



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Γεωχημεία

Ενότητα 2: Γεωχημικές διεργασίες στην επιφάνεια
της γης

Αριάδνη Αργυράκη

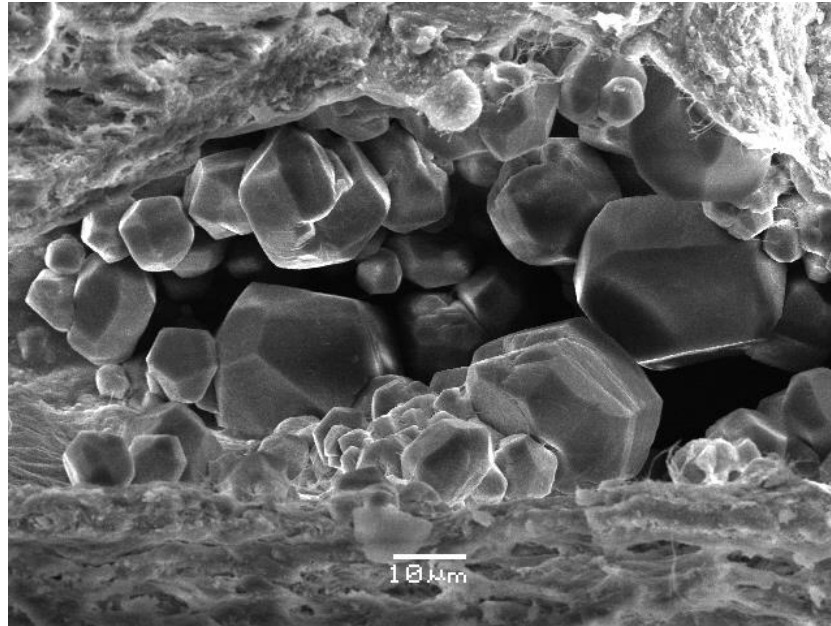
Σχολή Θετικών Επιστημών

Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος

Γεωχημικές διεργασίες στην επιφάνεια της γης

Η Διαγένεση στην απολίθωση

Η Διαγένεση στην απολίθωση



Δρ. Ελίζαμπεθ Σταθοπούλου

Ε.ΔΙ.Π. Τομέα Ιστορικής Γεωλογίας & Παλαιοντολογίας



Διαγένεση / Ορισμός & Παράγοντες Ελέγχου

- Σύνολο φυσικών και χημικών διεργασιών που επιδρούν στους κόκκους των ιζημάτων στην υποεπιφάνεια. Οδηγεί σε καταστροφή ορυκτών και δημιουργία νέων.
- Διαγενετικό περιβάλλον: Υποεπιφάνεια (ανοιχτό σύστημα) →
- Παράγοντες:
 - Αρχική σύσταση ιζήματος
 - Μέγεθος των κόκκων
 - Περιβάλλον απόθεσης
 - P, T κατά την κάλυψη
 - Βάθος βύθισης



Η Διαγένεση στην απολίθωση (1/3)

- Οι μεταβολές που συμβαίνουν στα υπολείμματα ενός φυτικού/ζωικού υπολείμματος-σκελετού μετά το θάνατο του οργανισμού είναι πολύ σημαντικές γιατί καθορίζουν το αν αυτά θα γίνουν απολιθώματα και το τι πληροφορίες θα διατηρηθούν για την αρχική βιολογία του οργανισμού. Αυτό εξαρτάται και από τις διαγενετικές συνθήκες στην υποεπιφάνεια. Μαζί με τους κόκκους του ιζήματος υπόκεινται στην «διαγένεση» και τα υπάρχοντα φυτικά ή ζωικά υπολείμματα.



Η Διαγένεση στην απολίθωση (2/3)

- Αναφέρονται διάφορα είδη απολίθωσης (Κύρια απολίθωση, Ενανθράκωση-εξανθράκωση, Διατήρηση, μουμιοποίηση, κλπ). Τα περισσότερα είδη απολιθωμάτων εμπίπτουν σε κάποιο από αυτά. Όχι όμως όλα. Επανα-ορισμός της **κύριας απολίθωσης**, ως διαγενετική διεργασία που διαφοροποιείται ανάλογα με σύσταση και δομή απολιθωμάτων, προκειμένου να περιγραφεί και η **διαγένεση οστών-οδόντων** (μύθος της «μόριο προς μόριο» αντικατάστασης από περιβάλλον υλικό)



Η Διαγένεση στην απολίθωση (3/3)

- Η Διαγένεση εδώ περιγράφεται ως η φυσικοχημική διαδικασία που διατηρεί και σταθεροποιεί την μορφολογία του υπολείμματος μέσα στον γεωλογικό χρόνο, μέσω ποικίλων διεργασιών.
- Πρόκειται για μια αλληλεπίδραση περιβάλλοντος μέσου/ιζήματος (εδάφους) με τα υπολείμματα. Μια ανακατανομή των υπαρχόντων συστατικών μέσω μιας ταυτόχρονης διαδικασίας πρόσληψης και απόπλυσης.



Διαγένεση / Ορισμός & Παράγοντες Ελέγχου

- Σύνολο φυσικών και χημικών διεργασιών που επιδρούν στους κόκκους των ιζημάτων στην υποεπιφάνεια. Οδηγεί σε καταστροφή ορυκτών και δημιουργία νέων.
- Διαγενετικό περιβάλλον: Υποεπιφάνεια (ανοιχτό σύστημα) →
- Παράγοντες:
 - Αρχική σύσταση ιζήματος-σύσταση φυτικού/ζωικού υπολείμματος
 - Μέγεθος των κόκκων
 - Περιβάλλον απόθεσης
 - Ρ, Τ κατά την κάλυψη
 - Βάθος βύθισης



Συνήθεις συστάσεις ζωικών/φυτικών υπολειμμάτων (1/3)

Ασπόνδυλα:

1. κυρίως αραγωνίτης/ασβεστίτης πλούσιος σε Mg (CaCO_3) (π.χ. μαλάκια) → ασβεστίτης πτωχός σε Mg (με διατήρηση ή μη εσωτερικής δομής)/δολομιτίωση, SiO_2 (χαλκηδόνιος), FeS_2 , αιματίτης, σιδηρίτης
2. οπάλιο –A (άμορφο SiO_2) (διάτομα, ραδιολάρια, σπόγγοι) → κρυσταλλικός χαλαζίας
3. υδροξυαπατίτης ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \text{OH}_2$) (π.χ. συγκεκριμένα δίθυρα /βραχιονόποδα) → απατίτης



1



2



3



Συνήθεις συστάσεις ζωικών/φυτικών υπολειμμάτων (2/3)

Φυτικά λείψανα: διατηρούνται με εκμαγείωση ή υπερροκτοποίηση (είδος αντικατάστασης) → SiO_2 , FeS_2 , ανθρακικά ορυκτά..



4



5



6



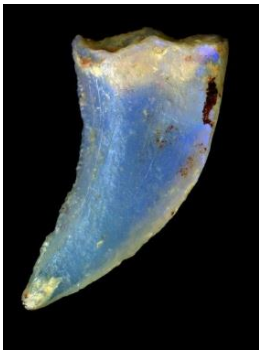
Συνήθεις συστάσεις ζωικών/φυτικών υπολειμμάτων (3/3)

Σπονδυλωτά: πτωχά κρυσταλλωμένος ανθρακικός υδροξυλαπατίτης (βιο-απατίτης)



