐνη, μέσω της τροφής που καταναλώνεται, ενώ ο υδροξυαπατίτης εναποτίθεται από τα διαλυμένα διττανθρακικά, όπου περιέχονται όλα διατροφικά συστατικά (Ambrose, S.H., Norr, L., 1993; Krueger, H.W. & Sullivan, C.H., 1984; Tieszen, L.L., Fagre, T., 1993). Βέβαια τα απολιθωμένα οστά δεν αποτελούν πάντα «αρχαιολογικό υλικό» κατάλληλο για παλαιοπεριβαλλοντικές μελέτες, καθώς πλήθος μεταβολών πραγματοποιούνται κατά τη μετάβασή τους από τη βιόσφαιρα στη λιθόσφαιρα και την τελική τους ορυκτοποίηση. Προκειμένου να ανασυσταθούν πληροφορίες που σχετίζονται με τη φυσιολογία ή τις διατροφικές συνήθειες, τις περιβαλλοντικές συνθήκες ή πιθανά επεισόδια μετανάστευσης, οι περισσότερες παλαιοοικολογικές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην απομόνωση της αρχικής χημικής και ισοτοπικής ταυτότητας των οστέινων και οδοντικών αρχαιολογικών ευρημάτων. Επιπλέον, οι ίδιες οι χημικές, ορυκτολογικές και ιστολογικές μεταβολές στη διαδικασία των διαγενετικών επεισοδίων θα μπορούσαν να αποτελέσουν πηγή πληροφοριών για τα ταφονομικά χαρακτηριστικά.

Η ανάλυση των σταθερών ισοτόπων άνθρακα και αζώτου στο κολλαγόνο των οστών αποτελεί μία συνήθη μέθοδο στις εργασίες ανασύστασης της παλαιοδιατροφής (Ambrose, 1993; Honch et al., 2006; Jay and Richards, 2006; Katzenberg, 2000; Richards et al., 1998). Αρκετές τεχνικές έχουν προταθεί για την προετοιμασία των οστέινων δειγμάτων για ισοτοπικές αναλύσεις. Οι περισσότερες από αυτές αντιμετωπίζουν παράγοντες όπως τα χουμικά οξέα και τα λιπίδια όπου ενδέχεται να επηρεάζουν τις ισοτοπικές μετρήσεις (Bronk Ramsey et al., 2004; Brown et al., 1988; Collins and Galley, 1998; Garvie-Lok et al., 2004; Lidén et al., 1995; Nielsen-Marsh and Hedges, 2000b; Semal and Orban, 1995). Σύμφωνα με τις βάσεις τις οποίες έβαλε ο Longin (1971), οι μέθοδοι εξαγωγής της ζελατίνης κολλαγόνου αφορούν εφαρμογές με ήπια όξινα διαλύματα HCl σε αυξημένες θερμοκρασίες όπου ακολουθεί η λυοφιλοποίηση του δείγματος. Ωστόσο υπάρχουν αρκετές διαφοροποιήσεις συμπεριλαμβανομένου ενός επιπλέον βήματος με την εφαρμογή NaOH για την απομάκρυνση των χουμικών οξέων πριν την εξαγωγή της ζελατίνης κολλαγόνου (Brown et al., 1988). Οι προτάσεις αυτές εφαρμόζονται συνήθως ως στάδια καθαρισμού, προκειμένου να απομονωθεί και να μετρηθεί η αυθεντική μήτρα του κολλαγόνου για την ανασύσταση της παλαιοδιατροφής.

Η ενασχόληση με τα αρχαιολογικά οστά προϋποθέτει την εξοικείωση με τους μηχανισμούς που μπορούν να αλλάξουν το ισοτοπικό σήμα, καθώς και με τους δείκτες ποιότητας που είναι διαθέσιμοι για την

αξιολόγηση και διατήρηση του κολλαγόνου. Οι πηγές επιμολύνσεων (π.χ. μικροβιακή δραστηριότητα, pH, δραστηριότητα των υπόγειων υδάτων και τη θερμοκρασία κ.λπ.) που μπορεί να δράσουν με αποτέλεσμα την αποσύνθεση των οστέινων δειγμάτων, εξαρτώνται από το περιβάλλον ταφής και ποικίλουν τόσο γεωγραφικά όσο και χρονικά (Hedges, 2002; Nielsen-Marsh and Hedges, 2000a). Πριν την εφαρμογή της οποιασδήποτε μεθόδου επεξεργασίας των δειγμάτων, θα πρέπει εξετασθούν οι πιθανές πηγές διαγένεσης και οι προσμείξεις από το περιβάλλον ταφής που μπορεί να αλλάξουν το αρχικό ισοτοπικό σήμα του κολλαγόνου. Σήμερα οι περισσότερες ισοτοπικές μελέτες (συμπεριλαμβανομένων των διατροφικών μελετών) ακολουθούν τα κριτήρια όπως προτάθηκαν από τους Ambrose (1991, 1993) και van Klinken (1999). Δεδομένου ότι υπάρχουν διάφορα πρωτόκολλα εξαγωγής, είναι σημαντικό στο τέλος τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα. Η ποιότητα του κολλαγόνου θα πρέπει να είναι συγκρίσιμη καθώς μπορεί να επηρεάσει τα αποτελέσματα. Η απόδοση % του παραγόμενου κολλαγόνου είναι ένα κριτήριο, αλλά όχι το κυρίαρχο. Φυσικά, η κατάλληλη μέθοδος εξαγωγής κολλαγόνου θα πρέπει να μεγιστοποιεί την % απόδοση, ελαχιστοποιώντας την υποβάθμισή του και την απομάκρυνση προσμίζεων. Οι Schoeninger et al. (1989) ανέφεραν ότι επέτυχαν μια πολύ υψηλότερη απόδοση κολλαγόνου σε μη κονιορτοποιημένα δείγματα, ωστόσο τόσο η % απόδοση κολλαγόνου όσο ο λόγος C:N δεν μπορούν να εκτιμήσουν πόσο «καλά» διατηρείται το κολλαγόνο. Αντίθετα σε κακώς διατηρημένα δείγματα, η κονιορτοποίηση είναι απαραίτητη για την παραγωγή επαρκούς ποσότητας κολλαγόνου δεδομένου ότι η δομή των ινών του κολλαγόνου διατηρείται.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τα αποτελέσματα των τιμών δ¹³C θα μπορούσαν να επηρεαστούν από τα λιπίδια καθώς είναι γνωστό ότι εμφανίζουν τιμές δ¹³C πολύ πιο αρνητικές από αυτές των πρωτεϊνών (Lidén et al., 1995). Ωστόσο, το ποσοστό επιρροής εξαρτάται από την ποσότητα των λιπιδίων που διατηρούνται στο οστό. Βέβαια η πιθανότητα να διατηρούνται τα λιπίδια στα αρχαιολογικά ευρήματα συνήθως είναι μικρή παρά το γεγονός ότι η χοληστερόλη (HDL λιπίδιο) ανθεκτική στις αρχαιολογικές χρονικές κλίμακες (Stott and Evershed, 1996). Σύμφωνα με τους Lidén et al. (1995), οι τιμές δ¹³C σε δείγματα κολλαγόνου όπου δεν έχουν εξαχθεί τα λιπίδια μπορεί να είναι κατά 1.8‰ πιο αρνητικές σε σχέση με αυτά όπου τα λιπίδια έχουν απομονωθεί. Σύμφωνα με τους Lovell et al. (1986) μία τυπική διακύμανση μεταξύ ενός πληθυσμού μπορεί να είναι έως από 0.3‰ μεταξύ των τιμών δ¹³C πιθανά να αντανακλούν ερμηνευτικές διεργασίες. Οι De-Niro and Schoeninger (1983) έδειξαν ότι αυτή η διαφορά μπορεί να φτάνει έως και 2‰ ωστόσο το γεγονός ότι αφορούν ζώα με συγκεκριμένα σιτηρέσια θεωρείται πως δεν αντανακλά τον ανθρώπινο διατροφικό μοντέλο.

Υπάρχουν διαφορετικές χημικές προσεγγίσεις από διάφορα ισοτοπικά εργαστήρια στο πλαίσιο της προετοιμασίας των δειγμάτων. Ωστόσο, ανεξάρτητα από τις διαφορές, τα αποτελέσματα χρησιμοποιούνται ως αναφορές και συγκρίσεις στις διάφορες εργασίες παλαιοδιατροφής (**Bayliss et al., 2004; Jørkov, 2002;**

Keegan, 1989). Προηγούμενες μελέτες, πάνω στις μεθόδους εξαγωγής κολλαγόνου, ασχολήθηκαν με τις επιδράσεις της υπερδιήθησης στις ραδιοχρονολογήσεις και την συνεισφορά των λιπιδίων στις ισοτοπικές τιμές (Bronk Ramsey et al., 2004; Lidén, K. et al., 1995). Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η υπερδιήθηση δεν εγγυάται πάντα την απομάκρυνση των μεγαλύτερων σωματιδίων και λιπιδίων που ενδέχεται να επιμολύνουν τις ισοτοπικές τιμές.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Εικόνα 2.1.2.1. Εξαγωγή ζελατίνης κολλαγόνου σε θερμαινόμενη πλάκα σταθερής θερμοκρασίας. Εξοπλισμός εργαστηρίου σταθερών ισοτόπων και ραδιοάνθρακας, INN, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.

Αρχικά επιχειρήθηκε η απομάκρυνση των λιπιδίων καθώς θα μπορούσαν να επηρεάσουν τις ισοτοπικές τιμές του άνθρακα, ωστόσο τα λιπίδια δεν είχαν διατηρηθεί. Το πρωτόκολλο επεξεργασίας που ακολουθήθηκε για την εξαγωγή του κολλαγόνου περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω:

- » Δείγματα οστών 1~2gr τοποθετήθηκαν σε διάλυμα 0.5 M HCl στους 5 °C από 3 έως 10 μέρες για την «απομετάλλωσή» τους (demineralized)
- » Πραγματοποιήθηκαν τρεις φορές πλύσεις με απιονισμένο νερό
- » Στη συνέχεια εμποτίστηκαν σε διάλυμα 0.1 M NaOH για 24h
- » Πραγματοποιήθηκαν πλύσεις (περισσότερες από 9 φορές) με απιονισμένο νερό μέχρι να ξεπλυθούν οι χουμικές ουσίες
- » Ζελατινοποίηση του δείγματος σε διάλυμα απιονισμένου νερού για 20h στους 80°C και
- » Τέλος λυοφιλοποίηση των δειγμάτων

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

2.1.2.1. Διαγενετικοί δείκτες κολλαγόνου

Οι διαγενετικές μεταβολές στη ισοτοπική σύνθεση του κολλαγόνου, στα προϊστορικά οστά, εξακολουθούν να παραμένουν ένα μεγάλο πρόβλημα για την ανασύσταση της παλαιοδιατροφής από τα σταθερά ισότοπα του άνθρακα και του αζώτου. Οι **DeNiro (1985)** πρότειναν τη μέτρηση του λόγου C/N του κολλαγόνου ως μέσο για την εκτίμηση σημαντικών μεταβολών στη σταθερή αναλογία των ισοτόπων. Τα οστά με λόγο C/N του κολλαγόνου που κυμαίνεται από 2.9 κα 3.6 θεωρείται ότι έχουν ισοτοπικές ιδιότητες αρκετά κοντά στις *in vivo* συνθήκες. Τα δείγματα που αφορούν τον νεολιθικό οικισμό του Δισπηλιού παρουσίασαν τιμές στα αποδεκτά όρια, χαρακτηρίζοντας το κολλαγόνο των οστών ως αξιόπιστο υλικό για την περαιτέρω μελέτη των παλαιοοικολογικών μελετών του Δισπηλιού.

| Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη | 8 |
|-------------------------------|-----|
| "ΘΕΟΦΡΑΣΤΟ |)Σ" |

Πίνακας 2.1.2.1.1.: Πίνακας τιμών του λόγου C:N σε δείγματα κολλαγόνου από αγριόχοιρους και ζαρκάδια της αρχαιολογικής ανασκαφής του Δισπηλιού

| О.П.А | Κωδικός δείγματος | C:N |
|--------------|-------------------|-----|
| | Fb_Wb_1 | 3.1 |
| | Fb_Wb_4 | 3.2 |
| | Fb_Wb_5 | 3.1 |
| | Fb_Wb_8 | 3.3 |
| | Fb_Wb_16 | 3.3 |
| Αγριόχοιρος | Fb_Wb_19 | 3.5 |
| Wild pig | Fb_Wb_3 | 3.1 |
| (Sus scrofa) | Fb_Wb_7 | 2.9 |
| | Fb_Wb_10 | 3.2 |
| | Fb_Wb_12 | 3.0 |
| | Fb_Wb_18 | 3.1 |
| | Fb_Wb_22 | 3.3 |
| | Μέση τιμή | 3.2 |
| | Fb_Rd_1 | 3.1 |
| | Fb_Rd_3 | 3.2 |
| | Fb_Rd_4 | 3.3 |
| | Fb_Rd_5 | 3.1 |
| | Fb_Rd_7 | 3.0 |
| | Fb_Rd_8 | 3.4 |
| | Fb_Rd_9 | 2.9 |
| Ζαρκάδι | Fb_Rd_11 | 3.1 |
| Roe deer | Fb_Rd_13 | 3.1 |
| (Capreolus | Fb Rd 14 | 3.2 |
| capreolus) | Fb Rd 17 | 3.3 |
| | Fb Rd 18 | 3.5 |
| | Fb Rd 19 | 3.0 |
| | Fb Rd 20 | 3.5 |
| | Fb Rd 28 | 3.3 |
| | Fb Rd 30 | 3.4 |
| | Λέση τιμή | 3.2 |

2.2. Διάταξη μέτρησης των σταθερών ισοτόπων και αρχή λειτουργίας

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Α.Π.Θ

DOPA

Η αναλογία μάζας των σταθερών ισοτόπων μετριέται μέσω μιας τεχνικής που ονομάζεται φασματομετρία μάζας ισοτοπικών λόγων (IRMS). Ένας φασματογράφος μάζας είναι μία διάταξη όπου διαχωρίζει τα φορτισμένα άτομα ή μόρια βάσει της μάζας τους προς το φορτίο, m/z. Υπάρχουν τέσσερα βασικά μέρη στο φασματογράφο μάζας ισοτοπικού λόγου: σύστημα εισόδου, πηγή ιόντων, αναλυτή μάζας και ανιχνευτή ιόντων (**Εικόνα 2.2.1.**).



Εικόνα 2.2.1. Από Dawson & Brooks (2001). Σχηματική απεικόνιση των διασυνδέσεων, της συνεχούς ροής και διπλής εισόδου, στην πηγή ιόντων ενός φασματογράφου μάζας ισοτοπικού λόγου. Τα ιονισμένα αέρια που εξέρχονται από το θάλαμο ιονισμού επιταχύνονται και συγκεντρώνονται (με τη βοήθεια του μαγνήτη) προς τη συστοιχία συλλεκτών.

Όλες οι ισοτοπικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Σταθερών Ισοτόπων και Ραδιοάνθρακα, Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Τα δείγματα εισήχθησαν στο φασματογράφο μάζας (Isotope Ratio Mass Spectrometry-IRMS) Thermo Scientific Data V Plus I.R.M.S. (Εικόνα 2.2.2.), συνδεδεμένο με συσκευή εισαγωγής Gas Bench II (Thermo Scientific) (Εικόνα 2.2.1.1.), μέσω του συστήματος εισόδου ως αέρια. Η πιο σημαντική πτυγή του συστήματος εισόδου είναι η χρήση των τριγοειδών σωλήνων για να διασφαλίζουν ότι δεν υπάργει διαγωρισμός ισοτόπων (δηλαδή, κλασμάτωση) κατά την διάρκεια εισαγωγής των αερίων στο φασματογράφο μάζας. Εάν η μέση ελεύθερη τροχιά (κίνηση χωρίς σύγκρουση με άλλα μόρια) είναι μεγάλη, τα μόρια θα κινηθούν σύμφωνα με τη μοριακή ροή, και θα διαχωρίζονται, αφήνοντας τα βαρύτερα ισότοπα πίσω στη δεξαμενή, ενώ τα ελαφρύτερα ισότοπα θα ρέουν εντός του φασματογράφου μάζας. Ο τριγοειδής σωλήνας εξασφαλίζει ιξώδη ροή, στην οποία υπάρχουν πολλές μοριακές συγκρούσεις και ως εκ τούτου αποκλείονται φαινόμενα κλασμάτωσης καθώς το δείγμα είναι καλά αναμεμιγμένο. Σε ένα σύστημα συνεχούς ροής τα δείγματα μεταφέρονται σε ένα κανάλι με ήλιο μέσω μιας χρωματογραφικής στήλης. Αν τα δείγματα είναι στερεά (π.χ., έδαφος, ζώο, ή φυτικό υλικό) προηγείται η καύση τους πριν από την είσοδό τους στη χρωματογραφική στήλη. Η χρονική στιγμή όπου η ρυθμιστική βαλβίδα θα στείλει το ρευστό που ενδιαφέρει (CO₂) στο φασματογράφο μάζας και τα άλλα αέρια στα απόβλητα, έχει οριστεί από το χειριστή. Κάθε δείγμα μετριέται τυπικά μόνο μία φορά (σε μερικά συστήματα εισόδου δίνεται η δυνατότητα επαναλαμβανόμενης μέτρησης). Στην πηγή ιόντων, τα ηλεκτρόνια απελευθερώνονται υπό υψηλό κενό (~10-8 torr) όταν ένα νήμα βολφραμίου θερμαίνεται ηλεκτρικά. Τα ηλεκτρόνια στη συνέχεια επιταχύνονται με ηλεκτροστατικό δυναμικό σε ενέργεια μεταξύ 50 και 150 eV πριν την είσοδό τους στο κιβώτιο ιοντισμού, όπου το δείγμα αερίου επηρεάζεται σχηματίζοντας θετικά φορτισμένα σωματίδια. Η δέσμη ιόντων που προκύπτει απωθείται από ένα ηλεκτρικό πεδίο προς ένα σωλήνα ροής, επιταχύνεται επιπλέον σε 3-10 kV και εστιάζεται με δύο παράλληλες πλάκες ώστε να δημιουργήσει μία λεπτή δέσμη. Η δέσμη ιόντων εισάγεται στον αναλυτή μάζας, όπου ένα μαγνητικό πεδίο κάθετο προς τη ροή κάμπτει την δέσμη (τα θετικά φορτισμένα ιόντα απωθούνται) με την πιο ελαφριά ισοτοπική δέσμη να κάμπτεται περισσότερο από την πιο βαριά καθώς η ακτίνα καμπυλότητας είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας του λόγου μάζας προς φορτίο (Vm / z). Τα ιόντα όμοιων μαζών στη συνέχεια συγκεντρώνονται περισσότερο κατά τη διέλευσή τους μέσα από ένα βρόγγο που ονομάζεται «a-split».

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Εικόνα 2.2.2. ThermoScientific Delta V Plus Isotope Ratio Mass Spectrometer. Εργαστήριο σταθερών ισοτόπων και ραδιοάνθρακα, INN, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

2.2.1. Ανάλυση σταθερών ισοτόπων άνθρακα-13 και οξυγόνου-18 του υδροξυαπατίτη των οστών

Τα επεξεργασμένα δείγματα οστών υποβλήθηκαν στο πρωτόκολλο επεξεργασίας για την εξαγωγή του υδροζυαπατίτη σύμφωνα με **Bocherens et al. (1996)** ωστόσο με ορισμένες τροποποιήσεις. Τα δείγματα των οστών πρώτα κονιορτοποιήθηκαν και στη συνέχεια βυθίστηκε σε διάλυμα 2-3% NaOCl 24 ώρες, σε θερμοκρασία δωματίου, προκειμένου να απομακρυνθούν τα οργανικά κατάλοιπα. Στη συνέχεια, τα δείγματα ξεπλύθηκαν με απεσταγμένο νερό και τέλος υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με διάλυμα οξικού οξέος για 24 ώρες, σε θερμοκρασία δωματίου, για να απομακρυνθούν τα οργανικά κατάλοιπα. Στη συνέχεια, τα δείγματα ζεπλύθηκαν με απεσταγμένο νερό και τέλος υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με διάλυμα οξικού οξέος για 24 ώρες, σε θερμοκρασία δωματίου, για να απομακρυνθεί το ασταθές εξωγενές ανθρακικό τμήμα. Η αδαμαντίνη συλλέχθηκε από δείγματα δοντιών χωρίς περαιτέρω επεξεργασία πέρα από τον καθαρισμό τους και την κονιοποίησή τους πριν από την ανάλυση (**Dotsika et al, 2011; Passey et al., 2005; Martin et al., 2008**). Το παραπάνω πρωτόκολλο εφαρμόστηκε και στα σύγχρονα δείγματα οστών και δοντιών. Τα δείγματα οστών και δοντιών αναλύθηκαν με φασματογράφο μάζας ThermoScientific Delta V Plus, μετά την αντίδρασή τους με ορθοφωσφορικό οξύ (99%) σε 72°C (GasBench II device). Οι ισοτοπικοί λόγοι εκφράστηκαν σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα PDB (a marine carbonate) και VSMOW (standard mean oceanic water) για τα ισότοπα του δ¹³C και δ¹⁸O αντίστοιχα σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

 $\delta = ((R_{sample} - R_{standard})/R_{standard})*1000$

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Α.Π.Θ

όπου

 R_{sample} και $R_{standard} = {}^{13}C/{}^{12}C$ ή ${}^{18}O/{}^{16}O$ λόγοι του δείγματος και του προτύπου αντίστοιχα.

Η αναλυτική ακρίβεια των μετρήσεων ήταν 0.1‰ και 0.2‰ for δ^{13} C και δ^{185} O αντίστοιχα

Ο υπολογισμός των ισοτοπικών τιμών έγινε σε σχέση με το διεθνές πρότυπο (NBS-19). Η ισοτοπική σύσταση του δ¹⁸Ο σε δείγματα νερού έγινε με την ισορροπία του CO₂ με το νερό και αναλύθηκε με τον παραπάνω εξοπλισμό (Hilkert and Avak., 2004; Duhr and Hilkert, 2004).



Εικόνα 2.2.1.1. ThermoScientific Gas Bench II. Εργαστήριο σταθερών ισοτόπων και ραδιοάνθρακα, INN, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος



Πίνακας 2.2.1.1. δ^{13} C ‰ PDB και δ^{18} Oc ‰ PDB ισοτοπικές τιμές στα οστά και στα δόντια (M2-M3) από την ανασκαφή του Δισπηλιού, λίμνη Καστοριάς, Βόρεια Ελλάδα καθώς και δόντια σύγχρονου ζαρκαδιού (M2) από την κεντρική Ελλάδα. calc δ^{18} Oc ‰ VSMOW υπολογίστηκαν βάση της εξίσωσης **Coplen et al.**, (1983); **Coplen (1996)**: δ^{18} O_{VSMOW}=1.03091* δ^{18} O_{V-PDB}+30.91. [**Fb**: απολίθωμα οστών; **Ft**: απολίθωμα δοντιών; **Mt**: σύγχρονα δόντια; **Rd**: roe deer (ζαρκάδι); **Wb**: wild boar (αγριόχοιρος); **Ar**: aurochs (άγριο βόδι); **Br**: bear (αρκούδα); **Sc**: sediment core (ιζήματα)]

| Κωδικός δείγματος | δ ¹⁸ O _c ‰ PDB | δ ¹³ C ‰ VPDB | calc δ ¹⁸ O _c ‰ VSMOW |
|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------|
| Ζαρκάδι - Roe deer (Capreolus | s capreolus) | | |
| Fb_Rd_1 | -5.5 | -13.2 | 25.24 |
| Fb_Rd_2 | -5.8 | -10.5 | 24.93 |
| Fb_Rd_3 | -7.0 | -13.2 | 23.69 |
| Fb_Rd_4 | -7.5 | -13.0 | 23.18 |
| Fb_Rd_5 | -8.0 | -14.2 | 22.66 |
| Fb_Rd_6 | -6.3 | -14.6 | 24.42 |
| Fb_Rd_7 | -7.4 | -12.4 | 23.28 |
| Fb_Rd_8 | -6.5 | -12.5 | 24.21 |
| Fb_Rd_9 | -4.8 | -10.5 | 25.96 |
| Fb_Rd_10 | -9.2 | -13.0 | 21.43 |
| Fb_Rd_11 | -5.5 | -12.6 | 25.24 |
| Fb_Rd_12 | -4.9 | -11.2 | 25.86 |
| Fb_Rd_13 | -7.0 | -15.5 | 23.69 |
| Fb_Rd_14 | -8.6 | -15.0 | 22.04 |
| Fb_Rd_15 | -8.0 | -16.2 | 22.66 |
| Fb_Rd_16 | -6.5 | -16.0 | 24.21 |
| Fb_Rd_17 | -9.1 | -13.8 | 21.53 |
| Fb_Rd_18 | -6.7 | -12.2 | 24.00 |
| Fb_Rd_19 | -8.3 | -15.0 | 22.35 |
| Fb_Rd_20 | -6.5 | -13.5 | 24.21 |
| Fb_Rd_21 | -6.8 | -13.8 | 23.90 |
| Fb_Rd_22 | -6.0 | -11.8 | 24.72 |
| Fb_Rd_23 | -8.0 | -15.6 | 22.66 |
| Fb_Rd_24 | -6.8 | -14.5 | 23.90 |
| Fb_Rd_25 | -5.2 | -11.0 | 25.55 |
| Fb_Rd_26 | -6.6 | -16.0 | 24.11 |
| Fb_Rd_27 | -5.8 | -12.6 | 24.93 |
| Fb_Rd_28 | -7.8 | -13.8 | 22.87 |
| Fb_Rd_29 | -8.5 | -15.4 | 22.15 |
| Fb_Rd_30 | -5.2 | -12.1 | 25.55 |
| Fb_Rd_31 | -6.3 | -11.5 | 24.42 |

| | Ο Ψηφιακή συλλογή | | |
|--------------------------------|-------------------|-------|-------|
| | Βιβλιοθηκη | | |
| | ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ" | | |
| | Τμήμα Γεωλογίας | | |
| Fb Rd 32 | A-6.8 | -14.0 | 23.90 |
| Fb_Rd_33 | -6.3 | -8.6 | 24.42 |
| Fb_Rd_34 | -6.5 | -16.0 | 24.21 |
| Fb_Rd_35 | -6.4 | -8.3 | 24.31 |
| Fb_Rd_36 | -3.4 | -7.6 | 27.40 |
| Fb_Rd_37 | -3.8 | -10.5 | 26.99 |
| Fb_Rd_38 | -2.9 | -8.8 | 27.92 |
| Fb_Rd_39 | -3.5 | -12.6 | 27.30 |
| Fb_Rd_40 | -2.6 | -10.8 | 28.23 |
| Fb_Rd_41 | 1.3 | -11.5 | 32.25 |
| Fb_Rd_42 | 1.2 | -8.2 | 32.15 |
| Ft_Rd_1 | -7.6 | -9.4 | 23.06 |
| Ft_Rd_2 | -5.8 | -11.6 | 24.93 |
| Ft_Rd_3 | -6.8 | -11.5 | 23.90 |
| Ft_Rd_4 | -7.8 | -11.0 | 22.87 |
| Mt_Rd_1 | -0.6 | -9.5 | 30.29 |
| Mt_Rd_2 | -3.0 | -11.0 | 27.82 |
| Mt_Rd_3 | -3.1 | -12.0 | 27.71 |
| Mt_Rd_4 | -1.5 | -10.5 | 29.36 |
| Αγριόχοιρος - Wild boar (Sus s | scrofa) | | |
| Fb_Wb_1 | -8.2 | -11.7 | 22.46 |
| Fb_Wb_2 | -8.0 | -10.5 | 22.66 |
| Fb_Wb_3 | -9.5 | -13.0 | 21.12 |
| Fb_Wb_4 | -8.0 | -14.0 | 22.66 |
| Fb_Wb_5 | -7.5 | -11.5 | 23.18 |
| Fb_Wb_6 | -10.0 | -15.0 | 20.60 |
| Fb_Wb_7 | -9.0 | -14.0 | 21.63 |
| Fb_Wb_8 | -9.5 | -14.5 | 21.12 |
| Fb_Wb_9 | -10.0 | -14.3 | 20.60 |
| Fb_Wb_10 | -9.5 | -14.7 | 21.12 |
| Fb_Wb_11 | -7.8 | -11.2 | 22.87 |
| Fb_Wb_12 | -9.3 | -12.8 | 21.32 |
| Fb_Wb_13 | -6.0 | -10.8 | 24.72 |
| Fb_Wb_14 | -10.4 | -11.8 | 20.19 |
| Fb_Wb_15 | -7.5 | -10.7 | 23.18 |
| Fb_Wb_16 | -7.3 | -13.0 | 23.38 |

| | Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη | | |
|------------------------------|-------------------------------|-------|-------|
| | "ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ" | | |
| | Τμήμα Γεωλογίας | | |
| Fb Wb 17 | A-5.0 | -11.0 | 25.76 |
| Fb Wb 18 | -9.0 | -13.6 | 21.63 |
| Fb_Wb_19 | -6.5 | -12.5 | 24.21 |
| Fb_Wb_20 | -6.7 | -8.1 | 24.00 |
| Fb_Wb_21 | -6.9 | -12.7 | 23.80 |
| Fb_Wb_22 | -8.5 | -13.5 | 22.15 |
| Fb_Wb_23 | -6.5 | -12.7 | 24.21 |
| Fb_Wb_24 | -7.1 | -8.7 | 23.59 |
| Fb_Wb_25 | -6.0 | -11.0 | 24.72 |
| Fb_Wb_26 | -7.5 | -10.8 | 23.18 |
| Fb_Wb_27 | -6.2 | -10.2 | 24.52 |
| Αγριο Βόδι - Aurochs (Bos pr | rimigenius) | | |
| Fb_Ar_1 | -9.7 | -13.0 | 20.91 |
| Fb_Ar_2 | -5.5 | -8.9 | 25.24 |
| Fb_Ar_3 | -6.0 | -11.7 | 24.72 |
| Fb_Ar_4 | -4.6 | -9.0 | 26.17 |
| Fb_Ar_5 | -7.0 | -12.0 | 23.69 |
| Αρκούδα - Bear (Ursus) | | | |
| Fb_Br_1 | -8.1 | -13.8 | 22.56 |
| Fb_Br_2 | -6.0 | -11.0 | 24.72 |
| Fb_Br_3 | -8.9 | -12.0 | 21.73 |
| Ιζήματα - Sediment core 2.00 |)m | | |
| Sc_1 (0.20m) | -5.6 | -9.1 | 25.14 |
| Sc_2 (0.40m) | -8.2 | -12.2 | 22.46 |
| Sc_3 (0.60m) | -8.1 | -10.1 | 22.56 |
| Sc_4 (0.80m) | -12.5 | -21.7 | 18.02 |
| Sc_5 (1.00m) | -6.4 | -10.4 | 24.31 |
| Sc_6 (1.20m) | -8.1 | -14.6 | 22.56 |
| Sc_7 (1.40m) | -8.1 | -10.7 | 22.56 |
| Sc_8 (1.60m) | -10.7 | -15.9 | 19.88 |
| Sc_9 (1.80m) | -9.6 | -14.1 | 21.01 |
| Sc_10 (2.00m) | -8.1 | -10.7 | 22.56 |

2.2.2. Ανάλυση σταθερών ισοτόπων άνθρακα-13 και αζώτου-15

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

П.Ө

Σχετικά με την ανασύσταση της παλαιοδιατροφής, την ισοτοπική ανάλυση προηγήθηκε η εφαρμογή του πρωτοκόλλου για την εξαγωγή του κολλαγόνου. Τα δείγματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την ερμηνεία του μοντέλου πρωτεΐνης (Ambrose, 1991) ήταν αυτά με λόγο κολλαγόνου C:N μεταξύ 2.9 και 3.6 (DeNiro, 1985). Τα δείγματα που ανταποκρίνονταν στο σύνολο της στρωματογραφικής διάταξης της ανασκαφής χρησιμοποιήθηκαν για την ραδιοχρονολόγηση με τη μέθοδο του Άνθρακα-14 στην οργανική φάση του οστού. Τέλος, τα δείγματα ιζημάτων από την παρειά του σκάμματος της ανασκαφής του Δισπηλιού σε κάθετη τομή προέρχονται από 2.0m βάθος, τα οποία πρώτα κονιορτοποιήθηκαν για την περαιτέρω ορυκτολογική και ισοτοπική ανάλυση ανά εδαφική ζώνη 0.20m.



Εικόνα 2.2.2.1. ThermoScientific Elementar Analyzer FlashEA1112. Εργαστήριο σταθερών ισοτόπων και ραδιοάνθρακα, INN, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

Οι ισοτοπικές τιμές των δ^{13} C και δ^{15} N μετρήθηκαν με την διάταξη Flash Elemental Analyzer με στήλη εσωτερικής καύσης στους 1020°C συνδεδεμένο με φασματογράφο μάζας IRMS a Thermo Scientific Delta V Plus. Ο ισοτοπικός λόγος δ^{13} C εκφράζεται σε συνάρτηση με το διεθνές πρότυπο PDB ενώ ο λόγος δ^{15} N σε συνάρτηση με το άζωτο. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε πρότυπη σημειογραφία «δ» επί τις ‰ απόκλιση από το πρότυπο V-PDB και V-AIR για ¹³C και ¹⁵N αντίστοιχα σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

 $\delta = ((R_{sample}-R_{standard})/R_{standard})*1000$

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

όπου, R_{sample} και $R_{standard}$ =¹³C/¹²C ή ¹⁵N/¹⁴N λόγοι του δείγματος και του προτύπου αντίστοιχα.

Η αναλυτική ακρίβεια των μετρήσεων ήταν 0.1‰ και 0.2‰ for δ^{13} C και δ^{15} N αντίστοιχα



Πίνακας 2.2.2.2: Ισοτοπικές τιμές άνθρακα δ¹³C και αζώτου δ¹⁵N σε ιζήματα από τον πυρήνα της ανασκαφής του Δισπηλιού [βήμα εδαφικής ζώνης 0.20m]

-18.8

-20.9

-20.7

-21.9

-20.6

Fb_Rd_19

Fb_Rd_20

Fb_Rd_28 Fb_Rd_30

Μέση τιμή

| | | δ ¹³ C (‰ PDB) | δ ¹⁵ N (‰ AIR) |
|-------------------------------|-----------|---------------------------|---------------------------|
| | Sc_1 | -9.1 | 9.5 |
| | Sc_2 | -12.2 | 7.8 |
| | Sc_3 | -10.1 | 8.9 |
| | Sc_4 | -21.7 | 8.9 |
| 18.4 | Sc_5 | -10.4 | - |
| Iζηματα Diamilia andimonta | Sc_6 | -14.6 | - |
| Dispino sediments | Sc_7 | -10.7 | 8.1 |
| | Sc_8 | -15.9 | 6.9 |
| | Sc_9 | -14.1 | 5.3 |
| | Sc_10 | -10.7 | 7.9 |
| | Μέση τιμή | -13.0 | 7.9 |

2.8

5.1

5.3

4.4

3.8

Βιβλιοθήκη ΟΕΟΦΡΑΣΤΟΣ'' 2.3. Ραδιοχρονολόγηση με τη μέθοδο του άνθρακα-14 ΑΠ.Θ

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις ραδιοάνθρακα (¹⁴C) σε έξι δείγματα κολλαγόνου από οστά ζώων και σε δύο δείγματα ιζημάτων από γεωτρήσεις εδαφικού υλικού κοντά στην ανασκαφή του Δισπηλιού. Στο εργαστήριο Σταθερών ισοτόπων και Ραδιοάνθρακα, Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ η χρονολόγηση ¹⁴C πραγματοποιήθηκε με τη χρήση υγρού σπινθηριστή (LSC) on a Packard Tri-Carb TR/SL (Πίνακας 2.3.1.).

| Code | Material | Radiocarbon Age (cal BP) | Median cal AD/BC | Laboratory |
|-------------------------|---------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------------|
| A-Beta-395433 | Sediment | 22270 | 20320 ^a | Beta Analytic Radiocarbon Dating |
| | | | | Laboratory |
| A -Beta - 395434 | Sediment | 17250 | 15300 ^a | Beta Analytic Radiocarbon Dating |
| | | | | Laboratory |
| Z-6103 | Bone collagen | 5615 | 4428 ^b | Laboratory of the Ruđer Bošković |
| A 1344 | | | | Institute |
| Z-6102 | Bone collagen | 5450 | 4295 ^b | Laboratory of the Ruđer Bošković |
| B 1359 | | | | Institute |
| B- LSIR_135 | Bone collagen | 5689 | 4568 ^b | Laboratory of stable isotopes and |
| | | | | radiocarbon, NCSR Demokritos |
| B- LSIR_136 | Bone collagen | 5404 | 4269 ^b | Laboratory of stable isotopes and |
| | | | | radiocarbon, NCSR Demokritos |
| B- LSIR_137 | Bone collagen | 5096 | 3952 ^b | Laboratory of stable isotopes and |
| | | | | radiocarbon, NCSR Demokritos |
| B- LSIR_138 | Bone collagen | 4693 | 3524 ^b | Laboratory of stable isotopes and |
| | | | | radiocarbon, NCSR Demokritos |

Πίνακας 2.3.1. Μετρήσεις ¹⁴C στα ιζήματα και στο κολλαγόνο των οστών από την ανασκαφή του Νεολιθικού οικισμού του Δισπηλιού

A: AMS; **B**: LSC; **a**: Η βαθμονόμηση υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την μία από τις βάσεις δεδομένων που συνδέονται με το πρόγραμμα 2013 INTCAL; **b**: Χρησιμοποιήθηκαν η καμπύλη βαθμονόμησης IntCal13 και το λογισμικό OxCal4.2.4.





Εικόνα 2.3.1. Αναλυτική διάταξη (LSC) on a Packard Tri-Carb TR/SL και γραμμές προετοιμασίας δειγμάτων. Εργαστήριο σταθερών ισοτόπων και ραδιοάνθρακα, INN, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος



3.1. Γεωγραφική, γεωλογική, υδρολογική αποτύπωση της λεκάνης απορροής της λίμνης Καστοριάς

3.1.1. Γεωγραφική θέση

Τα φυσικά όρια του νομού της Καστοριάς αποτελούν ένα σύνολο ορεινών όγκων (Εικόνα 3.1.1.1.). Συγκεκριμένα από τα βόρεια συνορεύει με το νομό της Φλώρινας (Βέρνο ή Βίτσι), από τα δυτικά με τα Αλβανικά σύνορα, νοτιοδυτικά με το νομό Ιωαννίνων (κορυφές Γράμμος, Κιάφα, Σούφλικας), ανατολικά με το νομό Γρεβενών και νοτιοανατολικά με το νομό Κοζάνης. Ο νομός Καστοριάς χαρακτηρίζεται ως ορεινός (Εικόνα 3.1.1.2.) καθώς το πεδινό τμήμα καταλαμβάνει μόλις το 30% στο σύνολο της λεκάνης ενώ το 10% καταλαμβάνεται από τη λίμνη της Καστοριάς. Είναι μία ρηχή καρστική λεκάνη, πολυμεικτικού τύπου με υψόμετρο μεταξύ 628m και 630m από την επιφάνεια της θάλασσας, μέση έκταση 28km², μέσο βάθος 3.5m και μέγιστο βάθος 9.5m. Το μέγιστο ανάπτυγμά της βρίσκεται στο Βόρειο-Νότιο άξονα μήκους 7km, ενώ στον Ανατολικό-Δυτικό ανάπτυγμα το μήκος φτάνει τα 5.5km. Στη νοτιοδυτική πλευρά της λίμνης Καστοριάς βρίσκεται ο νεολιθικός οικισμός του Δισπηλιού, η μοναδική ανασκαφή λιμναίου οικισμού στην Ελλάδα.



Εικόνα 3.1.1.1. Χάρτης όπου απεικονίζονται τα φυσικά όρια του νομού της Καστοριάς





Εικόνα 3.1.1.2. Χάρτης υψομετρικού αναγλύφου της λεκάνης απορροής των ρεμάτων Καστοριάς



Η Υδρολογική λεκάνη της Καστοριάς αποτελεί υπολεκάνη της λεκάνης απορροής του Αλιάκμονα, εμφανίζοντας ένα αυτοτελές υδρογραφικό δίκτυο. Ο φυσικός υδροκρίτης της λεκάνης αυτής ορίζεται το Βόιο μαζί με τον Γράμμο και τις κορυφές του. Συγκεκριμένα στο βόρειο τμήμα απαντώνται οι κορυφές του όρους Βέρνου και τις κορυφές Βίτσι (2.128m), Σπυριδάκη (1.498m) και Πετρώδες (802m) ενώ στο νότιο τμήμα βρίσκονται το Μικρό Βουνό (804m) και ο Κορησός (1.386m). Από τη δυτική πλευρά βρίσκονται τα υψώματα Κορυφή (1.100m), Αγία Τριάδα (1.387m) Καζάνι (1.380m) και Περτσέλη (1.505m) ενώ στην ανατολική τα υψώματα Φαλακρό (1.862m), Μηλιά, Κρόνος (1.680m), Στενά Κλεισούρας (1.150m) και Πύργος (1.413m). Γενικότερα η λεκάνη εμφανίζει μέσο υψόμετρο τα 895m με μέγιστο και ελάχιστο τα 2.128m (υψόμετρο της κορυφής Βίτσι) και 628m (στάθμη της λίμνης) αντίστοιχα (**Εικόνα 3.1.2.1**.).





Εικόνα 3.1.2.1. Χάρτης ισοϋψών της λεκάνης απορροής της λίμνης Καστοριάς

Η λίμνη τροφοδοτείται από επιφανειακές απορροές εννέα κύριων ρεμάτων που καταλήγουν στην λίμνη της Καστοριάς. Ο Ξηροπόταμος, ανατολικά της λεκάνης, αποτελεί τη μεγαλύτερη σε έκταση υπολεκάνη εκβάλοντας στη λίμνη μεταξύ των κοινοτήτων Μαυροχωρίου και Πολυκάρπης σχηματίζοντας ένα δυναμικό δέλτα στις εκβολές του. Τροφοδοτεί την λίμνη με σημαντική ποσότητα νερού, αλλά και με άφθονα φερτά υλικά τα οποία ιζηματοποιούν τη λίμνη και συντελούν στην ελάττωση του βάθους της. Τα υπόλοιπα ρέματα χαρακτηρίζονται ως μεσαίου μεγέθους. Ωστόσο ενδιαφέρον έχει το ρέμα του Γκιόλι, στο νότιο άκρο της λεκάνης, όπου λειτουργεί ως υπερχειλιστής της λίμνης προς τον Αλιάκμονα καθιστώντας την λεκάνη της Καστοριάς ως ημίκλειστου τύπου (**Εικόνα 3.1.2.2**.).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Εικόνα 3.1.2.2. Χάρτης υδρολογικού δικτύου της λεκάνης απορροής της λίμνης Καστοριάς



Στα πετρώματα της περιοχής περιλαμβάνονται προαλπικά μεταμορφωμένα και πλουτώνια, κρυσταλλοσχιστώδη, ημιμεταμορφωμένα, φυλλιτικά και πλουτωνικά, αλπικά τριαδοϊουρασικά ανθρακικά ιζήματα και μεταλπικά μολασσικά ιζήματα της Μεσοελληνικής Αύλακας, πλειοκαινικά, πλειοπλειστοκαινικά και λιμνοποτάμια ιζήματα και τέλος χαλαροί τεταρτογενείς σχηματισμοί (Vafeiadis, P., 1983). Στο μεγαλύτερο μέρος τα πετρώματα ανήκουν στην Πελαγονική Ζώνη, ενώ στη Δυτική περιοχή εμφανίζονται σχηματισμοί της Υποπελαγονικής ενώ κυριαρχούν και ιζήματα της Μεσοελληνικής Αύλακας. Τα κρυσταλλοσχιστώδη (57.7%) και πλουτωνικά πετρώματα της Πελαγονική ζώνη, ενώ μεταξύ των κρυσταλλοσχιστωδών και μολασσικών πετρωμάτων αναπτύσσονται οι ημιμεταμορφωμένοι Ανωπαλαιοζωικοί σχηματισμοί και τα ανθρακικά (12.1%) και οφειολιθικά πετρώματα του Μεσοζωικού.



Εικόνα 3.1.3.1. Γεωλογικός χάρτης της λεκάνης απορροής της λίμνης Καστοριάς

3.1.4. Γεωμορφολογικά και υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Α.Π.Θ

Η γεωλογική δομή, η τεκτονική δράση και οι διαβρωτικοί μηχανισμοί διαμορφώνουν την μορφολογία της λεκάνης. Τα παράγωγα της στερεομεταφοράς αποτίθενται στις χαμηλότερες περιοχές εξομαλύνοντας τις πεδινές περιοχές (Εικόνα 3.1.4.1.). Τα γεωμορφολογικά χαρακτηριστικά, που καθορίζουν και τα υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά, ομαδοποιούνται σε τρεις βασικές κατηγορίες (Vafeiadis, P., 1983):

Ζώνη ορεινού ανάγλυφου (Κρυσταλλοσχιστωδών – πλουτωνικών πετρωμάτων)

Η ζώνη αυτή περιλαμβάνει την ορεινή, κρυσταλλοσχιστώδη και πλουτωνική μάζα του όρους Βέρνου, η οποία κατεβαίνει μέχρι τη λίμνη της Καστοριάς. Το ανάγλυφο της ζώνης αυτής παρουσιάζει έντονο κατακόρυφο διαμελισμό και έντονα φαινόμενα χαραδρωτικής διαβρώσεως. Σε αυτή τη ζώνη, γνευσιογρανιτικά και τα ισχυρά μεταμορφωμένα σκληρά σχιστολιθικά πετρώματα επιτρέπουν πλούσιες σε παροχή πηγές σε αντίθεση με τα ασθενώς μεταμορφωμένα ή ημιμεταμορφωμένα φυλλιτικά πετρώματα.