όπου X:Cl, F

Διάλυση & ανακρυστάλλωση βιο-απατίτη

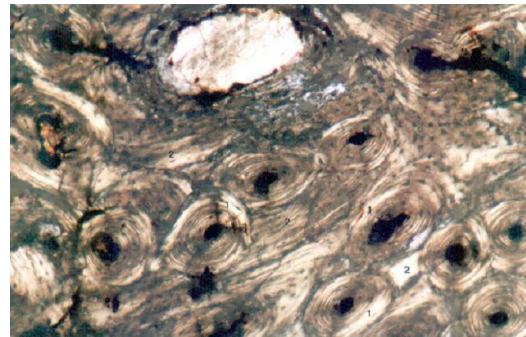


7

© Africa Direct 2014



8

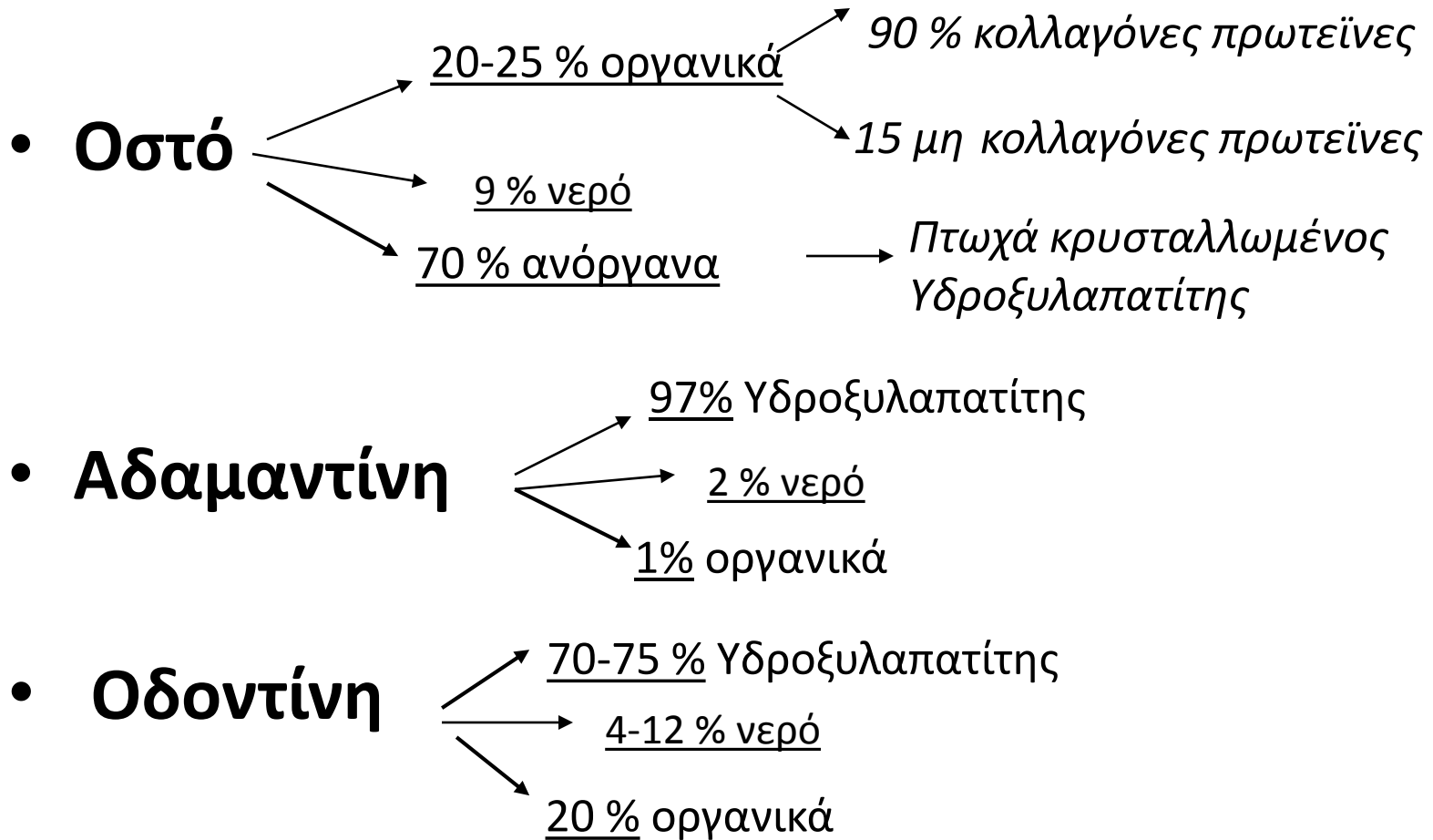


9

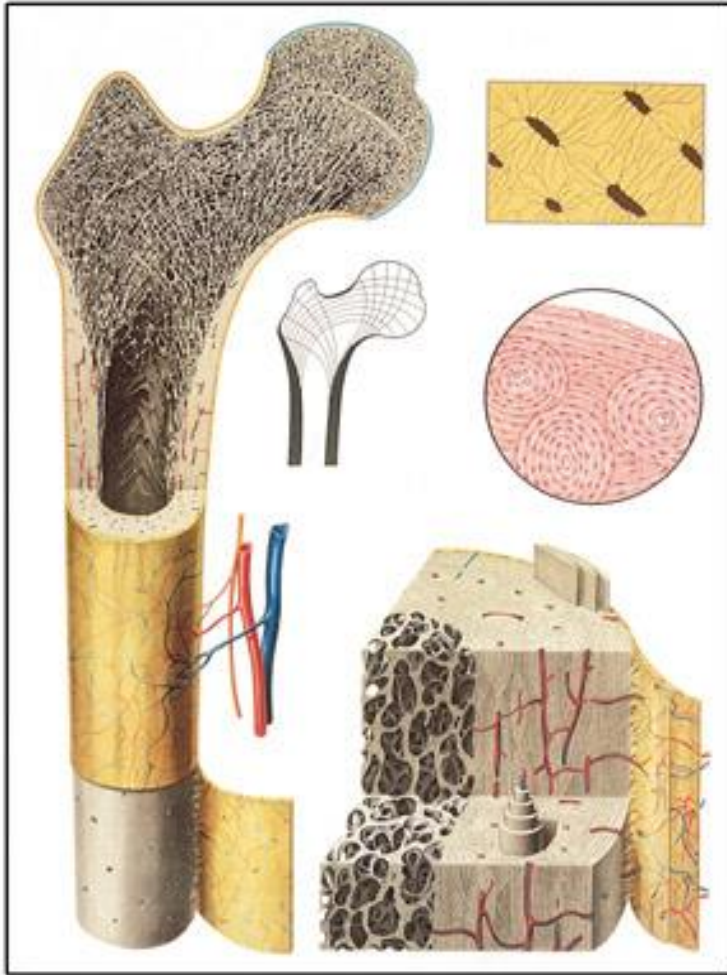


10

Οστά-δόντια



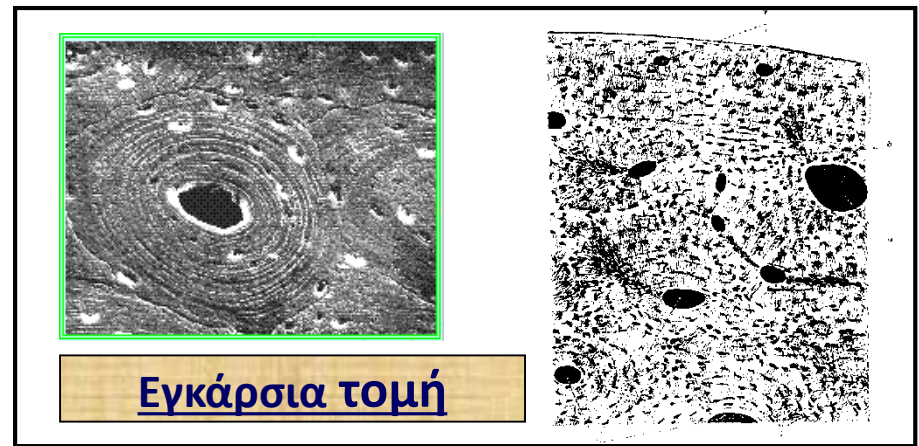
Εσωτερική δομή οστού



11



12



13



Δομή δοντιού-τύποι ιστών

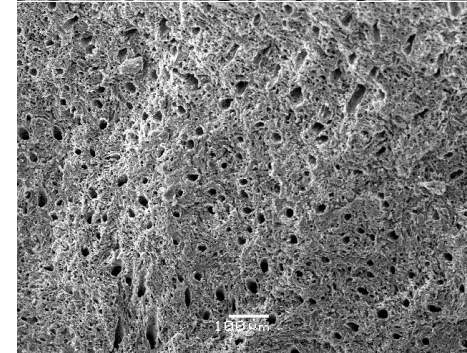
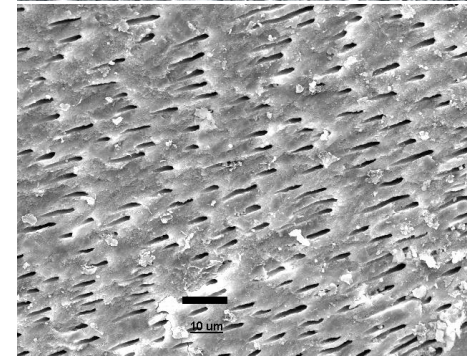
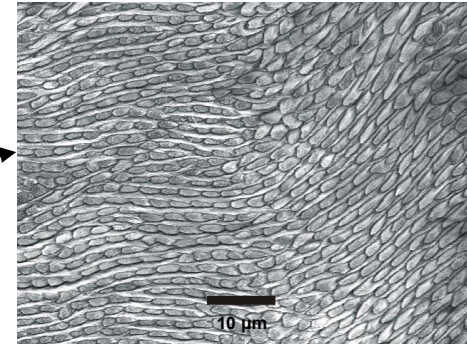


14

ΑΔΑΜΑΝΤΙΝΗ
ΟΔΟΝΤΙΝΗ

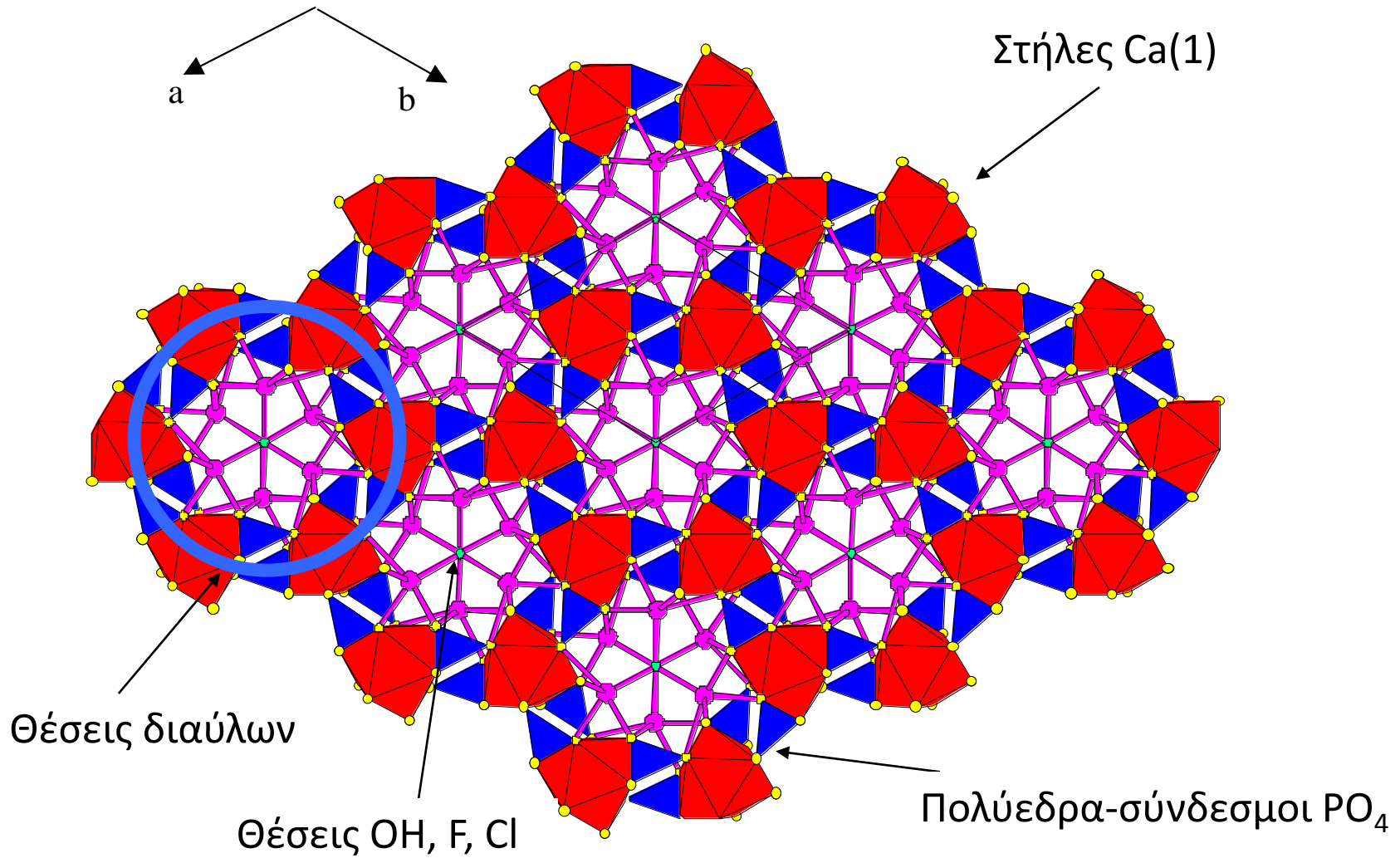
ΟΣΤΟ

ΚΟΝΙΑ



15

Απατίτης ($P6_{3/m}$) - $Ca_{10}(PO_4)_6(OH, F, Cl)_2$



16



Ταφονομία (κατά Efremov, 1940)

- **Μελέτη της μετάβασης των υπολειμμάτων των ζώων από τη βιόσφαιρα στη λιθόσφαιρα**
- **Στάδια ταφονομικής διαδικασίας**
 1. Νεκρόλυση (Necrolysis): αποσύνθεση, αποστέωση, εξάρθρωση
 2. Βιοστρωματονομία (Biostratigraphy): μεταφορά, διασκόρπιση, συγκέντρωση, ενταφιασμός
 3. Διαγένεση (Diagenesis): φυσικοχημικές διαδικασίες μετά την ταφή



Η Διαγένεση στην απολίθωση

Διαγένεση: ένα σύνολο εξαιρετικά πολύπλοκων διεργασιών που ανάλογα με το γεωχημικό περιβάλλον ταφής/απολίθωσης διαφοροποιούνται –ενδυναμώνονται ή περιορίζονται. Έτσι, μελετάμε τις μεταβολές που εμφανίζονται και κατανοούμε εν μέρει τις συνθήκες που έχουν οδηγήσει σε αυτές. Το σκεπτικό της μελέτης είναι η καταγραφή της «υπογραφής» των διαγενετικών διεργασιών στους σκληρούς ιστούς των σκελετικών υπολειμμάτων έτσι όπως εμφανίζεται από το επίπεδο της μακροσκοπικής και της μικροσκοπικής (ιστολογικής) εικόνας τους, στο επίπεδο της μοναδιαίας κυψελίδας της ορυκτής φάσης που τα αποτελεί και στη μοριακή δομή και την χημική σύσταση τους.