Καρστικό ανάγλυφο (ανθρακικών πετρωμάτων)

Η δεύτερη ζώνη περιλαμβάνει την ασβεστολιθική ανάπτυξη του μεσοζωικού καλύμματος που εκτείνεται από τα υψώματα Κορησού και Πύργου του Άσκιου όρους, μέσω του «Πετρώδους» υψώματος και της χερσονήσου «Κοριτσάς» της Καστοριάς, μέχρι το Τρικλάριο όρος βορειοδυτικά. Τα ανθρακικά πετρώματα γενικά παρουσιάζουν ανάγλυφο προχωρημένης καρστικοποιήσεως και πιο συγκεκριμένα ρωγμές, έγκοιλα, μικροσπήλαια, δολίνες και επιφάνειες ισοπέδωσης. Η απορροή συντελείται κατά κύριο λόγο με εσωτερική στράγγιση. Τα επιφανειακά μικρορεύματα παρουσιάζουν ροή μόνο σε επεισόδια μεγάλης εντάσεως και παρατεταμένων βροχών.

Ανάγλυφο χαμηλών περιοχών

Η τρίτη ζώνη συμπίπτει με την παραλίμνια πεδινή έκταση και την νότια της λίμνης ημιπεδινή – κυματοειδή περιοχή που καταλήγει στην κοιλάδα του ποταμού Αλιάκμονα. Αυτή αποτελείται από ιζήματα της Μεσοελληνικής Αύλακας, Πλειοπλειστοκαινικά και τέλος από Ολοκαινικές αποθέσεις. Στις χαμηλές περιοχές των τριτογενών και τεταρτογενών γεωλογικών σχηματισμών, το ανάγλυφο είναι γενικώς ήπιο και ομαλό, με μικρές έως ανύπαρκτες εδαφικές εξάρσεις και με μικρή έως μηδενική κλίση. Στην κατηγορία αυτή ανάγλυφου περιλαμβάνονται οι αλλουβιακοί κώνοι και τα ριπίδια, που σχηματίζονται στις εξόδους των χειμάρρων προς την πεδινή περιοχή, οι παλαιές ποτάμιες αποθέσεις στην περιοχή νότια της λίμνης, οι οποίες χαρακτηρίζονται από γηλοφώδεις και κυματοειδές τοπογραφικό ανάγλυφο, και τέλος, η παραλίμνια πεδινή έκταση η οποία χαρακτηρίζεται από σχεδόν οριζόντια επίπεδη τοπογραφία.



Εικόνα 3.1.4.1. Χάρτης περατότητας σχηματισμών λεκάνης απορροής λίμνης Καστοριάς



Το κλίμα στην περιοχή της Καστοριάς χαρακτηρίζεται ως μεταβατικό μεταξύ μεσογειακού και ηπειρωτικού χαρακτήρα (Kouli K., 2002), ένα γνώρισμα χαρακτηριστικό στην βόρεια ηπειρωτική Ελλάδα καθώς βρίσκεται μεταξύ δύο κλιματικών καθεστώτων, της μεσογείου και της κεντρικής ή ηπειρωτικής Ευρώπης. Πιο συγκεκριμένα το κλίμα χαρακτηρίζεται υγρό, μεσόθερμο με κατανομή βροχοπτώσεων σε ετήσια βάση (με ετήσιο ύψος 600-800mm στα πεδινά και 1000-1200mm στα ορεινά) (Εικόνα 3.1.5.1.) με τις μέγιστες τιμές το χειμώνα και τις ελάχιστες το καλοκαίρι (Ntinou, M., 2002). Αντίστροφη εικόνα παρουσιάζουν οι τιμές της θερμοκρασίας. Γενικότερα η μέση ετήσια θερμοκρασία είναι 12.5°C με μέγιστες τιμές τους μήνες Ιούλιο και Αύγουστο (22.8°C και 22.9°C αντίστοιχα) ενώ η ελάχιστη τον Ιανουάριο (2.4°C).

| Σταθμός | X | V | Υψόμετρο | Βροχόπτωση |
|----------------|-------------|-------------|--------------|---------------|
| | | I | (m) | (mm) |
| Βισσινιάς | 273073.8715 | 4499928.375 | 925 | 722 |
| Κλεισούρα | 285580.2166 | 4489945.368 | 1180 | 895 |
| Καστοριά | 268874.1413 | 4488106.14 | 651 | 596 |
| Άργος Ορεστικό | 269280.2642 | 4480726.123 | 660 | 592 |
| Νεστόριο | 251644.4591 | 4477593.685 | 950 | 782 |

Πίνακας 3.1.5.1. Στοιχεία κατακρημνίσεων μετεωρολογικών σταθμών στη λεκάνη της λίμνης Καστοριάς (PPC Group for the decade 1990-2000 data)



Εικόνα 3.1.5.1. Κατανομή ύψους βροχοπτώσεων σε σχέση με το ύψος της λεκάνης απορροής της λίμνης της Καστοριάς

3.2. Μοντέλο ραδιοχρονολογήσεων (14C) και βάθους για την ανασκαφή του Δισπηλιού

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

OP AS

Α.Π.Θ

Το κολλαγόνο είναι ένα αξιόπιστο υλικό για ραδιοχρονολόγηση το οποίο γενικότερα αντιστέκεται σε ρύπους όπως π.χ. το περιβάλλον ταφής, διατηρώντας το αυθεντικό του σήμα. Επομένως, εφόσον οι δείκτες (αναλογία C:N) στο κολλαγόνο συνιστούν την διατήρησή του, τότε το βιολογικό υλικό αναφέρεται στη διατροφή της περιόδου όπου ο οργανισμός είχε ζήσει. Υπάρχει μία βάση δεδομένων με τιμές Άνθρακα-14 που αναφέρεται στην ανασκαφή του Δισπηλιού όπως προκύπτει από δημοσιευμένες εργασίες (Karkanas et all., 2002; Kouli K., 2002). Οι Karkanas et all., 2002 παρουσίασαν μια ολοκληρωμένη στρωματογραφική βάση δεδομένων με ραδιοχρονολογήσεις σε υλικό ξυλάνθρακα ενώ η Kouli K., 2002 με ραδιοχρονολογήσεις σε υλικό γύρης. Στα πλαίσια αυτής της εργασίας πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις ραδιοάνθρακα (14C) σε έξι δείγματα κολλαγόνου από οστά ζώων και σε δύο δείγματα ιζημάτων από γεωτρήσεις εδαφικού υλικού κοντά στην ανασκαφή του Δισπηλιού. Στον Πίνακα 3.2.1. παρουσιάζονται όλες οι δημοσιευμένες ραδιοχρονολογήσεις μαζί με τις αναλύσεις στα πλαίσια αυτής της εργασίας. Στην Εικόνα 3.2.1. αποτυπώνονται σε διάγραμμα οι ραδιοχρονολογήσεις του Πίνακα 3.2.1. σε σχέση με τα βάθη τους, με τον συντελεστή συσχέτισης να είναι χαμηλός ($r^2=0.38$). Το γεγονός ότι το υλικό ξυλάνθρακα παρουσιάζει γρονολογήσεις (14C) γωρίς μεγάλες διακυμάνσεις στη στρωματογραφική ανάπτυξη, καθώς και η υψηλή απόκλιση των χρονολογιών (14C) που αφορούν τα ιζήματα, θα μπορούσαν να είναι οι λόγοι για την απουσία ικανοποιητικής συσχέτισης. Απομονώνοντας σταδιακά αυτά τα δύο υλικά, πρώτα το υλικό ξυλάνθρακα και στη συνέχεια των ιζημάτων, ο συντελεστής συσχέτισης, ενισχύεται με δείκτες $r^2=0.75$ και r²=0.90 αντίστοιγα. Ένα πρώτο σχόλιο το οποίο προκύπτει είναι ότι το υλικό ξυλάνθρακα εμφανίζει σημαντικές αποκλίσεις σε σχέση με τη στρωματογραφία. Επιπλέον ο λόγος ιζηματογένεσης που προκύπτει από τα δείγματα κολλαγόνου και γύρης είναι μεγαλύτερος από αυτόν που προκύπτει από τα ιζήματα. Το γεγονός αυτό αντανακλά την ενεργοποίηση μηγανισμών, την περίοδο 1900-6450 ¹⁴C yrs BP που αντανακλούν τα δείγματα κολλαγόνου και γύρης, που επιτρέπουν έναν εντονότερο βαθμό ιζηματαπόθεσης στην υπολεκάνη κοντά στον νεολιθικό οικισμό. Τέτοιου τύπου μηχανισμοί θα μπορούσαν να είναι έντονες υγρές περίοδοι, τοπικές αποψιλώσεις, ανθρωπογενή μεταφορά υλικού για τεχνικά έργα (θεμελιώσεις, προσχώσεις κτλ.) ή/και συνδυασμός των παραπάνω. Στις Εικόνες 3.2.2. και 3.2.3. αποτυπώνεται η ανάπτυξη των ισοϋψών στην υπολεκάνη όπου ανήκει ο νεολιθικός οικισμός του Δισπηλιού και η οποία δικαιολογεί την εντονότερη απόθεση ιζηματογενούς υλικού στην περίπτωση που οι φυσικοί μηγανισμοί συγκράτησης φερτών έχουν καταργηθεί (π.χ. έντονη περιφερειακή αποψίλωση). Σχετικά με την περίπτωση των τοπικών αποψιλώσεων, η Kouli (2002) ανέφερε τη μείωση στη φυσική δασώδη βλάστηση υπό την οικολογική ανθρώπινη πίεση, ιδιαίτερα από τα ενδιάμεσα υψόμετρα, στις περιοχές γύρω από τη λίμνη. Η δραστηριότητα αυτή συνδέεται με την έντονη οικοδομική δράση του Λιμναίου Οικισμού αλλά και την ανάπτυξη του αγροκτηνοτροφικού τομέα. Συγκεκριμένα βάσει των παλυνολογικών δεδομένων, γίνεται

αναφορά για εκτεταμένη διάβρωση εδαφών γύρω από τον λιμναίο οικισμό ως αποτέλεσμα της αποψίλωσης της δασικής βλάστησης. Η παρατήρηση αυτή επικυρώνεται και από τις ιζηματολογικές αναλύσεις του **Karkana (2002)**, χωρίς όμως να αποκλείεται και η ανθρωπογενής μεταφορά υλικού για τεχνικά έργα σε ορισμένες περιπτώσεις.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



| Κωδικός | Υλικό | Βάθος cm | Radiocarbon Age | Calibrated Ages B.P. | Calibrated Ages B.C. | Εργαστήριο/Βιβλιογραφική αναφορά |
|-------------------------|-----------------------------------|-------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------------------------------------------|
| | Βαδιονο | | (¹⁴ C BP) | | | |
| A Rote 205/22 | Τζημα | 200 200 | <u>18340+60</u> | 22275±80 | 20265 ± 80^{a} | Bota Analytic Padiocarbon Dating |
| A-Deta-393433 | IGIJµU | 300 | 18340±00 | 22275±80 | 20203-80 | Laboratory |
| A -Beta - 395434 | Ίζημα | 342 | 14180±40 | 17268±66 | 17268±66 ^a | Beta Analytic Radiocarbon Dating Laboratory |
| Z-6103 A1344 | Κολλαγόνο οστού ζαοκαδιού | 200 | 5615±25 | 6384±41 | 4419±23 ^b | Laboratory of the Ruđer Bošković Institute |
| Z-6102 B 1359 | ζαρκαστου Κολλαγόνο οστού | 180 | 5450±70 | 6231±75 | 4300±33 ^b | Laboratory of the Ruđer Bošković Institute |
| B- LSIR_135 | αγριοχοιρου Κολλαγόνο οστού | 200 | 5689±95 | 6498±110 | 4568±110 ^b | Laboratory of stable isotopes and radiocarbon, NCSR Demokritos |
| B- LSIR_136 | αγριοχοιρου Κολλαγόνο οστού | 180 | 5404±100 | 6166±118 | 4269±118 ^b | Laboratory of stable isotopes and radiocarbon, NCSR Demokritos |
| B- LSIR_137 | αγριοχοιρου Κολλαγόνο οστού | 160 | 5096±110 | 5845±123 | 3952±123 ^b | Laboratory of stable isotopes and radiocarbon, NCSR Demokritos |
| B- LSIR_138 | αγριοχοιρου Κολλαγόνο οστού | 140 | 4693±105 | 5426±123 | 3524±123 ^b | Laboratory of stable isotopes and radiocarbon, NCSR Demokritos |
| | αγριοχοιρου | | Ραδιοχρονολογι | ήσεις που έχουν | δημοσιευθεί | |
| RTT-5035 | Ξυλάνθρακας | 140-170 | 3720 ± 45 | 4071 ± 68 | 2120 ± 70 | Karkanas et all., 2002 |
| LTL-1085A | Ξυλάνθρακας | 140-170 | 3773 ± 55 | 4148 ± 91 | 2200 ± 90 | Karkanas et all., 2002 |
| LTL-1519A | Ξυλάνθρακας | 140-170 | 3828 ± 55 | 4254 ± 96 | 2300 ± 100 | Karkanas et all., 2002 |
| RTT-5031 | Ξυλάνθρακας | 45 | 4860 ± 45 | 5585 ± 59 | 3640 ± 60 | Karkanas et all., 2002 |
| RTT-5032 | Ξυλάνθρακας | 45-66 | 5125 ± 50 | 5852 ± 72 | 3900 ± 70 | Karkanas et all., 2002 |
| RTT-5034 | Ξυλάνθρακας | 175 | 5180 ± 60 | 5938 ± 69 | 3990 ± 70 | Karkanas et all., 2002 |
| LTL-1084A | Ξυλάνθρακας | 45 | 5253 ± 55 | 6053 ± 92 | 4100 ± 90 | Karkanas et all., 2002 |
| RTT-5033 | Ξυλάνθρακας | 82-105 | 5395 ± 45 | 6196 ± 70 | 4250 ± 70 | Karkanas et all., 2002 |


| LTL-1086A | Ξυλοπάσσαλος | 205 A. | 5774 ± 60 | 6576 ± 69 | 4630 ± 70 | Karkanas et all., 2002 |
|-----------|--------------|---------|----------------|----------------|----------------|------------------------|
| GrN-30956 | Ξυλάνθρακας | 80 | 6040 ± 30 | 6890 ± 45 | 4940 ± 50 | Karkanas et all., 2002 |
| LTL-1520A | Ξυλάνθρακας | 145-161 | 6133 ± 65 | 7039 ± 96 | 5090 ± 100 | Karkanas et all., 2002 |
| GrN-30963 | Ξυλάνθρακας | 55-60 | 6200 ± 50 | 7105 ± 74 | 5160 ± 80 | Karkanas et all., 2002 |
| GrN-30961 | Ξυλάνθρακας | 76 | 6210 ± 80 | 7115 ± 105 | 5160 ± 110 | Karkanas et all., 2002 |
| RTT-5037 | Ξυλάνθρακας | 221 | 6220 ± 60 | 7128 ± 92 | 5180 ± 90 | Karkanas et all., 2002 |
| RTT-5038 | Ξυλάνθρακας | 224 | 6220 ± 50 | 7131 ± 87 | 5180 ± 90 | Karkanas et all., 2002 |
| DEM-656* | Ξυλοπάσσαλος | 167 | 6269 ± 29 | 7214 ± 31 | 5260 ± 30 | Facorellis & Maniatis |
| | | | | | | (2002) |
| RTT-5036 | Ξυλάνθρακας | 201-204 | 6270 ± 50 | 7187 ± 64 | 5240 ± 60 | Karkanas et all., 2002 |
| GrN-30958 | Ξυλάνθρακας | 182 | 6300 ± 25 | 7224 ± 34 | 5270 ± 40 | |
| DEM-657* | Ξυλοπάσσαλος | 174 | 6338 ± 29 | 7277 ± 26 | 5320 ± 30 | Facorellis & Maniatis |
| | | | | | | (2002) |
| GrN-30960 | Ξυλάνθρακας | 217 | 6360 ± 50 | 7317 ± 61 | 5360 ± 60 | Karkanas et all., 2002 |
| RTT-5039 | Ξυλάνθρακας | 275 | 6380 ± 50 | 7334 ± 58 | 5380 ± 60 | Karkanas et all., 2002 |
| GrN-31012 | Ξυλάνθρακας | 210 | 6385 ± 15 | 7305 ± 18 | 5360 ± 30 | Karkanas et all., 2002 |
| GrN-30959 | Ξυλάνθρακας | 210 | 6400 ± 15 | 7351 ± 49 | 5400 ± 50 | Karkanas et all., 2002 |
| Pto 2516 | Γυρεόκοκκοι | 75 | 1989 ± 213 | 1931 ± 524 | 20 ± 260 | Kouli (2002) |
| - | Γυρεόκοκκοι | 85 | 1994 ± 56 | 1961 ± 143 | 9 ± 63 | Kouli (2002) |
| Pto 2573 | Γυρεόκοκκοι | 110 | 4182 ± 63 | $4687{\pm}155$ | 2762 ± 97 | Kouli (2002) |
| Pto 2373 | Γυρεόκοκκοι | 242 | 6422 ± 190 | 7246 ± 364 | 5339 ± 197 | Kouli (2002) |

A: AMS; **B**: LSC; **a**: Η βαθμονόμηση υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την μία από τις βάσεις δεδομένων που συνδέονται με το πρόγραμμα 2013 INTCAL; **b**: Χρησιμοποιήθηκαν η καμπύλη βαθμονόμησης IntCal13 και το λογισμικό OxCal4.2.4. Για την βαθμονόμηση των βιβλιογραφικών τιμών υπολογίστηκε CalPal 2007 (**Weninger & Jöris 2004**)





Εικόνα 3.2.1. Μετρημένες και δημοσιευμένες τιμές ραδιοάνθρακα ¹⁴C cal BP σε δείγματα από την ανασκαφή του Δισπηλιού σε σχέση με την κατά βάθος ανάπτυξή τους [charcoal (ξυλάνθρακας): Karkanas et al., 2002; pollen (γύρη): Kouli, 2002; collagen (κολλαγόνο): σε αυτή τη μελέτη; —: όλες οι ραδιοχρονολογήσεις χωρίς το υλικό ξυλάνθρακα;: ραδιοχρονολογήσεις των δειγμάτων κολλαγόνου και γύρης].





Εικόνα 3.2.2. Λεπτομέρεια υπολεκάνης όπου ανήκει ο νεολιθικός οικισμός του Δισπηλιού με τις χαρακτηριστικές θέσεις των υλικών (ιζήματα, κολλαγόνο, γύρη) βάσει των οποίων προέκυψε το μοντέλο ραδιοχρονολογήσεων (¹⁴C) και βάθους. Αποτύπωση της εντονότερης απόθεσης ιζηματογενούς υλικού στην περίπτωση που οι φυσικοί μηχανισμοί συγκράτησης φερτών έχουν καταργηθεί (π.χ. έντονη περιφερειακή αποψίλωση)





3.3. Ισοτοπική σύσταση του οξυγόνου της λίμνης της Καστοριάς

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Α.Π.Θ

Πραγματοποιήθηκαν ισοτοπικές αναλύσεις νερού για τον καθορισμό του ισοτοπικού γαρακτήρα της λεκάνης απορροής της λίμνης Καστοριάς και τη συμμετοχή της ίδιας της λίμνης (Πίνακας 3.3.1.). Η συμβολή του νερού της λίμνης της Καστοριάς στον υπόγειο υδροφορέα στο νότιο-ανατολικό τμήμα της λεκάνης είναι αξιοσημείωτη. Συγκεκριμένα, ο υπόγειος υδροφορέας που βρίσκεται στο νοτιο-δυτικό τμήμα της λίμνης της Καστοριάς και στα ασβεστολιθικά στρώματα του Middle-Upper Liasio, παρουσιάζει $\delta^{18}O_w$ μέσες τιμές -8.4 \pm 0.03‰, πολύ πιο θετικές από τις $\delta^{18}O_w$ μέσες τιμές -9.2 \pm 0.1‰ που αντιστοιγούν στη συγκεκριμένη ζώνη ασβεστόλιθων (ζώνη τροφοδοσίας 750m), γεγονός που υποδηλώνει τη συμβολή του νερού της λίμνης Καστοριάς ($\delta^{18}O_w$ μέση τιμή -1.2±0.35‰) σε ποσοστό περίπου 7.7±1.4%. Επιπλέον, το νερό πηγής που αναβλύζει στους πρόποδες μιας απομονωμένης νησίδας κρυσταλλικών ασβεστόλιθων, στην περιοχή Δισπηλιού, παρουσιάζει μέση τιμή δ¹⁸Ow -8.6±0.03‰ με τη συμμετοχή του νερού της λίμνης της Καστοριάς να είναι της τάξης του 5.8±1.3%. Οι πηγές Μίλιτσα (υψόμετρο 628m) και Ιστεκος (υψόμετρο 631m) στη νοτιο-ανατολική πλευρά παρουσιάζουν δ¹⁸O_w μέση τιμή -9.5±0.04‰ και - $9.2\pm0.02\%$ αντίστοιγα. Αυτές οι τιμές αυτές είναι συνεπείς με τις ζώνες τροφοδοσίας, $\delta^{18}O_w$ μέσες τιμές - $9.4\pm0.13\%$ στα 890m και -9.5 $\pm0.12\%$ στα 1050m αντίστοιγα. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τις δ^{18} Ο_w μέσες τιμές κατακρημνίσεων σύμφωνα με τους **Dotsika et al, 2010** και κυμαίνονται από -11.0‰ έως -8‰ (VSMOW) στην ευρύτερη λεκάνη της λίμνης της Καστοριάς.

| Σταθμοί δειγμάτων | Υψόμετρο/βάθος (m) | δ ¹⁸ O‰ VSMOW | | |
|---------------------|--------------------|--------------------------|--|--|
| GrWtr_2 | 629/36 | -8.5 | | |
| LkWtr_3 | 629 | 1.3 | | |
| SWtr_4 | 631 | -8.4 | | |
| Militsa | 628 | -9.5 | | |
| Istekos | 631 | -9.2 | | |
| Recharging zone I | 750 | -9.2 | | |
| Recharging zone II | 890 | -9.4 | | |
| Recharging zone III | 1050 | -9.5 | | |

Πίνακας 3.3.1. : Θέσεις δειγματοληψίας επιφανειακού και υπόγειου νερού στην περιοχή της λίμνης Καστοριάς και αναλύσεις ισοτόπων οξυγόνου



$\delta^{18}O_w(\text{\% VSMOW}) = (-0.0012) * h (\text{\% VSMOW}*m^{-1}) - (8.30) (\text{\% VSMOW})$ (1)

όπου $\delta^{18}O_w$: η ισοτοπική σύσταση των κατακρημνίσεων και **h**: το υψόμετρο της ζώνης τροφοδοσίας.



Εικόνα: 3.3.1. : Θέσεις δειγματοληψίας επιφανειακού και υπόγειου νερού στην περιοχή της λίμνης Καστοριάς για τις αναλύσεις ισοτόπων οξυγόνου

3.4. Ισοτοπική σύσταση ιζημάτων από την ανασκαφή του Δισπηλιού

Τα ισότοπα ¹⁸O, ¹³C, και ¹⁵N εφαρμόζονται συχνά στις παλαιολιμνολογικές μελέτες για την ιχνηθέτηση των λιμναίων διαδικασιών (όπως η βιολογική παραγωγή, ανάμειξη ή χρόνος παραμονής) παρέχοντας πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με την ιστορία της λίμνης, τις κλιματικές μεταβολές στο παρελθόν καθώς και την παρούσα κατάσταση της λίμνης και της αντίστοιχης λεκάνης απορροής. Οι αναλύσεις σταθερών ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου στα αυθιγενή ανθρακικά άλατα ασβεστίου, που κυρίως κατακρημνίζονται ως ασβεστίτης, αναδεικνύουν αυτές τις περιβαλλοντικές πληροφορίες. Ο σχηματισμός του ανθρακικού ασβεστίου εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ιόντων του διττανθρακικού ασβεστίου στο νερό και χαρακτηρίζεται από την ακόλουθη αντίδραση:

$Ca^{2+} + 2HCO_3^{\text{-}} \leftrightarrow CaCO_3(s) + H_2O + CO_2.$

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

OP AS

Α.Π.Θ

Ο κύριος παράγοντας που προκαλεί καθίζηση των ανθρακικών αλάτων είναι η αφομοίωση του CO₂ κατά τη φωτοσύνθεση από τα υδρόβια μακρόφυτα και το φυτοπλαγκτόν. Στις λίμνες των εύκρατων περιοχών και υψηλού γεωγραφικού πλάτους, τα ανθρακικά άλατα παράγονται κυρίως κατά τους καλοκαιρινούς μήνες στη διάρκεια των περιόδων μέγιστης πρωτογενούς παραγωγικότητας. Οι διακυμάνσεις των τιμών δ¹⁸Ο των λιμναίων ανθρακικών ερμηνεύονται ως μεταβολές στην αναλογία κατακρημνίσεις/εξάτμιση (**Siegenthaler and Oeschger 1980**) δεδομένου ότι τα ελαφριά ισότοπα (¹⁶Ο) μεταφέρονται στη φάση του ατμού αφήνοντας την δεξαμενή νερού εμπλουτισμένη σε βαρύτερα ισότοπα οξυγόνου (¹⁸Ο). Αυτές οι ερμηνείες βασίζονται στην παραδοχή ότι στα λιμναία συστήματα η καθίζηση του ασβεστίτη πραγματοποιείται σε ισοτοπική ισορροπία (**Epstein et al., 1953; Friedman and O'Neil, 1977**).

Η λεκάνη απορροής της λίμνης της Καστοριάς παρουσιάζει μέση ετήσια θερμοκρασία αέρα 12.5°C με τη μέση μέγιστη τιμή να καταγράφεται τον Ιούλιο και τον Αύγουστο (22.8°C και 22.9°C αντίστοιχα) και μέσες ελάχιστες τιμές τον Ιανουάριο (2.4°C). Επιπλέον, οι μέσες τιμές $\delta^{18}O_w$ των κατακρημνισμάτων κυμαίνονται μεταξύ -9.5‰ και -8.6‰ VSMOW στη λεκάνη απορροής της λίμνης της Καστοριάς (**Dotsika et al., 2010**) ενώ οι μέσες τιμές $\delta^{18}O_w$ που εμφανίζονται στην υπόγεια και επιφανειακή κυκλοφορία στην περιοχή του Δισπηλιού είναι της τάξης του -8.5‰ VSMOW. Βασιζόμενοι στα παραπάνω, καθώς και στις εξισώσεις που έχουν προταθεί από τους **Hays and Grossman 1991:**

 $T^{o}C=15.7-4.36(\delta_{c}-\delta_{w})+0.12(\delta_{c}-\delta_{w})^{2}$

(2)

και το συντελεστή κλασμάτωσης μεταξύ ανθρακικών και κατακρημνίσεων ~ -0.24‰ (Hays and Grossman, 1991), οι τιμές $\delta^{18}O_c$ του σύγχρονου καλσίτη που κατακρημνίζεται στη λεκάνη απορροής στη λίμνη της Καστοριάς θα πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 26.204‰ και 27.104‰ VSMOW. Χρησιμοποιώντας την εξίσωση όπως προτάθηκε από τους Coplen et al., (1983); Coplen (1996):

$\delta^{18}O_{V\text{-SMOW}}{=}1.03091{*}\delta^{18}O_{V\text{-PDB}}{+}30.91$

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

(3)

οι τιμές $\delta^{18}O_c$ του σύγχρονου καλσίτη που κατακρημνίζεται θα κυμαίνονται μεταξύ -4.56‰ and -3.69‰ PDB.

Οι ισοτοπικές τιμές δ¹⁵N, δ¹⁸O και δ¹³C σε δείγματα ιζημάτων από την παρειά του σκάμματος της ανασκαφής του Δισπηλιού σε κάθετη τομή κυμαίνονται από 5.3‰ έως 9.5‰ AIR (μέση τιμή 7.4‰), από -12.5‰ έως -5.6‰ PDB (μέση τιμή -8.5‰) και από -21.7‰ έως -9.1‰ PDB (μέση τιμή -13‰) αντίστοιχα. Οι παράγοντες που ελέγχουν ταυτόχρονα τις ισοτοπικές τιμές στα λιμναία ιζήματα, είναι το συμπαγές ανθρακικό υλικό με σωματίδια διαφορετικής προέλευσης, ο διαφορετικός υδρολογικός κύκλος και η θερμοκρασία νερού στην οποία το ανθρακικό υλικό κατακρημνίζεται, καθώς και η βιολογική δραστηριότητα. Οι τιμές των ισοτόπων δ¹⁸O και δ¹³C παρουσίασαν μία τέλεια συσχέτιση (r²=0.83) (**Εικόνα 3.4.1.**). Αυτή η συσχέτιση είναι χαρακτηριστική για κλειστές λεκάνες και λίμνες με μακρύ χρόνο παραμονής του νερού (**Li and Ku 1997**).



Εικόνα 3.4.1. δ¹⁸Ο-δ¹³C διάγραμμα σε δείγματα ιζημάτων από την παρειά του σκάμματος της ανασκαφής του Δισπηλιού σε κάθετη τομή

Οι παράγοντες που ελέγχουν την ίδια στιγμή τις τιμές δ¹⁸Ο και δ¹³C του νερού της λίμνης, και επομένως των ιζημάτων, είναι οι μεταβολές στην ισορροπία του νερού, δηλαδή ο λόγος των κατακρημνισμάτων προς την εξάτμιση. Με τη σειρά τους αυτοί οι λόγοι καθορίζονται από την κυκλοφορία των αέριων μαζών. Επομένως, η μείωση του ύψους των κατακρημνισμάτων θα έχει ως αποτέλεσμα η έντονη εξάτμιση να επηρεάζει σε πιο θετικές τιμές δ¹⁸Ο. Όσο πιο μικρή είναι η λεκάνη απορροής της λίμνης τόσο πιο ευαίσθητη είναι η ισοτοπική ισορροπία μέσα στο περιβάλλον της λίμνης. Επομένως οι κλειστές λεκάνες που παρουσιάζουν επαναλαμβανόμενους κύκλους με πιο θετικές δ¹⁸Ο τιμές, αντανακλούν ξηρότερες περιόδους, ενώ οι πιο αρνητικές δ¹⁸Ο τιμές, αντανακλούν υγρότερες περιόδους (**Talbot and Kelts, 1990**). Στην **Εικόνα 3.4.2.** τα δείγματα ιζημάτων στα βάθη 2.00m-1.60m, 1.40m-1.20m και 1.00-0.80m

εμφανίζουν πιο αρνητικές δ¹⁸Ο τιμές, -10.7‰ PDB, -8.1‰ PDB, -12.5‰ PDB, αντανακλώντας υγρότερες συνθήκες. Το συμπέρασμα αυτό που προέκυψε από τις δ¹⁸Ο τιμές συμφωνεί με συμπεράσματα προηγούμενων εργασιών. Οι **Karkanas, P., 2002** διατύπωσαν πως τα βάθη 2.00-1.80m αντανακλούν ένα λιμναίο περιβάλλον υψηλής ενέργειας με έντονα κύματα και ρεύματα σε ευθεία αλληλεπίδραση με τη λίμνη. Τα βάθη 1.80-1.00m χαρακτηρίζονται με εναλλασσόμενες αποθέσεις από κυματώδη σε στάσιμα νερά και τέλος τα βάθη 1.00-0.40m αντιστοιχούν σε ένα περιβάλλον χωρίς έντονη αλληλεπίδραση με τα νερά της λίμνης εκτός από υγρές περιόδους. Επιπλέον, τα βάθη 1.80-1.00m αντανακλούν ένα περιβάλλον αδιατάρακτων λιμνών, πλούσιων σε καλάμια (**Chatzitoulousis, S. 2008**). Η αλληλεπίδραση με την καλά αναμεμειγμένη ανοιχτή λίμνη και τις φυσικές αποθέσεις, εμπλουτίζει το ίζημα με μεγάλες ποσότητες πυριτίου ενώ το οργανικό φορτίο μαζί με το αδιατάρακτο περιβάλλον ενισχύουν την ανάπτυξη των διατόμων (**Chantzi et al., 2016**) (**Εικόνα 3.5.2.2**.).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Αναλυτικότερα, τα δείγματα ιζημάτων στα βάθη 0.40m, 0.60m, 1.20m, 1.40m και 2.00m εμφανίζουν ισοτοπικές τιμές δ¹⁸O της τάξης του -8‰ PDB (**Εικόνα 3.4.2.**) ενώ οι τιμές δ¹³C κυμαίνονται μεταξύ -15.9‰ PDB και -10.4‰ PDB. Αυτές οι ισοτοπικές τιμές δ¹⁸O και δ¹³C είναι τυπικές για ανθρακικό υλικό ιζημάτων (**Εικόνα 3.4.3.**) με τις πιο θετικές τιμές να υπονοούν εντονότερη εξάτμιση και/ή μείωση κατακρημνίσεων. Οι ζώνες 0.20m (δείγμα Sc_1) και 0.80m (δείγμα Sc_4) εμφανίζουν χαρακτηριστικές, πιο θετικές και πιο αρνητικές αντίστοιχα, ισοτοπικές τιμές άνθρακα και οξυγόνου αντανακλώντας πιθανά διαφορετικά επεισόδια. Συγκεκριμένα, τα ιζήματα του βάθους των 0.20m παρουσιάζουν δ¹⁸O τιμές της τάξης του -5.6‰ PDB, πολύ πιο θετικές σε σύγκριση με άλλα στρώματα και πιο κοντά στο σύγχρονο κατακρημνισμένο ασβεστίτη (υπολογίστηκε μεταξύ -4.56‰ και -3.69‰ PDB). Το γεγονός ότι αυτή η ζώνη αντανακλά μόλις τα 20cm από την επιφάνεια του εδάφους δικαιολογεί την επιρροή του σύγχρονου ασβεστίτη, καθώς αποστραγγίζεται η επιφανειακή απορροή. Επιπλέον, μέγιστες τιμές δ¹⁵N παρουσιάζουνται στο εδαφικό στρώμα 0.20m. Αυτό συμφωνεί με αυξημένες τιμές NO₃⁻ στην παρόχθια ζώνη που κυμαίνονται από 2.3mg/l έως 20.7mg/l αναδεικνύοντας μια σύγχρονη ρύπανση.

Τα ιζήματα του βάθους των 0.80m (δείγμα Sc_4) παρουσιάζει έντονα αρνητικές τιμές δ¹⁸O και δ¹³C, της τάξης του -21.7 ‰ και -12.5 ‰ PDB αντίστοιχα, σε σχέση με τα ιζήματα στα υπόλοιπα βάθη. Ωστόσο, οι τιμές δ¹⁵N δεν ακολουθούν αυτή την τάση των απεμπλουτισμένων τιμών για το συγκεκριμένο στρώμα ιζημάτων. Ωστόσο, εξαιρώντας την εδαφική ζώνη 0.80m, οι τιμές δ¹⁵N και δ¹³C παρουσιάζουν μία καλή συσχέτιση (r^2 =0.63). Η παρατήρηση αυτή υπονοεί ότι η ισοτοπική τιμή του άνθρακα στα ιζήματα του βάθους των 0.80m αντανακλά διαφορετικούς μηχανισμούς, οι οποίοι αναλύονται παρακάτω.





Εικόνα 3.4.2. Διάταξη κατά βάθος των ισοτοπικών δ¹⁵N, δ¹⁸O και δ¹³C τιμών δειγμάτων ιζήματος από τις παρειές των ανασκαφικών σκαμμάτων του Δισπηλιού



Εικόνα 3.4.3. δ¹⁸Ο-δ¹³C διάγραμμα που παρουσιάζει μία ποικιλία από ανθρακικά συστατικά: ιζήματα, ασβεστόλιθους, κονίες, δολομίτες και μερικούς παράγοντες που ελέγχουν τις συνθέσεις των δ¹⁸Ο (κάτω) και δ¹³C (δεξιά) των ανθρακικών αλάτων που καθιζάνουν. SMOW = Standard Mean Ocean Water, το διεθνές πρότυπο αναφοράς που χρησιμοποιείται για την ερμηνεία των ισοτόπων οξυγόνου σε φυσικά ύδατα (Hudson (1977); Moore (1989)). Η έντονη διακεκομμένη κάθετη γραμμή αντιστοιχεί στον ασβεστίτη (Lohmann (1988)), με τις τάσεις εμπλουτισμού του οξυγόνου που σχετίζονται με την εξάτμιση και την αυξανόμενη αλληλεπίδραση νερού-πετρώματος. Κόκκινο αστέρι: εδαφικά δείγματα Δισπηλιού.

Οι ισοτοπικές τιμές του άνθρακα στα ιζήματα ελέγχονται τόσο από διαδικασίες συνολικά της λεκάνης απορροής της λίμνης όσο και από αυτές μέσα στη λίμνη. Οι διαδικασίες συνολικά της λεκάνης απορροής της λίμνης αφορούν τα σωματίδια οργανικού άνθρακα (POC), που συσσωρεύονται στη λίμνη ως αποτέλεσμα απορροής. Αυτό το μοτίβο των τιμών POC δ¹³C εξαρτάται από τη συγκέντρωση του CO₂ στο ίζημα, όπου η συγκέντρωση είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας του εδάφους και της περιεκτικότητας σε υγρασία (**Dorr & Minnich 1980**). Αυτόχθονες διαδικασίες αφορούν διαλυμένο ανόργανο άνθρακα (DIC) που απορροφάται από τα φύκια που παράγονται εντός της λίμνης. Οι τιμές δ¹³C στο υλικό DIC που σχετίζονται με το ατμοσφαιρικό CO2, το ασβεστολιθικό υπόβαθρο και το παράγοντα κλασματοποίησης της λίμνης (**Diefendorf et al., 2008**). Μια σημαντική στροφή προς αρνητικές τιμές δ^{13} C θα μπορούσε να δικαιολογηθεί από βιογενές μεθάνιο που σχηματίζεται στα αναερόβια ιζήματα της λίμνης (Whiticar 1999). Οι Gat και Lister (1995) ανέφεραν ότι τα επεισόδια ευτροφισμού έχουν αντίκτυπο στις τιμές των ισοτόπων οξυγόνου. Συνήθως, οι αναερόβιες συνθήκες συνοδεύονται από όρους ευτροφισμού όπου η καθίζηση ασβεστίτη συμβαίνει υπό ισοτοπική ανισορροπία οδηγώντας σε πιο αρνητικές τιμές δ¹⁸Ο. Ωστόσο, στην περίπτωση που η αξιοσημείωτη αρνητική μετατόπιση των τιμών δ¹⁸Ο και δ¹³C στη ζώνη των 0.80m οφείλονταν σε συνθήκες ευτροφισμού, η καταγραφή αυτή θα πρέπει να είναι εμφανής και στις τιμές $\delta^{15}N$. Λεπτομερέστερα, οι τιμές δ¹⁵N της οργανικής ύλης διατάσσονται από τις διαθέσιμες πηγές αζώτου είτε εντός της λίμνης είτε αυτές που προέργονται από τη λεκάνη απορροής. Το εύρος δ¹⁵N τιμών γαρακτηρίζει κάθε διαδικασία και την προέλευση του αζώτου: ατμοσφαιρικό N₂ (δ^{15} N ~ 0%), NH₄⁺ (δ^{15} N = -10 έως 0%), και NO₃⁻ (δ^{15} N = -4 έως 25%) (**Cravotta, 1997**). Στα ιζήματα βάθους 0.80m οι δ^{15} N τιμές μετατοπιστήκαν σε πιο θετικές τιμές απορρίπτοντας την παρουσία NH4⁺. Από την άλλη, μία αύξηση στη στάθμη της λίμνης ή εκτεταμένη απορροή λόγω πιθανής αποψίλωσης των δασών θα μπορούσαν να τροφοδοτούν τη λίμνη με υλικό εμπλουτισμένο σε τιμές δ¹⁵N. Οι Talbot και Lærdal (2000) ανέφεραν ότι τέτοια επεισόδια έχουν ως αποτέλεσμα παροδικές αλλαγές με μιας μικρής κλίμακας αυξομειώσεις στις τιμές δ^{15} N. Αυτό το μοντέλο είναι σύμφωνο με τα ιζήματα του βάθους 0.20m-0.80m. Η Kouli et al., 2002 έχει διατυπώσει την εμφάνιση έντονης ανθρώπινης δραστηριότητας από την Πρώιμης/Μέση Επογής του Χαλκού.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Με βάση τα παραπάνω, οι τιμές δ¹⁸Ο και δ¹³C φαίνεται να ελέγχονται από κλιματικούς παράγοντες και την προέλευση των ανθρακικών αλάτων στα ιζήματα (αυτόχθονων/χερσαίων), αντίστοιχα. Δεδομένου ότι καμία ισοτοπική ανισορροπία δεν έχει ανιχνευθεί, η διακύμανση των τιμών δ¹⁸Ο αντανακλά την διακύμανση των τιμών της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία του νερού στο επιλίμνιο (ανώτερο τμήμα νερού) εμφανίζει μία θερμοκρασία η οποία αντανακλά τη θερμοκρασία του εδάφους επηρεάζοντας τις ισοτοπικές καταγραφές δ¹⁸Ο του κατακρημνισμένου ασβεστίτη (Livingstone and Lotter, 1999). Αναλογιζόμενοι τη θετική συσχέτιση μεταξύ της θερμοκρασίας του αέρα και των τιμών δ¹⁸Ο των κατακρημνισμάτων (Kohn and Welker, 2005), συνεπάγεται ότι η αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του αέρα θα είχε ως αποτέλεσμα να εμπλουτίζονται οι τιμές δ¹⁸Ο των υδάτων της λίμνης. Με τη σειρά τους, οι εμπλουτισμένες τιμές δ¹⁸Ο των υδάτων τας διηγήσουν σε μειωμένες τιμές δ¹⁸Ο των ιζημάτων του ασβεστίτη, λόγω της κλασμάτωσης μεταξύ του νερού και ασβεστίτη που λειτουργεί αντιστρόφως (ο ασβεστίτη, λόγω της κλασμάτωσης μεταξύ του νερού και ασβεστίτη που λειτουργεί αντιστρόφως (ο ασβεστίτης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας) (Kim and O'Neil, 1997). Βάσει των παραπάνω διακρίνονται δύο τάσεις στα δείγματα του βάθους των 0.20m καθώς επηρεάζονται από τη σύγχρονη ρυπαντική καταγραφή. Η πρώτη τάση αφορά τα ιζήματα στα κατώτερα βάθη των 1.00-2.00m με υψηλότερες μέσε

τιμές ισοτόπων οξυγόνου (δ¹⁸O: -8.5 ‰ PDB) και χαμηλότερες μέσες τιμές ισοτόπων αζώτου αντανακλώντας μειωμένο οργανικό φορτίο. Η δεύτερη αφορά τα ιζήματα στα ανώτερα βάθη των 0.40-0.80m όπου παρουσιάζουν χαμηλότερες μέσες τιμές δ¹⁸O (δ¹⁸O: -9.6‰ PDB) ενώ οι αυξημένες μέσες τιμές ισοτόπων αζώτου αντανακλούν αυξημένο οργανικό φορτίο.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Συμπερασματικά, τα ισοτοπικά δεδομένα δ^{18} Ο σε δείγματα ιζημάτων από την παρειά του σκάμματος της ανασκαφής του Δισπηλιού σε κάθετη τομή κατέληξαν στην παρουσία πιο υγρών επεισοδίων περίπου το 3.4 kyr BP (4.2 cal kyr BP) και το 4.6 kyr BP (5.7 cal kyr BP). Αναλυτικότερα, τα ιζήματα βάθους 1.60m αντανακλούν υγρότερες συνθήκες περίπου το 4.6 kyr BP (5.7 cal kyr BP). Σύμφωνα με λιμναία δεδομένα (Frumkin et al., 1994; Migowski et al., 2006) το διάστημα μεταξύ 4.5 και 5.0 kyr BP έχει προταθεί ότι αντανακλά μία πιο υγρή περίοδο. Αυτό είναι επίσης σύμφωνο με τις ισοτοπικές τιμές του άνθρακα σε βενθονικά τρηματοφόρα, από τους πυρήνες ιζημάτων του βορείου Αιγαίου, της νότιας λεκάνης του Αιγαίου πελάγους και της Λεβαντίνιας Λεκάνης, που έδειξαν μια πιο υγρή περίοδο περίπου 4.5 kyr B.P (Kuhnt, T et al., 2008). Επιπλέον, οι Triantaphyllou et al., 2009 διατυπώνουν πως τα αυξημένα κατακρημνίσματα στο διάστημα 5-4 kyr BP αντανακλούν μία πιο υγρή περιόδου όπου πιθανά να οδήγησαν στο σχηματισμό ενός νεότερου σαπροπηλού SMH (sapropel mid Holocene) στο νότιο Αιγαίο. Τα ιζήματα βάθους 1.20m αντανακλούν υγρότερες συνθήκες περίπου το 3.4 kyr BP (4.2 cal kyr BP). Αυτό είναι συνεπές με τις διακυμάνσεις του Ολόκαινου, όπου μέσα από τις καταγραφές στα ιζήματα της Νεκράς Θάλασσας εντοπίζονται σε δύο μεγάλες υγρές φάσεις (10-8.6 και ~5.6-3.5 cal kyr BP), με πολλαπλά απότομα επεισόδια πιο ξηρών συνθηκών (8.6, 8.2, 4.2, 3.5 cal kyr BP) και μία παρατεταμένη φάση ξηρασίας (8.2-5.6 cal kyr BP) (Migowski et al., 2006). Παρόμοιες είναι και οι συνθήκες που προκύπτουν από τις γειτονικές λίμνες Accesa στη βόρεια-κεντρική Ιταλία, και Maliq, στην Αλβανία όπου παρατηρείται μια φάση ξηρότερων συνθηκών την περίοδο 4100-3950 cal. BP, η οποία παρεμβάλλεται μεταξύ δύο περιόδων 4300-4100 και 3950-3850 cal. BP όπου σημειώνονται πιο υγρές συνθήκες (Magny et al., 2009).