Διαγενετικές μεταβολές

- Μεταβολές λόγω συμπίεσης από το υπερκείμενο ίζημα: ρωγμές-θραύση των οστών & πλαστική παραμόρφωση.
- Απώλεια οργανικού υλικού-ενδείξεις μικροβιακής δράσης-μεταβολή πορώδους.
- Μεταβολές της ιστολογίας (εσωτερική μικροδομή).
- **Διάλυση και ανακρυστάλλωση του βιολογικού απατίτη/αύξηση μεγέθους κρυστάλλων.**
- **Δομικές μεταβολές -υποκαταστάσεις εντός του απατίτη-μεταβολή χημείας & ορυκτολογίας.**
- **Παρουσία εγκλεισμάτων και διεισδύσεων-μεταβολές χρώματος.**



Πιθανές Υποκαταστάσεις στον Βιολογικό Απατίτη

- **OH**: από CO_3^{-2} (υποκατάσταση τύπου A), F^- , Cl^- , O^- .
- **PO_4^{-3}** : από CO_3^{-2} (υποκατάσταση τύπου B), HPO_4^{-2} , SiO_4^{-4} , VO_4^{-3} , AsO_4^{-3} .
- **Ca^{+2}** : από Na^+ , Mg^{+2} , K^+ , Ba^{+2} , Sr^{+2} , Zn^{+2} , REE, U, Th, Mn^{+2} κλπ.



Όπου X: Cl, F.



Διαγένεση οστών & οδόντων

- Εξαρτάται από ενδογενείς (μέγεθος, πορώδες, χημική & μοριακή δομή, κλπ) και εξωγενείς παράγοντες (pH, υδρολογικές και θερμοκρασιακές συνθήκες, κλπ).
- Η διαγένεση αφορά και συνδυάζει 3 μικρο-περιβάλλοντα: τον εν λόγω σκληρό ιστό, τους πόρους και τις οπές εντός της δομής του και το περιβάλλον ίζημα.
- $D = f (M, C, D, S, T)$, όπου **D**: σύνολο διαγενετικών διεργασιών που επιδρούν σε ένα απολίθωμα ΚΑΙ

M: φύση & σύσταση απολιθώματος, C: κλίμα κατά την απόθεση, D: τρόπος απόθεσης, S: φύση ιζήματος, T: χρόνος ταφής.



Διαγενετικοί παράγοντες

- Προσφορά ιζήματος/Υ καθίζησης
- Ευκολία μεταφοράς υλικού
- Βάθος ταφής/φυσικές πιέσεις
- Υγρασία θέσης
- Τοπική κίνηση υπόγειου νερού/θέση υλικού σε σχέση με υδροφόρο ορίζοντα
- Ορυκτολογία περιβάλλοντος ιζήματος / σύσταση κυκλοφορούντων υδατικών
- Διαλυμάτων (Περιεκτικότητα F και CO₃)
- pH
- Eh
- οργανική ύλη
- T
- Μικροβιολογική δράση
- Διάρκεια ταφής

Οι πιο σημαντικοί παράγοντες είναι οι τοπικές γεωχημικές συνθήκες και λιγότερο ο χρόνος και η ηλικία των δειγμάτων.



Η μελέτη της διαγένεσης οστών και οδόντων χρησιμεύει:

- Στην μελέτη της Ταφονομίας.
- Στην μελέτη του παλαιοπεριβάλλοντος (γεωλογία περιοχής, γεωχημικές συνθήκες -pH, Eh, T κλπ).
- Στην Μελέτη Παλαιοκλίματος με ισότοπα κλπ.
- Στην μελέτη της Παλαιοδιατροφής (ισότοπα, διάφορα χημικά στοιχεία κλπ, Sr/Ca).
- Σε θέματα χρονολόγησης σκελετικού υλικού (επιλογή δειγμάτων-εγκυρότητα μεθόδων).
- Στην μελέτη DNA.
- Σε θέματα διάκρισης καύσης υλικού και χρωματισμού απολιθωμάτων.
- Στην μελέτη προέλευσης σκελετικού υλικού βάσει διαγενετικών προφίλ.
- Σε θέματα συντήρησης και έκθεσης σκελετικού υλικού.



Μελέτη διαγένεσης σκελετικών στοιχείων

- Μελετάται τις τελευταίες δεκαετίες όλο και περισσότερο, αποτελώντας ένα από τα πιο σύγχρονα και πολλά υποσχόμενα θέματα πολυδιάστατης έρευνας.
- Από επιστήμονες διαφόρων ειδικοτήτων και σε ινστιτούτα & τμήματα όπως: Παλαιοανθρωπολογίας, Παλαιοβιολογίας, Γεωλογίας, Παλαιοντολογίας, Αρχαιολογίας, Περιβαλλοντικής Αρχαιολογίας, Γεωχημείας, Φυσικής, Χημείας, Περιβαλλοντικής Ορυκτολογίας κλπ.
- Ειδικά συνέδρια πάνω στην διαγένεση οστών.
- Εφαρμογή πληθώρας σύγχρονων τεχνικών.



Μεθοδολογία



17



18



19

- Οπτική Μικροσκοπία και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία (**SEM, TEM**)
- Ηλεκτρονική Μικροανάλυση (**EDXA**)
- Περίθλαση ακτινών -X (**XRD**)-Μέθοδος Rietveld
- Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) (στο μέσο υπέρυθρο- **MID-IR** /μέθοδος **ATR** & στο εγγύς υπέρυθρο- **NIR**).
- Αναλυτικές μέθοδοι για μελέτη ολιγο- και ιχνοστοιχείων (**Electron probe microanalysis, ICP-AES & LA-ICP-MS, IC**)

Μεταβολές λόγω συμπίεσης

Ρωγμές-θραύση των οστών:

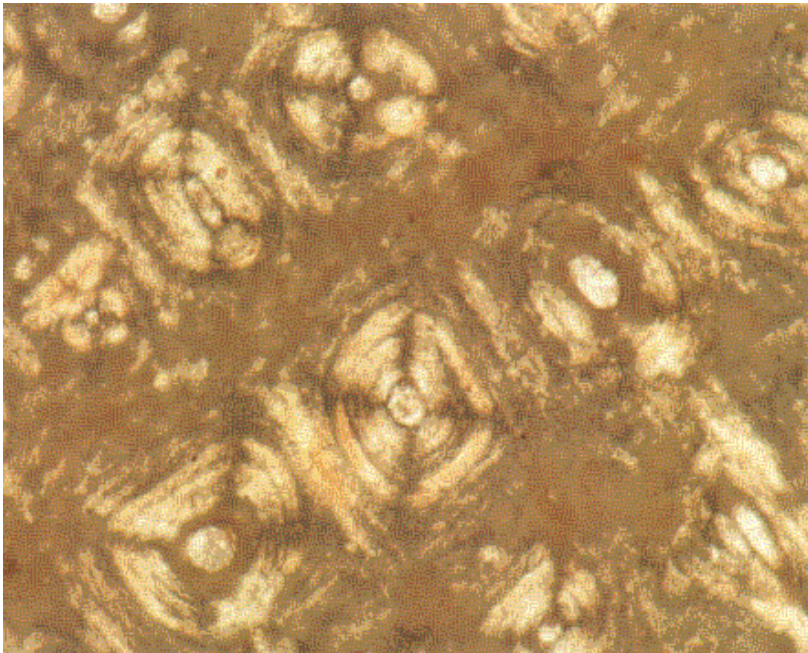
- από το βάρος του υπερκείμενου ίζηματος.
- από διείδυση υλικού από το περιβάλλον, που αυξάνει σε όγκο και διαχωρίζει το οστό σε τεμάχια.
- από ετεροϊονική αντικατάσταση και η ετερομορφική ανακρυστάλλωση: ρωγμές πολύ μικρής κλίμακας, που κατά τόπους οριοθετούν και αποκολλούν μεταξύ τους σειρές χαβερσιανών συστημάτων.

Πλαστική παραμόρφωση:

- μακροσκοπικά (συμπίεση και μεταβολή του σχήματος του οστού).
- μικροσκοπικά (πλάτυνση χαβερσιανών συστημάτων, επιμήκυνση κενών του σπογγώδους, κ.λ.π.).



Οπτική Μικροσκοπία

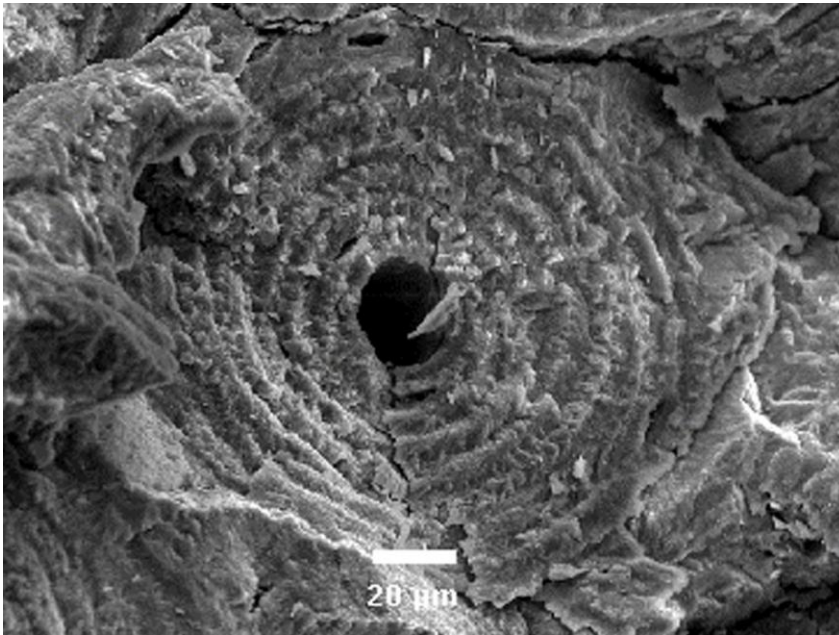


20

- Μελέτη της εσωτερικής δομής του υλικού(ιστού) και των μεταβολών της.
- Αναγνώριση ενδείξεων μικροβιακής δράσης και ταξινόμηση τους. Μελέτη και ταξινόμηση μικροβιακής δράσης (MFD).
- Εντοπισμός, αναγνώριση και περιγραφή εγκλεισμάτων και διεισδύσεων.
- Παρατήρηση και περιγραφή μικροδιακλάσεων (the cracking index)-σε επίπεδο οστεώνων λόγω ανακρυστάλλωσης και διεισδύσεων.
- Παρατήρηση της έντασης της διπλοθλαστικότητας του απατίτη (ανάλογη της διατήρησης του ιστού).



Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)



21

- Μελέτη της εσωτερικής δομής του υλικού και των μεταβολών της σε πολύ μεγάλη κλίμακα.
- Εντοπισμός δευτερογενών ορυκτών φάσεων με μεγαλύτερη λεπτομέρεια και παρατήρηση των κρυστάλλων τους-προσδιορισμός υλικού.
- Αναγνώριση ενδείξεων μικροβιακής δράσης.
- Μελέτη διαφόρων μορφών μικρής κλίμακας.
- Συνδυασμός παρατήρησης και χημικής ανάλυσης (EDS).