Τα ιζήματα βάθους 0.80m αναφέρονται στη περίοδο 2.0 kyr BP (2.7 cal kyr BP) με τιμές δ¹⁸O -12.5‰ PDB και δ¹³C -21.7‰ PDB. Αυτή η έντονη μετατόπιση σε πιο αρνητικές ισοτοπικές τιμές οξυγόνου και άνθρακα αντανακλούν ένα έντονο επεισόδιο απορροής υπό την επίδραση ενός έντονου υγρού επεισοδίου ή/και έντονης ανθρωπογενούς πίεσης στην υπολεκάνη απορροής του νεολιθικού οικισμού του Δισπηλιού. Το συμπέρασμα αυτό ταυτίζεται με τα συμπεράσματα στο *Κεφάλαιο 3.2*. σχετικά με την εντονότερη ιζηματαπόθεση μετά το 6.4 kyr BP (7.3 cal kyr BP), όπως προέκυψε από το μοντέλο ραδιοχρονολογήσεων ¹⁴C και βάθους σε διάφορα υλικά (κολλαγόνο, γύρη, ιζήματα). Δεδομένου ότι από την Πρώιμη/Μέση εποχή του χαλκού καταγράφεται έντονη ανθρωπογενής πίεση με εκτεταμένες αποψιλώσεις περιφερειακά του οικισμού του Δισπηλιού, η κατάργηση φυσικών μηχανισμών συγκράτησης φερτών ενδεχομένως να ενίσχυσε τον βαθμό απόθεσης φερτών υλικών. Η παρατήρηση αυτή συμπίπτει με την πολιτιστική ανάπτυξη

στην Ανατολική Μεσόγειο μετά την πτώση της ύστερης εποχής του Χαλκού και την έναρξη της Εποχής του Σιδήρου (Roberts et al., 2011). Η αποψίλωση των δασών, η αυξημένη αγροτική δραστηριότητα και η αυξημένη διάβρωση εντοπίζονται 200-300 χρόνια αργότερα στις λίμνες της Οχρίδας και της Πρέσπας (Wagner et al., 2009, 2010; Vogel et al., 2010) και σχετίζονται πιθανότατα με οικισμούς κατά μήκος των ακτών, όπως βρέθηκαν από τις αρχαιολογικές έρευνες στη λίμνη της Οχρίδας (Kuzman, 2010a, 2010b). Η συσχέτιση μεταξύ της ανθρωπογενούς επιρροής και της ταυτόχρονης κλιματικής αλλαγής σε αυτό το χρονικό διάστημα είναι πιθανή, ωστόσο τα όρια μεταξύ τους είναι δυσδιάκριτα (Peyron et al., 2011; Roberts et al., 2011). Τα δεδομένα για τη διακύμανση των κατακρημινισμάτων και τις καμπύλες της στάθμης της λίμνης Maliq (Bordon et al., 2009; Fouache et al., 2010) στην Αλβανία είναι αντικρουόμενα για την περίοδο 2.7-1.9 cal kyr BP. Ωστόσο, τα δεδομένα από τη λίμνη Lago Grande di Monticchio (Allen et al., 2002), την ανατολική Μεσόγειο (Bar-Matthews et al., 1999) και την περιοχή του Αιγαίου (Kotthoff et al., 2008) δεν εντοπίζουν σημαντική κλιματική μεταβολή την περίοδο αυτή.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη 3.5. Το αποτύπωμα του περιβάλλοντος στα απολιθώματα που χρησιμοποιούνται στις μελέτες ανασύστασης του παλαιοπεριβάλλοντος. Έλεγχος δειγμάτων για διαγενετικές μεταβολές.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τα απολιθώματα οστών δεν διατηρούν πάντα την αρχαιολογική τους αξία ως προς τις πληροφορίες τους για την ανασύσταση του παλαιοπεριβάλλοντος καθώς πραγματοποιούνται αρκετές μεταβολές στο πέρασμά τους από τη βιόσφαιρα στη λιθόσφαιρα και την τελική τους απολίθωση. Για την ανασύσταση πληροφοριών που σχετίζονται με τις περιβαλλοντικές συνθήκες ή μεταναστευτικά επεισόδια, θα πρέπει πρώτα να απομονωθεί και να διατηρηθεί η αυθεντική χημική δομή των οστών. Από την άλλη, οι ίδιες οι χημικές, ορυκτολογικές και ιστολογικές μεταβολές κατά τη διάρκεια της διαγένεσης μπορούν επίσης να αποτελούν μία σημαντική δεξαμενή πληροφοριών σχετικά με τα ταφονομικά χαρακτηριστικά και το διαγενετικό περιβάλλον. Ένας από τους κύριους στόχους στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας είναι η διαπίστωση της αξιοπιστίας ή μη των σκελετικών δειγμάτων για περαιτέρω χρήση τους σχετικά με την ανασύσταση του παλαιοπεριβάλλοντος και της παλαιοδιατροφής στον προϊστορικό οικισμό του Δισπηλιού.

3.5.1. Ασβέστιο και φώσφορος ως ιχνηθέτες σε δείγματα οστών και δοντιών

To ασβέστιο, ο φώσφορος, το οξυγόνο και το υδρογόνο είναι από τα κύρια στοιχεία των οστών στα οποία οφείλουν τη σκληρότητα και την αντοχή τους σε θλίψη. Ωστόσο η δομή διαφορετικών οστών στο ίδιο ζώο οδηγεί σε διαφορετικές φάσεις φωσφόρου-ασβεστίου και διαφορετικές συνθέσεις συμπεριλαμβανομένου του λόγου Ca/P. Οι διαφορές αυτές μπορούν να αποδοθούν σε διαφορετικά φυσιολογικά χαρακτηριστικά, στις συνθήκες σχηματισμού των οστών ή το περιβάλλον ταφής. Τα δείγματα οστών ζώων του προϊστορικού οικισμού του Δισπηλιού, στη Καστοριά (Βόρεια Ελλάδα) που επεξεργάστηκαν με οξικό οξύ (*Κεφάλαιο* 2.1.1.) παρουσίασαν μέσο λόγο βάρους 2.14 και μοριακό λόγο 1.40 (**Πίνακας 3.5.2.1.**). Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι αντίστοιχες τιμές του στοιχειομετρικού υδροζυαπατίτη είναι 2.15 και 1.65 αντίστοιχα, φαίνεται ότι τα απολιθωμένα οστά δεν έχουν υποστεί αξιοσημείωτη μεταβολή. Η παρατηρούμενη μικρή απόκλιση θα μπορούσε ενδεχομένως να αποδίδεται στο γεγονός ότι στον υδροζυαπατίτη του οστού τα ιόντα του Ca²⁺, PO₄³⁻ ή OH⁻ στο οστέινο πλέγμα θα μπορούσαν να υποκατασταθούν από άλλα στοιχεία, σε αντίθεση με καθαρό υδροξυαπατίτη, καταλήγοντας σε μικρές διαφορές στις αναλογίες των οστών (**Rey C., et. al, 2009; Skinner HCW, 2013; Wopenka B. & Pasteris J. D., 2005**). Οι τιμές που μετρήθηκαν σχετικά με το λόγο του βάρους σε οστά σύγχρονου ζαρκαδιού ήταν μεταξύ 2.07 και 2.19 (**Πίνακας 3.5.2.1.**), με μέση τιμή 2.13, η οποία συμπίπτει με αυτή των απολιθωμένων οστών. Επιπλέον, βιβλιογραφικά δεδομένα (Maurer A. F., 2014) που αφορούν σύγχρονα δείγματα Vulpes (κόκκινη αλεπού) και μετρημένα δείγματα ανθρώπινων οστών παρουσίασαν λόγο Ca/P μεταξύ 2.1 και 2.07 αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι σχετικά κοντά με αυτές του υδροξυαπατίτη υποδεικνύοντας την βιοχημική σταθερότητα του περιβάλλοντος κατακρήμνισης του υδροξυαπατίτη, χωρίς να αποκλείονται τυχόν διακυμάνσεις λόγω των διαφορετικών σκελετικών δειγμάτων. Από την άλλη πλευρά, τα δεδομένα που προέκυψαν από τη μέτρηση μη επεξεργασμένων οστέινων απολιθωμάτων παρουσίασαν μέσο λόγο Ca/P της τάξης του 2.33 (Πίνακας 3.5.2.1.), μία τιμή που αποκλίνει αρκετά από αυτή των σύγχρονων οστών κα του στοιχειομετρικού υδροξυαπατίτη. Επομένως, λαμβάνοντας υπόψη ότι ο λόγος Ca/P των δειγμάτων που έχουν υποστεί επεξεργασία είναι παρόμοιος με αυτό του υδροξυαπατίτη, θα μπορούσε να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η προ-επεξεργασία των δειγμάτων (οξικό οξύ) κατέληξε σε επαρκή αφαίρεση δευτερογενούς ασβεστίτη.

3.5.2. Χημισμός εδάφους και ιοντική αλληλεπίδραση με εδαφικά διαλύματα

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η επίδραση του ταφονομικού περιβάλλοντος μέσω της αλληλεπίδρασης των οστών/δοντιών με τα εδαφικά διαλύματα θα πρέπει να εξεταστεί. Το πυρίτιο, ο σίδηρος, το μαγνήσιο και το αλουμίνιο είναι στοιχεία που βρίσκονται στα ιζήματα, αλλά κανονικά απουσιάζουν στο οστό. Επομένως, η ανίχνευσή τους στα οστά συνεπάγεται δευτερογενείς διεργασίες στο περιβάλλον ταφής ως νέοι κρύσταλλοι των φωσφορικών όπου σχηματίζονται κατά τη διάρκεια των διαγενετικών επεισοδίων. Τα εδάφη αντανακλούν τη σύσταση του μητρικού πετρώματος αφού είναι το αποτέλεσμα βιολογικών, χημικών και φυσικών διεργασιών αποσάθρωσης. Επιπλέον, τα διαγενετικά ρευστά αντανακλούν το προφίλ του εδάφους στο οποίο κυκλοφορούν (Pate F. D., 1989; Trueman C. N. G., 2004). Τα δείγματα ιζημάτων από την παρειά του σκάμματος της ανασκαφής του Δισπηλιού σε κάθετη τομή αντιστοιχούν σε δέκα ζώνες από την επιφάνεια έως και τα 2.00 μέτρα με βήμα τα 0.20 μέτρα. Εντοπίστηκαν υψηλές συγκεντρώσεις Fe^{2+} και Mn^{2+} με ισχυρό συντελεστή συσχέτισης (r²=0.87) (Εικόνα 3.5.2.3.). Λεπτομερέστερα (Πίνακας 3.5.2.1.) ο λόγος Fe/Mn κυμαίνεται μεταξύ 2.84 και 4.06 (μέση τιμή 3.6) και παραμένει σχετικά σταθερός σε όλο το ύψος του εδαφικού πυρήνα με εξαίρεση τα βάθη των 1.40m και 1.80m όπου διαφοροποιούνται εμφανίζοντας χαμηλότερες τιμές (Εικόνα 3.5.2.1.). Αυτά τα στρώματα συνοδεύονται από ένα γκρι-σκούρο-μαύρο χρώμα (Εικόνα 2.1.3. Κεφάλαιο 2.1.), καθώς και από μία άνθιση διατόμων όπως προσδιορίστηκαν από μικροσκοπικές και στοιχειακές αναλύσεις του εδαφικού πυρήνα στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης (Εικόνα 3.5.2.2.), σε αντίθεση με τα υπόλοιπα στρώματα τα οποία γαρακτηρίζονται από ένα καφέ-γκρι χρώμα, υπονοώντας μια αυξημένη πρωτογενή παραγωγικότητα (Francke, A., 2016; Wagner, B., et al.,

DAD DAD 2009). Προηγούμενες μελέτες (Karkanas, P., 2002) έχουν καταλήξει σε συμπεράσματα σγετικά με τις ιζηματολογικές ζώνες στην ανασκαφή του Δισπηλιού βασισμένες στη μικρομορφολογική ανάλυση των ιζημάτων. Λεπτομερέστερα, τα δείγματα του βάθους 2.01-1.80m ανταποκρίνεται σε λιμναία ιζήματα και ανθρωπογενή υλικά τα οποία έχουν αποτεθεί μέσω φυσικών διεργασιών στη λίμνη. Αυτό το ιζηματογενές στρώμα αντανακλά ένα παρόχθιο λιμναίο περιβάλλον μεγάλης ενέργειας με ισχυρά κύματα και ρεύματα (Allen, P.A. & Collinson, J.D. 1986) σε άμεση αλληλεπίδραση με την ανοιγτή λίμνη. Η έντονη παρουσία των ανθρωπογενών υλικών επιβεβαιώνει την κατάληψη της περιοχής από τον άνθρωπο με κατασκευές πάνω από το νερό (Karkanas, P., 2002). Τα δείγματα βάθους 1.80-1.00m χαρακτηρίζεται από εναλλασσόμενες αποθέσεις από κυματώδη σε στάσιμα νερά που ανταποκρίνονται σε ένα περιβάλλον με μη διαταραγμένες λίμνες, πλούσιες σε καλάμια, που ταιριάζουν με τη σημερινή εικόνα της παρόχθιας ζώνης της λίμνης μπροστά από το γώρο της ανασκαφής (Chatzitoulousis, S. 2008). Η αλληλεπίδραση με την καλά αναμεμειγμένη ανοιγτή λίμνη και τις φυσικές αποθέσεις, εμπλουτίζει το ίζημα με μεγάλες ποσότητες πυριτίου επιτρέποντας την υψηλή βιολογική δραστηριότητα (η οποία είναι εμφανής, όπως έχει ήδη αναφερθεί, από την απόχρωση του εδάφους) ενώ το αδιατάρακτο περιβάλλον έδωσε ώθηση στην ανάπτυξη των διατόμων. Τέλος, τα δείγματα βάθους 1.00-0.40m ανταποκρίνονται σε μία περίοδο χωρίς έντονη αλληλεπίδραση με τα νερά της λίμνης, εκτός από τις υγρές περιόδους (Karkanas, P., 2002).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Εικόνα 3.5.2.1.: Λόγος Fe/Mn (XRF μετρήσεις) σε δείγματα ιζημάτων από την παρειά του σκάμματος της ανασκαφής του Δισπηλιού σε κάθετη τομή (m) όπου η άνθιση των διατόμων ανιχνεύεται στα βάθη 1.4m and 1.8m.











Εικόνα 3.5.2.2. Σάρωση εικόνων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο των διατόμων που εντοπίζονται στα ιζήματα στα βάθη 1.40m και 1.80m.



Εικόνα 3.5.2.3.: Συσχέτιση μεταξύ XRF μετρήσεων των Fe και Mn σε δείγματα ιζημάτων από την παρειά του σκάμματος της ανασκαφής του Δισπηλιού σε κάθετη τομή. [_.._.: επεξεργασμένα δείγματα οστών; ____: μη επεξεργασμένα δείγματα οστών; _._.: όλες οι εδαφικές ζώνες; ____: εξαιρούνται τα δείγματα στα βάθη 1.80m και 1.40m καθώς έχουν επηρεαστεί από την άνθιση των διατόμων. Ρόμβος: δείγματα οστών που έχουν υποστεί επεξεργασία, Ορθογώνιο: δείγματα οστών που δεν έχουν υποστεί επεξεργασία, Κύκλος: δείγματα ιζημάτων



Εικόνα 3.5.2.4.: συσχέτιση μεταξύ XRF μετρήσεων των λόγων Sr/Ca και Ca/P σε δείγματα ιζημάτων από την παρειά του σκάμματος της ανασκαφής του Δισπηλιού σε κάθετη τομή. [_.._: επεξεργασμένα δείγματα οστών; ___: μη επεξεργασμένα δείγματα οστών; _ . _: όλες οι εδαφικές ζώνες; ____: χωρίς τις εδαφικές ζώνες 1.80m και 1.40m καθώς έχουν επηρεαστεί από την άνθιση των διατόμων. Ρόμβος: δείγματα οστών που έχουν υποστεί επεξεργασία, Ορθογώνιο: δείγματα οστών που δεν έχουν υποστεί επεξεργασία, Κύκλος: δείγματα ιζημάτων

Τα δείγματα ιζημάτων από την παρειά του σκάμματος της ανασκαφής του Δισπηλιού σε κάθετη τομή καθώς επίσης και τα δείγματα οστών, επεξεργασμένα και μη επεξεργασμένα, φαίνονται στην **Εικόνα 3.5.2.3.** Η μία γραμμή τάσης (μαύρη γραμμή με κουκίδες και παύλες) αφορά τα δείγματα από όλα τα βάθη ενώ στη δεύτερη (μαύρη συνεχής γραμμή) έχουν εξαιρεθεί τα δείγματα από τα βάθη 1.80m και 1.40m καθώς σε αυτές έχει εντοπιστεί η άνθιση διατόμων που επηρεάζει το λόγο Fe/Mn. Η συσχέτιση που προκύπτει είναι πολύ πιο ισχυρή (r²=0.96) ενώ η γραμμή τάσης καταλήγει στην περιοχή των οστών. Επιπλέον, θα πρέπει να δοθεί έμφαση στις κλίσεις που χαρακτηρίζουν κάθε ομάδα δείγματος όπως φαίνεται στην **Εικόνα 3.5.2.3**. Η ομάδα που χαρακτηρίζει τα δείγματα από όλα τα βάθη χαρακτηρίζεται από κλίση

ΦΡΔΣ «2.5» ενώ η ομάδα στην οποία έγουν εξαιρεθεί τα δείγματα από τα βάθη 1.80m και 1.40m (άνθιση διατόμων) εμφάνισε κλίση «3.4». Από την άλλη πλευρά, τα δείγματα οστών, επεξεργασμένα και μη, εμφανίζουν κλίσεις «0.7» και «2.4» αντίστοιγα. Είναι εμφανές ότι η κλίση των επεξεργασμένων οστών διαφοροποιείται πλήρως από αυτές του ιζημάτων και των μη επεξεργασμένων οστών. Επιπλέον, βασιζόμενοι στο νόμο του Coulomb $\mathbf{F} = \mathbf{q}^* \mathbf{q}' / \mathbf{D}^* \mathbf{r}^2$ [F: δύναμη έλξης ή απώθησης, **q**: ηλεκτρικό φορτίο στην επιφάνεια του εδάφους, q': ηλεκτρικό φορτίο του εδαφικού διαλύματος, r: η απόσταση ανάμεσα στα μερικά φορτία (cm), D: διηλεκτρική σταθερά (78 για νερό 25°C) (Pate F. D. & Hutton J. T., 1988)] η δύναμη έλξης ή απώθησης αυξάνεται με την αύξηση του ηλεκτρικού φορτίου και τη μειωμένη απόσταση μεταξύ των μερικών φορτίων, ανάμεσα στην επιφάνεια του ιζήματος και του αντίστοιχου διαλύματος. Η πρώτη περίπτωση περιγράφεται από τα τρισθενή κατιόντα, όπου λόγω του μεγαλύτερου φορτίου τους δεσμεύονται πιο ισχυρά στην επιφάνεια του εδάφους σε σχέση με τα δισθενή ή τα μονοσθενή. Η δεύτερη περίπτωση περιγράφεται από κατιόντα με το ίδιο σθένος αλλά μικρότερη ακτίνα με αποτέλεσμα ισχυρούς δεσμούς, λόγω της μικρότερης απόστασης μεταξύ θετικών και αρνητικών φορτίων. Κατά συνέπεια, αναμένεται μια μεγαλύτερη συγκέντρωση κατιόντων στην επιφάνεια των σωματιδίων του ιζήματος και γαμηλότερες συγκεντρώσεις στο διάλυμα του ιζήματος (Pate F. D. & Hutton J. T., 1988). Ως εκ τούτου, τα δείγματα των μη επεξεργασμένων οστών παρουσιάζουν παρόμοιο λόγο Fe/Mn με αυτό του ιζήματος αντανακλώντας την επιμόλυνση των ιζημάτων, ενώ τα επεξεργασμένα με οξικό οξύ οστά εμφανίζουν διαφορετικό λόγο Fe/Mn αντανακλώντας την αποτελεσματική αντιμετώπιση των δειγμάτων για την εξαγωγή του βιοαπατίτη. Το γεγονός ότι ο λόγος Fe/Mn του εδάφους δεν διατηρείται στα οστά, ωστόσο οι γραμμές συσχέτισης συναντιούνται, πιθανά αντανακλά τη διαδικασία μέσω της οποίας τα φυτά εμπλουτίζονται σε ιγνοστοιγεία από τα εδάφη και στη συνέγεια μεταφέρονται στα οστά μέσω της διατροφής. Η ανταγωνιστική σχέση μεταξύ των Fe^{2+} και Mn^{2+} στα φυτά, όπου το Fe^{2+} εμποδίζει τη συσσώρευση Mn^{2+} , ή αντίστροφα, είτε κατά τη διάρκεια της πρόσληψης από τις ρίζες, ή κατά τη διάρκεια της μεταφοράς από τις ρίζες στα φύλλα ή σε άλλα μέρη πάνω από το έδαφος (Heenan D. P. & Campbell L. C., 1983; Moosavi, A. A. & Ronaghi A., 2011; van der Vorm, PDJ, & Van Diest A., 1979). Αυτό είναι επίσης εμφανές και στη παρούσα εργασία, όπου ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ των ιόντων Fe²⁺ και Mn^{2+} είναι πραγματικά αδύναμος (r²=0.05) όπου χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Fe^{2+} και γαμηλότερες συγκεντρώσεις Mn²⁺ και αντίστροφα. Αντίθετα τα μη επεξεργασμένα απολιθώματα οστών εμφανίζουν καλύτερη συσχέτιση (r²=0.37) και κλίση πιο κοντά σε αυτή του εδάφους υπονοώντας την επιρροή τους από τα υπολείμματα του εδάφους. Τέλος, η αρνητική συσγέτιση εντοπίστηκε μεταξύ των Ca^{2+} and Fe^{2+} , wotooo dev htan évton, uponominac oti n sunkéntrwsny tou Fe^{2+} dev diépetai apó thu διάλυση του καλσίτη (Naeher S., et al., 2013).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη Πίνακας 3.5.2.1. Λόγοι των στοιχείων ιχνηθέτισης οστών των Ζαρκάδι - Roe deer (*Capreolus-capreolus*), Αγριόχοιρος - Wild boar (*Sus scrofa*), Άγριο βόδι - Aurochs (*Bos primigenius*) και Αρκούδα - Bear (*Ursus*) από την ανασκαφή του προϊστορικού οικισμού του Δισπηλιού, σύγχρονα δόντια ζαρκαδιού (M3) από την κεντρική Ελλάδα, δείγματα ιζημάτων από την παρειά του σκάμματος της ανασκαφής του Δισπηλιού σε κάθετη τομή και σύγχρονα ανθρώπινα δόντια (M2/3) από την Χαλκιδική. την Αθήνα και την Λαμία

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

| | | Sus scrofa | | | | | | | | | | |
|-------|---------------------------------------------------------|------------|--------------------------|-------------------------|------|-------------------|--------------|---------------------------------------------|---------|---------------|------|------|
| | Επεξεργασμένα οστά | | Μη επεξεργασμένα οστά | | | Σύγχρονα ζαρκάδια | | (επεξεργασμένα οστά) n=27 δείγματα | | | | |
| | n=23 δείγματα | | | n=20 δείγματα | | n=4 δείγματα | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | |
| | min | max | mean | min | max | mean | min | max | mean | min | max | mean |
| Ca/P | 1.64 | 2.51 | 2.14 | 1.95 | 2.81 | 2.33 | 2.07 | 2.19 | 2.13 | 1,78 | 2,44 | 2,11 |
| Sr/P | 0.71 | 1.99 | 1.25 | 0.4 | 1.32 | 0.94 | 0.93 | 1.17 | 1.1 | 0,55 | 1,87 | 1,21 |
| Fe/Mn | 0.85 | 472 | 25.82 | 0.36 | 59.2 | 12.94 | - | - | - | - | - | - |
| | Bos primigenius (επεξεργασμένα οστά) n=5 δείγματα | | | Ursus | | | Human | | | Sediments | | |
| | | | | (επεξεργασμένα οστά) | | Σύγχρονα δόντια | | | ιζήματα | | | |
| | | | | n=3 δείγματα | | | n=9 δείγματα | | | n=10 δείγματα | | |
| | min | max | mean | min | max | mean | min | max | mean | min | max | mean |
| Ca/P | 1,69 | 2,61 | 2,15 | 1,67 | 2,61 | 2,14 | 1.95 | 2.81 | 2.33 | 0.29 | 0.74 | 0.51 |
| Sr/P | 0,82 | 1,69 | 1,26 | 0,75 | 1,79 | 1,27 | 0.4 | 1.32 | 0.94 | 1.35 | 3.49 | 2.16 |
| Fe/Mn | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2.84 | 4.06 | 3.6 |

Στη φυσιολογία των θηλαστικών το στρόντιο θεωρείται ότι υποκαθιστά το βασικό στοιχείο του ασβεστίου καθώς συγκεντρώνεται στα οστά (Elias, R. W., et al., 1982). Η αλληλεπίδραση μεταξύ των δεξαμενών των φυτών και του εδάφους και το πέρασμα των στοιχείων ιχνηθέτισης στα οστά επηρεάζει και τον λόγο Sr/Ca. Αρκετές εργασίες (Balter V., et al., 2002; Kierdorf U., et al., 2014; Safont S., et al., 1998; Sillen A., 1992; Sponheimer M., Lee-Thorp J.A., 2006) έχουν επικεντρωθεί σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία ανόργανων φάσεων των οστών καθώς αποτελούν αξιόπιστους ιχνηθέτες για την ποιότητα και την ποσότητα της προσλαμβανόμενης τροφής, με το ιχνοστοιχείο του Sr να συγκεντρώσει μεγάλο ενδιαφέρον. Περίπου το 99% του στροντίου που αντιστοιχεί στα σπονδυλωτά βρίσκεται στα οστά με λιγότερο από το 10% να προέρχεται από το νερό, καθώς τα φυτά καταλαμβάνουν συγκεντρώσεις στροντίου κυρίως από τη δεξαμενή εδάφους. Το βιοχημικό μονοπάτι του στροντίου ξεκινάει από το έδαφος στο φυτό και στη συνέχεια στα οστά των φυτοφάγων μέσω της διατροφής. Τα φυτά προσλαμβάνουν στρόντιο μαζί με το ασβέστιο σε αναλογίες περίπου ίσες με αυτές του περιβάλλοντος και επομένως ο λόγος Sr/Ca των φυτών θα πρέπει να ανταποκρίνεται στον αντίστοιχο λόγο Sr/Ca του εδάφους. Ορισμένες αποκλίσεις συχνά αποδίδονται στα διαφορετικά είδη φυτών και στο μέρος του φυτού που κατάθος βλάστησης σε αντίθεση με διάφορους τύπους

γρασιδιού, επομένως τα ζώα που καταναλώνουν μαλακότερα φυτικά υλικά (φύλλα, ρίζες κτλ) εμφανίζουν πιο αυξημένες τιμές στροντίου από τα ζώα που καλύπτουν τις διατροφικές ανάγκες τους από βόσκηση (γρασίδι).

Ο λόγος Sr/Ca κυμαίνεται μεταξύ 0.71 και 1.98 (μέση τιμή 1.25) για τα επεξεργασμένα οστά ενώ τα ιζήματα χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερους λόγους μεταξύ 1.35 και 3.48 (μέση τιμή 2.15) (Πίνακας 3.5.2.1.). Μία μείωση του λόγου Sr/Ca μέσω του συστήματος ίζημα-οστό παρατηρείται, η οποία είναι συνεπής με το γεγονός ότι το στρόντιο μειώνεται στην τροφική αλυσίδα καθώς τα ζώα προτιμούν να διατηρούν ασβέστιο ενώ απεκκρίνουν το στρόντιο. Ωστόσο ένα ποσοστό του στροντίου συγκεντρώνεται στο οστό και στα δόντια των φυτοφάγων καθώς δεν απεκκρίνεται εξολοκλήρου από τον οργανισμό (Reitz E.J. and Shackley M, 2012). Τα οστά των σύγχρονων ζαρκαδιών εμφανίζουν λόγο Sr/Ca «1.10» κοντά σε αυτό των επεξεργασμένων οστών (1.25) και των μη επεξεργασμένων «0.93». Σύμφωνα με αυτή την παρατήρηση συμπεραίνεται ότι το βιοχημικό σήμα διατηρείται στα οστά από την ανασκαφή του Δισπηλιού που έχουν υποστεί επεξεργασία χωρίς ωστόσο να συμπεραίνεται ότι καμία χημική αλλοίωση δεν έχει πραγματοποιηθεί. Η καλή κατάσταση και διατήρηση των οστών από την ανασκαφή του Δισπηλιού είχε επίσης διατυπωθεί από τους Nellie Phoca-Cosmetatou et al., 2008.

3.5.3. Συμπεράσματα

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η ορυκτολογική ανάλυση κατάφερε να αντιμετωπίσει επαρκώς κατακρημνίσεις δευτερογενούς απατίτη ή ορυκτών φάσεων στην ανθρακική μήτρα του υδροξυαπατίτη, και επιμολύνσεις από το ταφονομικό περιβάλλον μέσω της αλληλεπίδρασης των διαλυμάτων του ιζημάτων με τα οστά/δόντια. Συγκεκριμένα, ο λόγος Ca/P στα μη επεξεργασμένα και επεξεργασμένα οστά κατέληξε στο συμπέρασμα της αποτελεσματικής απομάκρυνσης του δευτερογενούς ασβεστίτη. Επιπλέον, μέσω του λόγου Fe/Mn διαπιστώθηκε η επιμόλυνση των ιζημάτων και η επιτυχημένη απομάκρυνσή τους. Οι λόγοι Fe/Mn, Ca/P και Sr/Ca διαπίστωσαν την επιτυχία του πρωτοκόλλου επεξεργασίας των οστών καθώς διατηρούν το βιοχημικό τους σήμα, ωστόσο εξαντλούν τα όριά τους στον εντοπισμό του μηχανισμού επανακρυστάλλωσης. Αυτός ο διαγενετικός τύπος εντοπίζεται αποτελεσματικά από την μέθοδο της FTIR ανάλυσης και το λόγο CO₃/PO₄, σύμφωνα με τον οποίο τα δείγματα Fb_Rd_36, Fb_Rd_37, Fb_Rd_38, Fb_Rd_39, Fb_Rd_40, Fb_Rd_41, Fb_Rd_42 δεν αντανακλούν τα τυπικά χαρακτηριστικά του υδροξυαπατίτη (*Κεφάλαιο 2.1.2.1.*). Τέλος ο διαγενετικός έλεγχος της οργανικής φάσης του οστού κατέληξε στην καταληλόλητα του υλικού για παλαιοοικολογικές μελέτες.

3.6. Σταθερά ισότοπα άνθρακα και οξυγόνου στην ανόργανη φάση του οστού, τον υδροξυαπατίτη

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Α.Π.Θ

Τα δείγματα οστών, τα οποία δεν έχουν επηρεαστεί από τυχόν διαγενετικά επεισόδια, αποτελούν μία καλά δομημένη βιολογική οντότητα, όπου η ισοτοπική καταγραφή τους μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές παλαιοοικολογικές πληροφορίες. Η ταυτότητα του οστού καθορίζεται, σε ένα βαθμό, από το ομοιοστατικό περιβάλλον στο οποίο σχηματίζεται, ωστόσο η ισοτοπική του σύσταση αντανακλά πολύπλοκες διαδικασίες όπως την πέψη, την απέκκριση και τη σύνθεση των ιστών. Η ισοτοπική σύσταση του άνθρακα του υδροξυαπατίτη χρησιμοποιείται ευρέως για την ανασύσταση παλαιοδιατροφικών συνηθειών ωστόσο τα ισότοπα του οξυγόνου οδηγούν σε σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τις παλαιοκλιματικές συνθήκες. Η ισοτοπική καταγραφή δ¹⁸Ο του νερού του σώματος ενός οργανισμού σχετίζεται με την ισοτοπική σύσταση του οξυγόνου, το οποίο εισάγεται και το οποίο επηρεάζεται από περιβαλλοντικούς παράγοντες. Ο βιοαπατίτης παρουσιάζει τιμές ισοτόπων οξυγόνου (18O) που αντανακλούν την ισοτοπική σύσταση του νερού και τη θερμοκρασία στην οποία το ορυκτό σχηματίζεται. Επιπλέον, καθώς τα θηλαστικά είναι ενδόθερμα, η θερμοκρασία των κατακρημνισμάτων είναι σταθερή, με αποτέλεσμα την ισοτοπική ισορροπία μεταξύ του ¹⁸Ο των ορυκτοποιημένων ιστών και του νερού του σώματος. Αυτή η ισορροπία είναι γαρακτηριστική για κάθε είδος (Bryant et al., 1996; Longinelli, 1984; Luz et al., 1984). Η ισοτοπική σύνθεση του ¹⁸Ο του νερού του σώματος των θηλαστικών αποτελείται κυρίως από το ατμοσφαιρικό O_2 , το νερό και το οξυγόνο που είναι δεσμευμένο στη τροφή. Ωστόσο το νερό που πίνει το ζώο είναι η κύρια πηγή που συμμετέχει στο σχηματισμό του βιοαπατίτη, σε σχέση με αυτή της τροφής, καθώς οι τιμές δ¹⁸Ο του ατμοσφαιρικού O₂ είναι σχετικά σταθερές (Dole et al., 1954; Kroopnick & Craig, 1972).

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας επεξεργάστηκαν δείγματα οστών και δοντιών από ζαρκάδι, αγριόχοιρο, αρκούδα και άγριο βόδι. Ωστόσο, από αυτά τα είδη ζώων, μόνο για το ζαρκάδι έχει προταθεί αξιόπιστη εξίσωση συσχέτισης του οξυγόνου του πόσιμου νερού με το οξυγόνο του υδροξυαπατίτη των οστών με πλήθος δειγμάτων από διαφορετικές περιοχές. Η εξίσωση αυτή [δ¹⁸O_c = 0.998*δ¹⁸O_w + 33.63] προτάθηκε από τους Iacumin et al. (1996) για το σύγρονο ζαρκάδι (Roe deer) και θεωρείται αξιόπιστη για ποσοτικές παλαιοκλιματικές μελέτες τόσο στα δείγματα οστών όσο και στα δείγματα δοντιών (Iacumin et., 1996; D'Angela and Longinelly, 1990). Για το λόγο αυτό στα πλαίσια της παρούσας μελέτης το μοντέλο παλαιοκλιματικής ερμηνείας βασίστηκε στα δείγματα ζαρκαδιού και στη συνέχεια επεκτάθηκε στα δείγματα οστών από την αρκούδα, το άγριο βόδι και τον αγριόχοιρο. Τα ζαρκάδια καλύπτουν τις διατροφικές τους ανάγκες από την βόσκηση φυτών τύπου C3 (φυλλώδη πλατύφυλλα, θάμνοι ή αγρωστώδη) και γενικά δεν προτιμούν τα φυτά τύπου C4, εκτός αν δεν υπάρχει άλλη πηγή τροφής (Noe-Nygaard N. et al, 2005). Οι απαιτήσεις τους σε νερό δεν είναι μεγάλες και συνήθως καλύπτονται από την τροφή (νερό των φύλλων) κατά ένα μεγάλο ποσοστό (Villareal O. & Marin M., 2005). Επομένως το νερό

του σώματος αντιστοιχεί στο το νερό των φύλλων (Repussard, A. et al, 2014; Cormie A.B. et al., 1994). Από την άλλη πλευρά, τα είδη των φυτών που καταναλώνονται από το ζαρκάδι έχουν ρηχό ριζικό σύστημα, το οποίο τροφοδοτείται από το νερό της βροχής (Cormie A.B. et al., 1994; Luz B. et al., 1990). Καθώς δεν πραγματοποιείται καμία κλασμάτωση κατά το πέρασμα του νερού από τις ρίζες στα φύλλα (Landais et al., 2006), η ισοτοπική καταγραφή του οξυγόνου στο ζαρκάδι διαμορφώνεται ως: κατακρημνίσεις-νερό των φύλλων-νερό του σώματος. Οι ισοτοπικές τιμές του οξυγόνου παρουσίασαν μεγάλη διακύμανση στα δείγματα οστού Capreolus (ευρωπαϊκό ζαρκάδι) με Δ¹⁸Oc max-min=10.5‰. Στην Εικόνα 3.6.1. διακρίνονται δύο σαφείς ομαδοποιήσεις: η ομάδα Ι και η ομάδα ΙΙ. Η πρώτη ομάδα αφορά πιο αρνητικές τιμές οζυγόνου ¹⁸Oc (-9.2‰ to -4.8‰, μέση τιμή -7‰) σε αντίθεση με τη δεύτερη ομάδα όπου εμφανίζονται πιο θετικές τιμές $^{18}O_c$ (-3.9‰ to 1.3‰, μέση τιμή -1.3‰). Τα δείγματα οστών που υποβλήθηκαν στο πρωτόκολλο υδροξυαπατίτη αντιστοιχούν σε διαφορετικά σκελετικά μέρη: Phalanges, Ulna, Humerus, Radius, Carpal, Tibia, Sternum, Scapula, Meatacapral, Skull και Pelvis οστεϊκά δείγματα. Και οι δύο ομάδες αποτελούνται από όλους τους τύπους των οστών γεγονός που υποδηλώνει ότι αυτές οι διαφορές δεν αποδίδονται σε σκελετικές διαφορές. Επομένως, μπορεί να αντανακλούν είτε έντονα διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες είτε διαγενετικά επεισόδια. Πράγματι η FTIR ανάλυση κατέληξε στον εντοπισμό διαγενετικών επεισοδίων στα δείγματα της ομάδας II (Fb_Rd_36, Fb_Rd_37, Fb_Rd_38, Fb_Rd_39, Fb_Rd_40, Fb_Rd_41, Fb_Rd_42).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Καθώς η σχέση μεταξύ του οξυγόνου του πόσιμου νερού και του νερού του σώματος του ζώου χαρακτηρίζει το είδος του ζώου, τα απολιθωμένα οστά ζαρκαδιού που διατηρούν το ισοτοπικό τους σήμα θα πρέπει να εμφανίζουν το λόγο $\delta^{18}O_{bodywater}/\delta^{18}O_{drinkingwater}$ που αντιστοιχεί στο συγκεκριμένο είδος, ανεξάρτητα από τις κλιματικές συνθήκες στις οποίες έζησαν. Έχουν προταθεί τρεις εξισώσεις σχετικά με τρία διαφορετικά γένη της οικογένειας Cervidae: η πρώτη αφορά το γένος Κόκκινο ελάφι - Red deer (*Cervus elaphus*), όπως προτάθηκαν από τους **D'Angela and Longinelli**, 1990, η δεύτερη αφορά το γένος Τάρανδος - Reindeer (*Rangifer tarandus*) όπως προτάθηκε από τους **Iacumin et al.**, 2002 και η τρίτη που αφορά το γένος Ζαρκάδι – Roedeer (*Capreolus*) όπως προτάθηκε από τους **Iacumin et al.** (1996). Παρά το γεγονός ότι έγινε προσπάθεια για τη συλλογή δειγμάτων σύγχρονου ζαρκαδιού ώστε να κατασκευαστεί η χαρακτηριστική εξίσωση, βρέθηκαν δείγματα μόνο από τη Στερεά Ελλάδα. Για το λόγο αυτό θα χρησιμοποιηθεί ως αναφορά αξιόπιστης παλαιοκλιματικής εξίσωσης η εξίσωση που έχει προταθεί για το σύγχρονο ζαρκάδι ενώ θα ακολουθήσει συζήτηση από την σύγκριση με τις άλλες δύο εξισώσεις της ίδιας οικογένειας.



Εικόνα 3.6.1. δ¹³C ‰ και δ¹⁸O ‰ PDB του υδροξυαπατίτη οστών ζαρκαδιού από την ανασκαφή του Δισπηλιού, σύγχρονα δόντια ζαρκαδιού (M3) από την κεντρική Ελλάδα, δείγματα ιζημάτων από την παρειά του σκάμματος της ανασκαφής του Δισπηλιού σε κάθετη τομή.

3.6.1. Μετατόπιση των τιμών δ¹⁸Oc του υδροξυαπατίτη των οστών

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Α.Π.Θ

Η ομάδα Ι παρουσιάζει ένα εύρος $\delta^{18}O_c$ τιμών μεταξύ -9.2‰ και -4.8‰ PDB το οποίο αντιστοιγεί σε 21.43‰ ~ 25.96‰ VSMOW χρησιμοποιώντας την εξίσωση (3) (Κεφάλαιο 3.3.). Το βήμα εξάντλησης των ισοτοπικών τιμών ¹⁸O_w σε σχέση με το υψόμετρο είναι -0.12/100m, όπως φαίνεται από την εξίσωση (1) (Κεφάλαιο 3.1.5.), ένας λόγος που συμπίπτει με αυτόν που έχει προταθεί από τους Dotsika et all, (2010) για την περιοχή. Εφαρμόζοντας αυτή την ισοτοπική βαθμίδα στην ισοτοπική διαφορά Δ¹⁸O_c=4.54‰ VSMOW που αντιστοιχεί στα ανθρακικά των οστών της ομάδας Ι, οδηγεί σε μία υψομετρική διαφορά της τάξης του 3781m. Το αποτέλεσμα αυτό οδηγεί σε μια αντίφαση καθώς η μέγιστη υψομετρική διαφορά της λεκάνης είναι 1940m. Συγκεκριμένα, το μέγιστο υψόμετρο εξάπλωσης/διαβίωσης του ζαρκαδιού εκτιμάται στα 1200m σύμφωνα με παλαιοβοτανολογικές μελέτες (Kouli K, Dermitzakis MD., 2008). Τα ζαρκάδια είναι επιλεκτικοί καταναλωτές, καλύπτοντας τις διατροφικές τους ανάγκες σε δάση και/ή σε ανοιγτές εκτάσεις και γενικά δύσκολα αλλάζουν τις συνήθειές τους (Ecker M. et al., 2013). Οι μεγάλες διαφορές μεταξύ των ισοτοπικών τιμών του οξυγόνου οδηγούν στην αδυναμία της διαχείρισης των ομάδων Ι και ΙΙ ως ενιαία σύνολα. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, εάν ο λόγος $\delta^{18}O_{\text{bodywater}}/\delta^{18}O_{\text{drinkingwater}}$ διατηρείται τότε το εύρος τιμών θα ερμηνεύεται από περιβαλλοντικούς παράγοντες, παρά διαγενετικούς. Προκειμένου να ερμηνευτεί αυτή η ισοτοπική διαφορά του οξυγόνου, οι ομάδες διαχειρίστηκαν βάσει συνοριακών συνθηκών υποθέτοντας ότι στην περίπτωση που ο λόγος $\delta^{18}O_{bodywater}/\delta^{18}O_{drinkingwater}$ διατηρείται στα όρια της ομάδας, τότε θα διατηρείται σε ολόκληρο το σώμα της ομάδας. Με τον τρόπο αυτό, είναι δυνατό να διαπιστωθεί εάν η ισοτοπική ισορροπία μεταξύ των ορυκτοποιημένων ιστών και του νερού του σώματος των ζαρκαδιών, αντανακλούν τις συνθήκες του περιβάλλοντος ή διαγενετικές διαδικασίες. Ο κανόνας βάσει του οποίου ορίστηκαν οι συνοριακές συνθήκες ήταν οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές που ανταποκρίνονται καλύτερα στην γραμμή συσχέτισης των δ^{13} C και δ^{18} O (Εικόνα 3.6.1.). Επομένως, οι συνοριακές συνθήκες για την ομάδα Ι, σχετικά με τις δ¹⁸Oc τιμές, ήταν μεταξύ -8.6‰ PDB (δείγμα Fb Rd 14) στο ανώτερο όριο και -4.9‰ PDB (δείγμα Fb Rd 12) στο κατώτερο όριο.

Οι ισοτοπικές τιμές του οξυγόνου $\delta^{18}O_c$ της ομάδας ΙΙ κυμαίνονται μεταξύ -3.9‰ και 1.3‰ PDB, με τη διαφορά $\Delta^{18}O_c$ max-min=5.2‰ να είναι μεγαλύτερη από αυτή της ομάδας Ι. Οι συνοριακές συνθήκες της ομάδας ΙΙ εκτιμήθηκε μεταξύ -3.8‰ PDB (δείγμα Fb_Rd_37) στο ανώτερο όριο και 1.2‰ PDB (δείγμα Fb_Rd_42) στο κατώτερο όριο (Πίνακας 3.6.1.1.).



Πίνακας 3.6.1.1: Συνοριακές συνθήκες δ^{18} Oc τιμών για τις δύο ομάδες Ι και ΙΙ [**calc** δ^{18} Oc βάσει της επίδρασης του υψομέτρου -0.12/100m εξ. (1) (*Κεφάλαιο 3.3.*)]. Σύμφωνα με την εξ. (1) οι τιμές του δ^{18} Ow‰ VSMOW για το υψόμετρο 600m και 1200m είναι -9.02‰ και -9.74‰ αντίστοιχα.

| | | Ομά | δα Ι | | Ομάδα ΙΙ | | | | |
|------------------|------------------------------|-------|--------------------------------------------|-------|-------------------------|-------|--------------------------------------------|-------|--|
| | δ ¹⁸ Oc‰ VSMOW | h (m) | calc δ ¹⁸ Oc‰ h (m) VSMOW | | δ ¹⁸ Oc‰ PDB | h (m) | calc δ ¹⁸ Oc‰ h (m) VSMOW | | |
| Ανώτερο όριο | 22.04‰ | 1200m | 22.76‰ | 600m | 26.99‰ | 1200m | 27.71‰ | 600m | |
| Κατώτερο όριο | 25.86‰ | 600m | 25.14‰ | 1200m | 32.15‰ | 600m | 31.43‰ | 1200m | |

Ξεκινώντας με το ανώτερο όριο της ομάδας Ι, η ελάχιστη τιμή δ¹⁸O_c 22.04‰ VSMOW [μετατροπή βάση εξ. 3 (*Κεφάλαιο 3.4.*)] αντιστοιχεί στο μέγιστο υψόμετρο 1200m. Λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση του υψομέτρου [-0.12/100m, εξ. (1) (*Κεφάλαιο 3.3.*)], οι δ¹⁸O_c τιμές που αντιστοιχούν στο ελάχιστο υψόμετρο (600m) θα πρέπει να είναι 22.76‰ VSMOW. Επομένως, η εξίσωση συσχέτισης, μεταξύ των ισοτοπικών τιμών του οξυγόνου των ανθρακικών ¹⁸O_c και του πόσιμου νερού ¹⁸O_w, στο ανώτερο όριο της ομάδας Ι είναι:

 $\delta^{18}O_{c} (\% \text{ VSMOW}) = 0.997 * \delta^{18}O_{w} (\% \text{ VSMOW}) + 31.75 (\% \text{ VSMOW})$ (4)

Η ίδια προσέγγιση εφαρμόστηκε και στο κατώτερο όριο του $\delta^{18}O_c 25.86\%$ VSMOW [μετατροπή βάση εξ. 3 (*Κεφάλαιο 3.4.*)] της ομάδας Ι αντιστοιχεί ελάχιστο όριο 600m. Για άλλη μια φορά λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση του υψομέτρου [-0.12/100m, εξ. (1) (*Κεφάλαιο 3.3.*)], οι $\delta^{18}O_c$ τιμές που αντιστοιχούν στο μέγιστο υψόμετρο (1200m) θα πρέπει να είναι 25.14‰ VSMOW. Επομένως, η εξίσωση συσχέτισης, μεταξύ των ισοτοπικών τιμών του οξυγόνου των ανθρακικών ¹⁸O_c και του πόσιμου νερού ¹⁸O_w, στο κατώτερο όριο της ομάδας Ι είναι:

$$\delta^{18}O_{c} (\text{\% VSMOW}) = 0.998 * \delta^{18}O_{w} (\text{\% VSMOW}) + 34.86 (\text{\% VSMOW})$$
(5)

Λαμβάνοντας υπόψη της συνοριακές συνθήκες της ομάδας ΙΙ, 26.99‰VSMOW [μετατροπή βάση εξ. 3 (*Κεφάλαιο 3.4.*)] στο ανώτερο όριο (1200m) και 32.15‰ VSMOW [μετατροπή βάση εξ. 3 (*Κεφάλαιο 3.4.*)] στο κατώτερο όριο (600m), καθώς και η επίδραση του υψομέτρου [-0.12/100m εξ. (1) (*Κεφάλαιο 3.3.*)] η

εξίσωση συσχέτισης, μεταξύ των ισοτοπικών τιμών του οξυγόνου των ανθρακικών ¹⁸Oc και του πόσιμου νερού ¹⁸Ow, στο ανώτερο και κατώτερο όριο της ομάδας ΙΙ είναι αντίστοιχα:

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

$$\delta^{18}O_{c} (\% \text{ VSMOW}) = 1.002 * \delta^{18}O_{w} (\% \text{ VSMOW}) + 36.75 (\% \text{ VSMOW})$$
(6)

 $\delta^{18}O_{c} (\% \text{ VSMOW}) = 1.059 * \delta^{18}O_{w} (\% \text{ VSMOW}) + 41.71 (\% \text{ VSMOW})$ (7)

Εστιάζοντας στις εξισώσεις (4), (5), (6) και (7) προκύπτει ότι ο λόγος τους παρουσιάσει μια απόκλιση της τάξης του $\Delta({}^{18}O_c/{}^{18}O_w)=0.062\%$. Αυτή η διαφορά αντανακλά μία σαφή διάκριση μεταξύ των δύο ομάδων: η ομάδα Ι παρουσιάζει λόγο μικρότερο της μονάδας (<1) ενώ η ομάδα ΙΙ παρουσιάζει λόγο μικρότερο της μονάδας (<1) ενώ η ομάδα ΙΙ παρουσιάζει λόγο μεγαλύτερο της μονάδας (<1) ενώ η ομάδα ΙΙ παρουσιάζει λόγο μεγαλύτερο της μονάδας (<1) ενώ η ομάδα ΙΙ παρουσιάζει λόγο μεγαλύτερο της μονάδας (>1). Γενικότερα ο λόγος $\delta^{18}O_c/\delta^{18}O_w<1$ χαρακτηρίζει τα φυτοφάγα ζώα ενώ ο λόγος $\delta^{18}O_c/\delta^{18}O_w<1$ χαρακτηρίζει τα συτοφάγα ζώα ενώ ο λόγος $\delta^{18}O_c/\delta^{18}O_w<1$ χαρακτηρίζει τα συτοφάγα ζώα ενώ ο λόγος $\delta^{18}O_c/\delta^{18}O_w<1$ χαρακτηρίζει τα συτοφάγα ζώα ενώ ο λόγος $\delta^{18}O_c/\delta^{18}O_w<1$ χαρακτηρίζει τα σαρκοφάγα ζώα (Dotsika et al., 2011; Hoppe, 2006; Jones et al., 2001; Genoni et al., 1998; Longinelli, 1984). Επομένως φαίνεται ότι η ομάδα Ι αντανακλά καλύτερα την εξίσωση μεταξύ του πόσιμου νερού και του νερού του σώματος των ζώων, όπως προκύπτει από τα οστά ζαρκαδιού από την ανασκαφή του Δισπηλιού. Τελικά, η εξίσωση μεταξύ των ¹⁸O_c και των ¹⁸O_w για τα δείγματα ζαρκαδιού στην ανασκαφή του Δισπηλιού είναι η μέση τιμή των εξισώσεων (4) και (5):

$\delta^{18}O_c$ (% VSMOW) = 0.998 (± 0.0005)* $\delta^{18}O_w$ (% VSMOW) + 33.305 (±1.56)(% VSMOW) (8)

Έχουν προταθεί τρεις εξισώσεις (οι τιμές $\delta^{18}O_p$ μετατράπηκαν σε $\delta^{18}O_c$ χρησιμοποιώντας την εξίσωση $\delta^{18}O_p = 0.98 * \delta^{18}O_c - 8.5$ σύμφωνα με τους **Iacumin et al., 1996**) σχετικά με τρία διαφορετικά γένη της οικογένειας Cervidae (**Eικόνα 3.6.1.1.**): (1) Κόκκινο ελάφι - Red deer (*Cervus elaphus*), όπως προτάθηκαν από τους **D'Angela and Longinelli, 1990**, (2) Τάρανδος - Reindeer (*Rangifer tarandus*) όπως προτάθηκε από τους **Iacumin et al., 2002** και (3) Ζαρκάδι – Roe deer (*Capreolus*) όπως προτάθηκε από τους **Iacumin et al., 2002** και (3) Ζαρκάδι – Roe deer (*Capreolus*) όπως προτάθηκε από τους **Iacumin et al. (1996**). Η εξίσωση του τάρανδου - Reindeer (*Rangifer tarandus*) παρουσιάζει μία έντονη απόκλιση από αυτή του κόκκινου ελαφιού - Red deer (*Cervus elaphus*) και του σύγχρονου ζαρκαδιού – Roe deer (*Capreolus*) παρά το γεγονός ότι ανήκουν στην ίδια οικογένεια. Αυτό πιθανά οφείλεται, στο γεγονός ότι τα βιβλιογραφικά δεδομένα της εξίσωσης των reindeer προέρχονται από διαφορετικές κλιματικές ζώνες της Βόρειας-Νότιας Ευρώπης και της Βόρειας Σιβηρίας. Οι **Iacumin et al., 2002** έχουν ήδη αναφερθεί στο μεγάλο εύρος των ισοτοπικών τιμών των σγκεκριμένων σταθμών καθώς και στις αβεβαιότητες των τιμών δ¹⁸O_w στους σταθμούς Novaya Zelma, Nadym river and Belyj και Siberyhova νήσους. Από την άλλη, η

προτεινόμενη εξίσωση για το σύγχρονο ζαρκάδι έχει χαρακτηρισθεί ως αξιόπιστη για ποσοτικές παλαιοκλιματικές μελέτες που εφαρμόζεται τόσο σε δείγματα δοντιών όσο και σε δείγματα οστών (Iacumin et al., 1996). Ο λόγος $\delta^{18}O_c/\delta^{18}O_w$ αυτής της αξιόπιστης εξίσωσης είναι παρόμοιος με αυτόν που προέκυψε σε αυτή την εργασία βάσει των συνοριακών συνθηκών. Συμπεραίνεται επομένως πως η εξίσωση που χαρακτηρίζει τα δείγματα ζαρκαδιού (roe deer) από την ανασκαφή του Δισπηλιού φαίνεται αξιόπιστη για παλαιοκλιματικές ερμηνείες.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη





Εικόνα 3.6.1.1.: Μέσες ετήσιες τιμές $\delta^{18}O_w$ τοπικών κατακρημνισμάτων *vs* μέσες τιμές $\delta^{18}O_c$ σύγχρονων ζαρκαδιών (οστά και δόντια). Τρίγωνο: δείγματα σύγχρονου ζαρκαδιού; κύκλος: **Iacumin et al., 2002** [Reindeer δείγματα]; Τετράγωνο: **D'Angela and Longinelli, 1990** [Red deer δείγματα]; Ρόμβος: 5 **Iacumin et al., 1996** [Roe deer δείγματα]. $\delta^{18}O_p$ οι τιμές μετατρέπονται σε $\delta^{18}O_c$ χρησιμοποιώντας την εξ. $\delta^{18}O_p$ =0.98* $\delta^{18}O_c$ - 8.5 **Iacumin et al., 1996**. Ελλειπτικό σχήμα που αντανακλά τα δείγματα ζαρκαδιού από το Δισπηλιό (Σταυρός), όπως υπολογίστηκαν από την χαρακτηριστική εξίσωση.
Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί ότι στις γαρακτηριστικές εξισώσεις κάθε είδους, λαμβάνεται υπόψη μόνο η επίδραση του πόσιμου νερού, παρά το γεγονός ότι υπάρχουν αρκετοί παράγοντες που ελέγχουν το ισοτοπικό σήμα του υδροξυαπατίτη, όπως το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και το οξυγόνο που εμπεριέχεται στις τροφές. Τα οστά από την ασκαφή του Δισπηλιού δεν αντιστοιχούν μόνο σε δείγματα ζαρκαδιού αλλά και σε άλλα είδη ζώων: Sus scrofa (αγριόχοιρος), Bos primigenius (άγριο βόδι), Ursus (αρκούδα). Η ομάδα Ι εμπεριέγει όλα τα είδη ζώων σε αντίθεση με την ομάδα ΙΙ που περιέγει μόνο ζαρκάδι. Όλα αυτά τα ομοιοθερμικά ζώα ζυγίζουν πάνω από 1 kg, επομένως, η τιμή των ισοτόπων οξυγόνου που μετράται στους ορυκτοποιημένους ιστούς τους, και κατ'επέκταση η ομάδα Ι, παρέγουν αξιόπιστες πληροφορίες (Kohn et al., 1996; Bryant, J. D. et al., 1996) για περαιτέρω παλαιοκλιματική ερμηνεία. Επιπλέον, ένα άλλο κομβικό σημείο της ανάλυσης είναι ότι η προσέγγιση για τις συνοριακές συνθήκες βασίστηκε στην παραδοχή ότι η επίδραση υψομέτρου στις ισοτοπικές τιμές του οξυγόνου, η οποία υπολογίστηκε βάσει σύγχρονων δεδομένων στα -0.12‰VSMOW/100m, δεν έχει μεταβληθεί. Το υψόμετρο, το ύψος της βροχής και κατείσδυση είναι παράγοντες που καθορίζουν την επίδραση υψομέτρου στις ισοτοπικές τιμές του οξυγόνου (Fontes et al., 1980). Στο μέσο Ολόκαινο τα επεισόδια αποψίλωσης, που δύναται να μεταβάλλουν την απορροή και την κατείσδυση, ήταν έντονα (Finné et al. 2011). Ωστόσο, το γεγονός ότι ο λόγος ¹⁸Oc/¹⁸Ow που προέκυψε από τις συνοριακές συνθήκες ευθυγραμμίζεται απόλυτα με την χαρακτηριστική εξίσωση του ζαρκαδιού που έχει διατυπωθεί από τους Iacumin et al., 1996, υποδηλώνει ότι το παλαιο-υδρο-μορφολογικό καθεστώς της λίμνης Καστοριάς δεν ήταν έντονα διαφορετικό από το σημερινό. Η παρατήρηση αυτή είναι σύμφωνη με το γεγονός ότι το βόρειο τμήμα της Ελλάδας, όπως η περιοχή Νησί και η Καστοριά, παραμένουν σχετικά καλά δασωμένες (Lawson L. T. et al., 2001) σε αντίθεση με την κεντρική Ελλάδα, όπως οι λίμνες Ξυνιάδας (Bottema et al., 1979; Digerfeldt et al., 2000) και Κωπαΐδας (Greig and Turner, 1974; Allen 1990), δεδομένου ότι η διαδικασία της αποψίλωσης των δασών ήταν σημαντική σε πολλά μέρη της Ελλάδας. Οι Kouli et al. (2007) ανέφεραν μείωση στη φυσική δασώδη βλάστηση υπό την οικολογική ανθρώπινη πίεση, η οποία συνδέεται επίσης με την έντονη οικοδομική δραστηριότητα στη Λιμναίου Οικισμού, κυρίως όμως στα πλαίσια του Ύστερου Ολόκαινου.

3.6.1.1. Συνοριακές συνθήκες για Sus scrofa και Bos primigenius

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Α.Π.Θ

Οι συνοριακές συνθήκες που εφαρμόστηκαν για δείγματα ζαρκαδιού (capreolus-capreolus) εφαρμόζονται επίσης για τα δείγματα αγριόχοιρου (Sus scrofa) και άγριο βόδι (Bos primigenius). Τα δείγματα αρκούδας (Ursus) αντιπροσωπεύονται μόλις από τρία δείγματα για να μπορούν να διαχειριστούν με τις συνοριακές συνθήκες, ενώ επιπλέον η χαρακτηριστική εξίσωση έχει ήδη διατυπωθεί από τους **Dotsika et al., 2011** [$\delta^{18}O_w$ =1.00* $\delta^{18}O_c$ – 32.9] για τα λουτρά Αριδαίας του νομού Πέλλας, 74Km BA από το Δισπηλιό. Οι συνοριακές συνθήκες που διαμορφώνονται για τα δύο είδη φαίνονται στον Πίνακα 3.6.1.1.

Πίνακας 3.6.1.1.1: Συνοριακές συνθήκες δ^{18} Oc τιμών για δείγματα αγριόχοιρου και βούβαλου [calc δ^{18} Oc βάσει της επίδρασης του υψομέτρου -0.12/100m εξ. (1)]. Σύμφωνα με την εξ. (1) οι τιμές του δ^{18} Ow‰ VSMOW για το υψόμετρο 600m και 1200m είναι -9.02‰ και -9.74‰ αντίστοιχα.

| | Su | s scrofa (a | γριόχοιρος) | | Bos primigenius (άγριο βόδι) | | | | |
|------------------|------------------------------|-------------|--------------------------------------|-------|------------------------------|-------|--------------------------------------|-------|--|
| | δ ¹⁸ Oc‰ VSMOW | h (m) | calc δ ¹⁸ Oc‰ VSMOW | h (m) | δ ¹⁸ Oc‰ PDB | h (m) | calc ð ¹⁸ Oc‰ VSMOW | h (m) | |
| Ανώτερο όριο | 20.60‰ | 1200m | 21.32‰ | 600m | 26.99‰ | 1200m | 27.71‰ | 600m | |
| Κατώτερο όριο | 24.72‰ | 600m | 24.00‰ | 1200m | 32.15‰ | 600m | 31.43‰ | 1200m | |

Λαμβάνοντας υπόψη της συνοριακές συνθήκες των αγριόχοιρων (Sus Scrofa) από τον Πίνακα 3.6.1.1.1 η εξίσωση συσχέτισης, μεταξύ των ισοτοπικών τιμών του οξυγόνου των ανθρακικών ¹⁸O_c και του πόσιμου νερού ¹⁸O_w, στο ανώτερο και κατώτερο όριο της ομάδας είναι αντίστοιχα:

$$\delta^{18}O_{c} (\% \text{ VSMOW}) = 1.00* \delta^{18}O_{w} (\% \text{ VSMOW}) + 30.34 (\% \text{ VSMOW})$$
(9)

$$\delta^{18}O_{c} (\% \text{ VSMOW}) = 1.00* \delta^{18}O_{w} (\% \text{ VSMOW}) + 33.74 (\% \text{ VSMOW})$$
(10)

Τελικά, η εξίσωση μεταξύ των ¹⁸O_c και των ¹⁸O_w για τα δείγματα αγριόχοιρου στην ανασκαφή του Δισπηλιού είναι η μέση τιμή των εξισώσεων (9) και (10):



Για τον αγριόχοιρο έχουν προταθεί δύο εξισώσεις: (1) $\delta O_c=0.878*\delta O_w+31.847$ [(Antonio Longinelli and Sergio Deganello 1999) (χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση $\delta^{18}O_p=0.98*\delta^{18}O_c - 8.5$, Iacumin et al., 1996)] και (2) $\delta^{18}O_c=1.07*\delta^{18}O_w+29.38$ [Longinelli et al., 2011 (χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση $\delta^{18}O_p=0.98*\delta^{18}O_c - 8.5$, Iacumin et al., 1996)]. Δεδομένου ότι οι αγριόχοιροι είναι παμφάγα ζώα η εξίσωση με λόγο $\delta^{18}O_c/\delta^{18}O_w$ πιο κοντά στη μονάδα φαίνεται πιο αντιπροσωπευτική. Η εξίσωση (11) που προέκυψε για τους αγριόχοιρους του Δισπηλιού εμφανίζουν ένα λόγο $\delta^{18}O_c/\delta^{18}O_w=1$, μεταξύ των δύο εξισώσεων που έχουν προταθεί, ωστόσο σαφώς πιο κοντά στην πιο πρόσφατη που εμφανίζει λόγο μεγαλύτερο της μονάδας, χαρακτηρίζονται ως αμιγώς σαρκοφάγα αλλά ως παμφάγα τα οποία ως άγρια ζώα καλύπτουν το μεγαλύτερο μέρος της τροφής από την χλωρίδα.

Τα άγρια βόδια ανήκουν στο είδος των βοοειδών και αποτελούν τα πρώτα φυτοφάγα ζώα αυτής της κατηγορίας. Ισοτοπικά δεδομένα άνθρακα και αζώτου από εργασίες που αφορούν άγρια βόδια της Δανίας, δείχνουν ότι κατά τη διάρκεια του πρώιμου Ολόκαινου βόσκουν σε ανοικτές εκτάσεις, ενώ αργότερα μετακινούνται σε πυκνά δασωμένες περιοχές (Noe-Nygaard et al. 2005). Μετά την ανάπτυξη της γεωργίας, η παρουσία τους συνεχίζει να υπάρχει στην Ανατολική και Κεντρική Ευρώπη, αναδεικνύοντας την προτίμησή τους σε δασικά περιβάλλοντα.

Επίσης, για τα δείγματα των άγριων βοδιών, λαμβάνοντας υπόψη της συνοριακές συνθήκες από τον Πίνακα 3.6.1.1.1, η εξίσωση συσχέτισης, μεταξύ των ισοτοπικών τιμών του οξυγόνου των ανθρακικών ¹⁸O_c και του πόσιμου νερού ¹⁸O_w, στο ανώτερο και κατώτερο όριο της ομάδας είναι:

$$\delta^{18}O_c (\% \text{ VSMOW}) = 1.00^* \delta^{18}O_w (\% \text{ VSMOW}) + 30.65 (\% \text{ VSMOW})$$
(12)

$$\delta^{18}O_{c} (\% \text{ VSMOW}) = 1.03 * \delta^{18}O_{w} (\% \text{ VSMOW}) + 35.44 (\% \text{ VSMOW})$$
(13)

Τελικά, η εξίσωση μεταξύ των ¹⁸O_c και των ¹⁸O_w για τα δείγματα άγριων βοδιών στην ανασκαφή του Δισπηλιού είναι η μέση τιμή των εξισώσεων (12) και (13):

$$\delta^{18}O_{c} (\text{\%VSMOW}) = 1.015 * \delta^{18}O_{w} (\text{\% VSMOW}) + 33.045 (\pm 2.395)(\text{\%VSMOW})$$
(14)

147

Για το άγριο βόδι δεν έχει προταθεί κάποια χαρακτηριστική εξίσωση συσχέτισης, μεταξύ των ισοτοπικών τιμών του οξυγόνου των ανθρακικών ¹⁸O_c και του πόσιμου νερού ¹⁸O_w παρά μόνο για το εξημερωμένο είδος το *Bos taurus*: δOc=1.122*δOw+34.082 (Antonio Longinelli and Sergio Deganello 1999) (μετατράπηκε με δ¹⁸O_p=0.98* δ¹⁸O_c – 8.5, Iacumin et al., 1996). Λαμβάνοντας υπ' όψιν πως τα δύο αυτά είδη ανήκουν στην ίδια οικογένεια των βοοειδών τότε και οι λόγοι τους θα είναι ως ένα βαθμό συγκρίσιμοι. Ο λόγος δ¹⁸O_c/δ¹⁸O_w που προκύπτει για τα άγρια βόδια του Δισπηλιού είναι αρκετά μικρότερος από αυτό του ταύρου και πολύ κοντά στη μονάδα (1.015). Λαμβάνοντας υπόψιν πως τα άγρια βόδια είναι καθαρά φυτοφάγα ζώα, ο εκτιμώμενος, από τις συνοριακές συνθήκες, δ¹⁸O_c/δ¹⁸O_w λόγος φαίνεται πιο αντιπροσωπευτικός, ωστόσο ο αριθμός των δειγμάτων είναι μικρός ώστε να θεωρηθεί καθοριστικός. Για το λόγο αυτό δεν θα ληφθούν υπόψιν στην παλαιοκλιματική ερμηνεία.

3.6.1.2. Χαρακτηρισμός των διαγενετικών μεταβολών

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Σχετικά με την ομάδα ΙΙ τόσο η FTIR ανάλυση όσο και ο λόγος $\delta^{18}O_v$ υποδηλώνουν την επιρροή των δειγμάτων από διαγενετικούς μηχανισμούς. Τα ισότοπα του οξυγόνου δ¹⁸O_{calc} από τον υδροξυαπατίτη των δειγμάτων ζαρκαδιού της ανασκαφής του Δισπηλιού συγκρίθηκαν και με αντίστοιχες τιμές από αρχαιολογικές ανασκαφές Νεολιθικής περιόδου της Κροατίας Pupićina (PUP), Nugljanska (NUG), και Vela Špilja Lošinj (VSL) (Pilaar Birch SE, et al., 2016) των ειδών Caprid και Cervus, της Ιορδανίας Ain Ghazal (Wiedemann F. B. et al., 1999) σε δείγματα Bos taurus και Bos primigenius, και της ανατολικής Γαλλίας Rochedane (Drucker D. G., et al., 2009) σε δείγματα red deer (Εικόνα 3.6.1.2.1.). Αυτό που προκύπτει ως κυρίαργη παρατήρηση είναι ότι τα δείγματα του ζαρκαδιού της ομάδας Ι από το Δισπηλιό ομαδοποιούνται με τα δείγματα κόκκινου ελαφιού νεολιθικής εποχής από την ανασκαφή Rochedane στην Γαλλία και τα δείγματα από τις ανασκαφές Pupićina (PUP), Nugljanska (NUG) της Κροατίας που βρίσκονται στην ενδοχώρα, μακριά από την παράκτια ζώνη. Η ανασκαφή Vela Špilja Lošinj (VSL) της Κροατίας που βρίσκεται ακριβώς δίπλα στην παράκτια ζώνη εμφανίζει δ¹⁸Ocarbonate σαφώς πιο θετικές αναδεικνύοντας την συμμετοχή της θάλασσας. Την ίδια εικόνα με αρκετά πιο θετικές δ¹⁸O_{carbonate} τιμές παρουσιάζει η ανασκαφή Ain Ghazal της Ιορδανίας δεδομένου ότι αντιπροσωπεύει μία αρκετά νότια περιοχή με πιο έντονο θερμοκρασιακό καθεστώς. Αυτές οι δύο ανασκαφές ομαδοποιούνται με τα δείγματα ζαρκαδιού από το Δισπηλιό που αντιστοιχούν στην ομάδα ΙΙ, σε αντίθεση τόσο με την μορφολογία της λεκάνης απορροής της λίμνης Καστοριάς (υψηλές ζώνες τροφοδοσίας) όσο και με το μοντέλο ραδιοχρονολόγησης 14C-βάθους.



Εικόνα 3.6.1.2.1.: Τιμές δ¹⁸O‰ VSMOW στα δείγματα *Capreolus capreolus* από την ανασκαφή του Δισπηλιού (Τρίγωνο) και βιβλιογραφικά δεδομένα (αστερίσκος) της Νεολιθικής περιόδου: Κροατία (Pilaar Birch SE, et al., 2016) σε δείγματα Caprid και Cervus; Ιορδανία (Wiedemann F. B. et al., 1999) σε δείγματα Bos taurus και Bos primigenius; ανατολική Γαλλία (Drucker D. G., et al., 2009) σε δείγματα Red deer

Σχετικά με το διαγενετικό περιβάλλον δύο κύριες οδοί θα μπορούσαν να ανιχνευθούν: είτε η έντονη εξάτμιση που συνοδεύει τις λίμνες, είτε η αλληλεπίδραση του νερού της λίμνης με το ταφονομικό περιβάλλον, δεδομένου ότι η ανασκαφή βρίσκεται στο παρόχθιο περιβάλλον της λίμνης. Επιπλέον, στην ομάδα ΙΙ παρατηρούνται τα δείγματα δοντιών σύγχρονου ζαρκαδιού τα οποία προέρχονται από την Στερεά Ελλάδα. Το συγκεκριμένο γεωγραφικό διαμέρισμα χαρακτηρίζεται από υψηλές μέσες θερμοκρασίες (16°C) και πιο θετικές ισοτοπικές τιμές δ¹⁸O (-8.0‰ έως -6.5‰) VSMOW (**Dotsika et all., 2010**). Αυτή η παρατήρηση οδηγεί στη σκέψη πως η ομάδα ΙΙ πιθανά να αντανακλά ένα καθεστώς έντονης εξάτμισης της λίμνης.



Εικόνα 3.6.1.2.2.: δ¹³C ‰ VSMOW και δ¹⁸O ‰ VSMOW του υδροξυαπατίτη για τα διαφορετικά είδη ζώων στην ανασκαφή του Δισπηλιού. Σταυρός: *Capreolus capreolus*; Τρίγωνο: *Ursus arctos*; Τετράγωνο: *Sus scrofa*; Αστερίσκος: *Bos primigenius*;

Οι λίμνες αποτελούν μεγάλες επιφάνειες όπου η εξάτμισή τους επηρεάζει την κλειστή λεκάνη και κυρίως τα φυτά που βρίσκονται στην παρόχθια ζώνη. Μία οδός που θα μπορούσε να εισαχθεί το ισοτοπικό σήμα της λίμνης στον βιοαπατίτη είναι μέσω της εξατμισοδιαπνοής των φύλλων δ¹⁸O_{leaf} παρόχθιων φυτών που καταναλώνονται από τα ζώα. Το γεγονός ότι μόνο τα δείγματα ζαρκαδιού βρίσκονται στην ομάδα ΙΙ θα μπορούσε να εξηγήσει μία επίδραση της εξάτμισης καθώς σύμφωνα με τις συνήθειές τους καλύπτουν τις ανάγκες τους σε νερό κυρίως μέσω της διατροφής τους, σε αντίθεση με τα άλλα ζώα, τους αγριόχοιρους και τα άγρια βόδια, όπου απαιτούν μια κοντινή πηγή νερού (Melis C. et al., 2006). Ωστόσο, δεν μπορεί να είναι μόνο ο μηχανισμός της εξάτμισης της λίμνης που καθορίζει τις ισοτοπικές τιμές των δειγμάτων

ζαρκαδιού της ομάδας ΙΙ καθώς σε αυτή τη περίπτωση θα ο λόγος $\delta^{18}O_c/\delta^{18}O_w$ της χαρακτηριστικής εξίσωσης των ζαρκαδιών δεν θα είχε μεταβληθεί. Επομένως τα δείγματα αυτής της ομάδας ΙΙ οφείλουν την αλλοίωση της αρχικής ισοτοπικής καταγραφής τους στην αλληλεπίδραση του νερού της λίμνης με το ταφονομικό περιβάλλον. Το συμπέρασμα αυτό είναι σε συμφωνία με το γεγονός ότι αυτά τα δείγματα της ομάδας ΙΙ ανήκουν στις εδαφικές ζώνες (Εικόνα 3.6.1.2.3.) όπου οι διακυμάνσεις του νερού της λίμνης ήταν έντονες (Karkanas et al., 2002).



Εικόνα 3.6.1.2.3.: τιμές δ¹⁸O_c ‰ PDB του υδροξυαπατίτη των οστών ζώων από την ανασκαφή του Δισπηλιού σε σχέση με τα βάθη τους [υπόμνημα όπως στην **Εικόνα 3.6.1.2.1.**]

Βιβλιοθήκη ΟΕΟΦΡΑΣΤΟΣ" 3.6.2. Ερμηνεία παλαιοκλιματικών δεδομένων Α.Π.Θ

Όπως προέκυψε από την παραπάνω ανάλυση τα δείγματα που αφορούν την ομάδα Ι διατηρούν το αυθεντικό σήμα τους σε αντίθεση με τα δείγματα από την ομάδα ΙΙ όπου έχουν υποστεί διαγενετικές μεταβολές. Επιπλέον, η εξίσωση που προέκυψε για τα ζαρκάδια (εξ. 8) μεταξύ των ισοτοπικών τιμών του οξυγόνου των ανθρακικών ¹⁸Oc και του πόσιμου νερού ¹⁸Ow χαρακτηρίστηκε ως αξιόπιστη για την ανασύσταση παλαιοκλιματικών δεδομένων καθώς συμπίπτει με την αντίστοιχη που έχει διατυπωθεί για τα ζαρκαδιών. Βασιζόμενοι σε αυτή την εξίσωση (εξ. 8), οι τιμές πόσιμου νερού που υπολογίστηκαν για τα δείγματα οστών του ζαρκαδιού (roe deer) από την ανασκαφή του Δισπηλιού κυμαίνονται από -11.9‰ VSMOW και -7.4‰ VSMOW (μέση τιμή -9.7‰ VSMOW). Τα αντίστοιχα δείγματα δοντιών εμφανίζουν τιμές πόσιμου νερού μεταξύ -10.5‰ VSMOW και -8.6‰ VSMOW, που περιλαμβάνονται στην διακύμανση των τιμών των οστών. Η γαρακτηριστική εξίσωση για την αρκούδα, όπως προτάθηκε από τους Dotsika et al., 2011 [$\delta^{18}O_w$ =1.00* $\delta^{18}O_c$ - 32.9] και του αγριόχοιρου $\delta^{18}O_c$ =1.00* $\delta^{18}O_w$ +32.04, όπως εκτιμήθηκαν από τις συνοριακές συνθήκες, χρησιμοποιήθηκαν για την ισοτοπική εκτίμηση του πόσιμου νερού. Οι υπολογισμένες τιμές δ¹⁸Ow του πόσιμου νερού βάσει των δειγμάτων αρκούδας κυμαίνονται μεταξύ -11.2‰ VSMOW και -8.2‰ VSMOW, αντίστοιχες με αυτές που προέκυψαν από τα δείγματα ζαρκαδιού. Τα δείγματα αγριόχοιρου εμφάνισαν τιμές δ¹⁸Ow του πόσιμου νερού που κυμαίνονται μεταξύ -12.2‰ VSMOW και -6.6‰ VSMOW (μέση τιμή -9.6‰ VSMOW). Η σημερινή διακύμανση των τιμών $δ^{18}O_w$, όπως καταγράφεται από τους (**Dotsika et al., 2010**), είναι μεταξύ -11‰ VSMOW και -8‰ VSMOW στην ευρύτερη λεκάνη της λίμνης Καστοριάς με μέση δ¹⁸Ow τιμή στην περιοχή του Δισπηλιού περίπου -8.5‰ VSMOW (Κεφάλαιο 3.3 Πίνακας 3.3.1.). Στην Εικόνα 3.6.2.1. αποτυπώνεται η διακύμανση των τιμών του πόσιμου νερού δ^{18} O_w σε σχέση με το βάθος τους και τις τιμές ¹⁴C. Οι μέσες τιμές δ^{18} O_w στα βάθη 0.20m, 0.80m, 1.40m, 1.60m kai 2.00m eívai -8.7‰, -8.9‰, -10.1‰, -9.7‰ kai -8.6‰ VSMOW αντίστοιχα (τα δείγματα Fb_Wb_8, Fb_Rd_30, Fb_Wb_18, Fb_Wb_10, Fb_Ar_1, Fb_Ar_4 εξαιρέθηκαν ως μεμονωμένα). Αναλογιζόμενοι ότι η μέση σύγχρονη δ¹⁸O_w τιμή στη περιοχή του Δισπηλιού είναι της τάξης του -8.5‰ VSMOW, παρατηρούνται μετατοπίσεις σε πιο θετικές και πιο αρνητικές τιμές. Λεπτομερέστερα, μια σημαντική μετατόπιση προς πιο αρνητικές τιμές από βάθος των 2.00m στα βάθη 1.40 m και 1.60m στρώματα αντανακλά ψυχρότερες συνθήκες από τις σημερινές. Με τη σειρά του, μία μετατόπιση σε πιο θετικές τιμές από τα βάθη 1.40m και 1.60m στο βάθος των 0.80m αντανακλά θερμότερες συνθήκες από τις σημερινές. Τα βάθη των 0.8m, 1.40m, 1.60m και 2.0m αντιστοιχούν σε 2.0 kyr BP (2.7 cal kyr BP), 3.8 kyr BP (4.9 cal kyr BP), 4.5 kyr BP (5.6 cal kyr BP) και 5.8 kyr BP (7.2 cal kyr BP) αντίστοιγα. Το ισοτοπικό μοντέλο στην περιοχή του Δισπηλιού, σε σχέση με τις τιμές ¹⁴C, είναι συνεπές με ισοτοπικό μοντέλο της Μεσογείου (Finné et al, 2011) στα πλαίσια της Μέσης/Νεότερης Νεολιθικής περιόδου, όπως έχει καταγραφεί από διάφορα αρχαιολογικά υλικά. Λεπτομερέστερα, οι ισοτοπικές τιμές

οξυγόνου και άνθρακα σε γαστερόποδα από τη λίμνη Παμβώτιδα στα Ιωάννινα (βόρειο-δυτική Ελλάδα) παρουσιάζουν μία παρόμοια διακύμανση (Frogley, M.R., 2001). Στα πλαίσια αυτής της διακύμανσης ένα πιο κρύο επεισόδιο (πιο αρνητικές τιμές δ¹⁸Ο) καταγράφεται την περίοδο 3.6-3.8 kyr BP. Στο Δισπηλιό αυτή η καταγραφή του πιο ψυχρού επεισοδίου (μετάβαση σε πιο αρνητικές τιμές) εντοπίζεται μετά το 4.5 kyr BP (5.6 cal kyr BP) και μέχρι το 3.8 kyr BP (4.9 cal kyr BP) με διαφορές τιμών Δ^{18} O από -1.1‰ έως -1.5‰. Αντίθετα μετά το 3.8 kyr BP (4.9 cal kyr BP) και μέγρι το 2.0 kyr BP (2.7 cal kyr BP) οι δ^{18} Ow τιμές παρουσιάζουν μία μετατόπιση Δ^{18} O=1.2‰ σε πιο θετικές τιμές αντανακλώντας πιο θερμές συνθήκες. Μία παρόμοια εικόνα προκύπτει και από τα δεδομένα του σπηλαίου Soreq (Bar-Matthews et al., 1999) που δικαιολογούν επίσης τη μετάβαση σε πιο ψυχρές συνθήκες την περίοδο 3.5-4.2 kyr BP και στη συνέχεια τη καταγραφή πιο θερμών συνθηκών την περίοδο 2.5-3.0 kyrs BP. Οι ισοτοπικές τιμές δ¹⁸Ο από σπηλαιοθέματα σε σπήλαια στη νοτιοδυτική Ρουμανία και τη βορειοανατολική Ιταλία, Τεργέστη, δείχνουν ψυγρότερες συνθήκες στα διαστήματα 5.2 kyrs BP και 4.4 kyrs BP (Constantin et al., 2007), and 4.8 kyrs BP και 4.1 kyrs BP (Frisia et al., 2005; Frisia et al., 2006) αντίστοιχα. Αυτά τα ψυχρά επεισόδια ακολουθήθηκαν από θερμότερες συνθήκες όπου κορυφώθηκαν το 3.3-3.1 kyrs BP περίπου. Επιπλέον, στο νοτιοανατολικό Αιγαίο (Rohling et al., 2002; Triantaphyllou et al., 2009) και στην Ιόνιο θάλασσα (Emeis et al., 2000) οι ψυχρότερες συνθήκες παρατηρούνται περίπου το 3.0 kyrs BP και το 2.8 kyrs BP αντίστοιχα. Οι θερμότερες θερμοκρασίες στην επιφάνεια της θάλασσας καταγράφονται στην Ιόνιο θάλασσα και στην ακτή της Λεβαντίνιας Λεκάνης το 2.4 kyrs BP (Emeis et al., 2000) ενώ στην Αδριατική θάλασσα το 3500-2000 yrs BP (**Oldfield et al., 2003**). Όπως ήδη ειπώθηκε πιο πάνω, και στο Δισπηλιό οι $\delta^{18}O_w$ τιμές εμφανίζουν μία θετική μετατόπιση 2.0 kyr BP (2.7 cal kyr BP) σε πιο θετικές τιμές αντανακλώντας πιο θερμές συνθήκες. Γενικότερα, σε μία ευρύτερη κλίμακα, πέρα από την περιοχή της Μεσογείου, η περίοδος 4.4.-4.2 kyrs BP αντιστοιχεί σε πιο ψυχρές περιόδους στην περιοχή του βόρειου Ατλαντικού (Solomina et al., 2015) όπως προκύπτει από πλήθος σταθμών.





Εικόνα 3.6.2.1. Σύγχρονες δ¹⁸O_w ‰ VSMOW τιμές και υπολογισμένες δ¹⁸O_w ‰ VSMOW τιμές από τις εξισώσεις συσχέτισης, μεταξύ των ισοτοπικών τιμών του οξυγόνου των ανθρακικών ¹⁸O_c και του πόσιμου νερού ¹⁸O_w για τα δείγματα αγριόχοιρων, ζαρκαδιών, αρκούδας και άγριου βοδιού από την ανασκαφή του Δισπηλιού σχέση με τα βάθη τους [υπόμνημα όπως στην Εικόνα 3.6.1.2.1.].

Σε γενικές γραμμές, το Ολόκαινο ταξινομείται σε τρεις περιόδους όπως προσδιορίστηκαν από διαφορετικές δυναμικές διεργασίες (Wanner et al., 2011). Η πρώτη περίοδος 11.7-7 kyr BP συνδέονται με την υψηλή καλοκαιρινή ηλιοφάνεια στο Βόρειο Ημισφαίριο, με ένα δροσερό ή εύκρατο κλίμα και μια ισχυρή παρουσία των μουσώνων στην Αφρική (de Menocal et al., 2000) και την Ασία (Zhang et al., 2011). Η αύξηση της θερμοκρασίας σε περιοχές μεσαίου/υψηλού γεωγραφικού πλάτους το καλοκαίρι (Alverson et al., 2003) και οι αδύναμες συνθήκες μουσώνων (Wanner et al, 2008; Zhang et al, 2011) πλαισιώνουν την δεύτερη περίοδο 7-4.2 kyrs BP καλείται ως «Κλιματική Άνθιση του Ολόκαινου». Η τελευταία περίοδος 3.3-2.5 kyrs BP, που ονομάζεται «Neoglacial», χαρακτηρίζεται από τη μειωμένη έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία στο αρκτικό καλοκαίρι με αποτέλεσμα μειωμένες θερμοκρασίες του καλοκαιριού (Porter & Denton, 1967; Denton & Karlen, 1973). Στο Δισπηλιό αυτή η καταγραφή του πιο ψυχρού επεισοδίου (μετάβαση σε πιο αρνητικές τιμές) εντοπίζεται μετά το 4.5 kyr BP (5.6 cal kyr BP) και μέγρι το 3.8 kyr BP (4.9 cal kyr BP). Όπως προκύπτει από τα παραπάνω, οι παλαιοκλιματικές ερμηνείες που προέρχονται από τα δείγματα υδροξυαπατίτη από την ανασκαφή του Δισπηλιού συμπίπτουν με τις βιβλιογραφικές παρατηρήσεις σχετικά με διακύμανση σε ψυχρότερες και θερμότερες συνθήκες την περίοδο του Μέσου και Ύστερου Ολόκαινου στο βόρειο ημισφαίριο. Η κατηγοριοποίηση αυτή του Ολόκαινου συνδέθηκε με την χρονολόγηση ευρωπαϊκών νεολιθικών οικισμών με αποτέλεσμα στην Εικόνα 3.6.2.2. Η επέκταση των νεολιθικών οικισμών είναι εμφανής κατά τη διάρκεια της «Κλιματικής Άνθισης του Ολόκαινου». Αυτό αναφέρεται σε διάφορες ανασκαφές όπως στη λίμνη Οχρίδα (Wagner et., 2009; Vogel et al., 2010; Francke A., 2016), στην πεδιάδα του Άργους στην Πελοπόννησο (Jahns Susanne 1993), στη λίμνη Πρέσπα (Aufgebauer et al., 2012; Panagiotopoulos et al., 2013) και στη λίμνη Δοϊράνης (Athanasiadis et. al, 2000). Στην περίπτωση του Δισπηλιού, στην παρούσα εργασία, αυτή η έντονη καταγραφή εντοπίστηκε στα ιζήματα βάθους 0.80m που αντανακλούν στη περίοδο 2.0 kyr BP (2.7 cal kyr BP). Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι οι υδατικές λεκάνες και οι διαδρομές του νερού κυριαρχούν στην νεολιθική ανάπτυξη.



Εικόνα 3.6.2.2. Η κλιματική ταξινόμηση του Ολόκαινου συσχετίζεται με τις ευρωπαϊκούς νεολιθικούς οικισμούς. Η ευρωπαϊκή βάση δεδομένων του ¹⁴C ήταν από τους **Weiberg, E, et al., 2016.** Για κάθε περιοχή, επιλέχθηκε η παλαιότερη χρονολόγηση.

3.6.3. Ερμηνεία παλαιοδιατροφής βάσει του υδροξυαπατίτη

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Α.Π.Θ

Οι βιογεωγημικές και φυσικές διεργασίες είναι υπεύθυνες για τις αλλαγές στο λόγο ¹³C/¹²C όταν ο άνθρακας εισάγεται στην τροφική αλυσίδα (Herz and Garrison 1998). Ο μεταβολισμός του CO2 από τα φυτά κατά τη διάρκεια του φωτοσυνθετικού κύκλου έχει ως αποτέλεσμα κλασματώσεις στα ισότοπα του άνθρακα. Οι φωτοσυνθετικοί τύποι που τα φυτά χρησιμοποιούν είναι οι C3 (Calvin-Benson), C4 (Hatch-Slack), και CAM (crassulacean acid metabolism) οι οποίοι συνοδεύονται από διαφορετικές δ^{13} C τιμές. Ο C3 τύπος είναι ο πιο κοινός με πιο αρνητικές τιμές [από -20‰ (ανοικτές εκτάσεις που εκτίθεται το νερό εμφανίζει επεισόδια «στρες») σε -35‰ (κλειστές εκτάσεις) (O'Leary, 1988; Ehleringer et al., 1993)] ενσωματώνοντας λιγότερο ¹³C στους ιστούς τους. Αυτός ο τύπος επικρατεί σε μεγάλα υψόμετρα όπου ο χειμώνας χαρακτηρίζεται από μεγάλο ύψος βροχοπτώσεων και δροσερές (και σχετικά υγρές) περιόδους άνθισης. Τα τυπικά είδη φυτών που αντιπροσωπεύουν αυτόν τον κύκλο είναι πλατύφυλλα δέντρα, θάμνοι, χόρτα, και ποώδη φυτά (εκτός από το γρασίδι). Από την άλλη, ο κύκλος C4 εμφανίζει περισσότερο θετικές τιμές [από -9‰ έως -19‰ (O'Leary, 1988; Ehleringer et al., 1993)] και αναφέρεται σε λιβάδια χαμηλότερων υψομέτρων με θερμές συνθήκες. Τέλος, ο κύκλος CAM παρουσιάζει τιμές δ¹³C μεταξύ των ακραίων τιμών των τύπων C3 και C4. Λαμβάνοντας υπόψη την κλασμάτωση μεταξύ της διατροφής και του υδροξυαπατίτη [κυμαίνεται κατά μέσο όρο μεταξύ +12‰ και +14‰ (Lee-Thorp et al., 1989; Cerling and Harris, 1999) με πιο θετικές τιμές να σχετίζονται με τη μέση διατροφή] οι δ¹³C τιμές στα οστά του Δισπηλιού κυμαίνονται μεταξύ -30.2‰ και -20.1‰ αντανακλώντας τον C3 φωτοσυνθετικό τύπο (Εικόνα **3.6.1.2.2.**). Συγκεκριμένα οι $\delta^{13}C_{carb}$ τιμές του υδροξυαπατίτη που μετρήθηκαν στα ζαρκάδια (n=35) κυμαίνονται από -16.2‰ PDB έως -11.0‰ PDB (μέση τιμή -13.2‰ PDB), στην αρκούδα (n=3) κυμαίνονται από -13.8‰ PDB έως -8.3‰ PDB (μέση τιμή -12.3‰ PDB), στους αγριόχοιρους (n=27) κυμαίνονται από -15.0‰ PDB έως -8.1‰ PDB (μέση τιμή -12.2‰ PDB) και στα άγρια βόδια (n=5) κυμαίνονται από -13.0‰ PDB έως -8.9‰ PDB (μέση τιμή -10.9‰ PDB). Το γεγονός αυτό αντανακλά διαφορετικές διατροφικές συνήθειες καθώς και διαφοροποιήσεις του μεταβολικού συστήματος μεταξύ των διαφορετικών ειδών. Τις πιο αρνητικές τιμές εμφανίζουν τα δείγματα ζαρκαδιού αντανακλώντας τις διατροφικές προτιμήσεις τους σε φυτά χαρακτηριστικά του C3 κύκλου. Το γεγονός ότι οι αγριόχοιροι είναι παμφάγα ζώα και έτσι εκτός από την χλωρίδα θα μπορούσαν να έχουν καταναλώσει αυγά πουλιών, ψοφίμια ή μικρά τρωκτικά (Chapman and Trani, 2007; Schley και Roper, 2003), ενώ οι αρκούδες καταναλώνουν σημαντικές ποσότητες ψαριού (Dotsika et al., 2011), θα μπορούσε να είναι μια εξήγηση για την παρατηρούμενη θετική "μετατόπιση" των δ¹³Ccarb τιμών σε σχέση με τα ζαρκάδια. Τα άγρια βόδια εμφανίζουν τις πιο θετικές τιμές γεγονός που τους διαφοροποιεί από τα άλλα είδη. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με το γεγονός ότι τα άγρια βόδια, σε αντίθεση με τα ζαρκάδια, είναι ζώα που



3.7. Ισοτοπική διακύμανση στην τροφική αλυσίδα βάσει του κολλαγόνου

Το κολλαγόνο είναι ένα οργανικό υλικό που συνεχώς ανασχηματίζεται και ενσωματώνονται στο οστό αντικαθιστώντας το παλαιότερο κολλαγόνο. Ωστόσο, κάθε τύπος οστών διαφοροποιείται ως προς τη συχνότητα ανανέωσης του κολλαγόνου. Για παράδειγμα, τα οστά των πλευρών χρειάζονται περίπου 5 χρόνια, ενώ του μηριαίου οστού ανανεώνει το κολλαγόνο μετά από 40 ή 50 χρόνια (Hedges et al., 2007a; Lidén and Angerbjörn, 1999). Η ισοτοπική καταγραφή της διατροφής είναι καταγεγραμμένη στο κολλαγόνο των οστών μέσω των ισοτόπων του άνθρακα και του αζώτου, καθιστώντας το ένα αξιόλογο υλικό για μελέτες ανασύστασης της παλαιοδιατροφής (Bocherens et al., 2005). Στις παλαιοδιατροφικές μελέτες συνήθως χρησιμοποιούνται τα μέρη των οστών όπου παρουσιάζουν μία αργή αναπλήρωση του κολλαγόνου, ενώ τα άλλα μέρη με ταχεία αναπλήρωση συνήθως χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση κλιματικών μικρομεταβολών.