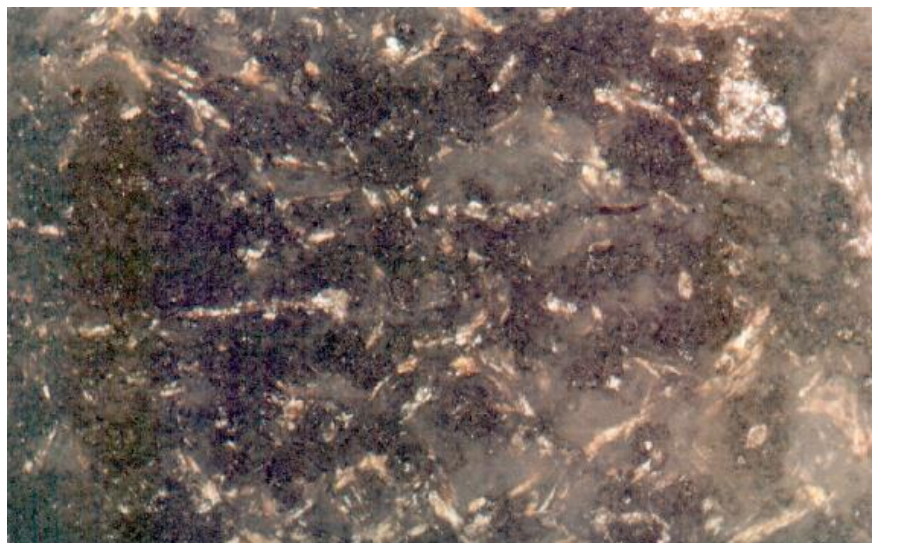
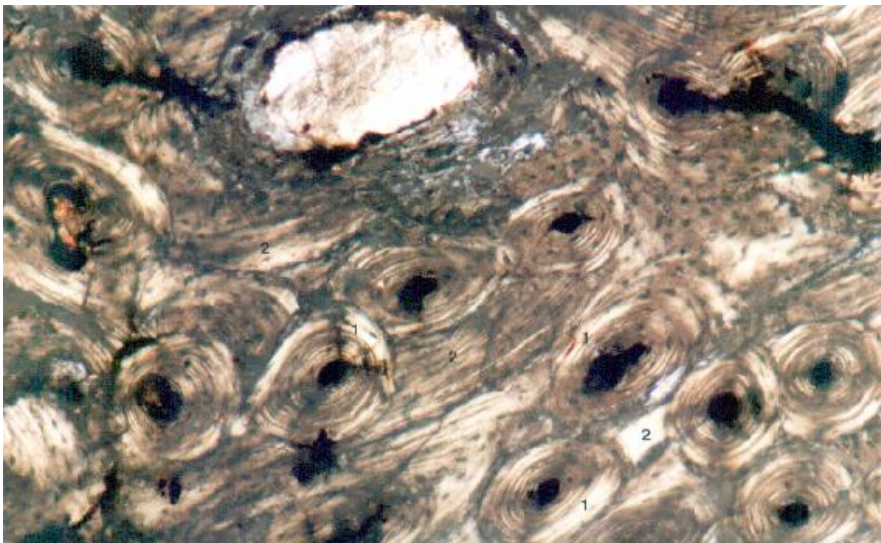
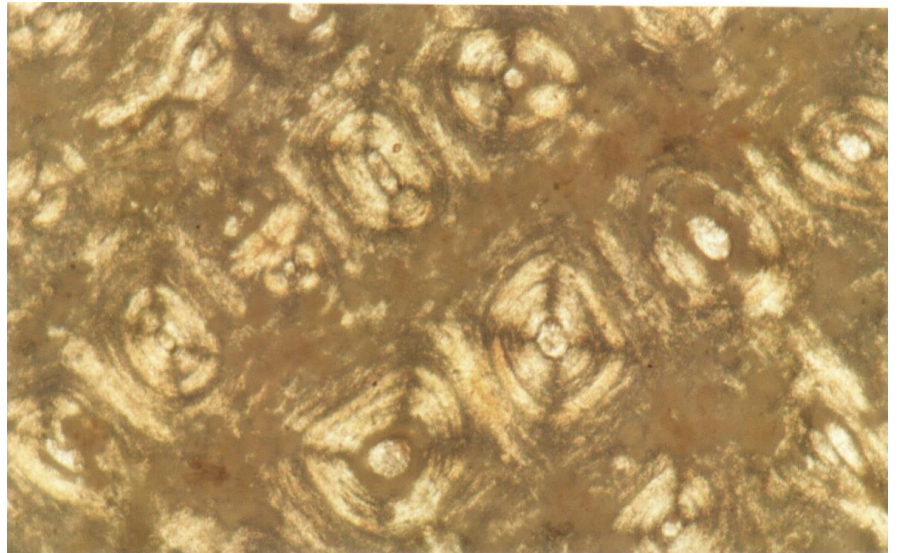
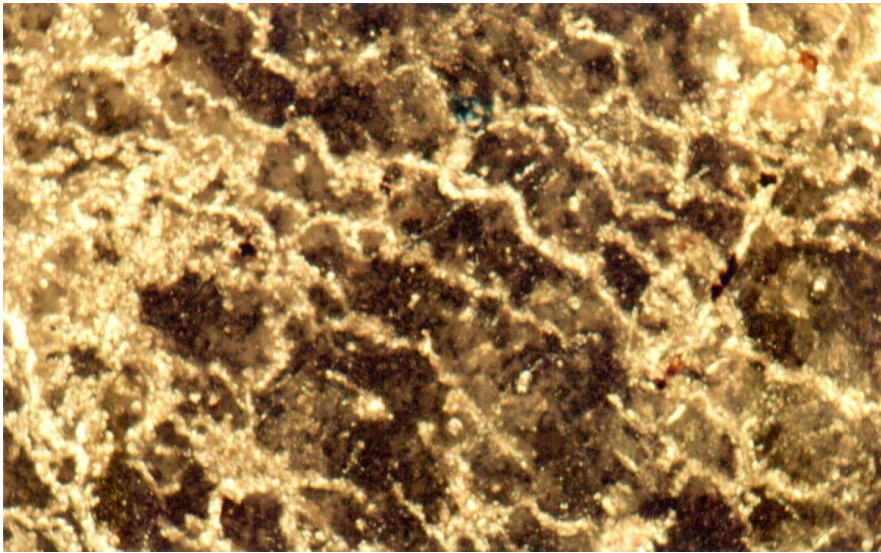
Ιστολογικές μεταβολές

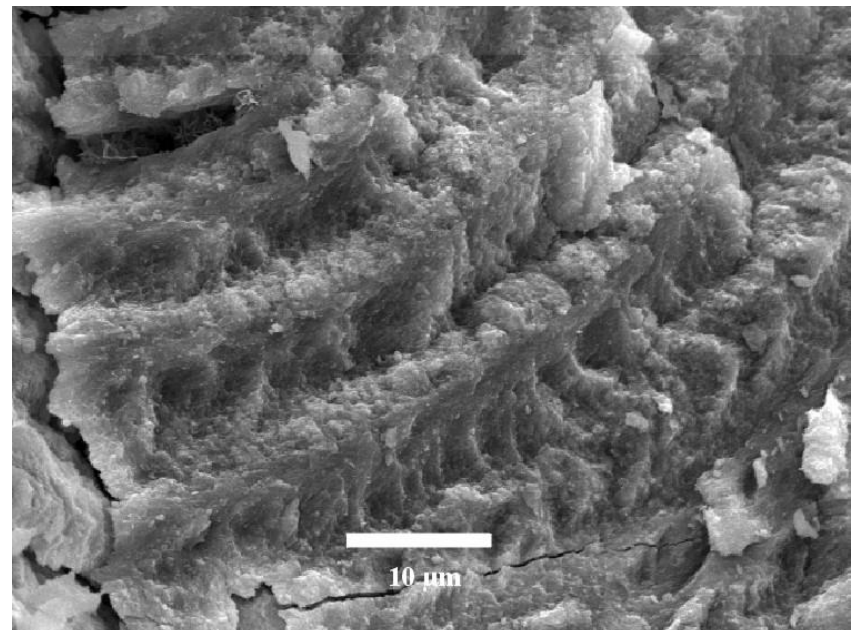
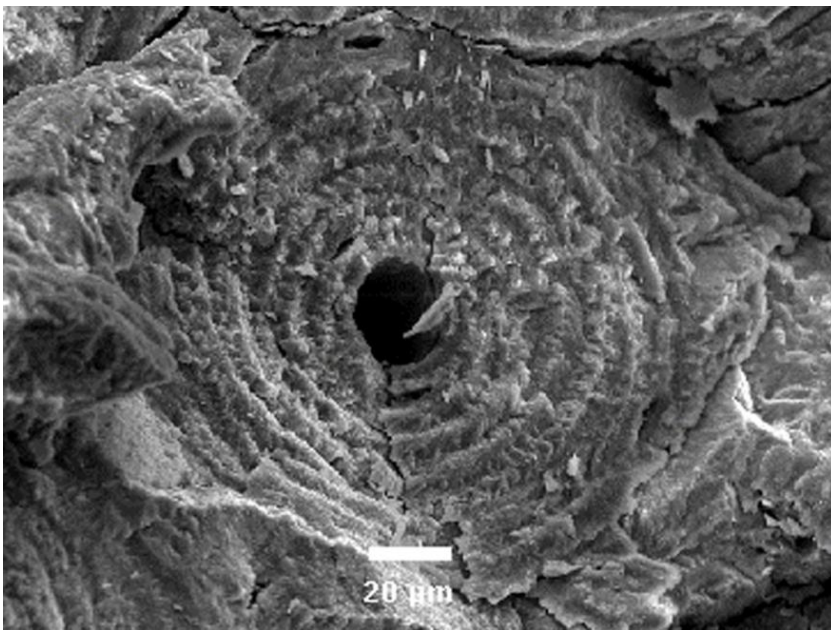
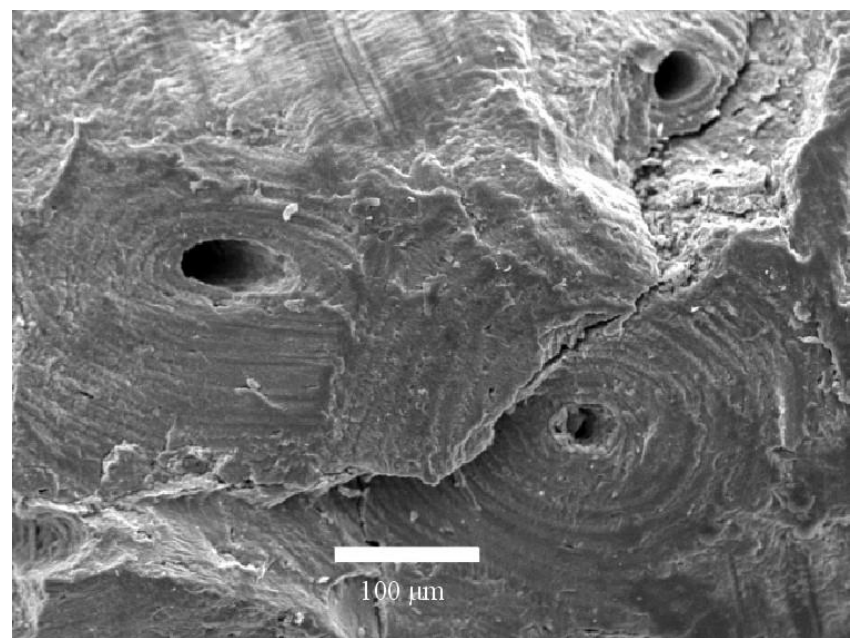
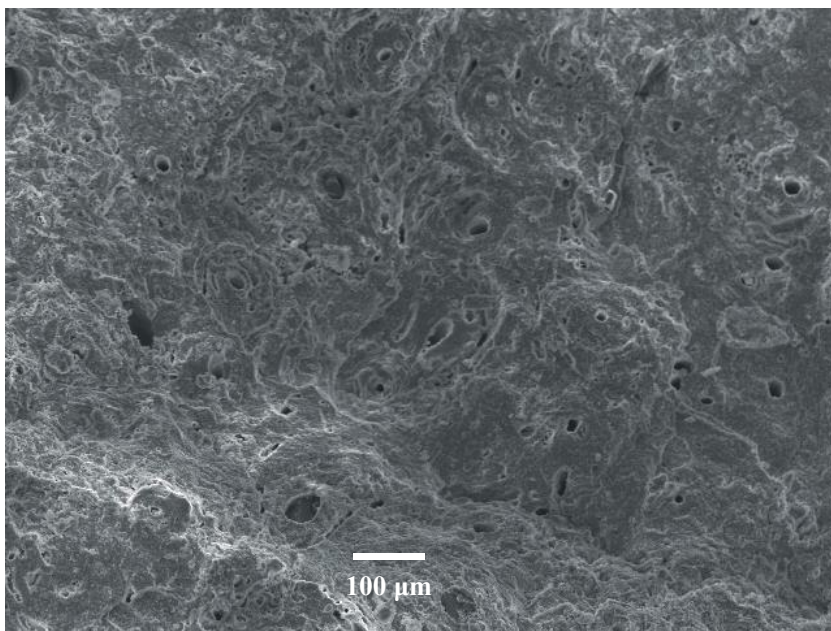