Σταθερά Ισότοπα Αζώτου

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Α.Π.Θ

Τα ισότοπα του αζώτου αποτελούν έναν αξιόπιστο διαιτητικό δείκτη όσον αφορά την πρόσληψη πρωτεΐνης, χερσαίας ή θαλάσσιας προέλευσης. Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι ισοτοπικές τιμές του αζώτου εμπλουτίζονται προς την πορεία σε ανώτερα διατροφικά επίπεδα της τροφικής αλυσίδας (Minagawa and Wada, 1984; Schoeninger and DeNiro, 1984) μια πρώτη προσέγγιση βασίζεται στη σύγκριση μεταξύ των φυτοφάγων ζώων αναφορικά με τους ανθρώπους, στο ίδιο οικοσύστημα (Bocherens et al., 2005; Richards and Trinkaus, 2009). Av και τα οικόσιτα ζώα αντανακλούν καλύτερα την ανθρώπινη διατροφή, οι δ^{15} N τιμές τους, παρουσιάζουν συνήθως μεγαλύτερη διακύμανση, αντανακλώντας την οργανωμένη γεωργία η οποία συνοδεύεται με εξωγενείς πηγές αζώτου (Bogaard et al., 2007; Fraser et al., 2011; Makarewicz, **2014**). Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι τιμές δ^{15} Ν σε διάφορα άγρια ή οικόσιτα είδη εξαρτώνται από τις διατροφικές τους συνήθειες και την εποχικότητα των διαθέσιμων πηγών τροφής (Balasse et al., 2001; Darimont and Reimchen, 2002; Makarewicz, 2014; Sponheimer et al., 2003a, b). Για παράδειγμα, διακυμάνσεις της τάξης του 3‰ στις τιμές δ^{15} Ν έχουν αναφερθεί για τα φυτοφάγα ζώα από την ίδια λεκάνη (Codron et al., 2005). Επιπλέον, η φυσιολογία και ο μεταβολισμός είναι σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν την ισοτοπική καταγραφή του αζώτου στους καταναλωτές (Reitsema, 2013). Πρόσφατες μελέτες ελεγγόμενων διαιτολογίων έγουν εντοπίσει ότι διαφορετικά είδη φυτοφάγων ζώων που καταναλώνουν την ίδια τροφή έχουν διαφορετικές τιμές με εύρος έως και 4.5‰ (στην κερατίνη των μαλλιών), γεγονός που υποδηλώνει ότι οι διαφορές στην πέψη μεταξύ των ειδών θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε διαφορετικές ισοτοπικές τιμές αζώτου (Sponheimer et al., 2003a, b). Στα πλαίσια αυτής της μελέτης, δεδομένου ότι δεν υπάρχουν προηγούμενα δεδομένα ισοτοπικών τιμών αζώτου για την περιοχή, επιλέχθηκαν τα δείγματα των άγριων ζώων για την ανάλυση των δ¹⁵N τιμών στο κολλαγόνο, με

σκοπό να απομονωθούν διακυμάνσεις που πιθανά να οφείλονται στις γεωργικές πρακτικές (σύγχρονες και αρχαίες). Συγκεκριμένα τα δείγματα ζαρκαδιού και αγριόχοιρου ήταν αυτά που υπεβλήθησαν σε πρωτόκολλο εξαγωγής κολλαγόνου δεδομένου ότι αντιπροσωπεύονται από ικανό αριθμό δειγμάτων.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Ta αποτελέσματα κυμάνθηκαν μεταξύ 3.7‰ και 7.6‰ (μέση τιμή 5.3‰) για τους αγριόχοιρους και από 2.8‰ έως 5.3‰ (μέση τιμή 3.8‰) για τα ζαρκάδια. Θεωρείται πως ο μικρός εμπλουτισμός που παρατηρείται στις τιμές δ¹⁵N, καθώς και στις δ¹³C τιμές, αντικατοπτρίζει μάλλον τις διατροφικές συνήθειες μεταξύ των δύο αυτών ειδών. Οι αγριόχοιροι, σε αντίθεση με τα ζαρκάδια, εκτός από την χλωρίδα, θα μπορούσαν να έχουν καταναλώσει αυγά πουλιών, ψοφίμια ή μικρά τρωκτικά (**Chapman and Trani, 2007**) με αποτέλεσμα την παρατηρούμενη θετική "μετατόπιση" των ισοτοπικών τιμών άνθρακα και αζώτου. Στην **Εικόνα 3.7.1.** παρουσιάζονται οι τιμές δ¹⁵N του κολλαγόνου και οι τιμές δ¹⁸O_w του πόσιμου νερού για τους αγριόχοιρους και τα ζαρκάδια από την ανασκαφή του Δισπηλιού. Για τις τιμές δ¹⁸O_w χρησιμοποιήθηκαν οι εξισώσεις: δ¹⁸O_c (‰VSMOW) = 0.998 (± 0.0005)*δ¹⁸O_w (‰ VSMOW) + 33.305 (±1.56)(‰VSMOW) όπως προέκυψε για τους αγριόχοιρους από τις συνοριακές συνθήκες.

Οι ισοτοπικές τιμές αζώτου για τα δείγματα αγριόχοιρων τοποθετούνται πάνω από αυτές των ζαρκαδιών καθώς αντανακλούν μία διατροφή πιο αναβαθμισμένη σε πρωτεΐνη. Αυτό που αξίζει να σημειωθεί ωστόσο είναι πως το επίπεδο των τιμών δ^{15} N παραμένει σταθερό σε σχέση με τις μεταβολές του πόσιμου νερού. Δεδομένου πως οι διακυμάνσεις των τιμών δ^{18} O_w του πόσιμου νερού αντανακλούν πιο υγρά ή πιο θερμά περιβάλλοντα (*Κεφάλαιο 3.6.2.; Εικόνα 3.6.2.1.*) φαίνεται πως αυτή η γενική σταθερή τάση των τιμών δ^{15} N σε σχέση με τη διακύμανση των δ^{18} O_w τιμών να αντανακλά μία σταθερή πηγή αναβαθμισμένου επιπέδου πρωτεΐνης από τη μία, και τις περιβαλλοντικές μεταβολλές από την άλλη, δεδομένου ότι οι αγριόχοιροι κυρίως καλύπτουν τις ανάγκες τους σε νερό από πηγές και ποτάμια. Αντίθετα τα ζαρκάδια καλύπτουν τις ανάγκες τους σε νερό και για αυτό το λόγο παρουσιάζουν μία πιο ασταθή συσχέτιση των τιμών δ^{15} N και δ^{18} O, ανάλογα με το είδος του φυλλώματος, το υψόμετρό του και τις κλιματικές συνθήκες στην περίοδο αναφοράς.



Εικόνα 3.7.1. δ¹⁵N‰ AIR οργανικού υλικού (κολλαγόνο) versus δ¹⁸O_w ‰ VSMOW υπολογισμένου πόσιμου νερού σε δείγματα οστών Sus scrofa και Capreolus capreolus από την αρχαιολογική ανασκαφή του Δισπηλιού.

Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα σε δείγματα αγριόχοιρων (Sus Scrofa) από πλήθος Ευρωπαϊκών ανασκαφών (H. Bocherens et al., 2007; Craig et al., O. E., 2010; Rosvold et al., 2010; Lillie, M., et al., 2011; G. J.A. Pearson et al., 2015; Eriksson et al., 2016) προκύπτει ο εμπλουτισμός των δ¹⁵N τιμών κατά τη μετάβαση από τη Μεσολιθική στη Νεολιθική εποχή (Εικόνα 3.7.2.), υπονοώντας την διατροφική αναβάθμιση με τη συμμετοχή πρωτεΐνης πέραν της φυτικής προέλευσης. Το ίδιο συμπέρασμα φαίνεται να αποτυπώνεται και από το ανθρώπινο οστεϊκό υλικό ανασκαφών της Ελλάδας (Εικόνα 3.7.3.). Αυτό ακριβώς το χαρακτηριστικό των αγριόχοιρων, καθιστά τα οστά του συγκεκριμένου είδους σημαντικά αρχαιολογικά ευρήματα καθώς εικάζεται πως αλληλοεπιδρούσαν με τους αρχαίους οικισμούς καταναλώνοντας τα τροφικά απόβλητα, αντανακλώντας έτσι έμμεσα τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της ανθρώπινης διατροφής. Ωστόσο περαιτέρω ερμηνεία είναι απαραίτητη καθώς τα ισότοπα αζώτου επηρεάζονται έντονα από πολλούς παράγοντες, μεταξύ των οποίων και οι κλιματικές συνθήκες.



Εικόνα 3.7.2. Ισοτοπικές τιμές αζώτου σε δείγματα κολλαγόνου οστών Sus scrofa από την ανασκαφή του Δισπηλιού και άλλες Ευρωπαϊκές αρχαιολογικές ανασκαφές [βιβλιογραφικά δεδομένα: G. Eriksson et al., 2016; J.A. Pearson et al., 2015; Lillie, M., et al., 2011 Craig et al., O. E., 2010; Rosvold et al., 2010; H. Bocherens et al., 2007].



Εικόνα 3.7.3. Ισοτοπικές τιμές αζώτου σε δείγματα κολλαγόνου ανθρώπινων οστών από αρχαιολογικές ανασκαφές του Ελλαδικού χώρου [Papathanasiou A. and Richards M. P., 2015]

Σταθερά Ισότοπα Άνθρακα

Οι ισοτοπικές τιμές του άνθρακα που προκύπτουν από το κολλαγόνο αντανακλούν το μέρος της πρωτεΐνης και όχι το σύνολο του άνθρακα που έχει καταναλωθεί. Τα αμινοξέα απορροφούνται μέσω της τροφής, και μετά από πέψη νέα αμινοξέα σχηματίζονται και ενσωματώνονται ξανά στο κολλαγόνο. Η μεταβολική διαδικασία οδηγεί σε κλασματώσεις μεταξύ της πρωτεΐνης της τροφής και του κολλαγόνου της τάξης του 5‰. Επιπλέον, το ατμοσφαιρικό CO₂ παρουσιάζει δ¹³C μέσες τιμές μεταξύ -7‰ και -8‰, ωστόσο παρατηρούνται και τοπικές διακυμάνσεις. Κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης τα φυτά απορροφούν περισσότερο ¹²C σε σχέση με το ¹³C του CO₂ οδηγώντας σε πιο αρνητικές δ¹³C τιμές αναφορικά με το CO₂. Οι φωτοσυνθετικοί κύκλοι που ακολουθούν τα φυτά είναι οι C3, C4 και CAM παρουσιάζουν χαρακτηριστικές δ¹³C τιμές, όπως περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 1.2.2. Τα δείγματα αγριόχοιρου παρουσίασαν δ¹³C_{collagen} τιμές που κυμαίνονταν από -20.8‰ έως -18.9‰ (μέση τιμή -19.9‰) ενώ τα δείγματά ζαρκαδιού παρουσίασαν δ¹³C_{collagen} τιμές που κυμαίνονταν από -21.9‰ έως -17.5‰ (μέση τιμή -20.6‰). Λαμβάνοντας υπόψη την ισοτοπική κλασμάτωση μεταξύ της πρωτεΐνης της τροφής και του κολλαγόνου (περίπου 5‰) συμπεραίνεται ότι και τα δύο είδη παρουσίασαν ισοτοπικές τιμές του άνθρακα που αντανακλούν ένα διατροφικό μοντέλο βασισμένο στο C3 τύπο φυτών. Επιπλέον, παρατηρήθηκε μια μικρή διαφοροποίηση μεταξύ των μέσων τιμών τους. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στις διατροφικές προτιμήσεις τους, π.χ. το ζαρκάδι είναι φυτοφάγο, ενώ ο αγριόχοιρος θεωρείται παμφάγο, δεδομένου ότι η ίδια παρατήρηση προέκυψε και από τις τιμές του υδροζυαπατίτη. Επιπλέον η διαφοροποίηση στις τιμές θα μπορούσε να οφείλεται και/ή στο διαφορετικό μεταβολικό τους σύστημα, λαμβάνοντας υπόψη ότι οι χαρακτηριστικές εξισώσεις βάσει των ισοτόπων οξυγόνου μεταξύ του πόσιμου νερού και του νερού του σώματος (όπως αντανακλάται από τον υδροζυαπατίτη) είναι διαφορετικές για τα δύο είδη: δ¹⁸Oc=1.07* δ¹⁸Ow +28.83 για το αγριόχοιρο (**Longinelli et al., 2011** τροποποιημένο με δ¹⁸Op=0.98* δ¹⁸Oc – 8.5, **Ιαcumin et al., 1996**) και δ¹⁸Oc = 0.998*δ¹⁸Ow + 33.63 για το ζαρκάδι (**Ιacumin et al. 1996**).



Η γραμμή συσχέτισης $\delta^{13}C_{bioapatite}$ - $\delta^{13}C_{collagen}$ των οστών των ζαρκαδιών και των αγριόχοιρων παρουσίασαν μία θετική συσγέτιση εξαιρώντας τα δείγματα Fb_Rd_11, Fb_Rd_30 και Fb_Wp_4, Fb_Wp_5, Fb_Wp_8, Fb_Wp_10 αντίστοιχα (Εικόνα 3.8.1.). Οι Krueger and Sullivan (1984), Lee-Thorp et al. (1989) πρώτοι διατύπωσαν τις συστηματικές διαφορές μεταξύ των ισοτοπικών τιμών άνθρακα του κολλαγόνου και του βιοαπατίτη των οστών $Δ^{13}C_{bioapatite-collagen} = \delta^{13}C_{bioapatite} - \delta^{13}C_{collagen}$, όπου είναι $4.3 \pm 1\%$ για τα χερσαία σαρκοφάγα, 5.2±0.8‰ για τα παμφάγα και 6.8±1.4‰ για τα φυτοφάγα. Στον Πίνακα 3.8.1. που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι διαφορές όπως εντοπίζονται για τους αγριόχοιρους και τα ζαρκάδια από την ανασκαφή του Δ ισπηλιού. Τα δείγματα ζαρκαδιού παρουσιάζουν μέσες τιμές $\Delta^{13}C_{bioapatite-collagen}$ =7.6% αντανακλώντας ικανοποιητικά το εύρος τιμών των φυτοφάγων, με εξαίρεση τα δείγματα Fb Rd 11 και Fb Rd 30, που όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.8.1. απομακρύνονται από την γραμμή συσχέτισης $\delta^{13}C_{\text{bioapatite}}$ - $\delta^{13}C_{\text{collagen}}$ των οστών των ζαρκαδιών. Τα δείγματα αγριόχοιρου παρουσίασαν μέσες τιμές $\Delta^{13}C_{\text{bioapatite-collagen}}=6.7\%$ με τα δείγματα Fb_Wp_1, Fb_Wp_5, Fb_Wp_19, Fb_Wp_3, Fb_Wp_12 να απέχουν σημαντικά από το εύρος τιμών των παμφάγων ζώων. Ωστόσο τα δείγματα τα οποία αλλοιώνουν την συσχέτιση των τιμών $\delta^{13}C_{bioapatite}$ - $\delta^{13}C_{collagen}$ είναι τα Fb_Wp_4, Fb Wp 5, Fb Wp 8, Fb_Wp_10 όπου με εξαίρεση το Fb_Wp_5 τα υπόλοιπα παρουσιάζουν Δ^{13} C_{bioapatite-collagen} =5.0-5.5‰, ακριβώς το μέσο εύρος τιμών των παμφάγων. Δεδομένου λοιπόν ότι για τους αγριόχοιρους η διαφορά $\Delta^{13}C_{\text{bioapatite-collagen}}$ με ικανοποιητική συσχέτιση παρουσιάζει τιμές παρόμοιες με αυτές των φυτοφάγων, το γεγονός αυτό πιθανά να αντανακλά την πρόσληψη κυρίως φυτικής πρωτεΐνης και μικρότερου ποσοστού πρωτεΐνης άλλης προέλευσης. Πράγματι στην Εικόνα 3.8.2. όπου φαίνεται η συσχέτιση της ισοτοπικής διαφοράς άνθρακα μεταξύ οργανικής και ανόργανης φάσης του οστού $\Delta^{13}C_{\text{bioapatite-collagen}}$ και των ισοτοπικών τιμών του αζώτου είναι ξεκάθαρο πως τα δείγματα (Fb_Wp_4, Fb Wp 10) με εύρος τιμών αντιπροσωπευτικό προς τα παμφάγα (Δ¹³C_{bioapatite}- $_{collagen} = 5.0-5.5\%$) παρουσιάζουν αυξημένες τιμές δ¹⁵N (5.3% και 7.3%). Σύμφωνα με τα παραπάνω λοιπόν συμπεραίνεται πως τα δείγματα αγριόχοιρου αντανακλούν μία σταθερή πρόσληψη πρωτεΐνης πέραν της φυτικής προέλευσης ωστόσο σε μικρότερο ποσοστό. Αυτό συναντά τις αρχαιολογικές παρατηρήσεις για τους αγριόχοιρους της Μέσης και Νεότερης Νεολιθικής εποχής όπου οι διατροφικές συνήθειες βρίσκονταν συχνά στα όρια των οικισμών καθώς τρέφονταν από τα τροφικά υπολείμματα των ανθρώπων. Παρακάτω θα συζητηθεί ο βαθμός στον οποίο οι ισοτοπικές τιμές $\delta^{13}C_{col}$ και $\delta^{15}N$ αντανακλούν τροφικά υπολείμματα του οικισμού του Δισπηλιού μέσα από την σύγκριση με αντίστοιχους ευρωπαϊκούς Νεολιθικούς οικισμούς.

Πίνακα 3.8.1. Ισοτοπικές τιμές του αζώτου και του άνθρακα, για την οργανική και ανόργανη φάση, των οστών ζαρκαδιού και αγριόχοιρου, διαφορά οργανικής ανόργανης φάσης

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

ΞΟδράς

88

| A. | Code | Δ ¹³ Cbioapatite- | δ ¹³ C _{collagen} (‰ PDR) | $\delta^{13}C_{\text{carbonate}}$ | δ ¹⁵ N (‰ AIR) |
|-----------------------|--------------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| Ανοιόνοιοος | Eb Wr 1 | collagen | 1 DB) | (/00 I DD) 11 7 | 7.6 |
| wild nig | $\frac{10_wp_1}{5}$ | 5.0 | -10.9 | -11.7 | 7.0 |
| (Sus scrofa) | $\frac{10_wp_4}{5}$ | 93 | -1) | | 5.0 |
| (<i>Sus sei oju)</i> | $\frac{10_wp_3}{5}$ | 5.1 | -19.6 | -14.5 | 3.0 |
| | $\frac{10_wp_0}{Fh_wp_16}$ | 69 | -19.0 | -14.5 | 5.7 |
| | <u>Fb_Wp_10</u> | 7.5 | -19.9 | -12.5 | 5.4 |
| | $\frac{10 \text{ wp}_{1}}{\text{Fh Wn 3}}$ | 7.1 | -201 | -13 | 5.0 |
| | <u>Fb Wp 7</u> | 66 | -20.6 | -14 | 4.6 |
| | <u>Fb Wp 10</u> | 5.5 | -20.2 | -14.7 | 5.3 |
| | Fb Wp 12 | 7.0 | -19.8 | -12.8 | 5.1 |
| | Fb Wp 18 | 6.6 | -20.2 | -13.6 | 4.9 |
| | Fb Wp 22 | 6.6 | -20.1 | -13.5 | 4.7 |
| | Mean | 6.7 | -19.9 | -13.2 | 5.3 |
| Ζαρκάδι | Fb Rd 1 | 7.5 | -20.7 | -13.2 | 4.5 |
| Roe deer | Fb_Rd_3 | 8.0 | -21.2 | -13.2 | 4.3 |
| (Capreolus | Fb_Rd_4 | 7.5 | -19.1 | -12.1 | 4.1 |
| capreolus) | Fb_Rd_5 | 7.5 | -21.2 | -14.2 | 4 |
| | Fb_Rd_7 | 7.5 | -17.5 | -10.5 | 3.2 |
| | Fb_Rd_8 | 7.5 | -22 | -15 | 3.4 |
| | Fb_Rd_9 | 7.5 | -20.5 | -13.5 | 3.8 |
| | Fb_Rd_11 | 9.1 | -21.7 | -12.6 | 3.1 |
| | Fb_Rd_13 | 7.0 | -21.6 | -14.6 | 3.2 |
| | Fb_Rd_14 | 7.0 | -23 | -16 | 3.4 |
| | Fb_Rd_17 | 7.0 | -19.4 | -12.4 | 3.6 |
| | Fb_Rd_18 | 7.0 | -19.6 | -12.6 | 2.9 |
| | Fb_Rd_19 | 7.0 | -18.8 | -11.8 | 2.8 |
| | Fb_Rd_20 | 7.4 | -20.9 | -13.5 | 5.1 |
| | Fb_Rd_28 | 6.9 | -20.7 | -13.8 | 5.3 |
| | Fb_Rd_30 | 9.8 | -21.9 | -12.1 | 4.4 |
| | Mean | 7.6 | -20.6 | -6.5 | 3.8 |



Εικόνα 3.8.1. Ισοτοπικές τιμές του άνθρακα, για την οργανική $\delta^{13}C_{collagen}$ και ανόργανη φάση $\delta^{13}C_{carbonate}$ των οστών *Capreolus capreolus* (roe deer): Σταυρός και *Sus scrofa* (wild pig): Τετράγωνο



Εικόνα 3.8.2. Συσχέτιση της ισοτοπικής διαφοράς άνθρακα μεταξύ οργανικής και ανόργανης φάσης του οστού Δ¹³C_{bioapatite-collagen} και των ισοτοπικών τιμών του αζώτου. *Capreolus capreolus* (roe deer): Σταυρός και *Sus scrofa* (wild pig): Τετράγωνο

3.8.1. Ερμηνεία δεδομένων για την ανασύσταση του μοντέλου πρωτεΐνης

Για την ερμηνεία του μοντέλου πρωτεΐνης χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικά δεδομένα ώστε να συγκριθούν οι τιμές δ¹³C_{col} και δ¹⁵N που αντιστοιχούν στην ανασκαφή του Δισπηλιού με αντίστοιχες τιμές από διαφορετικές ανασκαφές, της ίδιας περιόδου, στην Ευρώπη. Εστιάζοντας στην **Εικόνα 3.8.1.1.** παρατηρείται ότι οι βόρειες περιοχές διαφοροποιούνται από τις νότιες. Όσον αφορά τις τιμές δ¹³C_{col}, οι βόρειες περιοχές (Σουηδία, Γερμανία, βόρια Γαλλία) απεικονίζονται στην αριστερή πλευρά του διαγράμματος, παρουσιάζοντας πιο αρνητικές τιμές, ενώ οι νότιες περιοχές (Ελλάδα, νότια Γαλλία) μετατοπίζονται προς τα δεξιά, παρουσιάζοντας πιο θετικές ισοτοπικές τιμές. Αυτή η θετική μετατόπιση

των τιμών δ¹³C στον άξονα βορράς-νότος έχει ήδη διατυπωθεί για σύγχρονα τροφικά δείγματα (**Bréas**, **O**. et al., 1998; Angerosa, F. et al., 1999; Chantzi et al., 2016). Τα δείγματα αγριόχοιρου και ζαρκαδιού από την ανασκαφή του Δισπηλιού παρουσιάζουν μία διακριτή εικόνα. Όπως συζητήθηκε προηγουμένως αυτό θα μπορούσε να οφείλεται σε διατροφικές συνήθειες ή/και διαφοροποιήσεις στο μεταβολικό τους σύστημα. Τα ζαρκάδια είναι επιλεκτικοί καταναλωτές, καλύπτοντας τις διατροφικές τους ανάγκες σε δάση και/ή σε ανοιχτές εκτάσεις και γενικά δύσκολα αλλάζουν τις συνήθειές τους (**Ecker M. et al., 2013**), παρουσιάζοντας έτσι μεγαλύτερη διακύμανση των ισοτοπικών τιμών. Από την άλλη, η διατροφή των αγριόχοιρων συνήθως καλύπτεται από φυτική πρωτεΐνη με προτίμηση σε γεωργικά προϊόντα όπως σιτηρά (**Leránoz 1983**). Ωστόσο η τυπική διατροφή των αγριόχοιρων περιέχει και ένα περιορισμένο ποσοστό ζωικής πρωτεΐνης (**Schley and Roper 2003**). Τα δείγματα αγριόχοιρων από την ανασκαφή του Δισπηλιού εμφανίζουν πιο θετικές τιμές δ¹⁵N σε σχέση με αυτές του ζαρκαδιού και χωρίς έντονες διακυμάνσεις αντανακλά την ύπαρξη μιας σταθερής πηγής πρωτεΐνης.





Εικόνα 3.8.1.1. ¹³C‰ PDB versus ¹⁵N‰ AIR σε δείγματα κολλαγόνου από τη νεολιθική ανασκαφή του Δισπηλιού. Παρατίθενται και βιβλιογραφικά δεδομένα [τετράγωνο: αγριόχοιροι; κύκλος: ζαρκάδι; διαμάντι: οικόσιτοι χοίροι; τρίγωνο: άνθρωπος; μαύρο χρώμα: Δισπηλιό (παρούσα μελέτη); Κόκκινο χρώμα: βιβλιογραφικά δεδομένα από Ελλάδα (Papathanasiou A. and Richards M. P., 2015); Πράσινο χρώμα: βιβλιογραφικά δεδομένα από Ρουμανία (Balasse, M., Evin, A., Tornero, C., et. al., 2016); Μπλε χρώμα: βιβλιογραφικά δεδομένα από Γερμανία (Oelze, V. M., et al., 2011); Πορτοκαλί χρώμα: βιβλιογραφικά δεδομένα από Σουηδία (Fornander, E., et. al., 2008); Γκρι χρώμα: βιβλιογραφικά δεδομένα από Γαλλία (Goude, G., Fontugne, M., 2016); _____: ζαρκάδι στην περιοχή του Δισπηλιού]

Όσον αφορά τα δεδομένα δ¹⁵N, τα δείγματα ζαρκαδιού από την ανασκαφή του Δισπηλιού ομαδοποιούνται μαζί με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας της ίδιας περιόδου (Μέση/Νεότερη Νεολιθική περίοδος) από την Ελλάδα, τη Γερμανία, τη Ρουμανία και τη Γαλλία, καθώς και με τα φυτοφάγα δείγματα αγριόχοιρου της Σουηδίας (Ecker M., Bocherens H., 2013). Μια μικρή διαφορά στις τιμές των ισοτοπικών τιμών του $(\mu \epsilon \sigma \epsilon \zeta \tau \tau \mu \epsilon \zeta \delta^{15} N_{\text{France}} = 4.1\%, \delta^{15} N_{\text{Greece}} = 4.7\%, \delta^{15} N_{\text{Germany}} = 5.1\%, \delta^{15} N_{\text{Romania}} = 6.5\%)$ αζώτου αντικατοπτρίζει το γεγονός ότι το ζαρκάδι είναι ένας επιλεκτικός καταναλωτής καλύπτοντας τις διατροφικές ανάγκες του σε δάση ή/και ανοικτές εκτάσεις (Ecker M. et al., 2013) καλύπτοντας αρκετά μεγάλες αποστάσεις. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει και το μεγάλο εύρος των δ¹³C τιμών που κυμαίνονται από -23‰ έως -17.5‰. Αντίθετα τα δείγματα αγριόχοιρων εμφανίζουν πολύ μικρότερο εύρος δ¹³C τιμών, από -20.8‰ έως -18.9‰, γεγονός που αντανακλά πιο σταθερές πηγές τροφοδοσίας. Τα δείγματα αγριόχοιρων από την ανασκαφή του Δισπηλιού, τοποθετούνται μεταξύ των δειγμάτων αγριόχοιρου και των οικόσιτων γοίρων (ωστόσο πιο κοντά στα οικόσιτα) των βιβλιογραφικών δεδομένων από την Ελλάδα (Papathanasiou A. and Richards M. P., 2015). Λεπτομερέστερα, τα περισσότερα δείγματα οικόσιτων χοίρων από την Ελλάδα διαφοροποιούνται από τα αντίστοιχα δείγματα της Ρουμανίας και της Γερμανίας, των οποίων η διατροφή έχει τεκμηριωθεί ότι χαρακτηρίζεται από υπολείμματα ανθρώπινων διατροφικών απορριμμάτων με πρωτεΐνη ζωικής προέλευσης (Balasse, M., et. al., 2016; Oelze, V. M., et al., 2011). Σε αυτή την ομάδα (οικόσιτοι χοίροι από Ρουμανία και Γερμανία) παρατηρούνται και ορισμένα δείγματα οστών ανθρώπων από νεολιθικούς οικισμούς της Ελλάδας, επιβεβαιώνοντας την αναβαθμισμένη διατροφική καταγραφή. Το εύρος τιμών μεταξύ της οικόσιτης πανίδας και της ανθρώπινης διατροφής Δ¹⁵N_{fauna-human} των νεολιθικών οικισμών στην Ελλάδα είναι παρόμοιο με το αντίστοιχο των Ευρωπαϊκών νεολιθικών οικισμών (Hedges et. al., 2007b). Επιπλέον, τα δείγματα οικόσιτων χοίρων από τους νεολιθικούς οικισμούς της Ελλάδας τοποθετούνται μεταξύ των αντίστοιχων τιμών αγριόχοιρου και ανθρώπων (Εικόνα 3.8.1.1.), αντανακλώντας το γεγονός ότι τρέφονται ως ένα βαθμό από υπολείμματα ανθρώπινων διατροφικών απορριμμάτων. Καθώς τα δείγματα αγριόχοιρου από την ανασκαφή του Δισπηλιού ομαδοποιούνται μαζί με τους οικόσιτους χοίρους από τις νεολιθικές ανασκαφές της Ελλάδας, συμπεραίνεται ότι οι αγριόχοιροι του Δισπηλιού αλληλοεπιδρούσαν με τον οικισμό κοντά στη λίμνη της Καστοριάς. Επομένως, με βάση τα παραπάνω, τα ερωτήματα που προκύπτουν είναι κατά πόσον ή όχι το κολλαγόνο των αγριόχοιρων αντανακλά ζωική πρωτεΐνη, και στην περίπτωση που αντανακλά, πια είναι η αναλογία της χερσαίας ζωικής πρωτεΐνης ή/και πρωτεΐνης των ψαριών του γλυκού νερού.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι τιμές δ¹⁵N αποτελούν ένα σημαντικό εργαλείο για την αποκρυπτογράφηση της προέλευσης της πρωτεΐνης. Ωστόσο για την περιοχή μελέτης οι εκτιμήσεις είναι προσεγγιστικές και τα μοντέλα εκτίμησης κυρίως ποιοτικά, και όχι απόλυτα ποσοτικά, καθώς ο κύκλος του αζώτου αποτελεί μία πολύπλοκη διαδικασία η οποία δεν μπορεί να αποδοθεί πλήρως λόγω έλλειψης δεδομένων (μικρό πλήθος δειγμάτων, έλλειψη σύγχρονων δεδομένων σε φυτά, ιζήματα, νερά, ζώα). Οι τιμές δ¹⁵N των φυτών σε περιβάλλοντα

δράς που η επιρροή εξωγενών πηγών αζώτου είναι μικρή είναι κοντά στην ατμοσφαιρική τιμή 0‰ (Ambrose, S. H., 1991). Ένα τυπικό βήμα εμπλουτισμού δ¹⁵Ν μεταξύ της διατροφής και του καταναλωτή είναι περίπου 2.5‰ - 3.4‰ στο συνολικό μήκος της τροφικής αλυσίδας (Caut, S., et. al, 2009; Vanderklift MA, Ponsard S., 2003; Post DM., 2002). Αναλυτικότερα, στην περίπτωση που τα ψάρια του γλυκού νερού περιλαμβάνονται στη διατροφή, η διαφορά Δ^{15} Ν_{σώμα-διατοσφή} θεωρείται η μέγιστη, περίπου 5‰, εξαιτίας των πιο θετικών τιμών δ^{15} Ν, περίπου 9-10‰, που παρουσιάζουν τα ψάρια του γλυκού νερού (Keaveney, E. M. and Reimer, P. J., 2012). Η διαφορά $\Delta^{15}N_{\sigma \omega \mu a}$ - διατροφή λαμβάνεται υπόψη ως 3‰ στην περίπτωση που εκτιμάται η παρουσία πρωτεΐνης μόνο γερσαίας προέλευσης. Ακολουθώντας το βήμα εμπλουτισμού των τιμών δ¹⁵N στη τροφική αλυσίδα, το κολλαγόνο από τα δείγματα των φυτοφάγων θα πρέπει να εμφανίζει $δ^{15}$ Ν τιμές από 2.5‰ AIR έως 3.4‰ AIR, με μέση τιμή 3.0‰ AIR. Επιπλέον, τα ισότοπα της πρωτεΐνης γάλακτος παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές με την πρωτεΐνη κρέατος και θα πρέπει να αντανακλούν τις αντίστοιχες τιμές των ζώων, που όπως υπολογίστηκε προηγουμένως θα πρέπει να είναι της τάξης του 3.0‰ AIR. Εφαρμόζοντας τις ισοτοπικές εξισώσεις ισορροπίας (Πίνακας 3.8.1.1.), προκύπτει το συμπέρασμα ότι το κολλαγόνο των αγριόχοιρων αντανακλά κυρίαρχα πρωτεΐνη ζωικής προέλευσης. Εξαιρώντας τα δύο δείγματα που παρουσιάζουν αυξημένες δ^{15} N τιμές (7.3‰ και 7.6‰), για το εύρος τιμών 3.7‰ έως 5.4‰ (μέση τιμή 4.9‰) εκτιμάται ότι το μοντέλο διατροφής αντιστοιχεί σε 35% πρωτεΐνη φυτών και 65% γερσαία ζωική πρωτεΐνη. Ωστόσο το συμπέρασμα αυτό είναι σε αντίθεση με τις παρατηρήσεις που προέκυψαν βάση των τιμών δ^{13} C και τη διαφορά Δ^{13} C_{bioapatite-collagen}. Επιπλέον, οι εκτιμώμενες δ^{15} N τιμές της τάξης του 3.0‰ AIR για τα φυτοφάγα ζώα εμφανίζουν μία απόκλιση από τις μετρημένες τιμές των ζαρκαδιών όπου η μέση τιμή τους είναι 3.8‰ AIR δ¹⁵N. Η ανακολουθία αυτή ενδεχομένως να οφείλεται σε κλιματικούς παράγοντες καθώς η συσχέτιση των τιμών δ^{15} N με το ύψος βροχής είναι καταγεγραμμένη (Heaton et al., 1986, Sealy et al., 1987, Cormie & Schwarcz, 1995, Gröcke et al., 1998). Συγκεκριμένα ο Heaton (1987) διατύπωσε μία αρνητική συσγέτιση μεταξύ των κατακρημνίσεων και των τιμών δ^{15} Ν των ουτών με κλίση -0.39 (± 0.13) ‰ δ¹⁵N/100mm των ετήσιων κατακρημνίσεων για ένα σύνολο μη παράκτιων σταθμών στη Νότια Αφρική. Ο λόγος αυτός ωστόσο ανταποκρίνεται σε χερσαίους σταθμούς με πολύ χαμηλή βροχόπτωση, ακόμα και μικρότερη των 100mm. Αντίθετα η λεκάνη απορροής της λίμνης Καστοριάς εμφανίζει μία πολύ πιο δυναμική εικόνα με τη μικρότερη μέση ετήσια τιμή βροχόπτωσης να ξεκινάει από 592mm στο σταθμό του Άργους Ορεστικού στα 660m. Επομένως λαμβάνοντας υπόψη τους σταθμούς με μέση ετήσια βροχόπτωση >500 mm ο λόγος των τιμών δ¹⁵N των φυτών σε σχέση με τις ετήσιες κατακρημνίσεις διαμορφώνεται ως -0.63‰ δ^{15} N/100mm. Επιπλέον για το Δισπηλιό η εδαφική δ^{15} N τιμή 0‰, κοντά στην ατμοσφαιρική, μπορεί να θεωρηθεί στα υψηλότερα υψόμετρα στα δάση, περίπου στα 1230m (Kouli, K., 2002). Η υψομετρική διαφορά αυτής της θέσης με την στάθμη της λίμνης (630m) αντιστοιχεί στα 600m. Δεδομένου ότι ο λόγος κατακρημνίσματα/υψόμετρο βάσει σύγχρονων δεδομένων (Κεφάλαιο 3.1.5.) είναι 57.41mm/100m η υψομετρική αυτή διαφορά αντιστοιχεί σε διαφορά

κατακρημνίσματα 345mm. Επομένως η διαφορά κατακρημνισμάτων που χαρακτηρίζει την υψομετρική διαφορά του Δισπηλιού αντιστοιχεί σε διαφορά ισοτοπικών τιμών Δ^{15} N= -2.1‰. Ως εκ τούτου, οι τιμές δ¹⁵Ν των φυτών στην ευρύτερη περιοχή της λίμνης της Καστοριάς θα μπορούσαν να είναι έως 2.1‰ AIR, με μέση τιμή το 1.05‰ AIR. Ακολουθώντας το βήμα εμπλουτισμού των τιμών δ¹⁵N στη τροφική αλυσίδα, το κολλαγόνο από τα δείγματα των φυτοφάγων θα πρέπει να εμφανίζει δ^{15} N τιμές από 2.5‰ AIR έως 5.5‰ AIR, με μέση τιμή 4‰ AIR. Η εκτίμηση αυτή είναι συνεπής με τις τιμές που μετρήθηκαν στα δείγματα ζαρκαδιού και οι οποίες κυμαίνονται από 2.8‰ AIR έως 5.3‰ AIR, με μέση τιμή 3.8‰ AIR. Επιπλέον, τα ισότοπα της πρωτεΐνης γάλακτος παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές με την πρωτεΐνη κρέατος και θα πρέπει να αντανακλούν τις αντίστοιχες τιμές των ζώων, που όπως υπολογίστηκε προηγουμένως θα πρέπει να είναι της τάξης του 4‰ AIR. Εφαρμόζοντας τις ισοτοπικές εξισώσεις ισορροπίας (Πίνακας 3.8.1.2.), προκύπτει το συμπέρασμα ότι το κολλαγόνο των αγριόχοιρων αντικατοπτρίζει κυρίαρχα μία διατροφή βασισμένη στη φυτική πρωτεΐνη, γωρίς όμως να λείπει και η πρωτεΐνη ζωικής προέλευσης. Εξαιρώντας τα δύο δείγματα που παρουσιάζουν αυξημένες δ^{15} N τιμές (7.3‰ και 7.6‰), για το εύρος τιμών 3.7‰ έως 5.4‰ (μέση τιμή 4.9‰) εκτιμάται ότι το μοντέλο διατροφής αντιστοιχεί σε 70% πρωτεΐνη φυτών και 30% χερσαία ζωική πρωτεΐνη. Τα ίδια ποσοστά φυτικής και ζωικής πρωτεΐνης προκύπτουν και στην περίπτωση που δεν εξαιρέσουμε τα δύο δείγματα (7.3‰ και 7.6‰), με το 1/3 της ζωικής πρωτεΐνης να αντανακλά την πρωτεΐνη ψαριών γλυκού νερού. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.8.1.1. οι δύο αυτές θετικές τιμές δ^{15} N (7.3‰ και 7.6‰) ομαδοποιούνται με τα δύο ανθρώπινα δείγματα υπονοώντας μία αναβαθμισμένη διατροφή. Ωστόσο τα ανθρώπινα αυτά δείγματα οστών αντανακλούν δύο αργαιολογικές ανασκαφές, Κεφάλα Σκιάθου και Φράγχθι, στη νότιο Ελλάδα, όπου έχει προκύψει το συμπέρασμα πως αυτές οι τιμές αντανακλούν περισσότερο οικοσυστήματα με περιβαλλοντικά αυξημένες ισοτοπικές τιμές αζώτου παρά ένα αναβαθμισμένο διατροφικό μοντέλο (Hedges et. al., 2007b). Από αυτή λοιπόν τη σκοπιά, αυτά τα δύο δείγματα ενδέγεται να αφορούν διαφορετικές κλιματικές συνθήκες σε σγέση με τα υπόλοιπα, ωστόσο κάτι τέτοιο δεν προκύπτει από το μοντέλο βάθους-ραδιοχρονολογήσεων. Σε κάθε περίπτωση, αρχαιολογικά ευρήματα από την ανασκαφή του Δισπηλιού ομολογούν την ύπαρξη αλιευτικών δραστηριοτήτων, όχι όμως ως πρωτογενείς δραστηριότητες για την κάλυψη των διατροφικών αναγκών αλλά ως δευτερογενείς.