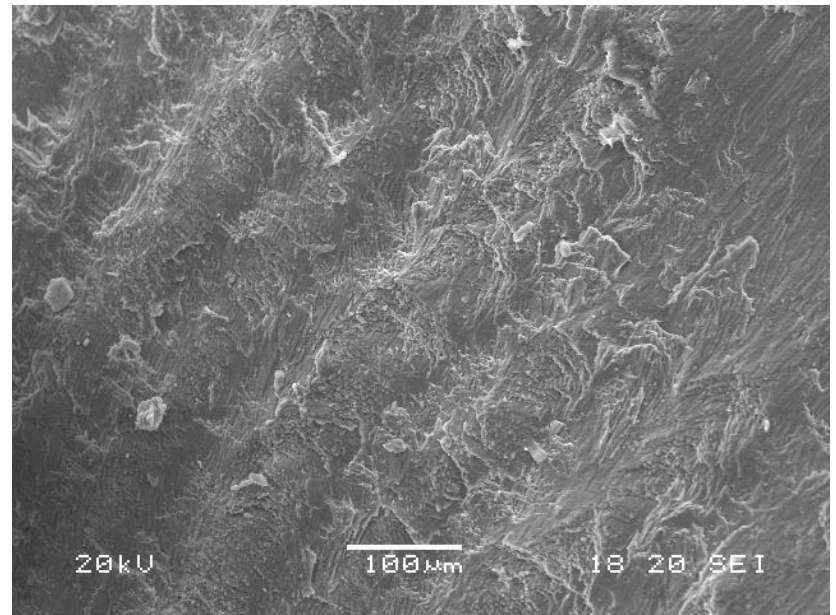
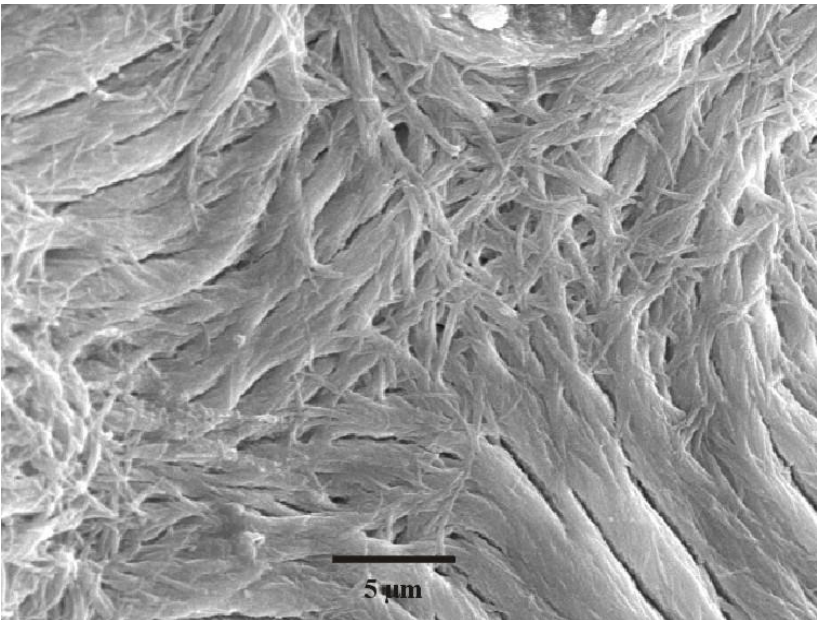
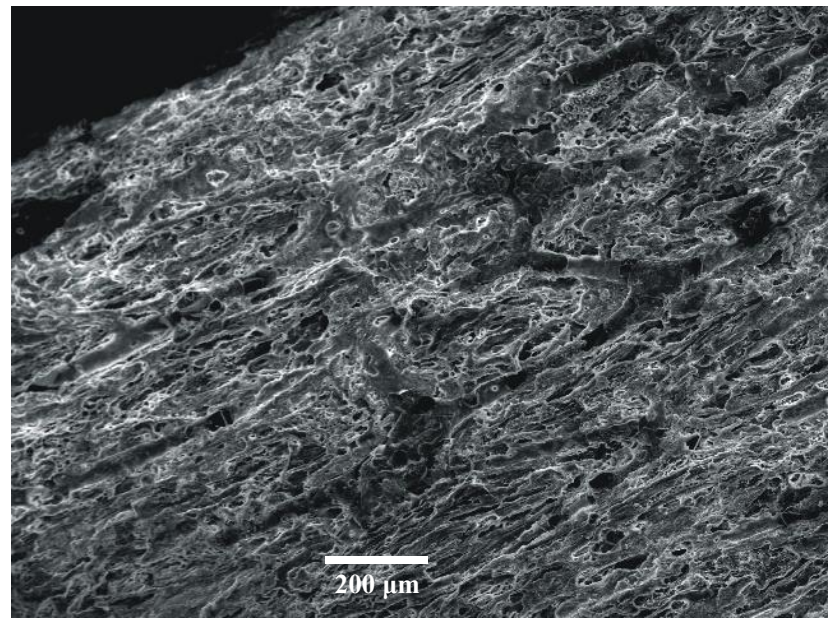
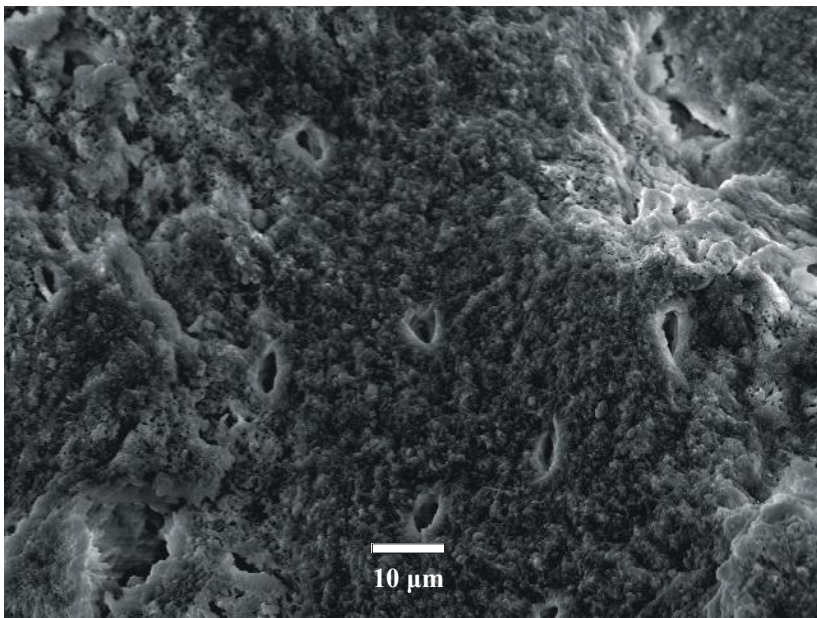
Μεταβολές Εσωτερικής δομής-Ιστός

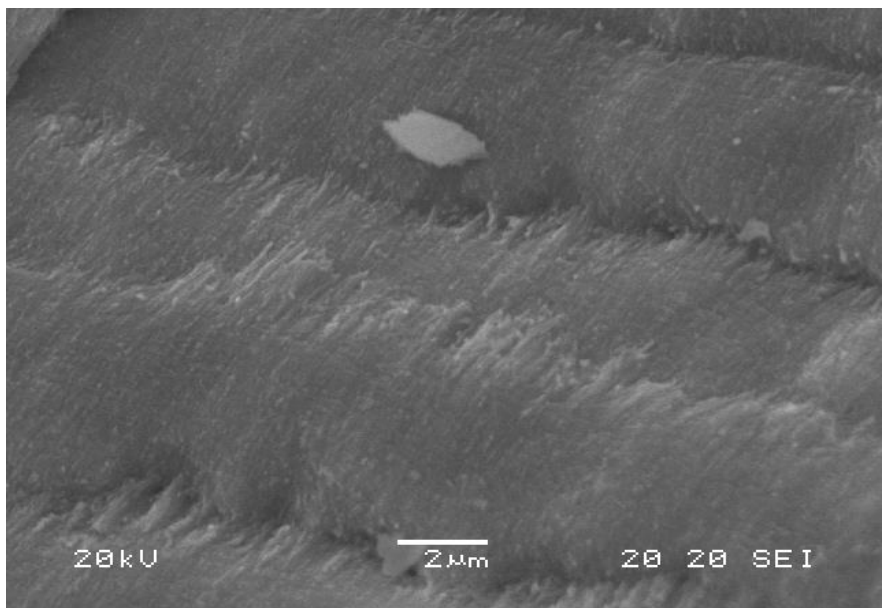
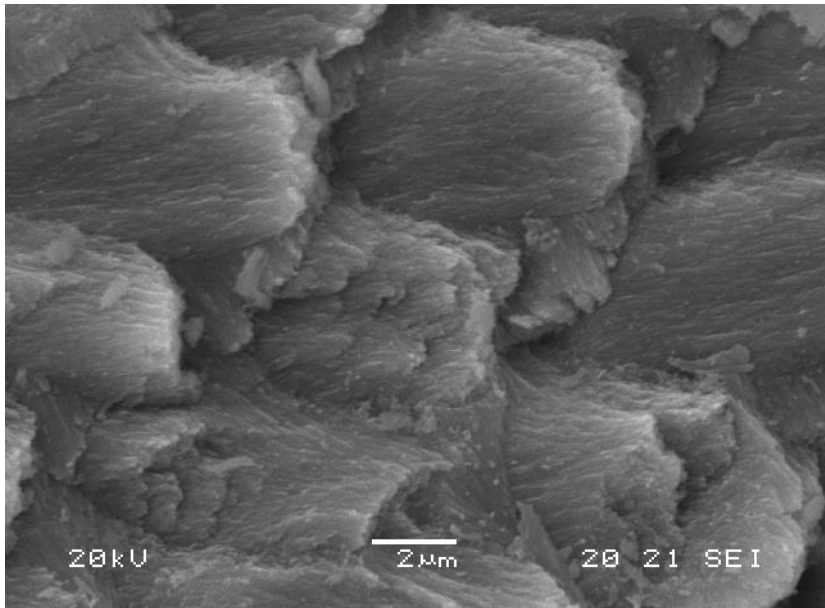
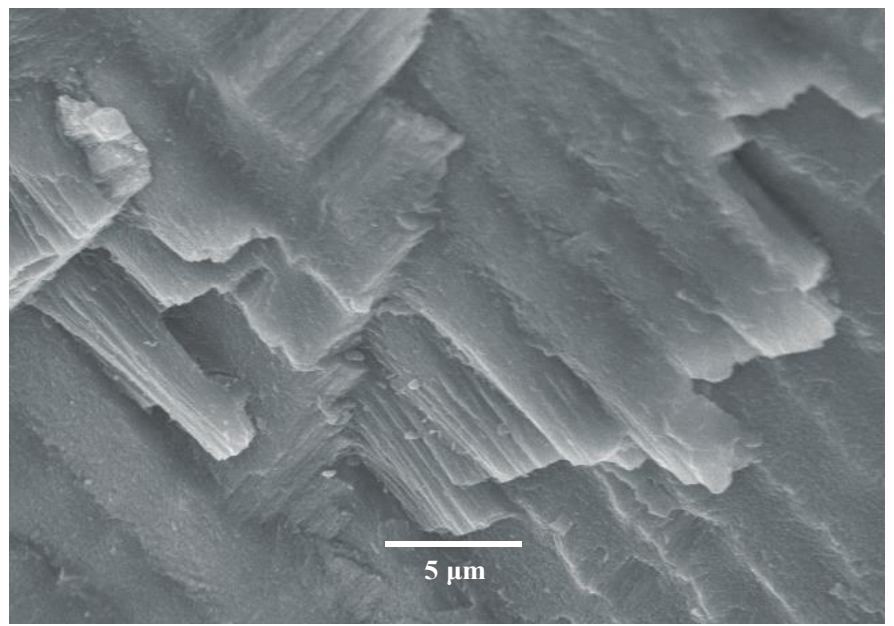
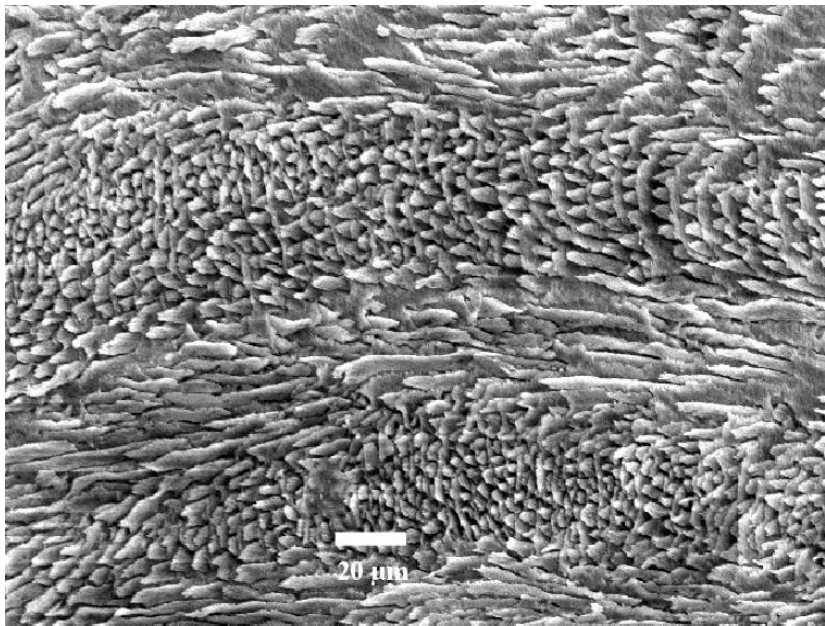
- Μερική έως ολική καταστροφή ιστού, κυρίως λόγω μικροβιακής δράσης. Ταξινόμηση της διατήρησης του ιστού σύμφωνα με τον Δείκτη Ιστολογικής καταστροφής (H.I.)
- Στα δόντια έχουμε πολύ καλή διατήρηση του ιστού, αφού η αδαμαντίνη φαίνεται να είναι ανεπηρέαστη ενώ η οδοντίνη εμφανίζει σε μικρότερη έκταση MFD.
- Η αδαμαντίνη διαφοροποιεί την δομή της μεταξύ διαφορετικών ζώων και μεταξύ τύπων δοντιών.

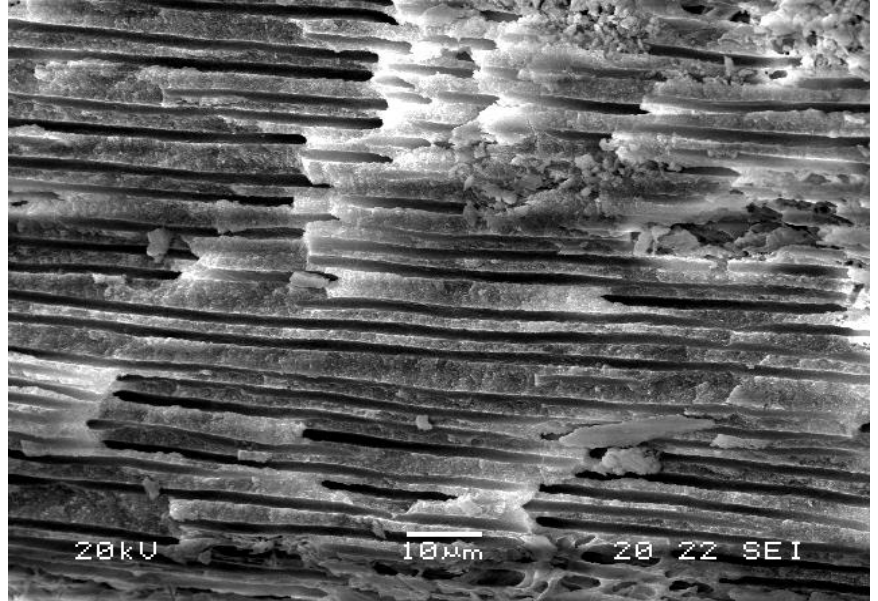
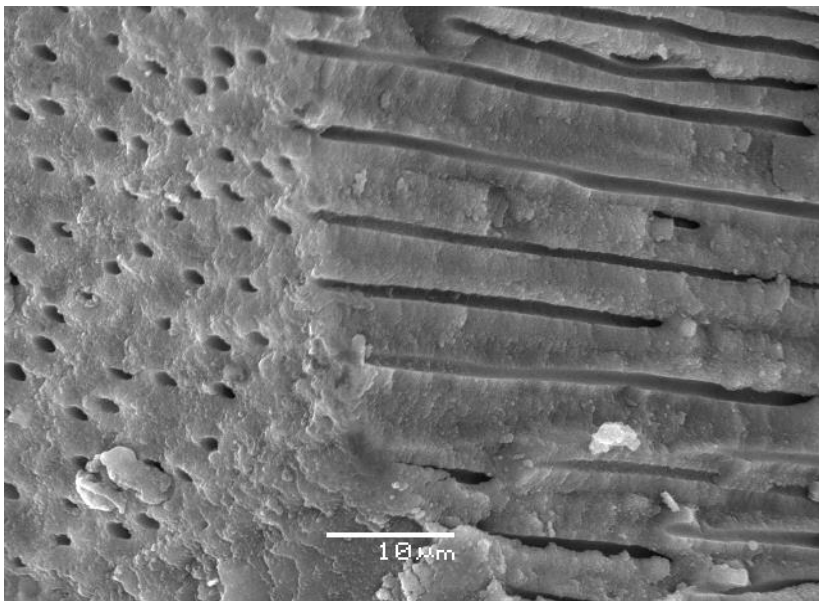
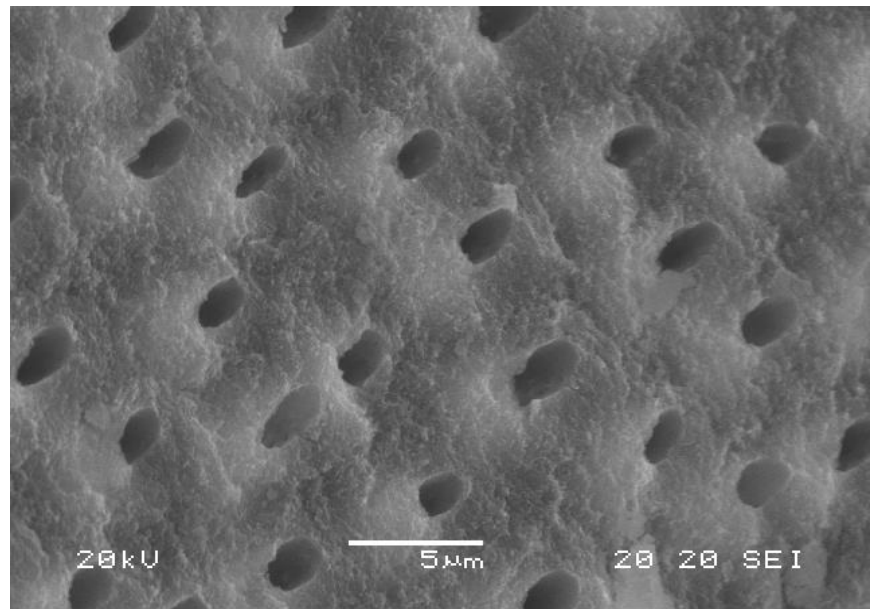
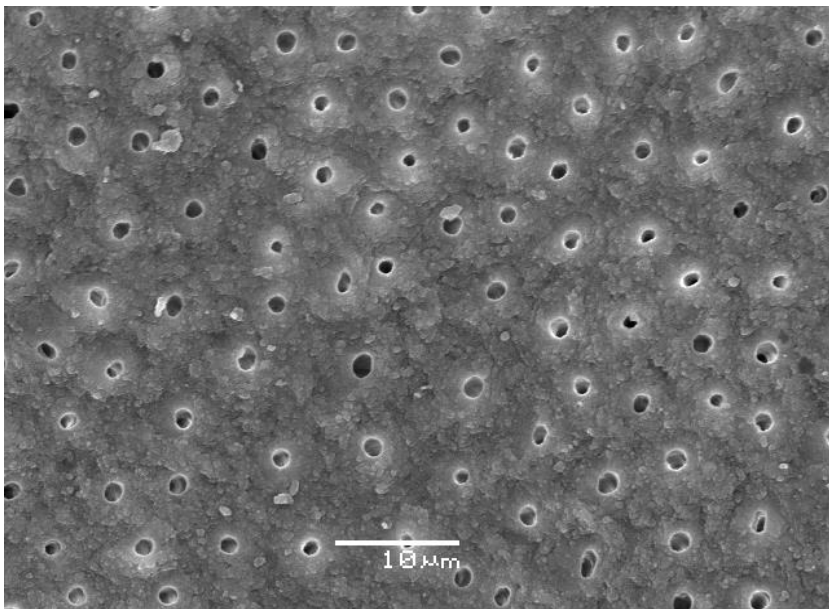