Πίνακας 3.8.1.1: Διατροφικό μοντέλο βάσει ποσοστών χερσαίας και μη πρωτεΐνης καθώς και δ¹⁵N_{body-diet}, χωρίς να λαμβάνονται υπόψη οι κλιματικοί παράγοντες

| 2 | А.П. | <u>6</u> | 10 | . 23 | ~ | z | ۲ | | | |
|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|----------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------|--|
| | ζωική πρωτεΐνη | πρωτεΐνη ψαριού γλυκ νερού | πρωτεΐνη φυτών | μέση τιμή εκτός των δειγμάτων Fb_Wp_1 Fb_Wp_4 | μέση τιμή μόνο των δειγμάτων Fb_Wp_1 Fb_Wp_4 | εκτιμώμενη τιμή διατροφής χωρίς ψάρ | Δ ¹⁵ Ν _{body-diet} =3‰ για 100% χερσαία πρωτεΐ | ւգնարություն աներ են անդերություն | Δ ¹⁵ Ν _{body-diet} =5‰ με πρωτεΐνη ψαριού | |
| | | | 10 | 0% φυτική 2 | πρωτεΐνη | | | | | |
| $\delta^{15}N$ | 3.0 | 9.0 | 0.0 | 4.9 | 7.5 | 0.0 | 4.9-3=1.9 | - | 7.5-5=2.5 | |
| | 90% φυτική & 10% ζωική πρωτεΐνη | | | | | | | | | |
| $\delta^{15}N$ | 3.0 | 9.0 | 0.0 | 4.9 | 7.5 | 0.3 | 1.9 | 0.6 | 2.5 | |
| 80% φυτική & 20% ζωική πρωτεΐνη | | | | | | | | | | |
| $\delta^{15}N$ | 3.0 | 9.0 | 0.0 | 4.9 | 7.5 | 0.6 | 1.9 | 1.2 | 2.5 | |
| | 70% φυτική & 30% ζωική πρωτεΐνη | | | | | | | | | |
| $\delta^{15}N$ | 3.0 | 9.0 | 0.0 | 4.9 | 7.5 | 0.9 | 1.9 | 1.5 | 2.5 | |
| | 60% φυτική & 40% ζωική πρωτεΐνη | | | | | | | | | |
| $\delta^{15}N$ | 3.0 | 9.0 | 0.0 | 4.9 | 7.5 | 1.2 | 1.9 | 1.8 | 2.5 | |
| 50% φυτική & 50% ζωική πρωτεΐνη | | | | | | | | | | |
| $\delta^{15}N$ | 3.0 | 9.0 | 0.0 | 4.9 | 7.5 | 1.5 | 1.9 | 2.1 | 2.5 | |
| 40% φυτική & 60% ζωική πρωτεΐνη | | | | | | | | | | |
| $\delta^{15}N$ | 3.0 | 9.0 | 0.0 | 4.9 | 7.5 | 1.8 | 1.9 | 2.4 | 2.5 | |
| 35% φυτική & 65% ζωική πρωτεΐνη | | | | | | | | | | |
| $\delta^{15}N$ | 3.0 | 9.0 | 0.0 | 4.9 | 7.5 | 1.95 | 1.9 | 2.55 | 2.5 | |
| 30% φυτική & 70% ζωική πρωτεΐνη | | | | | | | | | | |
| δ^{15} N | 3.0 | 9.0 | 0.0 | 4.9 | 7.5 | 2.1 | 1.9 | 2.7 | 2.5 | |

ΘΕΟΦΡΑΣ Πίνακας 3.8.1.2.: Διατροφικό μοντέλο βάσει ποσοστών χερσαίας και μη πρωτεΐνης καθώς και δ¹⁵N_{body-diet}, λαμβάνοντας υπόψη τους κλιματικούς παράγοντες κατά Heaton 1987

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

88

| ô | N and | А.П. | 0 ₂ | 10 | ~ | ~* | _ | % | | |
|---|---------------------------------|----------------|--------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| | | ζοική πρωτεΐνη | πρωτεΐνη ψαριού γλυκο νερού | πρωτεΐνη φυτών | μέση τιμή εκτός των δειγμάτων Fb_Wp_1 δ Fb_Wp_4 | μέση τιμή μόνο των δειγμάτων Fb_Wp_1 δ Fb_Wp_4 | εκτιμώμενη τιμή διατροφής χωρίς ψάρι | Δ ¹⁵ Ν _{body-diet} =3‰ για 100 χερσαία πρωτεΐνη | εκτιμώμενη τιμή διατροφής με γάρι | Δ ¹⁵ Ν _{body-diet} =5‰ με πρωτεΐνη ψαριού |
| | 100% φυτική πρωτεΐνη | | | | | | | | | |
| | $\delta^{15}N$ | 4.0 | 9 | 1.05 | 4.9 | 7.5 | 1.1 | 4.9-3=1.9 | - | 7.5-5=2.5 |
| | | | 9 | 0% φυτ | ική & 10% | ζωική πρωτε | ะเ๊งทุ | | | |
| | $\delta^{15}N$ | 4.0 | 9 | 1.05 | 4.9 | 7.5 | 1.4 | 1.9 | 1.6 | 2.5 |
| | | | 8 | 0% φυτ | ική & 20% | ζωική πρωτε | ะเ๊งทุ | | | |
| | $\delta^{15}N$ | 4.0 | 9 | 1.05 | 4.9 | 7.5 | 1.6 | 1.9 | 2.1 | 2.5 |
| | 70% φυτική & 30% ζωική πρωτεΐνη | | | | | | | | | |
| | $\delta^{15}N$ | 4.0 | 9 | 1.05 | 4.9 | 7.5 | 1.9 | 1.9 | 2.4 | 2.5 |
| | 65% φυτική & 35% ζωική πρωτεΐνη | | | | | | | | | |
| | $\delta^{15}N$ | 4.0 | 9 | 1.05 | 4.9 | 7.5 | 2.1 | 1.9 | 2.6 | 2.5 |
| | | | 6 | 0% φυτ | ική & 40% | ζωική πρ <mark>ωτ</mark> ε | ะเ๊งทุ | | | |
| | $\delta^{15}N$ | 4.0 | 9 | 1.05 | 4.9 | 7.5 | 2.2 | 1.9 | 2.7 | 2.5 |
| | | | 5 | <u>0%</u> φυτ | ική & 50% | ζωική πρωτε | ะเ๊งทุ | | | |
| | $\delta^{15}N$ | 4.0 | 9 | 1.05 | 4.9 | 7.5 | 2.5 | 1.9 | 3.0 | 2.5 |

AD AD Όπως προκύπτει από τα παραπάνω, τα ύψος και η κατανομή των κατακρημνισμάτων είναι ένα σημαντικός παράγοντας που καθορίζει τις δ^{15} Ν τιμές των φυτών και κατ' επέκταση των ζώων. Με την παραδοχή ότι η σύγχρονη βρογοβαθμίδα (Κεφάλαιο 3.1.5.) αντιστοιχεί σε αυτή του μοντέλου βάθους ραδιοχρονολογήσεων για την περιοχή του Δισπηλιού, προέκυψε το συμπέρασμα ότι τα δείγματα αγριόχοιρων αντανακλούν μία διατροφή με πρωτεΐνη κυρίαρχα φυτικής προέλευσης (70%) αλλά και με τη συμμετογή ζωικής προέλευσης (30%). Επιπλέον ο Heaton (1987) διατύπωσε πως ο γαρακτηριστικός λόγος μεταξύ των τιμών δ¹⁵N φυτοφάγων ζώων και του ύψους των βροχοπτώσεων είναι μεταξύ -1.1‰ και -1.3‰ ανά 100 mm $*y^{-1}$. Η συσχέτιση αυτή επικαιροποιήθηκε από τους Schwarcz et al. (1999) καταλήγοντας στη χαρακτηριστική εξίσωση $\delta^{15}N = [-0.0094 \pm 0.00106]x + [12.33 \pm 2.3]$, όπου x το ύψος βροχής σε mm. Εφαρμόζοντας την εξίσωση αυτή στα δείγματα αγριόχοιρου και ζαρκαδιού προκύπτει ότι αντανακλούν 730mm και 880mm ύψος βροχής αντίστοιχα, όπου σύμφωνα με την βροχοβαθμίδα αντανακλούν υψόμετρα της τάξης των 890m και 1150m αντίστοιγα. Τα συμπεράσματα αυτά είναι συνεπή με τα προηγούμενα που θέλουν τους αγριόχοιρους να κινούνται σε χαμηλότερα υψόμετρα και πιο κοντά στον οικισμό, σε σχέση με τα ζαρκάδια που καλύπτουν μεγαλύτερες αποστάσεις σε δασώδης περιοχές ως επιλεκτικοί καταναλωτές. Οι υπολογισμένες τιμές mm του ύψους βρογόπτωσης που προέκυψαν για τα δείγματα αγριόγοιρου και ζαρκαδιού της ανασκαφής του Δισπηλιού εφαρμόστηκαν στην χαρακτηριστική εξίσωση των τιμών δ¹⁵N των φυτών και του ύψους βροχόπτωσης $\delta^{15}N = -0.0063x + 7.14$, όπου διαμορφώθηκε για τα χαρακτηριστικά της λεκάνης της λίμνης Καστοριάς. Οι μέσες τιμές δ¹⁵N των φυτών που προέκυψαν από τους αγριόχοιρους και τα ζαρκάδια είναι 2.5‰ και 1.6‰ αντίστοιχα, επιβεβαιώνοντας τις τιμές που είχαν υπολογιστεί βασιζόμενοι στην σύγχρονη βροχοβαθμίδα. Η παρατήρηση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα πως η σύγχρονη βροχοβαθμίδα αντανακλά ως ένα σημαντικό βαθμό το καθεστώς κατακρημνισμάτων του αντίστοιχου μοντέλου βάθους-ραδιοχρονολογήσεων της ανασκαφής. Ωστόσο, οι ισοτοπικές τιμές δ^{18} Ο των ιζημάτων ανέδειξαν μία διακύμανση μεταξύ πιο υγρών και πιο ξηρών συνθηκών. Εκτιμάται λοιπόν πως μία διαφορά της τάξης του ±30% (πιο υγρές ή πιο ξηρές) έχει ως αποτέλεσμα τα δείγματα αγριόχοιρου να δικαιολογούν φυτική πρωτεΐνη μεταξύ 60-80%. Σε κάθε περίπτωση λοιπόν, προκύπτει πως η πρωτεΐνη των αγριόχοιρων αντανακλά κυρίαρχα φυτική προέλευση σε αντίθεση με τα αρχικά συμπεράσματα όπου δεν λήφθηκε υπόψη ο κλιματικός παράγοντας των κατακρημνισμάτων. Προκύπτει λοιπόν πως η πρωτεΐνη των δειγμάτων κολλαγόνου του αγριόχοιρου από το Δισπηλιό αντανακλά μια διατροφή που βασίζεται στη πρωτεΐνη γερσαίας προέλευσης και κυρίως φυτικής, με σημαντική ωστόσο παρουσία και της ζωικής πρωτεΐνης 20-40%.

Βιβλιοθήκη Βιβλιοθήκη ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΝΘΕΣΗ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ Α.Π.Θ

Το πέρασμα από την Παλαιολιθική στη Νεολιθική εποχή χαρακτηρίζεται από ένα σύνολο βιολογικών και κοινωνικών μεταβολών, με τις ανθρώπινες κοινωνίες να μετασχηματίζονται, δημιουργώντας σταθερές και οργανωμένες δομές. Πιο συγκεκριμένα οι άνθρωποι μετατοπίστηκαν σταδιακά προς την εντατική καλλιέργεια της γης, με συγκεκριμένα συστήματα παραγωγής και αποθήκευσης της τροφής, καθώς επίσης, και τη συνεπή εκμετάλλευση των διαθέσιμων φυσικών πόρων εγκαταλείποντας τις θηρευτικές δραστηριότητες ως δευτερογενείς (Barker, 2006). Κατά την μετάβαση προς τις κοινωνίες με δομικά συστήματα παραγωγής, οι πρώτες πρακτικές γεωργίας και κτηνοτροφίας εφαρμόστηκαν σε πληθυσμούς φυτών και ζώων, όπου δεν είχαν χάσει τα άγρια (μη εξημερωμένα) χαρακτηριστικά τους. Ωστόσο, ως αποτέλεσμα αυτών των πρακτικών, αυτοί οι πληθυσμοί απέκτησαν νέα γαρακτηριστικά τυπικών τοπικών ποικιλιών φυτών και αυτόχθονων φυλών αγροτικών ζώων. Μαζί με αυτά τα εξημερωμένα νέα είδη, οι νέες αγροτικές κοινωνίες εξαπλώθηκαν σε διάφορα σημεία του πλανήτη και προσαρμόστηκαν σε διαφορετικά περιβάλλοντα (Ασία, Ευρώπη, Αφρική, Αμερική). Οι περισσότεροι ερευνητές συναινούν πως αυτός ο κοινωνικός μετασχηματισμός στην τελευταία φάση της προϊστορίας συνετέλεσε στην θεμελίωση κοινωνικών και οικονομικών μοντέλων που αντανακλούν τα σημερινά, αλλά και στην εισαγωγή εννοιών π.χ. εγκατάσταση/μετεγκατάσταση οικισμών και εξειδίκευση της εργασίας, όπως διαφαίνεται από την έκδηλη παρουσία ποικίλων εμπνευσμένων και εξειδικευμένων εργαλείων για την εγκατάσταση ολοκληρωμένων συστημάτων εκμετάλλευσης της γης και των φυσικών πόρων. Ωστόσο υπό συζήτηση είναι ακόμη ποιες είναι οι αιτίες που οδήγησαν σε αυτό το μετασχηματισμό και πώς επηρέασαν την διάρκεια τις εξέλιξής του. Η εξέλιξη του οικοσυστήματος (χλωρίδα και πανίδα) (Rindos, 1984), η ομοιογενοποίηση της τροφής (Cohen, 2008; Hershkovitz and Gopher, 2008; Wittwer-Backofen and **Tomo, 2008**) καθώς και η εμφάνιση ασθενειών που συνοδεύουν τη γεωργική πλέον πραγματικότητα, η ανάπτυξη κοινωνικών ανισοτήτων (πρόσβαση ή μη στις δομές παραγωγής), ο ανταγωνισμός των ομάδων εντός και εκτός κοινότητας (εγκατάσταση/μετεγκατάσταση/επέκταση κοινωνιών) αναφέρονται ως πιθανές αιτίες εξάπλωσης των αγροτικών πληθυσμών (Ammerman and Biagi, 2003). Ωστόσο ο παράγοντας της κλιματικής αλλαγής, με τα περιβάλλοντα να εναλλάσσονται από υγρά και κρύα σε θερμά και ζηρά, φαίνεται να αποτελεί ένα μόνιμο κάδρο στην εξέλιξη των παραπάνω (Richerson et al, 2001; Weninger et al, 2006; Gronenborn, 2009; Rowley-Conwy and Layton, 2011) καθώς η περίοδος του Ολόκαινου συνοδεύεται από κλιματικές μεταβολές οι οποίες, άλλοτε πρωταγωνιστικά και άλλοτε όχι, ενεπλάκησαν στους κοινωνικούς μετασχηματισμούς. Η Νεολιθική περίοδος στην Ελλάδα καταγράφει ένα σύνολο εγκαταστάσεων, αρκετές εκ των οποίων συνεχίζουν μέγρι την εποχή του χαλκού. Σύμφωνα με την γωροταξική ανάλυση της Βασιλείας Γ. Τσέλικα 2006 (Tselika V., 2006) η Στερεά Ελλάδα-Αττική και η Πελοπόννησος εμφανίζουν περισσότερες θέσεις κατοίκισης στους προϊστορικούς χρόνους ενώ

ακολουθούν η Θεσσαλία και η Κρήτη. Συγκεκριμένα στην Πρώιμη Νεολιθική περίοδο φαίνεται πως προτιμώνται οι μεγάλες λεκάνες απορροής, με κυρίαρχες αυτές της Θεσσαλίας και της Μακεδονίας (Δυτική και Κεντρική), όπου τα μεγάλα ποτάμια του Πηνειού, του Αξιού και του Αλιάκμονα, καθώς και οι λίμνες Κάρλα, Νεστωνίδα και Ξυνιάδα, αποτελούν σημαντικές υδατικές πηγές (Halstead 1996), ενώ ακολουθεί η Στερεά Ελλάδα-Αττική όπου επίσης απαντώνται αξιόλογες υδατικές λεκάνες όπως τα ποτάμια του Σπεργειού και του Κηφισού και η αποξηραμένη λίμνη Κωπαΐδα. Αντίθετα η Πελοπόννησος (Renard 1995) και η Κρήτη (Rackham και Moody 1996), όπου χαρακτηρίζονται από χειμάρρους και φαράγγια αντίστοιχα, εμφανίζουν λιγότερες θέσεις εγκατάστασης. Τα στοιχεία επιλογής των εγκαταστάσεων της Μέσης Νεολιθικής περιόδου δεν φαίνεται να διαφέρουν με αυτά της Πρώιμης Νεολιθικής, ωστόσο είναι πιο εμφανής η σύνδεση των οικισμών μεταξύ τους, με άξονες επικοινωνίας κλειστών γεωγραφικών περιοχών μέσω φυσικών περασμάτων. Οι οικισμοί που εντοπίζονται ενδιάμεσα στο βόρειο, κεντρικό και πιο περιορισμένα στο νότιο άξονα, αφορούν κυρίως πεδινές λεκάνες, τόσο μεγάλες όσο και μικρότερες, ενώ δε λείπουν και οι αποσπασματικές αναφορές στις ορεινές λεκάνες της δυτικής Μακεδονίας και τις Πελοποννήσου (Tselika V., 2006). Και ενώ η μετάβαση από την πρώιμη στη μέση νεολιθική περίοδο χαρακτηρίζεται με την μετατόπιση των οικισμών από τις μεγάλες λεκάνες, στο βόρειο και κεντρικό τμήμα του ελλαδικού χώρου σε μικρότερες, εξασφαλίζοντας άξονες επικοινωνίας κλειστών γεωγραφικών περιοχών μέσω φυσικών περασμάτων, η Νεότερη Νεολιθική περίοδος χαρακτηρίζεται από την σημαντική εξάπλωση της ανθρώπινης παρουσίας στον ηπειρωτικό χώρο και τον εποικισμό των νησιών του νοτιοανατολικού Αιγαίου. Η βόρεια Ελλάδα ενισχύεται με τους περισσότερους οικισμούς να απαντώνται στην κεντρική Μακεδονία ενώ ο Αιγαιακός χώρος τοποθετείται στον οικιστικό νεολιθικό χάρτη (Βόρειο Αιγαίο, Κυκλάδες, Δωδεκάνησα, Κρήτη). Η κατανομή των οικιστικών εγκαταστάσεων αλλάζει σημαντικά στη τελική νεολιθική περίοδο, με το κέντρο βάρους των οικισμών να μετατοπίζεται νοτιοανατολικά και με την διεύρυνση των αξόνων επικοινωνίας σε παράκτιες θέσεις του Βορείου Αιγαίου, των Κυκλάδων, των Δωδεκάνησων και της Κρήτης. Η Κρήτη εμφανίζει τις περισσότερες εγκαταστάσεις, ενώ ακολουθούν οι Στερεά Ελλάδα-Αττική και η Πελοπόννησος. Οι Weiberg et al., 2016 κατέληξαν πως στην Πελοπόννησο ο αριθμός των ανθρώπινων οικισμών που βρέθηκαν διάσπαρτα έχουν τετραπλασιαστεί από την προϊστορική έως ιστορικές περιόδους και ότι η εξέλιξη αυτή σημειώθηκε κατά τις περιόδους της κλιματικής αλλαγής και σεισμοτεκτονικής δραστηριότητας, τόσο σε ευνοϊκές όσο και σε μη ευνοϊκές περιόδους. Οι τοπικές κοινωνικο-πολιτικές διεργασίες ήταν πιθανώς πάντα οι βασικές κινητήριες δυνάμεις πίσω από τις διαφορετικές στρατηγικές που οι ανθρώπινες κοινωνίες ακολούθησαν παράλληλα με τη μεταβολή του κλίματος. Από μία αρχαιολογική άποψη, η εξάπλωση του αριθμού των οικισμών έχει συνδεθεί με καινοτομίες στην γεωργική τεχνολογία, η οποία προώθησε την καλλιέργεια των αγρών μακριά από τις πεδιάδες. Αυτή η εξήγηση θα μπορούσε να ταιριάζει με το σενάριο των υγρών συνθηκών και τη

ΒΙβΛιοθηκη ΟΕΟΟΡΑΣΤΟΣ" διαμόρφωση νεολιθικών εγκαταστάσεων στην μέση και Νεότερη Νεολιθική περίοδο στις μεγάλες και μικρότερες υδρολογικές λεκάνες.



Εικόνα 4.3.2.1. Κατανομή των προϊστορικών εγκαταστάσεων καθώς και των εγκαταστάσεων της Πρώιμης Νεολιθικής, της Μέσης Νεολιθικής, της Νεότερης Νεολιθικής και της Τελικής Νεολιθικής στον Ελλαδικό χώρο (Πηγή: Tselika V., 2006)

Η ανασκαφή του Δισπηλιού αποτελεί ένα παράδειγμα νεολιθικού οικισμού στη βορειοδυτική Ελλάδα και μάλιστα του μοναδικού λιμναίου οικισμού στα ανασκαφικά δεδομένα της Ελλάδας. Τα ισοτοπικά δεδομένα δ¹⁸Ο σε δείγματα ιζημάτων από την παρειά του σκάμματος της ανασκαφής του Δισπηλιού σε κάθετη τομή κατέληξαν στην παρουσία πιο υγρών επεισοδίων περίπου το 3.4 kyr BP (4.2 cal kyr BP) και το 4.6 kyr BP (5.7 cal kyr BP). Αναλυτικότερα, τα ιζήματα βάθους 1.60m αντανακλούν υγρότερες συνθήκες περίπου το 4.6 kyr BP (5.7 cal kyr BP). Σύμφωνα με λιμναία δεδομένα (Frumkin et al., 1994; Migowski et al., 2006)

το διάστημα μεταξύ 4.5 και 5.0 kyr BP έχει προταθεί ότι αντανακλά μία πιο υγρή περίοδο. Αυτό είναι επίσης σύμφανο με τις ισοτοπικές τιμές του άνθρακα σε βενθονικά τρηματοφόρα, από τους πυρήνες ιζημάτων του βορείου Αιγαίου, της νότιας λεκάνης του Αιγαίου πελάγους και της Λεβαντίνιας Λεκάνης, που έδειξαν μια πιο υγρή περίοδο περίπου 4.5 kyr B.P (Kuhnt, T et al., 2008). Επιπλέον, οι Triantaphyllou et al., 2009 διατυπώνουν πως τα αυξημένα κατακρημνίσματα στο διάστημα 5-4 kyr BP αντανακλούν μία πιο υγρή περίοδου όπου πιθανά να οδήγησαν στο σχηματισμό ενός νεότερου σαπροπηλού SMH (sapropel mid Holocene) στο νότιο Αιγαίο. Τα ιζήματα βάθους 1.20m αντανακλούν υγρότερες συνθήκες περίπου το 3.4 kyr BP (4.2 cal kyr BP). Αυτό είναι συνεπές με τις διακυμάνσεις του Ολόκαινου, όπου μέσα από τις καταγραφές στα ιζήματα της Νεκράς Θάλασσας εντοπίζονται σε δύο μεγάλες υγρές φάσεις (10-8.6 και ~5.6-3.5 cal kyr BP), με πολλαπλά απότομα επεισόδια πιο ξηρών συνθηκών (8.6, 8.2, 4.2, 3.5 cal kyr BP) και μία παρατεταμένη φάση ξηρασίας (8.2-5.6 cal kyr BP) (Migowski et al., 2006). Παρόμοιες είναι και οι συνθήκες που προκύπτουν από τις γειτονικές λίμνες Accesa στη βόρεια-κεντρική Ιταλία, και Maliq, στην Αλβανία όπου παρατηρείται μια φάση ξηρότερων συνθηκών την περίοδο 4100-3950 cal. BP, η οποία παρεμβάλλεται μεταξύ δύο περιόδων 4300-4100 και 3950-3850 cal. BP όπου σημειώνονται πιο υγρές συνθήκες (Magny et al., 2009).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τα ιζήματα βάθους 0.80m αναφέρονται στη περίοδο 2.0 kyr BP (2.7 cal kyr BP) με τιμές δ^{18} O -12.5‰ PDB και δ^{13} C -21.7‰ PDB. Αυτή η έντονη μετατόπιση σε πιο αρνητικές ισοτοπικές τιμές οξυγόνου και άνθρακα αντανακλούν ένα έντονο επεισόδιο απορροής υπό την επίδραση ενός έντονου υγρού επεισοδίου ή/και έντονης ανθρωπογενούς πίεσης στην υπολεκάνη απορροής του νεολιθικού οικισμού του Δισπηλιού. Το συμπέρασμα αυτό ταυτίζεται με τα συμπεράσματα στο Κεφάλαιο 3.2. σχετικά με την εντονότερη ιζηματαπόθεση μετά το 6.4 kyr BP (7.3 cal kyr BP), όπως προέκυψε από το μοντέλο ραδιοχρονολογήσεων ¹⁴C και βάθους σε διάφορα υλικά (κολλαγόνο, γύρη, ιζήματα). Δεδομένου ότι από την Πρώιμη/Μέση επογή του χαλκού καταγράφεται έντονη ανθρωπογενής πίεση με εκτεταμένες αποψιλώσεις περιφερειακά του οικισμού του Δισπηλιού, η κατάργηση φυσικών μηγανισμών συγκράτησης φερτών ενδεχομένως να ενίσχυσε τον βαθμό απόθεσης φερτών υλικών. Η παρατήρηση αυτή συμπίπτει με την πολιτιστική ανάπτυξη στην Ανατολική Μεσόγειο μετά την πτώση της ύστερης εποχής του Χαλκού και την έναρξη της Εποχής του Σιδήρου (Roberts et al., 2011). Η αποψίλωση των δασών, η αυξημένη αγροτική δραστηριότητα και η αυξημένη διάβρωση εντοπίζονται 200-300 χρόνια αργότερα στις λίμνες της Οχρίδας και της Πρέσπας (Wagner et al., 2009, 2010; Vogel et al., 2010) και σχετίζονται πιθανότατα με οικισμούς κατά μήκος των ακτών, όπως βρέθηκαν από τις αρχαιολογικές έρευνες στη λίμνη της Οχρίδας (Kuzman, 2010a, 2010b). Η συσχέτιση μεταξύ της ανθρωπογενούς επιρροής και της ταυτόχρονης κλιματικής αλλαγής σε αυτό το χρονικό διάστημα είναι πιθανή, ωστόσο τα όρια μεταξύ τους είναι δυσδιάκριτα (Peyron et al., 2011; Roberts et al., 2011). Τα δεδομένα για τη διακύμανση των κατακρημνισμάτων και τις καμπύλες της στάθμης της λίμνης Maliq (Bordon et al., 2009; Fouache et al., 2010) στην Αλβανία είναι αντικρουόμενα
για την περίοδο 2.7-1.9 cal kyr BP. Ωστόσο, τα δεδομένα από τη λίμνη Lago Grande di Monticchio (Allen et al., 2002), την ανατολική Μεσόγειο (Bar-Matthews et al., 1999) και την περιοχή του Αιγαίου (Kotthoff et al., 2008) δεν εντοπίζουν σημαντική κλιματική μεταβολή την περίοδο αυτή.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι ισοτοπικές τιμές δ^{13} C και δ^{18} O στις τιμές του υδροξυαπατίτη ανέδειξαν δύο ομαδοποιήσεις: την ομάδα Ι και την ομάδα ΙΙ. Δείγματα από την ομάδα ΙΙ εξαιρούνται καθώς τόσο από την ανάλυση FTIR και όσο και από το λόγο $\delta^{18}O_c/\delta^{18}O_w$ δείχνουν ότι έχουν επηρεαστεί από διαγενετικά επεισόδια αλληλεπίδρασης με το νερό της λίμνης. Η ερμηνεία βασίζεται στην υπόθεση ότι αν δ¹⁸Ο_{νερό-σώματος}/δ¹⁸Ο_{πόσιμο-νερό} της εξίσωσης των οστών διατηρείται, τότε η διακύμανση των ισοτόπων οξυγόνου θα πρέπει να ερμηνεύεται από περιβαλλοντικούς παράγοντες και όχι από διαγενετικά επεισόδια. Ο λόγος δ¹⁸Ο_{νερό-σώματος}/δ¹⁸Ο_{πόσμιο-νερό} που προέκυψε από τις συνοριακές συνθήκες ευθυγραμμίζεται απόλυτα με την χαρακτηριστική εξίσωση του ζαρκαδιού που έχει διατυπωθεί από τους Iacumin et al., 1996 καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι το μοντέλο με τις συνοριακές συνθήκες μπορεί να ανταποκριθεί με επιτυχία. Με βάση τις τιμές δ¹⁸O_w του πόσιμου νερού και θεωρώντας τη μέση σύγχρονη τιμή $\delta^{18}O_w$ στην περιοχή του Δισπηλιού περίπου -8.5 ‰ VSMOW, εκτιμάται μια σημαντική στροφή σε πιο αρνητικές τιμές από 2.00m έως 1.40-1.60m στρώματα αντανακλώντας ψυχρότερες συνθήκες. Στη συνέχεια, μια μετατόπιση σε πιο θετικές τιμές από 1.40-1.60m σε 0.80m αντικατοπτρίζει θερμότερες συνθήκες. Τα βάθη των 0.8m, 1.40m, 1.60m και 2.0m αντιστοιχούν σε 2.0 kyr BP (2.7 cal kyr BP), 3.8 kyr BP (4.9 cal kyr BP), 4.5 kyr BP (5.6 cal kyr BP) και 5.8 kyr BP (7.2 cal kyr BP) αντίστοιχα. Το ισοτοπικό μοντέλο στην περιοχή του Δ ισπηλιού, σε σχέση με τις τιμές ¹⁴C, είναι συνεπές με ισοτοπικό μοντέλο της Μεσογείου (Finné et al, 2011) στα πλαίσια της Μέσης/Νεότερης Νεολιθικής περιόδου, όπως έχει καταγραφεί από διάφορα αρχαιολογικά υλικά. Λεπτομερέστερα, οι ισοτοπικές τιμές οξυγόνου και άνθρακα σε γαστερόποδα από τη λίμνη Παμβώτιδα στα Ιωάννινα (βόρειοδυτική Ελλάδα) παρουσιάζουν μία παρόμοια διακύμανση (Frogley, M.R., 2001). Στα πλαίσια αυτής της διακύμανσης ένα πιο κρύο επεισόδιο (πιο αρνητικές τιμές δ^{18} Ο) καταγράφεται την περίοδο 3.6-3.8 kyr BP. Στο Δισπηλιό αυτή η καταγραφή του πιο ψυχρού επεισοδίου (μετάβαση σε πιο αρνητικές τιμές) εντοπίζεται μετά το 4.5 kyr BP (5.6 cal kyr BP) και μέχρι το 3.8 kyr BP (4.9 cal kyr BP) με διαφορές τιμών Δ^{18} O από -1.1‰ έως -1.5‰. Αντίθετα μετά το 3.8 kyr BP (4.9 cal kyr BP) και μέχρι το 2.0 kyr BP (2.7 cal kyr BP) οι δ^{18} Ο_w τιμές παρουσιάζουν μία μετατόπιση Δ^{18} O=1.2‰ σε πιο θετικές τιμές αντανακλώντας πιο θερμές συνθήκες. Μία παρόμοια εικόνα προκύπτει και από τα δεδομένα του σπηλαίου Soreq (Bar-Matthews et al., 1999) που δικαιολογούν επίσης τη μετάβαση σε πιο ψυγρές συνθήκες την περίοδο 3.5-4.2 kyr BP και στη συνέχεια τη καταγραφή πιο θερμών συνθηκών την περίοδο 2.5-3.0 kyrs BP. Οι ισοτοπικές τιμές δ^{18} O από σπηλαιοθέματα σε σπήλαια στη νοτιοδυτική Ρουμανία και τη βορειοανατολική Ιταλία, Τεργέστη, δείχνουν ψυχρότερες συνθήκες στα διαστήματα 5.2 kyrs BP και 4.4 kyrs BP (Constantin et al., 2007), and 4.8 kyrs BP και 4.1 kyrs BP (Frisia et al., 2005; Frisia et al., 2006) αντίστοιχα. Αυτά τα ψυχρά επεισόδια ακολουθήθηκαν από θερμότερες συνθήκες όπου κορυφώθηκαν το 3.3-3.1 kyrs BP περίπου. Επιπλέον, στο

νοτιοανατολικό Αιγαίο (**Rohling et al., 2002; Triantaphyllou et al., 2009**) και στην Ιόνιο θάλασσα (**Emeis et al., 2000**) οι ψυχρότερες συνθήκες παρατηρούνται περίπου το 3.0 kyrs BP και το 2.8 kyrs BP αντίστοιχα. Οι θερμότερες θερμοκρασίες στην επιφάνεια της θάλασσας καταγράφονται στην Ιόνιο θάλασσα και στην ακτή της Λεβαντίνιας Λεκάνης το 2.4 kyrs BP (**Emeis et al., 2000**) ενώ στην Αδριατική θάλασσα το 3500-2000 yrs BP (**Oldfield et al., 2003**). Όπως ήδη ειπώθηκε πιο πάνω, και στο Δισπηλιό οι δ¹⁸O_w τιμές εμφανίζουν μία θετική μετατόπιση 2.0 kyr BP (2.7 cal kyr BP) σε πιο θετικές τιμές αντανακλώντας πιο θερμές συνθήκες. Γενικότερα, σε μία ευρύτερη κλίμακα, πέρα από την περιοχή της Μεσογείου, η περίοδος 4.4.-4.2 kyrs BP αντιστοιχεί σε πιο ψυχρές περιόδους στην περιοχή του βόρειου Ατλαντικού (**Solomina et al., 2015**) όπως προκύπτει από πλήθος σταθμών.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι ισοτοπικές τιμές αζώτου για τα δείγματα αγριόχοιρων είναι μεγαλύτερες από αυτές των ζαρκαδιών. Αυτό που αξίζει να σημειωθεί ωστόσο είναι πως το επίπεδο των τιμών δ^{15} Ν παραμένει σταθερό σε σγέση με τις μεταβολές του πόσιμου νερού. Δεδομένου πως οι διακυμάνσεις των τιμών $\delta^{18}O_w$ του πόσιμου νερού αντανακλούν πιο υγρά ή πιο θερμά περιβάλλοντα φαίνεται πως αυτή η γενική σταθερή τάση των τιμών δ^{15} Ν σε σχέση με τη διακύμανση των δ^{18} Ο_w τιμών να αντανακλά μία σταθερή πηγή αναβαθμισμένου επιπέδου πρωτεΐνης από τη μία, και τις περιβαλλοντικές μεταβολλές ή/και τις διατροφικές συνήθειες από την άλλη. Οι αγριόχοιροι κυρίως καλύπτουν τις ανάγκες τους σε νερό από πηγές και ποτάμια, αντίθετα τα ζαρκάδια καλύπτουν τις ανάγκες τους σε νερό κυρίως από την τροφή ανάλογα με το είδος του φυλλώματος, το υψόμετρό του και τις κλιματικές συνθήκες στην περίοδο αναφοράς και για αυτό το λόγο παρουσιάζουν μία πιο ασταθή συσγέτιση των τιμών δ^{15} N και δ^{18} O_w. Οι ισοτοπικές τιμές δ^{18} O_w των ζαρκαδιών εμφανίζουν μεγαλύτερη διασπορά σε σχέση με αυτές των αγριόχοιρων, επιβεβαιώνοντας τις επιλεκτικές διατροφικές τους συνήθειες καλύπτοντας μεγάλες αποστάσεις και διαφορετικά υψόμετρα. Το ίδιο συμπέρασμα προέκυψε και από τη συσγέτιση της ισοτοπικής διαφοράς άνθρακα μεταξύ οργανικής και ανόργανης φάσης του οστού $\Delta^{13}C_{\text{bioanatite-collagen}}$ και των ισοτοπικών τιμών του αζώτου δ^{15} Ν όπου είναι ξεκάθαρο πως τα δείγματα (Fb Wp 4, Fb Wp 10) με εύρος τιμών αντιπροσωπευτικό προς τα παμφάγα (Δ^{13} C_{bioapatite-collagen} =5.0-5.5‰), παρουσιάζουν αυξημένες τιμές δ^{15} N (5.3‰ και 7.3‰). Γενικότερα η σύγκριση των τιμών με τα βιβλιογραφικά δεδομένα έδειξε πως τα δείγματα αγριόχοιρου από την ανασκαφή του Δισπηλιού βρίσκονταν στην περιογή κοντά στον οικισμό και πιθανά τρέφονταν και από τα υπολείμματα της τροφής των ανθρώπων. Σύμφωνα με το μοντέλο πρωτεΐνης, βασισμένο στη συσχέτιση των τιμών δ¹⁵N και του ύψους κατακρημνισμάτων, προέκυψε το συμπέρασμα ότι τα δείγματα αγριόχοιρων αντανακλούν μία διατροφή με πρωτεΐνη κυρίαρχα φυτικής προέλευσης (70%) αλλά και με τη συμμετοχή ζωικής προέλευσης (30%). Επιπλέον ο Heaton (1987) διατύπωσε πως ο γαρακτηριστικός λόγος μεταξύ των τιμών δ¹⁵N φυτοφάγων ζώων και του ύψους των βρογοπτώσεων είναι μεταξύ -1.1‰ και -1.3‰ ανά 100 mm*y⁻¹. Η συσχέτιση αυτή επικαιροποιήθηκε από τους Schwarcz et al. (1999) καταλήγοντας στη χαρακτηριστική εξίσωση δ^{15} N = [-0·0094 ± 0·00106]x + [12.33 ± 2.3], όπου x το ύψος βροχής σε mm. Εφαρμόζοντας την

εξίσωση αυτή στα δείγματα αγριόχοιρου και ζαρκαδιού προκύπτει ότι αντανακλούν 730mm και 880mm ύψος βροχής αντίστοιχα, όπου σύμφωνα με την βροχοβαθμίδα αντανακλούν υψόμετρα της τάξης των 890m και 1150m αντίστοιχα. Τα συμπεράσματα αυτά είναι συνεπή με τα προηγούμενα που θέλουν τους αγριόχοιρους να κινούνται σε χαμηλότερα υψόμετρα και πιο κοντά στον οικισμό, σε σχέση με τα ζαρκάδια που καλύπτουν μεγαλύτερες αποστάσεις σε δασώδης περιοχές ως επιλεκτικοί καταναλωτές. Οι υπολογισμένες τιμές mm του ύψους βρογόπτωσης που προέκυψαν για τα δείγματα αγριόγοιρου και ζαρκαδιού της ανασκαφής του Δ ισπηλιού εφαρμόστηκαν στην χαρακτηριστική εξίσωση των τιμών δ^{15} N των φυτών και του ύψους βρογόπτωσης $\delta^{15}N = -0.0063x + 7.14$, όπου διαμορφώθηκε για τα χαρακτηριστικά της λεκάνης της λίμνης Καστοριάς. Οι μέσες τιμές δ¹⁵N των φυτών που προέκυψαν από τους αγριόχοιρους και τα ζαρκάδια είναι 2.5‰ και 1.6‰ αντίστοιχα, επιβεβαιώνοντας τις τιμές που είγαν υπολογιστεί βασιζόμενοι στην σύγχρονη βροχοβαθμίδα. Η παρατήρηση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα πως η σύγχρονη βροχοβαθμίδα αντανακλά ως ένα σημαντικό βαθμό το καθεστώς κατακρημνισμάτων του αντίστοιχου μοντέλου βάθους-ραδιοχρονολογήσεων της ανασκαφής. Ωστόσο, οι ισοτοπικές τιμές δ^{18} Ο των ιζημάτων ανέδειξαν μία διακύμανση μεταξύ πιο υγρών και πιο ξηρών συνθηκών. Εκτιμάται λοιπόν πως μία διαφορά της τάξης του ±30% (πιο υγρές ή πιο ξηρές) έχει ως αποτέλεσμα τα δείγματα αγριόχοιρου να δικαιολογούν φυτική πρωτεΐνη μεταξύ 60-80%. Σε κάθε περίπτωση λοιπόν, προκύπτει πως η πρωτεΐνη των αγριόχοιρων αντανακλά κυρίαρχα φυτική προέλευση σε αντίθεση με τα αρχικά συμπεράσματα όπου δεν λήφθηκε υπόψη ο κλιματικός παράγοντας των κατακρημνισμάτων. Προκύπτει λοιπόν πως η πρωτεΐνη των δειγμάτων κολλαγόνου του αγριόχοιρου από το Δισπηλιό αντανακλά μια διατροφή που βασίζεται στη πρωτεΐνη χερσαίας προέλευσης και κυρίως φυτικής, με σημαντική ωστόσο παρουσία και της ζωικής πρωτεΐνης 20-40%.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Βασικός σκοπός της διατριβής ήταν η διερεύνηση παλαιοϋδρολογικών και παλαιοκλιματικών συνθηκών στην ευρύτερη περιοχή της λίμνης Καστοριάς με τη χρήση ισοτοπικών μεθόδων. Η ανασύσταση των παλαιοϋδρολογικών και παλαιοκλιματικών συνθηκών επιχειρήθηκε μέσα από ιζήματα αρχικά, καθώς και από τη μελέτη βιολογικού υλικού (οστά ζώων) από την αρχαιολογική ανασκαφή του Δισπηλιού. Τα κύρια συμπεράσματα της παρούσας εργασίας αφορούν τον εντοπισμό πιο υγρών/πιο ξηρών επεισοδίων σε συνδυασμό με πιο θερμά/πιο ξηρά περιβάλλοντα. Συγκεκριμένα, τα ισοτοπικά δεδομένα δ¹⁸Ο σε δείγματα ιζημάτων από την παρειά του σκάμματος της ανασκαφής του Δισπηλιού σε κάθετη τομή κατέληξαν στην παρουσία πιο υγρών επεισοδίων περίπου το 3.4 kyr BP (4.2 cal kyr BP) και το 4.6 kyr BP (5.7 cal kyr BP). Τα ιζήματα βάθους 0.80m αναφέρονται στη περίοδο 2.0 kyr BP (2.7 cal kyr BP) με τιμές δ^{18} O -12.5‰ PDB και δ^{13} C -21.7‰ PDB. Αυτή η έντονη μετατόπιση σε πιο αρνητικές ισοτοπικές τιμές οξυγόνου και άνθρακα αντανακλούν ένα έντονο επεισόδιο απορροής υπό την επίδραση ενός έντονου υγρού επεισοδίου ή/και έντονης ανθρωπογενούς πίεσης στην υπολεκάνη απορροής του νεολιθικού οικισμού του Δισπηλιού. Το συμπέρασμα αυτό ταυτίζεται με το μοντέλο ραδιοχρονολογήσεων ¹⁴C και βάθους σε διάφορα υλικά (κολλαγόνο, γύρη, ιζήματα) όπου εντοπίζει την εντονότερη ιζηματαπόθεση μετά το 6.4 kyr BP (7.3 cal kyr BP). Υπολογίστηκαν και εφαρμόστηκαν παλαιοκλιματικές εξισώσεις συσχέτισης μεταξύ των τιμών δ¹⁸Oc του υδροξυαπατίτη των οστών και των τιμών δ¹⁸Ow του πόσιμου νερού για την άγρια πανίδα. Η κατακόρυφη ανάπτυξη των τιμών δ^{18} Ow του πόσιμου νερού σε σχέση με το βάθος, και εν συνεχεία με τις τιμές ¹⁴C όπως προέκυψαν από το μοντέλο βάθους-ραδιογρονολογήσεων, εντοπίζει ένα ψυγρότερο επεισόδιο μεταξύ 3.8 kyr BP (4.9 cal kyr BP) και 4.5 kyr BP (5.6 cal kyr BP) ενώ στη συνέχεια, μια μετάβαση σε θερμότερες συνθήκες περίπου το 2.0 kyr BP (2.7 cal kyr BP). Οι ισοτοπικές τιμές του αζώτου εντόπισαν την ύπαρξη ζωικής πρωτεΐνης στα δείγματα αγριόχοιρου. Συγκεκριμένα σύμφωνα με τα δείγματα κολλαγόνου του αγριόχοιρου τα ποσοστά φυτικής και ζωικής πρωτεΐνης υπολογίστηκαν σε 70% και 30% αντίστοιχα λαμβάνοντας υπόψη την επιρροή των βροχοπτώσεων στις ισοτοπικές τιμές του αζώτου. Αντίθετα, στην περίπτωση που δεν λαμβάνονταν υπόψιν τα κατακρημνίσματα τα ποσοστά φυτικής και ζωικής πρωτεΐνης υπολογίστηκαν 35% και 65% αντίστοιγα. Πέρα λοιπόν από την απόδειξη της κατά βάση φυτοφαγικής δίαιτας των αγριόχοιρων από την ανασκαφή του Δισπηλιού απεδείχθη και η διατάραξη του μοντέλου πρωτεΐνης στην περίπτωση που δεν λαμβάνεται υπόψη η κατανομή των κατακρημνισμάτων στις υπό μελέτη λεκάνες απορροής, οδηγώντας σε λανθασμένα συμπεράσματα. Δευτερογενή συμπεράσματα της παρούσας εργασίας αφορούν τα πρωτόκολλα επεξεργασίας των οστών ζώων για την απομόνωση της ανόργανης (υδροξυαπατίτης) και οργανικής φάσης (κολλαγόνο). Τα συμπεράσματα αυτά αφορούν την ένταση και το χρόνο εφαρμογής των όξινων διαλυμάτων ώστε να μην επηρεάζονται οι ισοτοπικές τιμές από την χημική επεξεργασία των δειγμάτων. Τα συμπεράσματα της

παρούσας εργασίας ενίσχυσαν σημαντικά τον διάλογο για την διακύμανση των παλαιοϋδρολογικών και παλαιοκλιματικών συνθηκών στην περιοχή της Μεσογείου. Η παρούσα εργασία απέδειξε πως η διεπιστημονική προσέγγιση (χημικές και ισοτοπικές μέθοδοι σε ιζήματα και βιολογικό υλικό, σε συνδυασμό με υδρολογικά και μαθηματικά μοντέλα) αποφέρει σε βάθος ερμηνείες (παλαιοϋδρολογία, παλαιοκλίμα, μοντέλο πρωτεΐνης) στις παλαιοοικολογικές μελέτες ενώ η καινοτομία της έγκειται στην ανάπτυξη μιας ολοκληρωμένης μεθόδου υψηλής ακρίβειας για την αποκωδικοποίηση της επιρροής των περιβαλλοντικών διακυμάνσεων στα αρχαία οικοσυστήματα, γεγονός πολύ σημαντικό για τον περεταίρω προσδιορισμό των αιτίων που οδήγησαν στην εξέλιξη αυτών των οικοσυστημάτων.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Βασικός σκοπός της διατριβής ήταν η διερεύνηση παλαιοϋδρολογικών και παλαιοκλιματικών συνθηκών στην ευρύτερη περιοχή της λίμνης Καστοριάς με τη χρήση ισοτοπικών μεθόδων. Η ανασύσταση των παλαιοϋδρολογικών και παλαιοκλιματικών συνθηκών επιχειρήθηκε μέσα από ιζήματα αρχικά, καθώς και από τη μελέτη βιολογικού υλικού (οστά ζώων) από την αρχαιολογική ανασκαφή του Δισπηλιού όπου αφορά την μοναδική ανασκαφή λιμναίου οικισμού στην Ελλάδα. Αναπτύχθηκαν κατάλληλα πρωτόκολλα για την απομόνωση της οργανικής (κολλαγόνο) και ανόργανης (βιοαπατίτης) φάσης του βιολογικού υλικού, όπου και ελέγχθηκαν για τον εντοπισμό τυχόν διαγενετικών επεισοδίων που θα μπορούσαν να επηρεάσουν την παλαιοκλιματική ερμηνεία. Οι ορυκτολογικές μέθοδοι (SEM, XRF, FTIR) που εφαρμόστηκαν στα δείγματα υδροξυαπατίτη καθώς και ο λόγος C/N που υπολογίστηκε για τα δείγματα κολλαγόνου απομόνωσαν μία ομάδα δειγμάτων που είχε επηρεαστεί από την αλληλεπίδραση του ταφονομικού περιβάλλοντος με το νερό της λίμνης και την ενσωμάτωση επανακρυσταλωμένου απατίτη. Τα υπόλοιπα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν για ισοτοπικές αναλύσεις στον υδροξυαπατίτη (δ18Oc, δ13C) και στο κολλαγόνο (δ¹⁵N, δ¹³C, ¹⁴C).