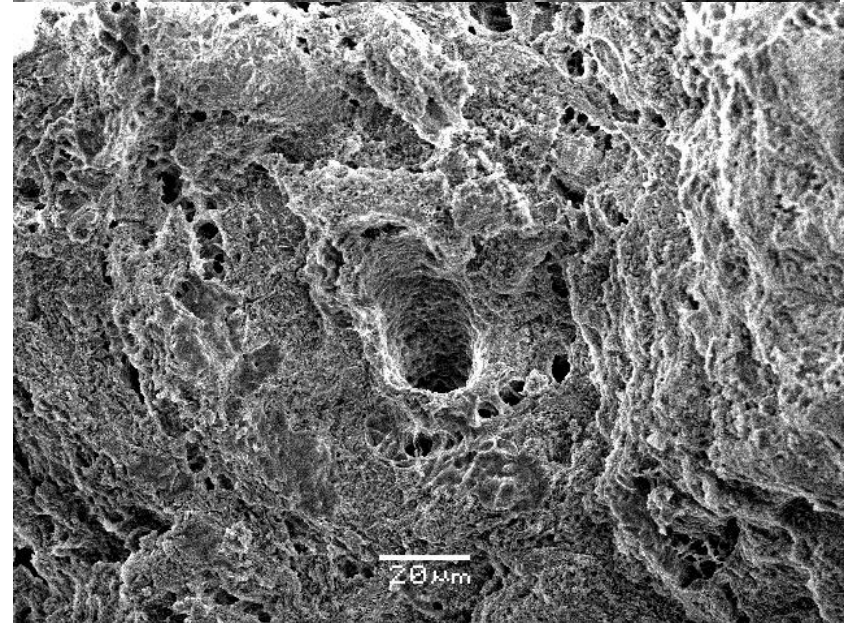
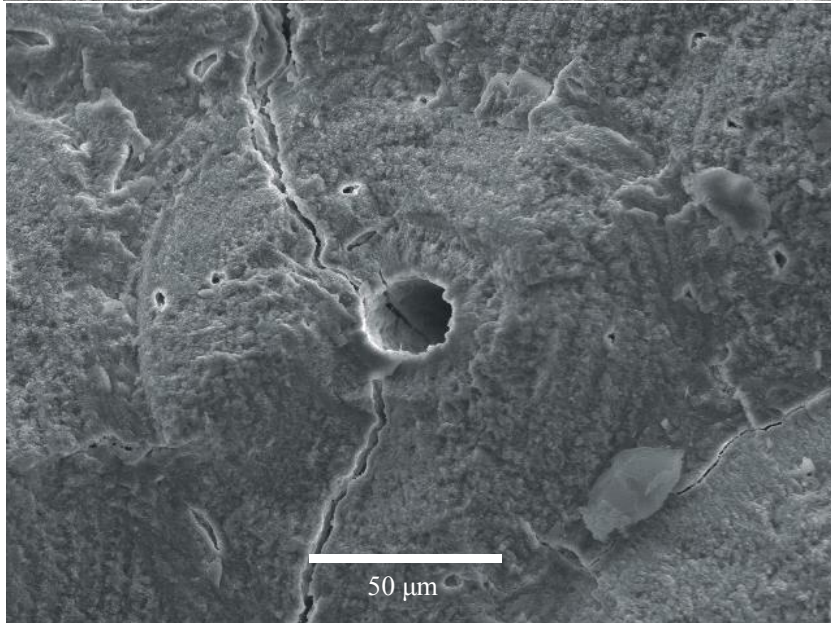
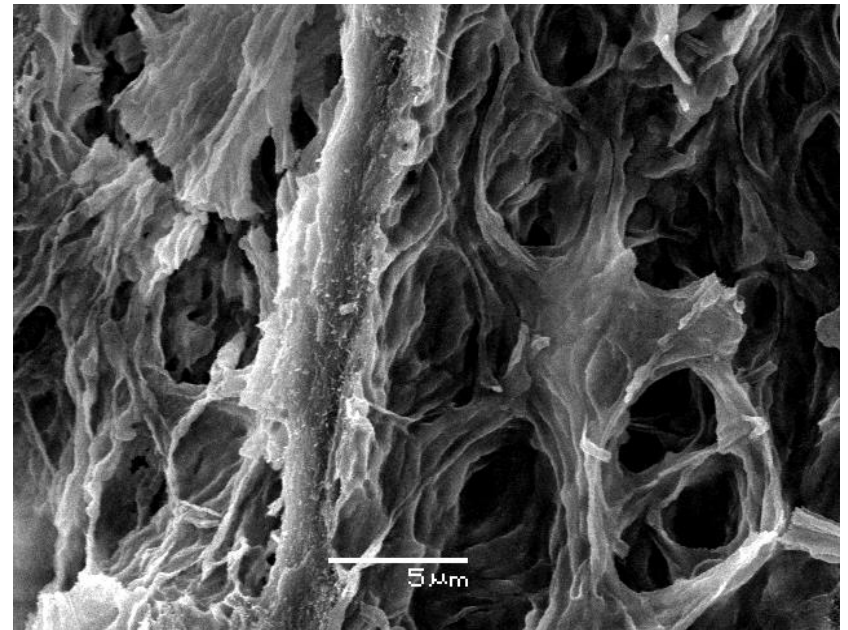
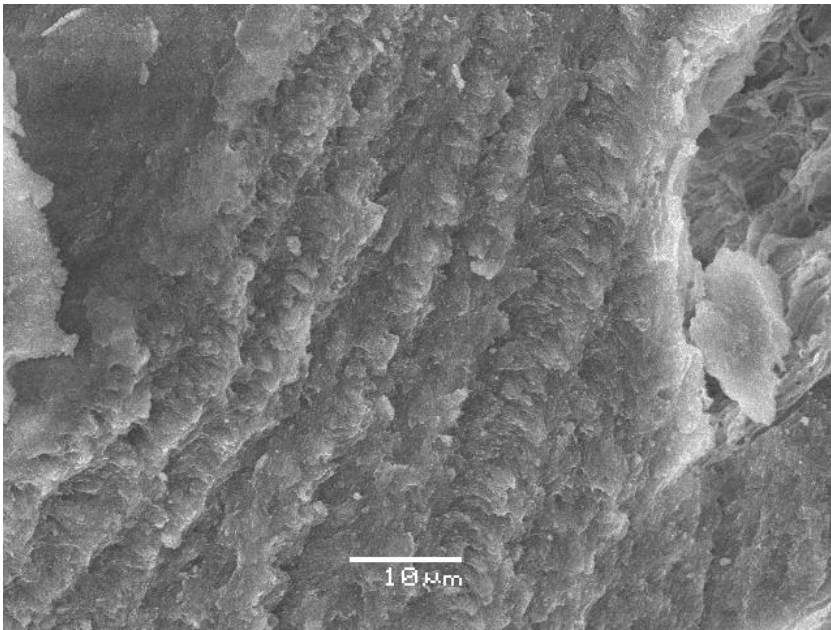


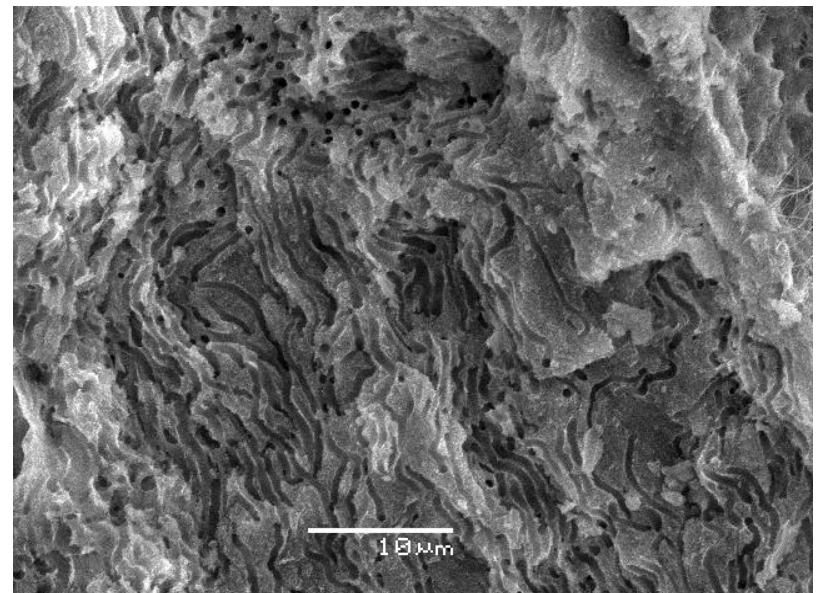
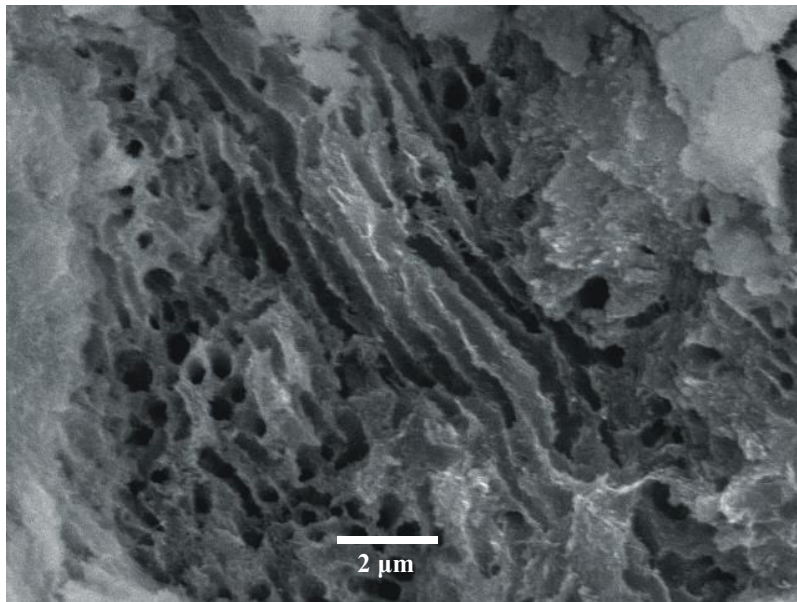
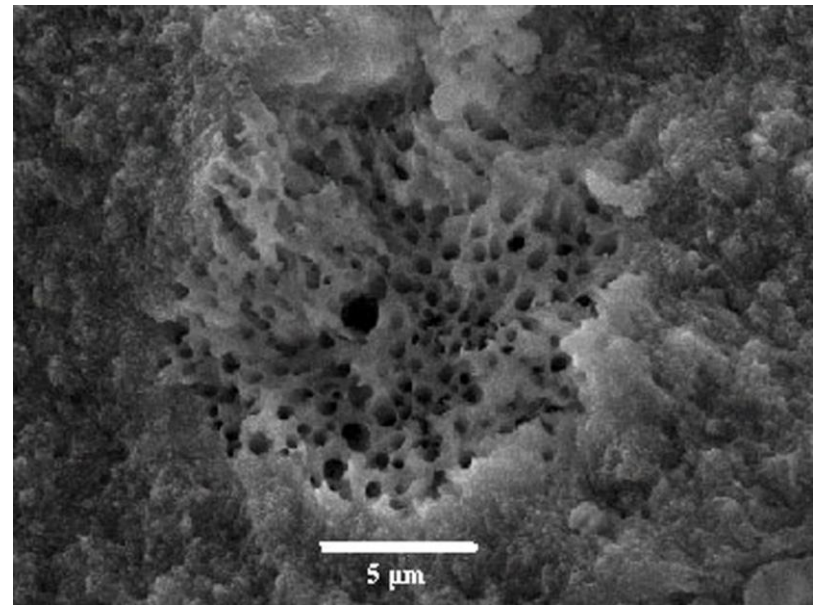
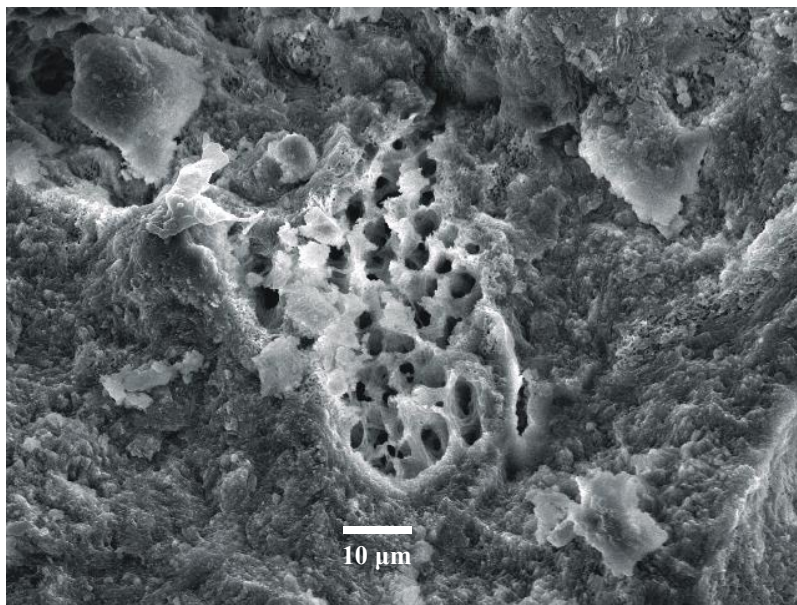