Τα ισοτοπικά δεδομένα δ¹³C, δ¹⁸O, δ¹⁵N σε δείγματα ιζημάτων από την παρειά του σκάμματος της ανασκαφής του Δισπηλιού σε κάθετη τομή απέδειξαν την παρουσία πιο υγρών επεισοδίων περίπου το 3.4 kyr BP (4.2 cal kyr BP) και το 4.6 kyr BP (5.7 cal kyr BP). Σύμφωνα με λιμναία δεδομένα (Frumkin et al., 1994; Migowski et al., 2006) το διάστημα μεταξύ 4.5 και 5.0 kyr BP έχει προταθεί ότι αντανακλά μία πιο υγρή περίοδο. Αυτό είναι επίσης σύμφωνο με τις ισοτοπικές τιμές του άνθρακα σε βενθονικά τρηματοφόρα, από τους πυρήνες ιζημάτων του βορείου Αιγαίου, της νότιας λεκάνης του Αιγαίου πελάγους και της Λεβαντίνιας Λεκάνης, που έδειξαν μια πιο υγρή περίοδο περίπου 4.5 kyr B.P (Kuhnt, T et al., 2008). Επιπλέον, οι Triantaphyllou et al., 2009 διατυπώνουν πως τα αυξημένα κατακρημνίσματα στο διάστημα 5-4 kyr BP αντανακλούν μία πιο υγρή περιόδου όπου πιθανά να οδήγησαν στο σχηματισμό ενός νεότερου σαπροπηλού SMH (sapropel mid Holocene) στο νότιο Αιγαίο. Οι διακυμάνσεις του Ολόκαινου, όπου μέσα από τις καταγραφές στα ιζήματα της Νεκράς Θάλασσας εντοπίζονται σε δύο μεγάλες υγρές φάσεις (10-8.6 και ~5.6-3.5 cal kyr BP), με πολλαπλά απότομα επεισόδια πιο ξηρών συνθηκών (8.6, 8.2, 4.2, 3.5 cal kyr BP) και μία παρατεταμένη φάση ξηρασίας (8.2-5.6 cal kyr BP) (Migowski et al., 2006). Παρόμοιες είναι και οι συνθήκες που προκύπτουν από τις γειτονικές λίμνες Accesa στη βόρεια-κεντρική Ιταλία, και Maliq, στην Αλβανία όπου παρατηρείται μια φάση ξηρότερων συνθηκών την περίοδο 4100-3950 cal. BP, η οποία παρεμβάλλεται μεταξύ δύο περιόδων 4300-4100 και 3950-3850 cal. BP όπου σημειώνονται πιο υγρές συνθήκες (Magny et al., 2009).

Τα ιζήματα βάθους 0.80m αναφέρονται στη περίοδο 2.0 kyr BP (2.7 cal kyr BP) με τιμές δ^{18} O -12.5‰ PDB και δ^{13} C -21.7‰ PDB. Αυτή η έντονη μετατόπιση σε πιο αρνητικές ισοτοπικές τιμές οξυγόνου και άνθρακα αντανακλούν ένα έντονο επεισόδιο απορροής υπό την επίδραση ενός έντονου υγρού επεισοδίου ή/και έντονης ανθρωπογενούς πίεσης στην υπολεκάνη απορροής του νεολιθικού οικισμού του Δισπηλιού. Οι μετρήσεις του ραδιοάνθρακα ¹⁴C σε δείγματα κολλαγόνου και ιζημάτων ενίσχυσαν τη βιβλιογραφική βάση δεδομένων και σε συνδυασμό με τα σταθερά ισότοπα απέδειζαν την ενεργοποίηση μηγανισμών εντονότερης ιζηματογένεσης περίπου το 2.0 kyr BP ως αποτέλεσμα επεισοδίων αποψίλωσης και/ή σε μία περίοδο με πιο υγρές συνθήκες. Δεδομένου ότι από την Πρώιμη/Μέση επογή του χαλκού καταγράφεται έντονη ανθρωπογενής πίεση με εκτεταμένες αποψιλώσεις περιφερειακά του οικισμού του Δισπηλιού, η κατάργηση φυσικών μηγανισμών συγκράτησης φερτών ενδεγομένως να ενίσχυσε τον βαθμό απόθεσης φερτών υλικών. Η παρατήρηση αυτή συμπίπτει με την πολιτιστική ανάπτυξη στην Ανατολική Μεσόγειο μετά την πτώση της ύστερης εποχής του Χαλκού και την έναρξη της Εποχής του Σιδήρου (Roberts et al., 2011). Η αποψίλωση των δασών, η αυξημένη αγροτική δραστηριότητα και η αυξημένη διάβρωση εντοπίζονται 200-300 χρόνια αργότερα στις λίμνες της Οχρίδας και της Πρέσπας (Wagner et al., 2009, 2010; Vogel et al., 2010) και σχετίζονται πιθανότατα με οικισμούς κατά μήκος των ακτών, όπως βρέθηκαν από τις αρχαιολογικές έρευνες στη λίμνη της Οχρίδας (Kuzman, 2010a, 2010b). Η συσχέτιση μεταξύ της ανθρωπογενούς επιρροής και της ταυτόχρονης κλιματικής αλλαγής σε αυτό το χρονικό διάστημα είναι πιθανή, ωστόσο τα όρια μεταξύ τους είναι δυσδιάκριτα (Peyron et al., 2011; Roberts et al., 2011). Τα δεδομένα για τη διακύμανση των κατακρημνισμάτων και τις καμπύλες της στάθμης της λίμνης Malig (Bordon et al., 2009; Fouache et al., 2010) στην Αλβανία είναι αντικρουόμενα για την περίοδο 2.7-1.9 cal kyr BP. Ωστόσο, τα δεδομένα από τη λίμνη Lago Grande di Monticchio (Allen et al., 2002), την ανατολική Μεσόγειο (Bar-Matthews et al., 1999) και την περιοχή του Αιγαίου (Kotthoff et al., 2008) δεν εντοπίζουν σημαντική κλιματική μεταβολή την περίοδο αυτή.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

σραστ

Υπολογίστηκαν και εφαρμόστηκαν παλαιοκλιματικές εξισώσεις συσχέτισης μεταξύ των τιμών δ¹⁸O_c του υδροξυαπατίτη των οστών και των τιμών δ¹⁸O_w του πόσιμου νερού για την άγρια πανίδα. Η κατακόρυφη ανάπτυξη των τιμών δ¹⁸O_w του πόσιμου νερού σε σχέση με το βάθος, και εν συνεχεία με τις τιμές ¹⁴C όπως προέκυψαν από το μοντέλο βάθους-ραδιοχρονολογήσεων, εντοπίζει ένα ψυχρότερο επεισόδιο μεταξύ 3.8 kyr BP (4.9 cal kyr BP) και 4.5 kyr BP (5.6 cal kyr BP) ενώ στη συνέχεια, μια μετάβαση σε θερμότερες συνθήκες περίπου το 2.0 kyr BP (2.7 cal kyr BP). Το ισοτοπικό μοντέλο στην περιοχή του Δισπηλιού, σε σχέση με τις τιμές ¹⁴C, είναι συνεπές με ισοτοπικό μοντέλο της Μεσογείου (**Finné et al, 2011**) στα πλαίσια της Μέσης/Νεότερης Νεολιθικής περιόδου, όπως έχει καταγραφεί από διάφορα αρχαιολογικά υλικά. Λεπτομερέστερα, οι ισοτοπικές τιμές οξυγόνου και άνθρακα σε γαστερόποδα από τη λίμνη Παμβώτιδα στα Ιωάννινα (βόρειο-δυτική Ελλάδα) παρουσιάζουν μία παρόμοια διακύμανση (**Frogley, M.R., 2001**). Στα πλαίσια αυτής της διακύμανσης ένα πιο κρύο επεισόδιο (πιο αρνητικές τιμές δ¹⁸O) καταγράφεται την

FOOPATTO περίοδο 3.6-3.8 kyr BP. Στο Δισπηλιό αυτή η καταγραφή του πιο ψυχρού επεισοδίου (μετάβαση σε πιο αρνητικές τιμές) εντοπίζεται μετά το 4.5 kyr BP (5.6 cal kyr BP) και μέχρι το 3.8 kyr BP (4.9 cal kyr BP) με διαφορές τιμών Δ^{18} O από -1.1‰ έως -1.5‰. Αντίθετα μετά το 3.8 kyr BP (4.9 cal kyr BP) και μέχρι το 2.0 kyr BP (2.7 cal kyr BP) οι δ¹⁸O_w τιμές παρουσιάζουν μία μετατόπιση $\Delta^{18}O=1.2$ ‰ σε πιο θετικές τιμές αντανακλώντας πιο θερμές συνθήκες. Μία παρόμοια εικόνα προκύπτει και από τα δεδομένα του σπηλαίου Soreq (Bar-Matthews et al., 1999) που δικαιολογούν επίσης τη μετάβαση σε πιο ψυγρές συνθήκες την περίοδο 3.5-4.2 kyr BP και στη συνέχεια τη καταγραφή πιο θερμών συνθηκών την περίοδο 2.5-3.0 kyrs BP. Οι ισοτοπικές τιμές δ¹⁸Ο από σπηλαιοθέματα σε σπήλαια στη νοτιοδυτική Ρουμανία και τη βορειοανατολική Ιταλία, Τεργέστη, δείχνουν ψυχρότερες συνθήκες στα διαστήματα 5.2 kyrs BP και 4.4 kyrs BP (Constantin et al., 2007), and 4.8 kyrs BP και 4.1 kyrs BP (Frisia et al., 2005; Frisia et al., 2006) αντίστοιγα. Αυτά τα ψυχρά επεισόδια ακολουθήθηκαν από θερμότερες συνθήκες όπου κορυφώθηκαν το 3.3-3.1 kyrs BP περίπου. Επιπλέον, στο νοτιοανατολικό Αιγαίο (Rohling et al., 2002; Triantaphyllou et al., 2009) και στην Ιόνιο θάλασσα (Emeis et al., 2000) οι ψυχρότερες συνθήκες παρατηρούνται περίπου το 3.0 kyrs BP και το 2.8 kyrs BP αντίστοιχα. Οι θερμότερες θερμοκρασίες στην επιφάνεια της θάλασσας καταγράφονται στην Ιόνιο θάλασσα και στην ακτή της Λεβαντίνιας Λεκάνης το 2.4 kyrs BP (Emeis et al., 2000) ενώ στην Αδριατική θάλασσα το 3500-2000 yrs BP (Oldfield et al., 2003). Όπως ήδη ειπώθηκε πιο πάνω, και στο Δισπηλιό οι δ¹⁸Ow τιμές εμφανίζουν μία θετική μετατόπιση 2.0 kyr BP (2.7 cal kyr BP) σε πιο θετικές τιμές αντανακλώντας πιο θερμές συνθήκες. Γενικότερα, σε μία ευρύτερη κλίμακα, πέρα από την περιοχή της Μεσογείου, η περίοδος 4.4.-4.2 kyrs BP αντιστοιχεί σε πιο ψυχρές περιόδους στην περιοχή του βόρειου Ατλαντικού (Solomina et al., 2015) όπως προκύπτει από πλήθος σταθμών.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι ισοτοπικές τιμές αζώτου για τα δείγματα αγριόχοιρων είναι μεγαλύτερες από αυτές των ζαρκαδιών. Σύμφωνα με το μοντέλο πρωτεΐνης, βασισμένο στη συσχέτιση των τιμών δ¹⁵N και του ύψους κατακρημνισμάτων τα δείγματα κολλαγόνου του αγριόχοιρου εμφάνισαν ποσοστά φυτικής και ζωικής πρωτεΐνης 70% και 30% αντίστοιχα. Αντίθετα, στην περίπτωση που δεν λαμβάνονταν υπόψιν τα κατακρημνίσματα τα ποσοστά φυτικής και ζωικής πρωτεΐνης υπολογίστηκαν 35% και 65% αντίστοιχα. Πέρα λοιπόν από την απόδειξη της κατά βάση φυτοφαγικής δίαιτας των αγριόχοιρων από την ανασκαφή του Δισπηλιού απεδείχθη και η διατάραξη του μοντέλου πρωτεΐνης στην περίπτωση που δεν λαμβάνοτας σε λανθασμένα συμπεράσματα.



A key objective of this study was the investigation of palaeohydrological and paleoclimatic changes in Kastoria Lake basin. The benchmark was the archaeological excavations of Dispilio, the unique lakeside settlement excavation in Greece. The reconstitution of paleoclimatic conditions attempted through sediments initially and then through the study of biological material (animal bones) from the archaeological excavation of Dispilio. Animal bone and teeth samples subjected to suitable protocols for the extraction of the organic (collagen) and inorganic (hydroxyapatite) phase and then tested to identify any diagenetic events that might affect the paleoclimatic interpretation. Mineralogical methods (SEM, XRF, FTIR) applied to hydroxyapatite samples as well as the C/N ratio calculated for the collagen samples isolating a group of samples that have been affected by the interaction with ambient water and the precipitation of recrystallized apatite. Rest of samples subjected to isotopic analysis; $\delta^{18}O_c$, $\delta^{13}C$ for hydroxyapatite and $\delta^{15}N$, $\delta^{13}C$, ¹⁴C for collagen samples.

The isotope data $\delta^{18}O_c$, $\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$ on sediment samples from Dispilio excavated trenches in cross section showed the presence of wetter conditions about 3.4 kyr BP (4.2 cal kyr BP) and 4.6 kyr BP (5.7 cal kyr BP). The period about 2.0 kyr BP (2.7 cal kyr BP) presented δ^{18} O -12.5 ‰ PDB and δ^{13} C -21.7 ‰ PDB values. This pronounced shift to more negative oxygen and carbon isotope values reflected an intense drainage episode under the influence of wetter conditions and/or a strong anthropogenic pressure at the subbasin of Neolithic settlement of Dispilio. Radiocarbon ¹⁴C measurements on collagen and sediment samples updated the literature database and in combination with the stable isotopes demonstrated an activation of stronger sedimentation mechanisms approximately 2.0 kyr BP as a result of deforestation episodes and/or under wetter conditions. Paleoclimatic equations between $\delta^{18}O_c$ of animal bone hydroxyapatite and $\delta^{18}O_w$ of drinking water were calculated and applied to the different kinds of animals. The vertical growth of drinking water $\delta^{18}O_w$ values with respect to depth, and ${}^{14}C$ values as resulted from the depth-radiocarbon model, detects a colder episode between 3.8 kyr BP (4.9 cal kyr BP) and 4.5 kyr BP (5.6 cal kyr BP) and then a transition to warmer conditions approximately about 2.0 kyr BP (2.7 cal kyr BP). Nitrogen isotope values for wild boar samples were higher than those of roe deer samples. According to the protein model based on the correlation between $\delta^{15}N$ and precipitation regime, collagen samples from wild boar highlighted a diet with protein efficiency ratios of 70:30 mixtures of vegetable:plant protein. Conversely, if we don't consider the precipitation regime plant and animal protein ratios were calculated 35% and 65% respectively. In addition to demonstrating the basically vegetarian diet of wild boar from Dispilio excavation, it was proved the influence of the precipitation regime on protein model.



Allen, P.A. & Collinson, J.D. 1986. "Lakes", 63-94, In: Reading, H.G. (ed.), Sedimentary environments and facies. Oxford: Blackwell

Allen, H.D. 1990. "A Postglacial record from the Kopais Basin, Greece". In Bottema, S., Entjes-Nieborg, G. and van Zeist, W, editors, Man's role in the shaping of the western Mediterranean landscape. Rotterdam: Balkema, 173-82.

Allen, J.R.M., Watts, W.A., McGee, E., Huntley, B., 2002. Holocene environmental variability e the record from Lago Grande di Monticchio, Italy. Quaternary International 88, 69-80.

Alley R. B, Agustsdottir A. M. 2005. The 8k event: cause and consequences of a major Holocene abrupt climate change. *Quaternary Science Reviews*, 24, 1123-1149.

Altabet, M. A. and R. Francois. 1994. Sedimentary nitrogen isotopic ratio as a recorder for surface ocean nitrate utilization. Global Biogeochem. Cycles 8: 103-116.

Ambrose, S.H., 1991. Effects of diet, climate and physiology on nitrogen isotope abundances in terrestrial foodwebs. Journal of Archaeological Science 18, 293-317.

Ambrose, S.H., 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, G. Grupe (Eds.), Prehistoric Human BonedArchaeology at the Molecular Level, Springer-Verlag, Berlin, 1993, pp. 1-37

Ammerman, A., Biagi, P. (Eds.), 2003. The Widening Harvest. The Neolithic Transition in Europe: Looking Back, Looking Forward. Archaeological Institute of America, Boston.

Angerosa, F., Bréas, O., Contento, S., Guillou, C., Reniero, F., & Sada, E., 1999. Application of stable isotope ratio analysis to the characterization of the geographical origin of olive oils. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 47: 1013-1017.

Athanasiadis, N., Tonkov, S., Atanassova, J., Bozilova, E., 2000. "Palynological study of Holocene sediments from Lake Doirani in northern Greece", *Journal of Paleoimnology* 24, 331-342.

Aufgebauer, A., Panagiotopoulos, K., Wagner, B., Schaebitz, F., Viehberg, F.A., Vogel, H., Zanchetta, G., Sulpizio, R., Leng, M.J., Damaschke, M., 2012. "Climate and environmental change in the Balkans over the last 17 ka recorded in sediments from Lake Prespa (Albania/F.Y.R. of Macedonia/Greece), *Quaternary International*, 274, pp. 122-135

Ayliffe, L.K., Cerling, T.E., Robinson, T., West, A.G., Sponheimer, M., Passey, B., Hammer, J., Roeder, B., Dearing, D. & Ehleringer, J., 2004. Turnover of carbon isotopes in tail hair and breath CO₂ of horses fed an isotopically varied diet. Oecologia 139, 11-12.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

ισρας

Balasse, M., Bocherens, H., Mariotti, A., Ambrose, S.H., 2001. Detection of dietary changes by intra-tooth carbon and nitrogen analysis: an experimental study of dentine collagen of cattle (Bos taurus). J. Archaeol. Sci. 28: 235-245.

Balasse, M., 2002. Reconstructing dietary and environmental history from enamel isotopic analysis: time resolution of intra-tooth sequential sampling, International Journal of Osteoarchaeology, 12, 155-165.

Balasse, M., 2003. Potential biases in sampling design and interpretation of intra-tooth isotope analysis, International Journal of Osteoarchaeology, 13, 3-10.

Balasse, M., Evin, A., Tornero, C., et. al., 2016. Wild, domestic and feral? Investigating the status of suids in the Romanian Gumelnița (5th mil. cal BC) with biogeochemistry and geometric morphometrics, Journal of Anthropological Archaeology, Volume 42: 27-36.

Balter V., Bocherens H., Person A., Labourdette N., Renard M., Vandermeersch B., 2002. "Ecological and physiological variability of Sr/Ca and Ba/Ca in mammals of West European mid-Wurmian food webs", Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 186, pp. 127-143

Barker, G., 2006. The Agricultural Revolution in Prehistory. Why Did Foragers Become Farmers? Oxford University Press, Oxford.

Bar-Matthews, M., Ayalon, A., and Kaufman, A., 1997. Late Quaternary paleoclimate in the eastern Mediterranean region from stable isotope analysis of speleothems at Soreq Cave, Israel, Quaternary Res., 47, 155-168.

Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Kaufman, A., Wasserburg, G.J., 1999. The Eastern Mediterranean paleoclimate as a reflection of regional events: Soreq cave Israel. Earth and Planetary Science Letters 166, 85-95.

Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Gilmour, M., Matthews, A., and Hawkesworth, C. J., 2003. Sea–land oxygen isotopic relationships from planktonic foraminifera and speleothems in the Eastern Mediterranean region and their implication for paleorainfall during interglacial intervals, Geochim. Cosmochim. Ac., 67, 3181-3199.

Bar-Matthews, M., Ayalon, A., 2005. Evidence from speleothem for abrupt climatic chantes during the Holocene and their impact on human seetlements in the Eastern Mediterranean region: Dating methods and

stable isotope systematics. In Fouache, E. and Pavlopoulos, K. (ed.) Sea level changes in Eastern Mediterranean during Holocene- indicators and human impacts. Zeitschrift fur GeomorphologieN.F. Supplement Volume 137, 45-59. Berlin-Stuttgart.

Barrett, J.H., Richards, M.P., 2004. Identity, gender, religion and economy: new isotope and radiocarbon evidence for marine resource intensification in early historic orkney, Scotland, UK Eur. J. Archaeol., 7, pp. 249-271

Bar-Yosef, O. and Belfer-Cohen, A., 1989. The origins of sedentism and farming communities in the Levant, J. World Prehist., 3, 447-498.

Bayliss, A., Shepherd Popescu, E., Beavan-Athfield, N., Bronk Ramsey, C., Cook, G.T., Locker, A., 2004. The Potential significance of dietary offsets for the interpretation of radiocarbon dates: an archaeologically significant example from medieval Norwich. Journal of Archaeological Science 31, 563-575.

Bender, M. M., 1968. Radiocarbon 10, 468-72.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Benito, G., Macklin, M. G., Zielhofer, C., Jones, A. F., and Machado, M. J., 2015. Holocene flooding and climate change in the Mediterranean, Catena, 130, 13-33.

Berger, J.-F., Lespez, L., Kuzucuoğlu, C., Glais, A., Hourani, F., Barra, A., and Guilaine, J., 2016. Interactions between climate change and human activities during the early to mid-Holocene in the eastern Mediterranean basins, Clim. Past, 12, 1847-1877.

Betts, F., Blumenthal, C., Posner, A.S., 1981. Bone mineralization, Journal of Crystal Growth 53, 63-73.

Bigeleisen, J., 1965. Chemistry of isotopes, Science, 147:463-471.

Bocherens H., Fizet M. & Mariotti A., 1994. Diet, physiology and ecology of fossil mammals as inferred from stable carbon and nitrogen isotope biogeochemistry: implications for Pleistocene bears. P a l a e o g e o g r., Palaeoclimatol., Palaeoecol., 107: 213-225.

Bocherens, H., Koch, P.L., Mariotti, A., Geraads, D., Jaeger, J., 1996. "Isotopic biogeochemistry (¹³C, ¹⁸O) of mammalian enamel from African Pleistocene hominid sites", *Palaios 11* (4), 306-318

Bocherens, H., Drucker, D., 2003. Reconstructing Neandertal diet from 120.000 to 30.000 BP using carbon and nitrogen isotopic abundances. In: Patou-Mathis, M., Bocherens, H. (Eds.), Le Rôle de l'Environnement dans les Comportements des Chasseurs-Cueilleurs Pre historiques. British Archaeological Reports International Series 1105, pp. 1-7.

Bocherens, H., Drucker, D.G., Billiou, D., Patou-Mathis, M., Vandermeersch, B., 2005. Isotopic evidence for diet and subsistence pattern of the Saint-Césaire I Neanderthal: review and use of a multi-source mixing model. J. Hum. Evol. 49: 71-87.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Bocherens, H., Polet, C., Toussaint, M., 2007. Palaeodiet of Mesolithic and Neolithic populations of Meuse Basin (Belgium): evidence from stable isotopes, Journal of Archaeological Science, Volume 34, Issue 1, January 2007, Pages 10-27

Bocherens H. and Drucker D.G., 2013. "Carbonate Stable Isotopes: Terrestrial Teeth and Bones", In Encyclopedia of Quaternary Science (Second Edition), edited by Scott A. EliasCary J. Mock, Elsevier, Amsterdam, Pages 304-314

Bogaard, A., Heaton, T.H.E., Poulton, P., Merbach, I., 2007. The impact of manuring on nitrogen isotope ratios in cereals: archaeological implications for reconstruction of diet and crop management practices. J. Archaeol. Sci. 24: 335-343.

Bordon, A., Peyron, O., Lézine, A. M., Brewer, S., and Fouache, E., 2009. Pollen-inferred late-glacial and Holocene climate in southern Balkans (Lake Maliq), Quaternary Int., 200, 19-30.

Bottema S., 1979. "Pollen analytical investigations in Thessaly (Greece)", Palaeohistoria, 21, 19-40

Brayshaw, D. J., Rambeau, C. M., and Smith, S. J., 2011. Changes in Mediterranean climate during the Holocene: Insights from global and regional climate modelling, The Holocene, 21, 15-31.

Bréas, O., Guillou, C., Reniero, F., Sada, E., & Angerosa, F., 1998. Oxygen-18 measurement by continuous flow pyrolysis/isotope ratio mass spectrometry of vegetable oils. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 12(4): 188-192.

Bronk Ramsey, C., Higham, T., Bowles, A., Hedges, R., 2004. Improvements to the pre-treatment of bone at Oxford. Radiocarbon 46 (1), 155-163.

Brown, T.A., Nelson, D.E., Vogel, J.S., Southon, J.R., 1988. Improved collagen extraction by modified Longin method. Radiocarbon 30 (2), 171-177.

Bryant, J. D., Koch, P. L., 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*, v. 60, no. 24, p. 5145-5148

Butzer, K.W., 2005. "Environmental history in the Mediterranean world: cross diciplinary investigations of cause-and-effect for degradation and soil erosion", *Journal of Archaeological Science*, 32, 1773-1800.

Camacho, N.P., Rinnerthaler, S., Paschalis, E.P., Mendelsohn, R., Boskey, A.L., Fratzl, P., 1999. Complementary information on bone ultrastructure from scanning small angle x-ray scattering and Fouriertransform infrared microspectroscopy, Bone 25, 287-293.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Canti M, Huisman DJ. 2015. Scientific advances in geoarchaeology during the last twenty years. Journal of Archaeological Science 56: 96-108.

Caut S, Angulo E, Courchamp F., 2009. Variation in discrimination factors (δ^{15} N and δ^{13} C): the effect of diet isotopic values and applications for diet reconstruction. J Appl Ecol 46: 443-45

Cravotta CA., 1997. Use of stable isotopes of carbon, nitrogen, and sulphur to identify sources of nitrogen in surface waters in the lower Susquehanna River Basin, Pennsylvania. U.S. Geological Survey watersupply paper 2497, U.S., Geological Survey. Branch of Information Services, Denver

Cerling TE, Harris JM., 1999. Carbon isotope fractionation between diet and bioapatite in ungulate mammals and implications for ecological and paleocogical studies. Oecologia 120: 347-363

Chantzi, P., Poutouki, A. E., and Dotsika, E., 2016. D-O-C Stable Isotopes, ¹⁴C Radiocarbon and Radiogenic Isotope Techniques Applied in Wine Products for Geographical Origin and Authentication, Grape and Wine Biotechnology, Prof. Antonio Morata (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/64933

Chapman, B., M. Trani. 2007. Feral Pig (Sus scrofa). Pp. 540-544 in M Trani (Griep), W Ford, B Chapman, eds. The Land Manager's Guide to Mammals of the South. Durham, NC: The Nature Conservancy and the US Forest Service, Southern Region.

Chatzitoulousis, S. 2008. "Woodworking technology at the Neolithic lakeside settlement of Dispilio, Kastoria (in Greek with English abstract)", *Anaskamma*, 1:93-123

Chourmouziadis, GC, 1996. The prehistoric lakeside settlement of Dispilio (Kastoria). Thessaloniki: Codex.

Chourmouziadis, GC, 2002. "The Dispilio excavations", In: Chourmouziadis G, editor. Dispilio, 7500 Years after, Thessaloniki: University Studio Press: 11-23. In Greek.

Chourmouziadis, GC, Sofronidou, M., 2007. "Dispilio near Kastoria: the prehistoric lake settlement", In: Valavanis P. editor, *Great Moments in Greek Archaeology*, Los Angeles: J Paul Getty Museum, p 272-83.

Cis Van Vuure., 2005. Retracing the Aurochs - History, Morphology and Ecology of an extinct wild Ox.

Clark, I.D., Fritz, P., 1997. Environmental Isotopes in Hydrology. Lewis Publishers, Boca Raton, NY. 328pp.

Cline J. D. and Kaplan I. R., 1975. Isotopic fractionation of dissolved nitrate during denitrification in the eastern tropical North Pacific Ocean. Marine Chemistry 3, 271-299.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Coates, J., 2000. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, Encyclopedia of Analytical Chemistry, 10815-10837

Cohen, M.N., 2008. Implications of the NDT for worldwide health and mortality in prehistory. In: Bocquet-Appel, J.-P., Bar-Yosef, O. (Eds.), The Neolithic Demographic Transition and its Consequences. Springer, New York: 481-500.

Collins, M.J., Galley, P., 1998. Towards an optimal method of archaeological collagen extraction: The influence of pH and grinding. Ancient Biomolecules 2, 209-222.

Colonese, A.C., Zanchetta, G., Dotsika, E., Drysdale, R.N., Fallick, A.E., Grifoni Cremonesi, R., Manganelli, G., 2010. Early Holocene land snail shell stable isotope record from Grotta di Latronico 3 (southern Italy). Journal of Quaternary Science 25 (8), 1347-1359.

Colonese, A.C., Zanchetta, G., Drysdale, R.N., Fallick, A.E., Manganelli, G., Lo, Vetro D., Martini, F., Di Giuseppe, Z., 2011. Stable isotope composition of Late Pleistocene-Holocene Eobania vermiculata (Müller, 1774) (Pulmonata, Stylommatophora) shells from the Central Mediterranean basin: data from Grotta d'Oriente (Favignana, Sicily). Quaternary International 244, 76-87.

Constantin, S., Bojar, A.V., Lauritzen, S.E., Lundberg, J., 2007. Holocene and late Pleistocene climate in the sub-Mediterranean continental environment: a speleothem record from Poleva cave (Southern Carpathians, Romania). Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 243, 322-338.

Coplen, T.B., Kendall, C., Hopple, J., 1983. "Comparison of stable isotope reference samples", *Nature 302*, 236-238.

Coplen T. B., 1996. "New guidelines for reporting stable hydrogen, carbon, and oxygen isotope-ratio data", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 60, Issue 17, September 1996, Pages 3359-3360

Cormie A.B., Luz B., Schwarcz H.P., 1994. "Relationship between the hydrogen and oxygen isotopes of deer bone and their use in the estimation of relative humidity", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 58, Issue 16, Pages 3439-3449

Cormie, A. B. & Schwarcz, H. P., 1995. Effects of climate on deer bone $\delta^{15}N$ and $\delta^{13}C$: lack of precipitation effects on $\delta^{15}N$. Geochimica et Cosmochimica Acta 60, 4161-4166.

Craig, H., 1953. The geochemistry of stable carbon isotopes. Geochim. Cosmochim. Acta 3: 53-92.

Craig, H., 1961. Isotope variations in meteoric waters. Science 133, 1702-1703

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Craig, O.E., Biazzo, M., Colonese, A.C., Giuseppe, Z., Martinez-Labarga, C., Vetro, D., Lelli, R., Martini, F., Rickards, O., 2010. Stable isotope analysis of Late Upper Palaeolithic human and faunal remains from Grotta del Romito (Cosenza), Italy, Journal of Archaeological Science, Volume 37, Issue 10, Pages 2504-2512

Dangaard, W., 1964. Stable isotopes in precipitation. Tellus 16, 436-468.

D'Angela D, Longinelli A., 1990. Oxygen isotopes in living mammal's bone phosphate: Further results. Chem Geol 86:75-82

Daravinga, K., 2002. "Soil micromorphological approach of a waterlogged Neolithic Lakeside settlement in Dispilio (Kastoria), Greece". MSc in Palaeoecology of Human Societies. London: *University College, Institute of Archaeology*.

Darimont, C.T., Reimchen, T.E., 2002. Intra-hair stable isotope analysis implies seasonal shift to salmon in gray wolf diet. Can. J. Zool. 80: 1638-1642

Dawson TE, Brooks PD. 2001. Fundamentals of stable isotope chemistry and measurement. See Unkovich et al. 2001, pp. 1-18

Dawson, T. E., Mambelli, S., Plamboeck, A. H., Templer, P. H., & Tu, K. P., 2002. Stable Isotopes in Plant Ecology. Annual Review of Ecology and Systematics, 33(1), 507-559

de Menocal, P., Ortiz, J., Guilderson, T., Adkins, J., Sarnthein, M., Baker, L., Yarusinsky, M., 2000. Abrupt onset and termination of the Africal Humid Period: rapid climate responses to gradual insolation forcing. Quaternary Sci. Rev. 19, 347-361.

DeNiro MJ, Epstein S., 1976. You are what you eat (plus a few permil): the carbon isotope cycle in food chains. Geological Society of America Abstracts with Programs 8: 834-835

DeNiro, M.J., Epstein, S., 1978. Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. Geochim. Cosmochim. Acta 42: 495-506

DeNiro, M.J., Epstein, S., 1981. Influence of diet on the distribution of nitrogen isotopes in animals. Geochimica et Cosmochimica Acta 45, 341-351.

DeNiro, M.J., Schoeninger, M.J., 1983. Stable carbon and nitrogen isotope ratios of bone collagen: variations within individual, between sexes, and within populations raised on monotonous diets. Journal of Archaeological Science 10, 199-203

DeNiro, M.J., 1985. Postmortem Preservation and Alteration of in vivo Bone Collagen Isotope Ratios in Relation to Paleodietary Reconstruction. Nature 317:806-809.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Denton, G.H., Karlén, W., 1973. Holocene climatic variations - Their pattern and possible cause. Quaternary Res. 3, 155-205.

Desprat, S., Combourieu-Nebout, N., Essallami, L., Sicre, M. A., Dormoy, I., Peyron, O., Siani, G., Bout Roumazeilles, V., and Turon, J. L., 2013. Deglacial and Holocene vegetation and climatic changes in the southern Central Mediterranean from a direct land-sea correlation, Clim. Past, 9, 767-787.

Diefendorf AF, Patterson WP, Holmden C, Mullins HT., 2008. Carbon isotopes of marl and lake sediment organic matter reflect terrestrial landscape change during the late Glacial and early Holocene (16.800 to 5.540 cal yr B.P.): a multiproxy study of lacustrine sediments at Lough Inchiquin, western Ireland. J Paleolimnol 39:101-115

Digerfeldt, G., Olsson, S. & Sandgren, P., 2000. "Reconstruction of lake-level changes in lake Xinias, central Greece, during the last 40 000 years", *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 158*, 65-82.

Dole, M., Lange, G. A., Rudd, D. P. & Zaukelies, D. A., 1954. "Isotopic composition of atmospheric oxygen and nitrogen", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *6*, 65–78

Dotsika, E., Lykoudis, S., Poutoukis, D., 2010. Spatial distribution of the isotopic composition of precipitation and spring water in Greece. Glob. Planet. Change 71, 141-149.

Dotsika, E., Zisi, N., Tsoukala, E., Poutoukis, D., Lykoudis, S., 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), pp. 291-301

Dorr, H. and Miinnich, K. O., 1980. Carbon-14 and carbon-13 in soil CO₂. In Stuiver, M. and Kra, R. S., eds., Proceedings of the 10th International 14C Conference. Radiocarbon 22(3): 909-918.

Drucker, D.G., Bridault, A., Iacumin, P. and Bocherens, H., 2009. Bone stable isotopic signatures (¹⁵N, ¹⁸O) as tracers of temperature variation during the Late-glacial and early Holocene: case study on red deer *Cervus elaphus* from Rochedane (Jura, France). Geol. J., 44: 593–604

Duhr A., Hilkert A.W., 2004: Application note 30049: Automated H_2/H_2O Equilibration for δD Determination on Aqueous Samples Using Thermo Scientific GasBench II. Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany.

Eastwood, W. J., Leng, M. J., Roberts, N., and Davis, B., 2007. Holocene climate change in the eastern Mediterranean region: a comparison of stable isotope and pollen data from Lake Gölhisar, southwest Turkey, J. Quaternary Sci., 22, 327-341.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Ecker M., Bocherens H., Julien M.A., Rivals F., Raynal J.P., Moncel M.H., 2013. "Middle Pleistocene ecology and Neanderthal subsistence: Insights from stable isotope analyses in Payre (Ardèche, southeastern France)", *Journal of Human Evolution*, Volume 65, Issue 4, Pages 363-373

Ehleringer, J. R., Hall, A. E., Farquhar, G. D., 1993: Eds. Stable Isotopes and Plant Carbon-Water Relations; Academic Press: San Diego, CA, 1993

Elias, R. W., Hirao, Y., and Patterson, C. C., 1982. "The circumvention of the natural biopurification of calcium along nutrient pathways by atmospheric inputs of industrial lead". Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 46, no. 12, p. 2561-2580

Emeis, K.C., Struck, U., Schulz, H-M., Rosenberg, R., Bernasconi, S., Erlenkeuser, H., Sakamoto, T., Martinez-Ruiz, F., 2000. Temperature and salinity variations of Mediterranean Sea surface waters over the last 16.000 years from records of planktonic stable oxygen isotopes and alkenone unsaturation ratios. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 158, 259-280.

Epstein, S., Mayeda, T., 1953. "Variation of ¹⁸O content of waters from natural sources", Geochimica et Cosmochimica Acta 4 (5), 213-224

Ericson, J. E., 1985. Strontium isotope characterization in the study of prehistoric human ecology, Journal of Human Evolution, 14, 503-514.

Eriksson, G., Frei, K.M., Howcroft, R., Gummesson, S., Molin, F., Lidén, K., Frei, R., Hallgren, F., 2016. Diet and mobility among Mesolithic hunter-gatherers in Motala (Sweden) - The isotope perspective, Journal of Archaeological Science: Reports, Available online 3 June 2016, ISSN 2352-409X, http://dx.doi.org/10.1016/j.jasrep.2016.05.052.

Facorellis, G., & Maniatis, G., 2002. Sample dating results with the method of 14C. In G.C. Hourmouziades (Ed.), Dispilio 7500 years after (pp. 289-294). Thessaloniki: University Studio Press (in Greek).

Farlay D. and Boivin G., 2012. Bone Mineral Quality, Osteoporosis, PhD. Yannis Dionyssiotis (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/29091.

Faure, G., 1986. Principles of Isotope Geology, second edition, John Wiley and Sons, New York, 589 p.

Finné M, Holmgren K, Sundqvist HS, Weiberg E, Lindblom M., 2011. "Climate in the eastern Mediterranean, and adjacent regions, during the past 6000 years: A review", *J Archaeol Sci.*, 38 (12), 3153-3173

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Fizet, M., Mariotti, A., Bocherens, H., Lange-Badre, B., Vandermeersch, B., Borel, J. P., and Bellon, G., 1995. Effect of diet, physiology and climate on carbon and nitrogen isotopes of collagen in a late Pleistocene anthropic paleoecosystem (France, Charente, Marillac). Journal of Archaeological Science 22, 67-79.

Fletcher, W. J., Debret, M., and Goñi, M. F. S., 2013. Mid-Holocene emergence of a low-frequency millennial oscillation in western Mediterranean climate: implications for past dynamics of the North Atlantic atmospheric westerlies., The Holocene, 23, 153-166.

Fontes et al., 1980. "Environmental isotopes in ground water hydrology", In: Fritz, P. and Fontes, J. Ch. (Eds.), (1980). *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, vol. 1, Elsevier, New York, pp. 74-140

Fornander, E., Eriksson, G., Lidén, K., 2008. Wild at heart: Approaching Pitted Ware identity, economy and cosmology through stable isotopes in skeletal material from the Neolithic site Korsnäs in Eastern Central Sweden, Journal of Anthropological Archaeology, Volume 27, Issue 3: 281-297

Francke, A., Wagner, B., Just, J., Leicher, N., Gromig, R., Baumgarten, H., Vogel, H., Lacey, J.H., Sadori, L., Wonik, T., Leng, M.J., Zanchetta, G., Sulpizio, R., Giaccio, B., 2016. "Sedimentological processes and environmental variability at Lake Ohrid (Macedonia, Albania) between 637 ka and the present", Biogeosciences, 13 (4), pp. 1179-1196

Fraser, R.A., Bogaard, A., Heaton, T., Charles, M., Jones, G., Christensen, B.T., Halstead, P., Merbach, I., Poulton, P.R., Sparkes, D., Styring, A.K., 2011. Manuring and stable nitrogen isotope ratios in cereals and pulses: towards a new archaeobotanical approach to the inference of land use and dietary practices. J. Archaeol. Sci. 28: 2790-2804.

Friedman, I., Smith, G.I., 1970. Deuterium content of snow cores from Sierra Nevada area. Science 169, 467-470.

Friedman, I., and O'Neil, J. R., 1977. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest: Data of geochemistry. Geological Survey Professional Pap. 440-KK, U.S. Government Printing Office.

Frisia, S., Borsato, A., Spotl, C., Villa, I., Cucchi, F., 2005. Climate variability in the SE Alps of italy over the past 17 000 years reconstructed from a stalagmite record. Boreas 34, 445-455.

Frisia, S., Borsato, A., Mangini, A., Spötl, C., Madonia, G., and Sauro, U., 2006. Holocene climate variability in Sicily from a discontinuous stalagmite record and the Mesolithic to Neolithic transition, Quaternary Res., 66, 388-400.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Frogley, M.R., Griffiths, H.I., Heaton, T.H.E., 2001. Historical biogeography and late Quaternary environmental change of Lake Pamvotis, Ioannina (north-western Greece): evidence from ostracods. Journal of Biogeography 28, 745-756.

Fouache, E., Desrulles, S., Magny, M., Bordon, A., Oberweiler, C., Coussot, C., Touchais, G., Lera, P., Lézine, A.-M., Fadin, L., Roger, R., 2010. Palaeogeographical reconstructions of Lake Maliq (Korça Basin, Albania) between 14,000 BP and 2000 BP. Journal of Archaeological Science 37, 525-535.

Fuchs, M., 2007. "An assessment of human versus climatic impacts on Holocene soil erosion in NE Peloponnese, Greece", *Quaternary Research*, 67, 349-356.

Garvie-Lok, S.J., Varney, T.L., Katzenberg, M.A., 2004. Preparation of bone carbonate for stable isotope analysis: The effects of treatment time and acid concentration. Journal of Archaeological Science 31, 763-776.

Gat JR, Lister GS., 1995. The "catchment effect" on the isotopic composition of lake waters; its importance in palaeolimnological interpretations. In: Frenzel B (ed.) Problems of Stable Isotopes in Tree-Rings, Lake Sediments and Peat-Bogs as Climatic Evidence for the Holocene, vol. 15, ch. 1, pp. 1–16. Stuttgart, Germany: Akademie der Wissenschaften und der Literatur.

Genoni, L., Iacumin, P., Nikolaev, V., Gribchenko, Y., 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

Ghilardi. M et al., 2012. "The impact of rapid early- to mid-Holocene palaeoenvironmental changes on Neolithic settlement at Nea Nikomideia, Thessaloniki Plain, Greece," Quaternary International 206, 47-61.

Gómez-Paccard, M., Larrasoaña, J. C., Sancho, C., Muñoz, A., Mc-Donald, E., Rhodes, E. J., and Beamud, E., 2013. Environmental response of a fragile, semiarid landscape (Bardenas Reales Natural Park, NE Spain) to Early Holocene climate variability: A paleo-and environmental-magnetic approach, Catena, 103, 30-43.

Göktürk, O. M., Fleitmann, D., Badertscher, S., Cheng, H., Edwards, R. L., Leuenberger, M., and Kramers, J., 2011. Climate on the southern Black Sea coast during the Holocene: implications from the Sofular Cave record, Quaternary Sci. Rev., 30, 2433-2445.

Goude, G., Fontugne, M., 2016. Carbon and nitrogen isotopic variability in bone collagen during the Neolithic period: Influence of environmental factors and diet, Journal of Archaeological Science, Volume 70: 117-131

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Greig J.R.A., Turner J., 1974. "Some pollen diagrams from Greece and their archaeological significance", *Journal of Archaeological Science*, Volume 1, Issue 2, June 1974, Pages 177-194

Gröcke, D.R., 1997. Stable-isotope studies on the collagenic and hydroxylapatite components of fossils: Palaeoecological implications, Lethaia 30, 65-78.

Gröcke, D. R., Bocherens, H. & Mariotti, A., 1998. Annual rainfall and nitrogen-isotope correlation in macropod collagen: Application as a palaeoprecipitation indicator. Earth and Planetary Science Letters 153, 279-286.

Gronenborn, D., 2009. Transregional Culture Contacts and the Neolithisation Process in Northern Central Europe. In: Ceramics before Farming: the Origins and Dispersal of Pottery among Hunter-Gatherers of Northern Eurasia from 16000 BP. London: University College London Institute of Archaeology Publications (Left Coast Press)

Jahren, A.H., Todd, L.C., Amundson, R.G., 1998. Stable isotope dietary analysis of bison bone samples from the Hudson-Meng bonebed: effects of paleotopography, Journal of Archaeological Science 25, 465-475.

Halstead, P., 1996. The development of agriculture and pastoralism in Greece: when, how, who and what? In D. H. Harris (ed.), The Origins and Spread of Agriculture and Pastoralism in Eurasia, pp. 296–309. London: University of London Press.

Hays, P.D., Grossman, F.I., 1991. "Oxygen isotopes in meteoric calcite cements as indicators of continental palaeoclimate". *Geology* 19, 441-444.

Heaton, T.H., Vogel, J.C., von la Chevallerie, G., Collett, G., 1986. Climatic influence on the isotopic composition of bone nitrogen. Nature 322: 822-823

Heaton, T.H.E., 1987. The ¹⁵N/¹⁴N ratios of plants in South Africa and Namibia: relationship to climate and coastal/saline environments. Oecologia 74, 236-246

Hedges, R.E.M., 2002. Bone diagenesis: An overview of processes. Archaeometry 44, 319-328

Hedges., R.E.M., 2003. On bone collagen-apatite carbonate isotopic relationships. International Journal of Osteoarchaeology, 13, 66-9.

Hedges, R.E.M., Clement, J.G., Thomas, C.D.L., O' Connel, T.C., 2007a. Collagen turnover in the adult femoral mid-shaft: modeled form anthropogenic radiocarbon tracer measurements. American Journal of Physical Anthropology 133 (2): 808-816.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Hedges, R.E.M., Reynard, L.M., 2007b. Nitrogen isotopes and the trophic level of humans in archaeology. J. Archaeol. Sci. 34: 1240-1251.

Heenan D. P., Campbell L. C., 1983. "Manganese and iron interactions on their uptake and distribution in soybean (Glycine max (L.) Merr.)", Plant Soil 70:317–326

Hershkovitz, I., Gopher, A., 2008. Demographic, biological and cultural aspects of the Neolithic revolution: a view from the Southern Levant. In: Bocquet-Appel, J.-P., Bar-Yosef, O. (Eds.), The Neolithic Demographic Transition and its Consequences. Springer, New York: 441-479.

Herz, N., & Garrison, E. G., 1998. "Geological methods in archaeology", *Oxford, UK*: Oxford University Press

Hilkert A.W., Avak H., 2004: Application note 30048: ¹⁸O-Equilibration on Water, Fruit Juice and Wine Using Thermo Scientific GasBench II. Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany

Hoefs J., 2009. Stable isotope geochemistry. Sixth ed. Springer, Berlin, pp 1-286.

Honch, N.V., Higham, T.F.G., Chapman, J., Gaydarska, B., Hedges, R.E.M., 2006. A paleodietary investigation of carbon (¹³C/¹2C) and nitrogen (¹⁵N/¹⁴N) in human and faunal bones from the Copper Age cemeteries of Varna I and Duankulak, Bulgaria. Journal of Archaeological Science 33 (11), 1493-1504.

Hoppe, K.A., 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.

Hudson, J. D. 1977: Stable isotopes and limestone lithification. Journal of the Geological Society of London 133: 637-660.

Iacumin, P., Bocherens, H., Mariotti, A., Longinelli, A., 1996. "Oxygen isotope analyses of co-existing carbonate and phosphate in biogenic apatite: a way to monitor diagenetic alteration of bone phosphate?", Earth Planet. Sci. Lett., 142: 1-6.

Iacumin, P., Longinelli, A., 2002. Relationship between δ^{18} O values for skeletal apatite from reindeer and foxes and yearly mean δ^{18} O values of environmental water. *Earth and Planetary Science Letters*, 201 (1), 213-219.

Ingraham, N.L., 1998. Isotopic variations in precipitation. In: Kendall, C., McDonnell, J. (Eds.), Isotope Tracers in Catchment Hydrology. Elsevier, Amsterdam, pp. 87-118.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Isaksson, H., Turunen, M. J., Rieppo, L., Saarakkala, S., Tamminen, I. S., Rieppo, J., et al., 2010. Infrared Spectroscopy Indicates Altered Bone Turnover and Remodeling Activity in Renal Osteodystrophy. Journal of Bone and Mineral Research, 25(6), 1360-1366.

Jahns, S., 1993. "On the Holocene vegetation history of the Argive Plain (Peloponnese, southern Greece)", *Vegetation History and Archaeobotany* 2, 187-203.

Jay, M., Richards, M.P., 2006. Diet in the Iron Age cemetery population at Wetwang Slack, East Yorkshire, UK: carbon and nitrogen stable isotope evidence. Journal of Archaeological Science 33, 653-662.

Jones, A.M., O'Connell, T.C., Young, E.D., Scott, K., Buckingham, C.M., Iacumin, P., 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.

Jørkov, M.L.S., 2002. Dining with the Romans during the Imperial period. A study based on stable isotope analysis. Unpublished M.Sc. dissertation, University of Bradford.

Karl D., Letelier R., Tupas L., Dore J., Christian J., and Hebel D., 1997. The role of nitrogen fixation in biogeochemical cycling in the subtropical North Pacific Ocean. Nature 388, 533-538.

Karkanas, P., 2002. "Micromorphological studies in greek Prehistoric sites: the new insights in the interpretation of the archaeological record", *Geoarchaeology*: an international journal, 17/3, 237-259

Katzenberg, M.A., 2000. Stable isotope analysis: a tool for studying past diet, demography, and life history. In: Katzenberg, M.A., Saunders, S.R. (Eds.), Biological Anthropology of the Human Skeleton. Wiley-Liss, New York, pp. 305-327.

Keaveney, E. M., Reimer, P. J., 2012. Understanding the variability in freshwater radiocarbon reservoir offsets: a cautionary tale, Journal of Archaeological Science, Volume 39, Issue 5: 1306-1316

Keegan, W.F., 1989. Stable isotope analysis of prehistoric diet. In: _Is xcan, M.Y., Kennedy, K.A.R. (Eds.), Reconstruction of Life from the Skeleton. Alan R. Liss, New York, pp. 223-236.

Keeling C. D., 1961. The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in rural and marine air. Cheochim. Cosmochim. Acta, 24Q 277-298

Kendall, C. & Caldwell. E.A., 1998. Fundamentals of isotope geochemistry. In: lsotope Tracers in Catchment Hydrology (Eds C. Kendall & J.J. McDonneJI), pp. 51-86. Elsevier, Amsterdam.

Keramopoulos, A., 1932. Excavations and investigations at Upper Macedonia, Archaeologiki Ephemeris: 48-133. In Greek.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Kierdorf U., Stoffels D., Kierdorf H., 2014. "Element Concentrations and Element Ratios in Antler and Pedicle Bone of Yearling Red Deer (Cervus elaphus) Stags-a Quantitative X-ray Fluorescence Study", Biological Trace Element Research, Vol. 162, Issue (1-3), 124-133

Kim ST and O'Neil JR, 1997. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. Geochimica et Cosmochimica Acta 61: 3461-3475

Koch, T. L., Koren, U., Gnall, R. P., Choa, F.S., Hernandez-Gil, R., Burrus, C.A. et al, 1989. Electron. Letts., 25, 1621-1622.

Koch, P.L., Tuross, N., Fogel, M.L., 1997. The effects of sample treatment and diagenesis on the isotopic integrity of carbonate in biogenic hydroxylapatite, Journal of Archaeological Science 24, 417-429.

Koch, P.L., 1998. Isotopic reconstruction of past continental environments, Annu. Rev. Earth Planet Sci. 26, 573-613.

Kohn, M. J., Schoeninger, M. J. & Valley, J. W., 1996. Herbivore tooth oxygen isotope compositions: effects of diet and physiology. Geochimica et Cosmochimica Acta 60, 3889–3896.

Kohn MJ and Welker JM, 2005. On the temperature correlation of delta O-18 in modern precipitation. Earth and Planetary Science Letters 231: 87-96.

Kotthoff, U., Pross, J., Müller, U. C., Peyron, O., Schmiedl, G., Schulz, H., and Bordon, A., 2008. Climate dynamics in the borderlands of the Aegean Sea during formation of sapropel S1 deduced from a marine pollen record, Quaternary Sci. Rev., 27, 832-845.

Kouli, K., 2002. Palaeoenvironmental and palaeoecological reconstruction of the area of the Dispilió Neolithic lake settlement, Lake Kastoria. Ph.D. thesis, University of Athens. Published in GAIA 17 (2007)

Kouli, K., 2007. "Palaeoenvironmental and palaeoecological reconstruction of the area of the Neolithic lake settlement Dispilio in Lake Kastoria", *Gaia*, 17, Athens: National and Kapodistrian University of Athens, Department of Geology and Geoenvironment.

Kouli K, Dermitzakis MD., 2008. "Natural and cultural landscape of the Neolithic settlement of Dispilio: palynological results", *Hellenic Journal of Geosciences*, 43:29 - 39.

Kroopnick, P. & Craig, H., 1972. "Atmospheric oxygen: isotopic composition and solubility fractionation". *Science 175*, 54–55

Krueger, H.W., Sullivan, C.H., 1984. Models for carbon isotope fractionation between diet and bone, American Chemical Society Symposium Series 258, 205-222.

Krueger, H. W., 1991. Exchange of carbon with biological apatite, Journal of Archaeological Science, 18, 355-61.

Kuhnt, T., Schmiedl, G., Ehrmann, W., Hamann, Y., Andersen, N., 2008. Stable isotopic composition of Holocene benthic foraminifers from the eastern Mediterranean sea: past changes in productivity and deep water oxygenation. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 268, 106-115.

Kuzman, P., 2010a. Important Archaeological Explorations. http://www.ohrid.com.mk/archaeology/archaeology.asp?ID=381 (accessed 08.03.11).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Kuzman, P., May/June 2010b. Plaoshnik-Ohrid. Macedonian Archaeological News Number 7, II, 2010. Electronic newsletter, joint project of the Cultural Heritage Protection Office of the Republic of Macedonia and the Institute for Social Sciences and Humanities Euro-Balkan.

Kuzucuoğlu, C., 2014. Contextes régionaux du Néolithique en Anatolie: aspects environnementaux et chronologiques, in: La géoarchéologie française au XXIe siècle/French geoarcheology in the 21st century, edited by: Carcaud, N. and Arnaud-Fassetta, G., CNRS Press, Paris, 131-146.

Lamb H. H. 1977. Climate: Present, Past and Future. Methuen. London.

Lamb H. H. 1995. Climate, History and the Modern World. Methuen. London.

Land, L.S., Lundelius E.L., Valastro S., 1980. Isotopic ecology of deer bones, Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 32, 143-151.

Landais A., Barkan E., Yakir D., Luz B., 2006. "The triple isotopic composition of oxygen in leaf water", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 70, Issue 16, Pages 4105-4115

Lawson I., 2001. "The late glacial and Holocene environmental history of Greece", Ph.D Thesis, University of Cambridge.

Lawson I., Frogley M., Bryant C., Preece R., Tzedakis P., 2004. "The Lateglacial and Holocene environmental history of the Ioannina basin, north-west Greece", *Quaternary Science Reviews*, Volume 23, Issues 14–15, Pages 1599-1625

Le, H., Stuart-Williams, Q., Schwarcz, H.P., White, C.D., Spence, M.W., 1996. The isotopic composition and diagenesis of human bone from Teotihuacan and Oaxaca, Mexico, Palaeogeography, Palaeoclimatology, Paleoecology 126, 1-14.

Lee-Thorp, J. A., and van der Merwe, N. J., 1987, Carbon isotope analysis of fossil bone apatite, South African Journal of Science, 83, 712-15

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Lee-Thorp, J. A., Sealy, J. C., & Van Der Merwe, N. J., 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.A., N.J. van der Merwe, 1991. Aspects of the chemistry of modern and fossil biological apatites, Journal of Archaeological Science 18, 343-354.

Lee-Thorp JA, van der Merwe NJ, Brain CK. 1994. Diet of Australopithecus robustus at Swartkrans from stable carbon isotopic analysis. Journal of Human Evolution 27: 361-372.

Lee-Thorp, J.A., Manning, L., Sponheimer, M., 1997. Problems of and prospects for carbon isotope analysis of very small samples of tooth enamel, Bulletin de la Société gélogique de la France 168, 767-773

Lee-Thorp, J.A., 2000. Preservation of biogenic carbon isotopic signals in Plio-Pleistocene bone and tooth mineral, in: S. Ambrose, M.A. Katzenberg (Eds.), Biogeochemical Approaches to Paleodietary Analysis, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, pp. 89-115.

Lee-Thorp, J. A., 2008. On isotopes and old bones. Archaeometry, 50, 925-950.

LeGeros, R.Z., 1991. Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine, Monographs in Oral Science 15, Karger, Basel.

Li, H. C., and T. L. Ku. 1997. δ^{13} C– δ^{18} O covariance as a paleohydrological indicator for closed-basin lakes. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 133:69-80.

Lidén, K., Takahashi, C., Nelson, D.E., 1995. The effects of lipids in stable isotope analysis and the effects of NaOH treatment on the composition of extracted bone collagen. Journal of Archaeological Science 22, 321-326.

Lidén, K., Angerbjörn, A., 1999. Dietary change and stable isotopes: a model of growth and dormancy in cave bears. Proceedings of the Royal Society of London: Series B 266 (1430): 1779-1783.

Liu K.-K., Su M.-J., Hsueh C.-R., and Gong G.-C., 1996. The nitrogen isotopic composition of nitrate in the Kuroshio Water northeast of Taiwan: evidence for nitrogen fixation as a source of isotopically light nitrate. Marine Chemistry 54, 279-292.

Lillie, M., Budd, C., Potekhina, I., 2011. Stable isotope analysis of prehistoric populations from the cemeteries of the Middle and Lower Dnieper Basin, Ukraine, Journal of Archaeological Science, Volume 38, Issue 1, January 2011, Pages 57-68

Livingstone DM and Lotter AF, 1999. The relationship between air and water temperatures in lakes of the Swiss Plateau: A case study with palæolimnological implications. Journal of Paleolimnology 19: 181-198.

Lohmann, K. C. 1988: Geochemical patterns of meteoric diagenetic systems and their application to paleokarst. In: Choquette, P. W.; James, N. P. ed. Paleokarst. New York, Springer Verlag. Pp. 58-80.

Longinelli, A., 1984. "Oxygen isotopes in mammal bone phosphate: a new tool for paleohydrological and paleoclimatological research?", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 48, no. 2, p. 385-390.

Longinelli, A., 1996. "Pre-Quaternary isotope palaeoclimatological and palaeoenvironmental studies: Science or artifact?", *Chemical Geology*, 129 (1-2), pp. 163-166.

Longinelli A., Deganello S., 1999. Introduzione alla Geochimica, Utet, Turin

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

ι Δράς

Longinelli, A. and Selmo, E., 2011. " δ^{18} O values of *Sus scrofa* blood water and bone phosphate; a marked discrepancy between domestic and wild specimens", *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 25: 3732-3734.

Lovell, N.C., Nelson, D.E., Schwarcz, H.P., 1986. Carbon isotope ratios in palaeodiet: Lack of age or sex effect. Archaeometry 28, 51-55.

Luz, B., Kolodny, Y., and Horowitz, M., 1984. Fractionation of oxygen isotopes between mammalian bonephosphate and environmental drinking water, Geochimica et Cosmochimica Acta, 48, 1689-93.

Luz B., Cormie A. B., H. P. Schwarcz H. P., 1990. "Oxygen isotope variations in phosphate of deer bones", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 54, Issue 6, ages 1723-1728

Magny, M., 2004. Holocene climate variability as reflected by mid-European lake-level fluctuations and its probable impact on prehistoric human settlement, Quaternary Int., 113, 65-79.

Magny, M., Vannière, B., Zanchetta, G., Fouache, E., Touchais, G., Petrika, L., Coussot, C., Walter-Simonnet, A.V., Arnaud, F., 2009. Possible complexity of the climatic event around 4300–3800 cal BP in the central and western Mediterranean. The Holocene 19, 823-833.

Magafa, M., 2002. The archaeo-botanical study of the settlement, in Dispilio. In: Chourmouziadis G, editor. Dispilio, 7500 Years after, Thessaloniki: University Studio Press. In Greek: 115-134 M., 2002. "The archaeological study of the settlement", In: Hourmouziades, G.C., Dispilio 7500 years after. Thessaloniki: *University Studio Press* (in Greek)

Makarewicz, C., Tuross, N., 2006. Foddering by Mongolian pastoralists is recorded in the stable carbon $(\delta^{13}C)$ and nitrogen $(\delta^{15}N)$ isotopes of caprine dentinal collagen. J. Archaeol. Sci. 33: 862-870.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Makarewicz, C.A., 2014. Winter pasturing practices and variable fodder provisioning detected in nitrogen $(\delta^{15}N)$ and carbon $(\delta^{13}C)$ isotopes in sheep dentinal collagen. J. Archaeol. Sci. 41: 502-510.

Mariotti A., Germon J. C., Hubert P., Kaiser P., Letolle R., Tardieux A., and Tardieux P., 1981. Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: some principles; illustration for the denitrification and nitrification processes. Plant and Soil 62, 413-430.

Martin, C., Bentaleb, I., Kaandorp, R., Iacumin, P., Chatri, K., 2008. "Intra-tooth study of modern rhinoceros enamel δ^{18} O: is the difference between phosphate and carbonate δ^{18} O a sound diagenetic test? Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 266 (3-4), 183-189

Masters PM., 1987. Preferential preservation of non-collagenous protein during bone diagenesis: implications for chronometric and stable isotopic measurements. Geochim Cosmochim Acta 51:3209-3214

Maurer A. F., Person A., Tütken T., Amblard-Pison S., Ségalen L., 2014. "Bone diagenesis in arid environments: An intra-skeletal approach", *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, Volume 416, Pages 17-29

Mayewski, P., Rohling, E. E., Stager, J. C., Karlé, W., Maasch, K., Meeker, L. D., Meyerson, E. A., Gasse, F., van Kreveld, S., Holmgren, K., Lee-Thorp, J., Rosqvist, G., Rack, F., Staubwasser, M., Schneider, R., and Steig, E. J., 2004. Holocene climate variability, Quaternary Res., 62, 243-255.

Melis, C., P. Szafranska, B. Jedrzejewska, K. Barton. 2006. "Biogeographical variation in the population density of wild boar (Sus scrofa) in western Eurasia", *Journal of Biogeography*, 33/5: 803-811

Melphos, V., Stratoulis, G., 2002. "The Dispilio excavations", In: Chourmouziadis G, editor. Dispilio, 7500 Years after, Thessaloniki: University Studio Press. In Greek.

Migowski, C., Stein, M., Prasad, S., Negendank, J., Agnon, A., 2006. Holocene climate variability and cultural evolution in the Near East from the Dead Sea sedimentary record, Quaternary Research, Volume 66, Issue 3, Pages 421-431

Minagawa, M., Wada, E., 1984. Stepwise enrichment of ¹⁵N along food chains: further evidence and the relation between δ^{15} N and animal age. Geochim. Cosmochim. Acta 48: 1135-1140.

Moore, C. H. 1989. Carbonate diagenesis and porosity. Developments in sedimentology 46. Amsterdam, Elsevier.

Moosavi, A. A. and Ronaghi A., 2011. "Influence of foliar and soil applications of iron and manganese on soybean dry matter yield and iron-manganese relationship in a Calcareous soil [online]", Australian Journal of Crop Science, Vol. 5, No. 12: 1550-1556

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Naeher S., Gilli A., North R. P., Hamann Y., chubert C. J., 2013. "Tracing bottom water oxygenation with sedimentary Mn/Fe ratios in Lake Zurich, Switzerland", Chemical Geology, Volume 352, Pages 125-133

Nelson BK, DeNiro MJ, Schoeninger MJ, De Paolo DJ. 1986. Effects of diagenesis on strontium, carbon, nitrogen and oxygen concentration and isotopic composition of bone. Geochimica et Cosmochimica Acta 50: 1941–1949.

Nielsen-Marsh, C.M., Hedges, R.E.M., 1997. Dissolution experiments on modern and diagenetically altered bone and the effect on the infrared splitting factor, Bulletin de la Société gélogique de la France 168, 485-490.

Nielsen-Marsh, C.M., Hedges, R.E.M., 2000a. Patterns of diagenesis in bone I: The effects of site environments, Journal of Archaeological Science 27, 1139-1150.

Nielsen-Marsh, C.M., Hedges, R.E.M., 2000b. Patterns of diagenesis in bone II: Effects of acetic acid treatment and the removal of diagenetic CO_2^{3-} , Journal of Archaeological Science 27, 1151-1159.

Noe-Nygaard, N. 1988. δ^{13} C-values of dog bones reveal the nature of changes in Man's food resources at the Mesolithic–Neolithic transition, Denmark. Chemical Geology (Isotope Geoscience Section) 73, 87-96.

Noe-Nygaard N., Price T.D., Ulfeldt Hede S., 2005. "Diet of aurochs and early cattle in southern Scandinavia: evidence from ¹⁵N and ¹³C stable isotopes", *Journal of Archaeological Science 32*, 855-872

Ntinou, M., 2002. La paleovegetación en el Norte de Grecia desde el Tardiglaciar hasta el Atlántico. Formaciones Vegetales, Recursos y Usos. Oxford: British Archaeological Reports, International Series

Nyquist, R. A., Putzig, C. L., & Leugers, M. A., 1997. The Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts (Vol. 1 and 4). San Diego, USA: Academic Press.

O'Connell T.C. and Hedges R.E., 1999. Investigations into the effect of diet on modern human hair isotopic values. *Am J Phys Anthropol*, 108(4), 409-425.

Oelze, V. M., Siebert, A., Nicklisch, N., Meller, H., Dresely, V., Alt, K. W., 2011. Early Neolithic diet and animal husbandry: stable isotope evidence from three Linearbandkeramik (LBK) sites in Central Germany, Journal of Archaeological Science, Volume 38, Issue 2: 270-279

O'Leary MH, 1988. Carbon isotopes in photosynthesis. BioScience 38: 328-336

Oldfield, F., Asioli, A., Accorsi, C.A., Mercuri, A.M., Juggins, S., Langone, L., Rolph, T., Trincardi, F., Wolff, G., Gibbs, Z., Vigliotti, L., Frignani, M., Van Der Post, K., Branch, N., 2003. A high resolution late Holocene palaeo environmental record from the central Adriatic Sea. Quaternary Science Reviews 22, 319-342.

Owens N. J. P., 1987. Marine variation in 15N. Advances in Marine Biology 24, 390-451

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

D D D D

Panagiotopoulos, K., Aufgebauer, A., Schäbitz, F., Wagner, B., 2013. "Vegetation and climate history of the Lake Prespa region since the Lateglacial", *Quaternary International*, 293, pp. 157-169

Papathanasiou A. and Richards M. P., 2015. Summary: Patterns in the Carbon and Nitrogen Isotope Data through Time. In: Papathanasiou A., Richards M. P. and Fox S. C. (Eds) Archaeodiet in the Greek World: Dietary Reconstruction from Stable Isotope Analysis, The American School of Classical Studies at Athens.

Park, R. & Epsteins, 1960. Carbon isotope fractionation during photosynthesis. Geochim. et. cosmoch. Acta, 21, 110.

Passey, B.H., Robinson, T.F., Ayliffe, L.K., Cerling, T.E., Sphonheimer, M., Dearing, M.D., Roeder, B.L., Ehleringer, J.R., 2005. "Carbon isotope fractionation between diet, breath CO₂, and bioapatite in different mammals", *Journal of Archaeological Science* 32 (10), 1459-1470.

Pate F. D., Hutton J. T., 1988. "The use of soil chemistry data to address post-mortem diagenesis in bone mineral", *Journal of Archaeological Science*, Volume 15, Issue 6, Pages 729-739

Pate F. D., Hutton J. T., Norrish K., 1989. "Ionic exchange between soil solution and bone: toward a predictive model", *Applied Geochemistry*, Volume 4, Issue 3, Pages 303-316

Peyron, O., Goring, S., Dormoy, I., Kotthoff, U., Pross, J., De Beaulieu, J. L., and Magny, M., 2011. Holocene seasonality changes in the central Mediterranean region reconstructed from the pollen sequences of Lake Accesa (Italy) and Tenaghi Philippon (Greece), The Holocene, 21, 131-146.

Phoca-Cosmetatou N., 2008. The terrestrial economy of a lake settlement: A preliminary report on the faunal assemblage from the first phase of occupation of Dispilio (Kastoria, Greece), Anaskamma 2, 47-67, Thessaloniki Greece

Pilaar Birch SE, Miracle PT, Stevens RE, O'Connell TC., 2016. Late Pleistocene/Early Holocene Migratory Behavior of Ungulates Using Isotopic Analysis of Tooth Enamel and Its Effects on Forager Mobility. PLoS ONE 11(6): e0155714.

Pollard, M., 1993. "Tales Told by Dry Bones", Chemistry and Industry, 359-362

Porter, S.C., Denton, G.H., 1967. Chronology of neoglaciation in the north American Cordillera. Am. J. Sci. 265, 177-210.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Post DM., 2002. Using stable isotopes to estimate trophic position: models, methods, and assumptions. Ecology 83: 703-718

Pross, J., Kotthoff, U., Müller, U. C., Peyron, O., Dormoy, I., Schmiedl, G., and Smith, A. M., 2009. Massive perturbation in terrestrial ecosystems of the Eastern Mediterranean region associated with the 8.2 kyr BP climatic event, Geology, 37, 887-890.

Rackham, O., Moody, J., 1996. The Making of the Cretan Landscape. Manchester University Press, Manchester.

Raco, B., Dotsika, E., Poutoukis, D., Battaglini, R., Chantzi, P., 2015: O–H–C isotope ratio determination in wine in order to be used as a fingerprint of its regional origin, Food Chemistry, Volume 168, 1 February 2015, Pages 588-594, ISSN 0308-8146

Rehren, Th., Connolly, P., Schibille, N., Schwarzer, H., 2015. Changes in glass consumption in Pergamon (Turkey) from Hellenistic to late Byzantine and Islamic times. Journal of Archaeological Science, Volume 55: 266-279

Reitsema, L.J., 2013. Beyond diet reconstruction: stable isotope applications to human physiology, health and nutrition. Am. J. Hum. Biol. 25: 445-456

Reitz E.J. and Shackley M, 2012. "Environmental Archaeology, Manuals in Archaeological Method, Theory and Technique", DOI 10.1007/978-1-4614-3339-2_12, Springer Science + Business Media, LLC

Renard. J. 1995. Le Peloponnese au Bronze Ancien, Aegaeum 13 (Liège and Austin, Texas).

Renssen, H., Seppä, H., Heiri, O., Roche, D.M., Goosse, H., Fichefet, T., 2009. The spatial and temporal complexitiy of the Holocene thermal maximum. Nat. Geosci. 2, 411-414.

Repussard, A., Schwarcz, H.P., Emery, K.F., Kennedy Thornton, E., 2014. "Oxygen isotope from Maya archaeological deer remains: Experiments in tracing droughts using bones", In: Iannone, G. (Ed.), *The great Maya droughts in cultural context*, University of Colorado Press, Boulder, pp. 231-253

Rey, C., Collins, B., Goehl, T., Dickson, I.R., Glimcher, M.J., 1989. The carbonate environment in bone mineral: A resolution-enhanced Fourier transform infrared spectroscopy study, Calcified Tissue International 45, 157-164.

Rey, C., Renugopalakrishnan, V., Shimizu, M., Collins, B., Glimcher, M.J., 1991. A resolution-enhanced Fourier transform infrared spectroscopic study of the environment of the CO_3^{2-} ion in the mineral phase of enamel during its formation and maturation, Calcified Tissue International 49, 259-268.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Rey, C.; Combes, C.; Drouet, C. & Glimcher, M. J., 2009. Bone mineral: update on chemical composition and structure. Osteoporos Int, Vol.20, No.6, pp. 1013-1021.

Richards, M.P., Hedges, R.E.M., Molleson, T.I., Vogel, J.C., 1998. Stable isotope analysis reveals variation in human diet at the Poundbury Camp cemetery site. Journal of Archaeological Science 25, 1247-1252.

Richards, M.P., Trinkaus, E., 2009. Isotopic evidence for the diets of European Neanderthals and early modern humans. Proc. Natl. Acad. Sci. 106 (38): 16034-16039.

Richerson GB, Wang WG, Tiwari J, Bradley SR., 2001. Chemosensitivity of serotonergic neurons in the rostral ventral medulla. Resp Physiol 129: 175-189.

Rindos, D., 1984. The Origins of Agriculture: An Evolutional Approach. Orlando: Academic Press.

Roberts, N., Jones, M. D., Benkaddour, A., Eastwood, W. J., Filippi, M. L., Frogley, M. R., and Stevens, L., 2008. Stable isotope records of Late Quaternary climate and hydrology from Mediterranean lakes: the ISOMED synthesis, Quaternary Sci. Rev., 27, 2426-2441.

Roberts, N., Eastwood, W. J., Kuzucuoğlu, C., Fiorentino, G., and Caracuta, V., 2011. Climatic, vegetation and cultural change in the eastern Mediterranean during the mid-Holocene environmental transition, The Holocene, 21, 147-162.

Robinson, S. A., Black, S., Sellwood, B. W., and Valdes, P. J.: A., 2006. review of palaeoclimates and palaeoenvironments in the Levant and Eastern Mediterranean from 25,000 to 5000 years BP: setting the environmental background for the evolution of human civilisation, Quaternary Sci. Rev., 25, 1517-1541.

Rogers, J. C., 1997. North Atlantic storm track variability and its association to the North Atlantic Oscillation and climate variability of northern Europe, J. Clim., 10, 1635-1647.

Rohling, E., Mayewski, P., Abu-Zied, R., Casford, J., and Hayes, A., 2002. Holocene atmosphere-ocean interactions: records from Greenland and the Aegean Sea, Clim. Dynam., 18, 587-593.

Rohling, E. J., Marino, G., and Grant, K. M., 2015. Mediterranean climate and oceanography, and the periodic development of anoxic events (sapropels), Earth-Sci. Rev., 143, 62-97.

Rosvold, J., Halley, D.J., Hufthammer, A.K., Minagawa, M., Andersen, R., 2010. The rise and fall of wild boar in a northern environment: evidence from stable isotopes and subfossil finds. Holocene, 1113-1121.

Rowley-Conwy, P.A., Layton, R., 2011. Foraging and farming as niche construction: stable and unstable adaptations. Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci. 366, 849-862.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Rozanski, K., Araguas-Araguas, L., Gonfiantini, R., 1992. Relation between long term trends of oxygen-18 isotope composition of precipitation and climate. Science 258, 981-985.

Rozanski, K., Araguás-Araguás, L., & Gonfiantini, R., 1993. Isotopic Patterns in Modern Global Precipitation. In Climate Change in Continental Isotopic Records (pp. 1–36). American Geophysical Union.

Sachs J. P. and Repeta D. J., 1999. Oligotrophy and nitrogen fixation during eastern Mediterranean sapropels events. Science 286, 2485-2488.

Safont S., Malgosa A., Subirà M.E., Gilbert J., 1998. "Can trace elements in fossils provide information about palaeodiet?", Int. J. Osteoarchaeol., 8, pp. 23-37

Salgado AJ, Coutinho OP, Reis RL., 2004. "Bone tissue engineering: state of the art and future trends", Macromol. Biosci. 4:743

Saliège, JF., Person, A., Paris, F., 1995. Preservation of ¹³C/¹²C original ratio and ¹⁴C dating of the mineral fraction of human bones from Saharan tombs, Niger, Journal of Archaeological Science 22, 301-302.

Schley, L., T. Roper. 2003. Diet of wild boar Sus scrofa in Western Europe, with particular reference to consumption of agricultural crops. *Mammal Review*, 33/1: 43-56.

Schoeninger, M.J. and Denircim, J., 1982. Carbon isotope ratios of apatite from fossil bone cannot be used to reconstruct diets of animals. Natltre 297, 577-578.

Schoeninger, M. J., M. J. DeNiro and H. Tauber, 1983: "¹⁵N/¹⁴N Ratios of Bone Collagen Reflect Marine and Terrestrial Components of Prehistoric Diets", Science 220, 1381-1383.

Schoeninger, M.J., DeNiro, M.J., 1984. Nitrogen and carbon isotopic composition of bone collagen from marine and terrestrial animals. Geochim. Cosmochim. Acta 48: 625-639.

Schoeninger, M.J., Moor, K.M., Murray, M.L., Kingston, J.D., 1989. Detection of bone preservation in archaeological and fossil samples. Applied Geochemistry 4, 281-292

Schwarcz, H.P., Melbye, J., Katzenberg, M.A., Knyf, M., 1985. Stable isotopes in human skeletons of Southern Ontario: reconstructing palaeodiet, Journal of Archaeological Science 12, 187-206

Schwarcz P.H., Dupras L.T., Fairgrieve I.S., 1999. ¹⁵N Enrichment in the Sahara: In search of a global relationship. Journal of Archaeological Science 26, 629-636

Sealy, J.C. & Van der Merwe, N.J. 1985. Isotope Assessment of Holocene Human Diets in the South-Western Cape, South Africa. Nature 315: 138-140.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Sealy, J. C. & Van Der Merwe, N. J. 1986. Isotope Assessment and the Seasonal-Mobility Hypothesis in the Southwestern Cape of South Africa. Current Anthropology 27(2): 135-150.

Sealy, J. C., van der Merwe, N. J., Lee-Thorp, J. A. L. & Lanham, J. L., 1987. Nitrogen isotope ecology in southern Africa: implications for environmental and dietary tracing. Geochimica et Cosmochimica Acta 51, 2707-2717.

Sealy, J.C., 2006. Diet, Mobility, and Settlement Pattern among Holocene Hunter-Gatherers in Southernmost Africa. Curr. Anthropol. 47, 569-595.

Semal, P., Orban, R., 1995. Collagen extraction from recent and fossil bones: Quantitative and qualitative aspects. Journal of Archaeological Science 22, 463-467.

Seppä H., Birks H. J. B., Giesecke T., Hammarlund D., Alenius T., Antonsson K., Bjune A. E., Heikkila M., MacDonald G. M., Ojala A. E. K., Telford R. J. and Veski S. 2007. "Spatial structure of the 8200 cal yr BP event in northern Europe", *Climate of the Past*, 3, 225-236.

Siegenthaler, U., and H. Oeschger. 1980. Correlation of ¹⁸O in precipitation with temperature and altitude. Nature 285:189-223.

Sigman D. M., Altabet M. A., McCorkle D. C., Francois R., and Fischer G., 1999. The δ^{15} N of nitrate in the Southern Ocean: Consumption of nitrate in surface waters. Global Biogeochemical Cycles 13(4), 1149-1166.

Sillen A., 1992. "Strontium–calcium ratios (Sr/Ca) of Australopithecus robustus and associated fauna from Swartkrans", J. Hum. Evol., 23, pp. 495–516

Sillen, A., Lee-Thorp, J.A., 1994. Trace element and isotopic aspects of predator-prey relationship in terrestrial foodwebs, Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 107, 243-255

Sjögren, K.-G., Douglas Price, T., 2013. A complex Neolithic economy: isotope evidence for the circulation of cattle and sheep in the TRB of western Sweden, Journal of Archaeological Science, Volume 40, Issue 1, Pages 690-704

Skinner HCW, 2013. "Mineralogy of bones", In: Selinus O, Alloway B, Centeno JA, Finkelman RB, Fuge R, Lindh U, Smedley P (eds) Essentials of medical geology, revised edn. Springer, Dordrecht, pp 665-687

Solomina, O., Bradley, R., Hodgson, D., Ivy-Ochs, S., Jomelli, V., Mackintosh, A., Nesje, A., Owen, L., Wanner, H., Wiles, G., Young, N., 2015. Holocene glacier fluctuations, Quaternary Science Reviews, Volume 111, Pages 9-34.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Somerville LH, Wagner DD, Wig GS, Moran JM, Whalen PJ, Kelley WM., 2013. Interactions between transient and sustained neural signals support the generation and regulation of anxious emotion. Cereb Cortex 23:49-60

Sponheimer, M., Robinson, T., Ayliffe, L., Roeder, B., Hammer, J., Passey, B., West, A., Cerling, T., Dearing, D., Ehleringer, J., 2003a. Nitrogen isotopes in mammalian herbivores: hair $\delta^{15}N$ values from a controlled feeding study. Int. J. Osteoarchaeol. 13: 80-87.

Sponheimer, M., Robinson, T., Ayliffe, L., Passey, B., Roeder, B., Shipley, L., Lopez, E., Cerling, T., Dearing, D., Ehleringer, J., 2003b. An experimental study of carbon isotope fractionation between diet, hair, and feces of mammalian herbivores. Can. J. Zool. 81: 871-876

Sponheimer M., Lee-Thorp J.A., 2006. "Enamel diagenesis at South African Australopith sites: Implications for paleoecological reconstruction with trace elements", Geochimica et Cosmochimica Acta, 70 (7), pp. 1644-1654

Stevens, L.R., Ito, E., Schwalb, A., Wright, H.E., 2006. "Timing of atmospheric precipitation in the Zagros Mountains inferred from a multi-proxy record from Lake Mirabad, Iran", *Quaternary Research*, 66, 494-500.

Stott, A.W., Evershed, R.P., 1996. δ^{13} C analysis of cholesterol preserved in archaeological bones and teeth. Analytical Chemistry 68, 4402-4408.

Szpak, P., 2014. Complexities of nitrogen isotope biogeochemistry in plant-soil systems: implications for the study of ancient agricultural and animal management practices. Front. Plant Sci. 5: 288.

Sullivan, C.H., Krueger, H.W., 1981. Carbon isotope analysis of separate phases in modern and fossil bone. Nature 292, 333-335.

Sullivan, C.H., Krueger, H.W., 1983. Carbon isotope ratios of bone apatite and animal diet reconstruction. Nature 301, 177.

Talbot, M.R. and Kelts, K., 1990. Paleolimnological signatures from carbon and oxygen isotopic ratios in carbonates from organic carbon-rich lacustrine sediments. In Katz, B.J. (ed.), Lacustrine Basin Exploration: Case Studies and Modern Analogues. Amer. Assoc. Petrol. Geol. Mem. 50:99-112.

Talbot, M.R., Lærdal, T., 2000. The late Pleistocene Holocene of Lake Victoria, East Africa, based upon elemental and isotopic analyses of sedimentary organic matter. J. Paleoclimat. 23, 141-164.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

ισρας

Tauber, H., 1981. ¹³C evidence for dietary habits of prehistoric man in Denmark. Nature 292, 332-333.

Taylor, RE, 1987. Dating techniques in archaeology and paleoanthropology. Analytical Chemistry 59: 317A-331A.

Teller, J. T., Leverington, D. W., and Mann, J. D. 2002. Freshwater outbursts to the oceans from glacial Lake Agassiz and their role in climate change during the last deglaciation, Quaternary Sci. Rev., 21, 879-887.

Tieszen, L. L., Boutton, T. W., Tesdahl, K. G., and Slade, N. A. 1983. Fractionation and turnover of stable carbon isotopes in animal tissues: implications for δ^{13} C analysis of diet. Oecologia, 57: 32-37.

Tieszen, L.L., 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, G. Grupe (Eds.), Prehistoric Human Bone-Archaeology at the Molecular Level, Springer-Verlag, New York, 1993, pp. 121-155.

Tipping R., Bradley R., Sanders J., McCulloch R. and Wilson R. 2012. Moments of crisis: climate change in Scottish prehistory. *Proceedings of the Society of Antiquaries of Scotland*, 142, 9-25.

Thomas E. R., Wolff E. W., Mulvaney R., Steffensen J. P., Johnsen S. J., Arrowsmith C., White J. C. W., Vaughn B. and Popp T., 2007. "The 8.2 ka event from Greenland ice cores", *Quaternary Science Reviews*, 26, 70-81.

Touloumis, K., 2002. The Economy of a Neolithic lakeside settlement, in Dispilio. 7500 Years Later, ed. G. H. Hourmouziades, Thessaloniki: University Studio Press: 89-105 (in Greek).

Triantaphyllou, M.V., Ziveri, P., Gogou, A., Marino, G., Lykousis, V., Bouloubassi, I., Emeis, K.-C., Kouli, K., Dimiza, M., Rosell-Melé, A., Papanikolaou, M., Katsouras, G., Nunez, N., 2009. Late Glacial-Holocene climate variability at the south-eastern margin of the Aegean Sea. Marine Geology, 266, 1-4,182-197.

Trueman C. N. G, Behrensmeyer A. K, Tuross N., 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, Volume 31, Issue 6, Pages 721-739

Trumbore, S.E. 2000. Radiocarbon geochronology in J.E.Noller, J.M Sowers &W.R. Lettis (ed.) Quaternary geochronology, methods and applications: 41-60. Washington (DC): American Geophysical Union.
Tselika V., 2006. The form and evolution of prehistoric settlements in Greece: spatial framework and urban planning. Ph.D. Thesis, School of Architecture, Department of Spatial Planning and Development Aristotle University of Thessaloniki.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Tung TA, Knudson KJ. 2008. Social identities and geographical origins of Wari trophy heads from Conchopata, Peru. Curr Anthropol 49:915-925.

Tuross N, Eyre DR, Holtrop ME, Glimcher MJ, Hare PE., 1980. Collagen in fossil bones. In: Hare PE, Hoering TC, King K Jr (eds) Biogeochemistry of amino acids. Wiley., New York, pp 53-63

Vafeiadis, P., 1983. "Hydrogeological study of the Kastoria basin", Phd Thesis, *Aristotle University of Thessaloniki*, pp. 130.

van der Leeuw, S.E., 2008. Climate and Society: lessons from the past 10000 years. Ambio 37 (14), 476-482

van der Merwe, N. J., and Vogel, J. C., 1978. ¹³C content of human collagen as a measure of prehistoric diet in Woodland North America, Nature, 276, 815-16.

Vannière, B., Power, M. J., Roberts, N., Tinner, W., Carrión, J., Magny, M., and Vescovi, E., 2011. Circum-Mediterranean fire activity and climate changes during the mid-Holocene environmental transition (8500– 2500 cal. BP), The Holocene, 21, 53-73.

Vanderklift MA, Ponsard S., 2003. Sources of variation in consumer-diet δ^{15} N enrichment: a meta-analysis. Oecologia 136: 169-182

van der Vorm, PDJ, Van Diest A., 1979. "Aspects of the Feand Mn nutrition of rice plants. I. Iron-and manganese uptake by rice plants, grown under aerobic and anaerobic conditions", Plant Soil, 51: 233-246

Verheyden, S., Nader, F. H., Cheng, H. J., Edwards, L. R., and Swennen, R., 2008. Paleoclimate reconstruction in the Levant region from the geochemistry of a Holocene stalagmite from the Jeita cave, Lebanon. Quaternary Res., 70, 368-381.

Villareal O. & Marin M., 2005. "Agua de origen vegetal para el venado cola blanca mexicano", *Archivos de Zootecnia 53*, (206-207):191-196

Vogel, J. C., and van der Merwe, N. J., 1977. Isotopic evidence for early maize cultivation in New York State, American Antiquity, 42, 238-42.

Vogel, H., Wagner, B., Zanchetta, G., Sulpizio, R., and Rosén, P., 2010. "A paleoclimate record with tephrochronological age control for the last glacial-interglacial cycle from Lake Ohrid", Albania and Macedonia, J. Paleolimnol., 44, 295–310

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Usoskin, I.G. & B. Kromer. 2005. Reconstruction of the ¹⁴C production rate from measured relative abundance. Radiocarbon 47: 31-7.

Wada E., Kadonaga T., and Matsuo S., 1975.¹⁵N Abundance in Nitrogen of Naturally Occurring Substances and Global Assessment of Denitrification From an Isotopic Viewpoint. Geochem. J. 9, 139-148.

Wagner, B., Lotter, A.F., Nowaczyk, N., Reed, J.M., Schwalb, A., Sulpizio, R., Valsecchi, V., Wessels, M., Zanchetta, G., 2009. "A 40,000-year record of environmental change from ancient Lake Ohrid (Albania and Macedonia)", Journal of Paleolimnology 41, 407-430.

Wagner, B., Vogel, H., Zanchetta, G., Sulpizio, R., 2010. Environmental changes on the Balkans recorded in the sediments from lakes Prespa and Ohrid. Biogeosciences 7, 3187-3198.

Walker, P.L., DeNiro, M.J., 1986. Stable nitrogen and carbon isotope ratios in bone collagen as indices of prehistoric dietary dependence on marine and terrestrial foods in southern California. American Journal of Physical Anthropology 71, 51-61.

Walker M. J. C., Berkelhammer M., Bjorck S., Cwynar L. C., Fisher D. A., Long A. J., Lowe J. J., Newnham R. M., Rasmussen S. O. and Weiss H. 2012. "Formal subdivision of the Holocene Series/Epoch: a Discussion Paper by a Working Group of INTIMATE (Integration ofice-core, marine and terrestrial records) and the Subcommission on Quaternary Stratigraphy (International Commission on Stratigraphy)", *Journal of Quaternary Science*, 27(7), 649-659.

Wanner, H., Beer, J., Crowley, T., Oct. 2008. "Mid-to Late Holocene climate change: an overview", *Quaternary Science Reviews*, 27 (19-20), 1791-1828.

Wanner, H., Solomina, O., Grosjean, M., Ritz, S. P., Jetel M., 2011. Structure and origin of Holocene cold events, Quaternary Science Reviews.

Weiberg, E., Unkel, I., Kouli, K., Holmgren, K., Avramidis, P., Bonnier, A., Dibble, F., Finne, M., Izdebski, A., Katrantsiotis, C., Stocker, S. R., Andwinge, M., Baika, K., Boyd, M., Heymann, C., 2016. The socioenvironmental history of the Peloponnese during the Holocene: Towards an integrated understanding of the past. Quaternary Science Reviews, 136, 40-65. Weninger, B., & Jöris, O., 2004. Glacial radiocarbon calibration The CalPal program. In T. Higham, C.B. Ramsey, & C. Owen (Eds.), Radiocarbon and archaeology (pp. 9–15). Fourth International Symposium, 2002. Oxford: University School of Archaeology.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

ͽϼϼͽ

Weninger B., Alram-Stern E., Bauer E., Clare L., Danzeglocke U., Jöris O., Kubatzki C., Rollefson G., Todorova H., 2006. Climate forcing due to the 8200 cal yr BP event observed at Early Neolithic sites in the eastern Mediterranean. Quaternary International 66: 401-420.

Weninger, B., Clare, L., Gerritsen, F., Horejs, B., Krauss, R., Lindstädter, J., Ozbal, R., and Rohling, E. J., 2014. Neolithisation of the Aegean and Southeast Europe during the 6600-6000 cal. BC period of rapid climate change, Doc. Praehist., 41, 1-31.

West, A.G., et al., 2004. Short-term diet changes revealed using stable carbon isotopes in horse tail-hair. Functional Ecology 18, 616-624.

Whiticar MJ, 1999. Carbon and hydrogen isotope systematic of bacterial formation and oxidation of methane. Chem Geol 161:291-314

Wiedemann, F.B. Bocherens, H., Mariotti, A., A. von den Driesch, Grupe, G., 1999. Methodological and archaeological implications of intra-tooth isotopic variations (δ^{18} O, δ^{13} C) in herbivores from Ain Ghazal (Jordan, Neolithic), Journal of Archaeological Science 26, 697-704.

Willcox, G., Buxo, R., and Herveux, L., 2009. Late Pleistocene and early Holocene climate and the beginnings of cultivation in northern Syria, The Holocene, 19, 151-158.

Wick, L., Lemcke, G., Sturm, M., 2003. Evidence of Lateglacial and Holocene climatic change and human impact in eastern Anatolia: High-resolution pollen, charcoal, isotopic and geochemical records from the laminated sediments of Lake Van, Turkey. The Holocene 13, 665-675.

Wittwer-Backofen, U., Tomo, N., 2008. From health to civilization stress? In search for traces of a health transition during the early Neolithic in Europe. In: Bocquet-Appel, J.-P., Bar-Yosef, O. (Eds.), The Neolithic Demographic Transition and its Consequences. Springer, New York: 501-538.

Wopenka B., Pasteris J. D., 2005. "A mineralogical perspective on the apatite in bone", Materials Science and Engineering: C, Volume 25, Issue 2, 28 April 2005, Pages 131-143

Wright, L., Schwarcz, H.P., 1996. Infrared and isotopic evidence for diagenesis of bone apatite at Dos Pilas, Guatemala: Palaeodietary implications, Journal of Archaeological Science 23, 933-944 Wright, L., 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, 1-18.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Yoshida N., Morimoto H., Hirano M., Koike I., Matsuo S., Wada E., Saino T., and Hattori A., 1989. Nitrification Rates and ¹⁵N Abundances of N_2O and NO_3^- in the Western North Pacific. Nature 342, 895-897.

Zhang, J., Chen, F., Holmes, J.A., Li, H., Guo, X., Wang, J., Li, S., Lü, Y., Zhao, Y., Qiang, M., 2011. Holocene monsoon climate documented by oxygen and carbon isotopes from lake sediments and peat bogs in China: a review and synthesis. Quaternary Sci. Rev. 30, 1973-1987.