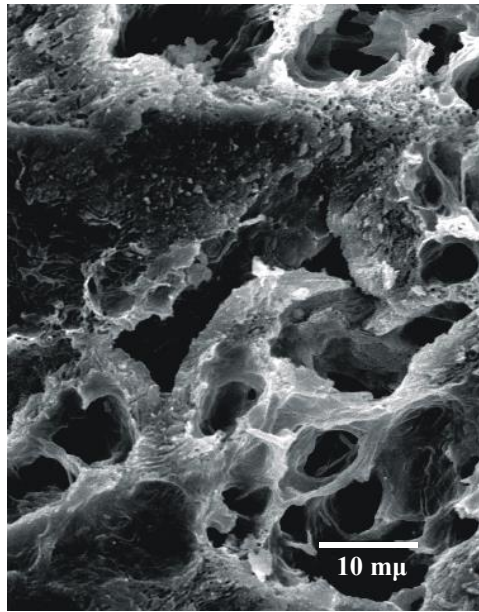
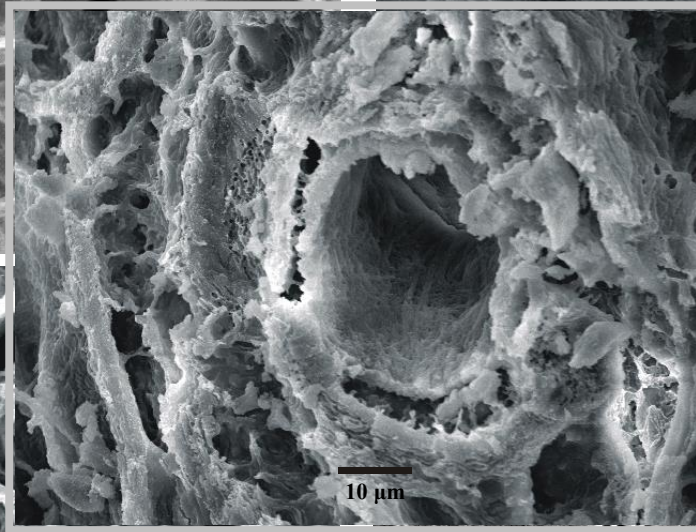
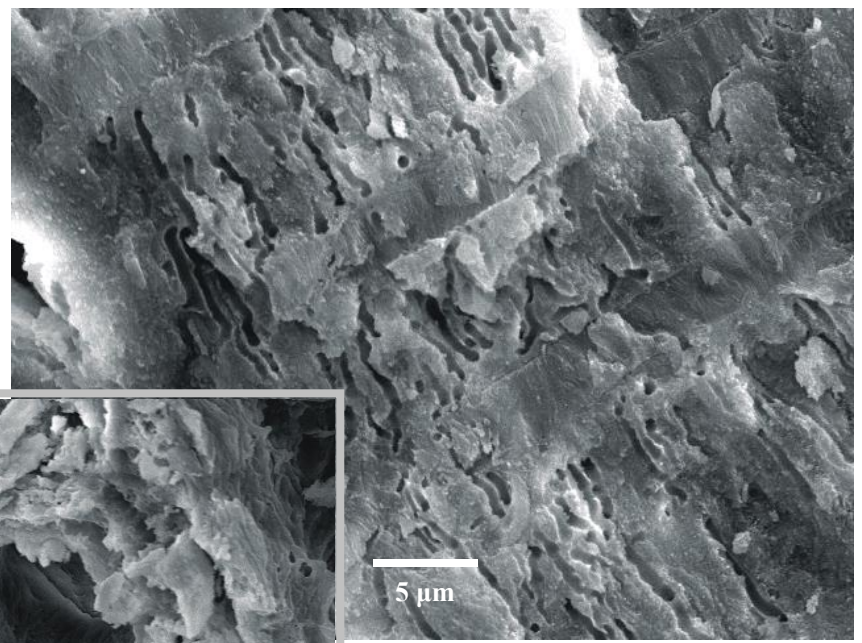
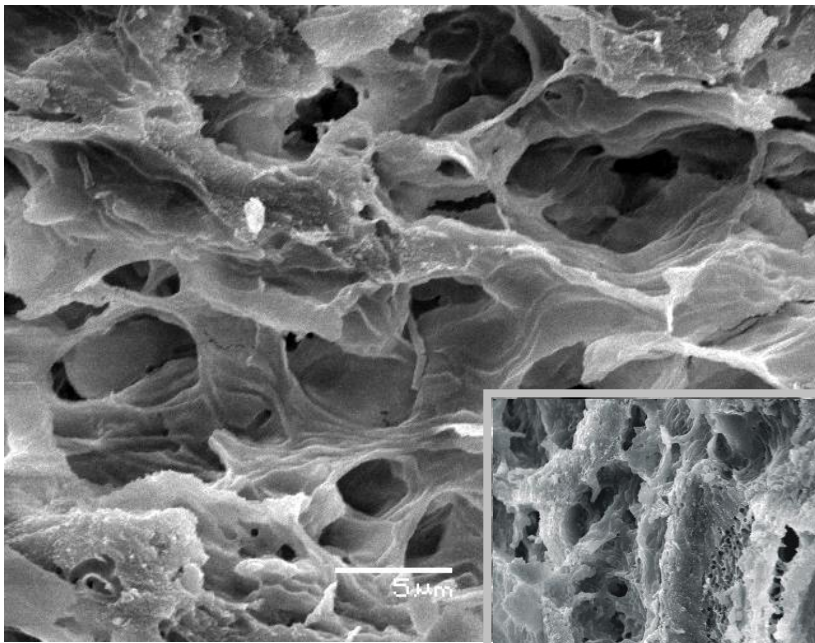
Μικροβιακή δράση (MFD)

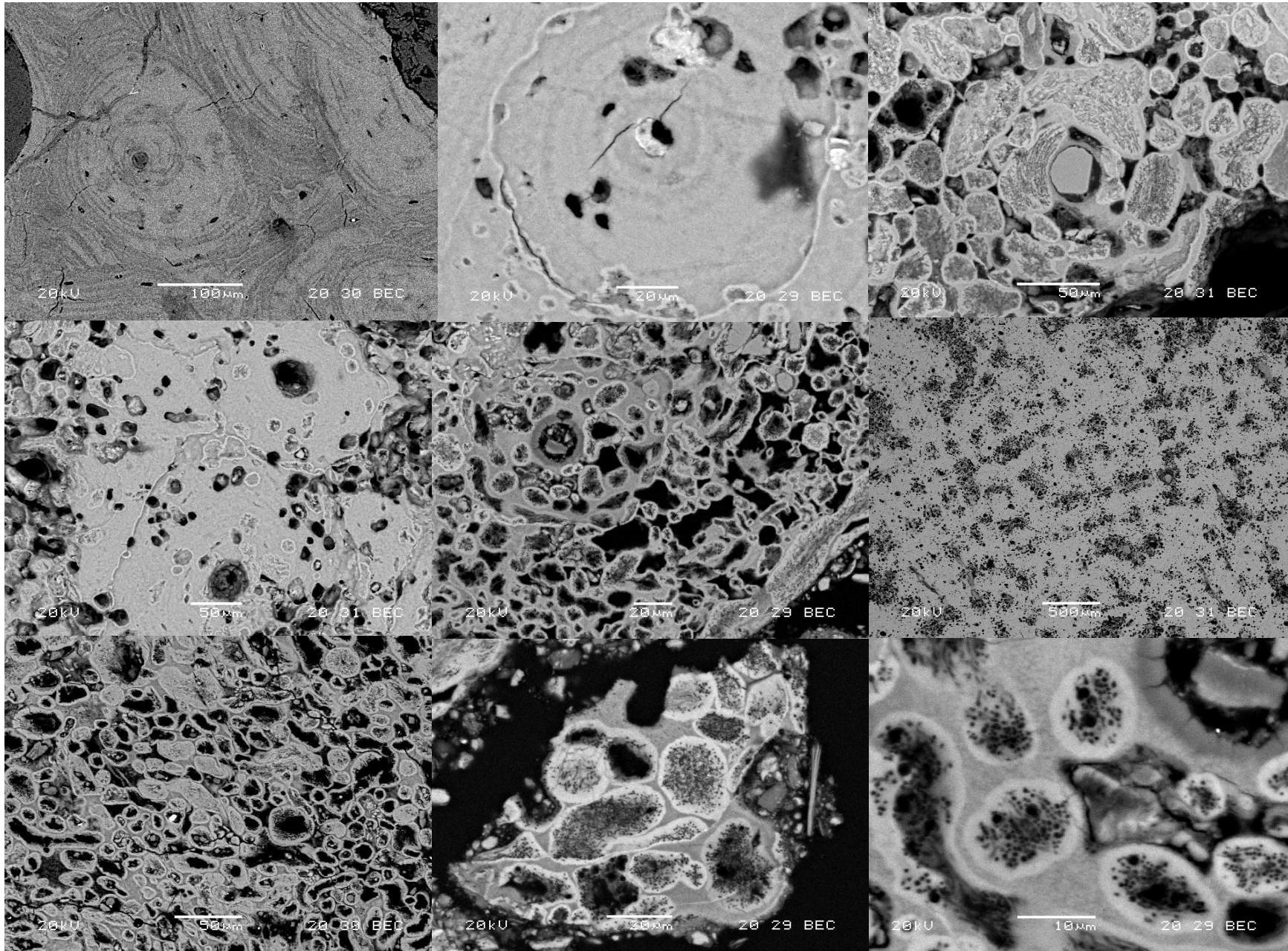
- Εμφανίζεται σε οστό & οδοντίνη σε ποικίλη έκταση. Όχι σε αδαμαντίνη.
- Ενδείξεις ότι πρόκειται για βακτήρια και μύκητες.
- Ποικιλία μορφών (οπές, σωλήνες κλπ), ομάδες μεγεθών (από 0,5->20 μm), διαφορετικές εμφανίσεις (σε συστάδες, σε μεγάλες εκτάσεις, εντός άλλων μεγαλύτερης έκτασης κλπ).
- Δείκτης Ιστολογικής Καταστροφής (0-5).

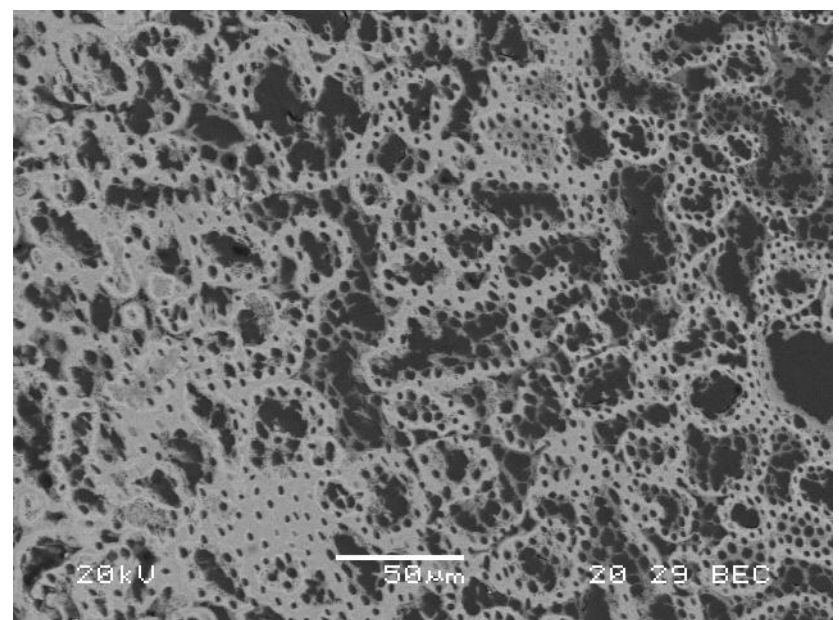
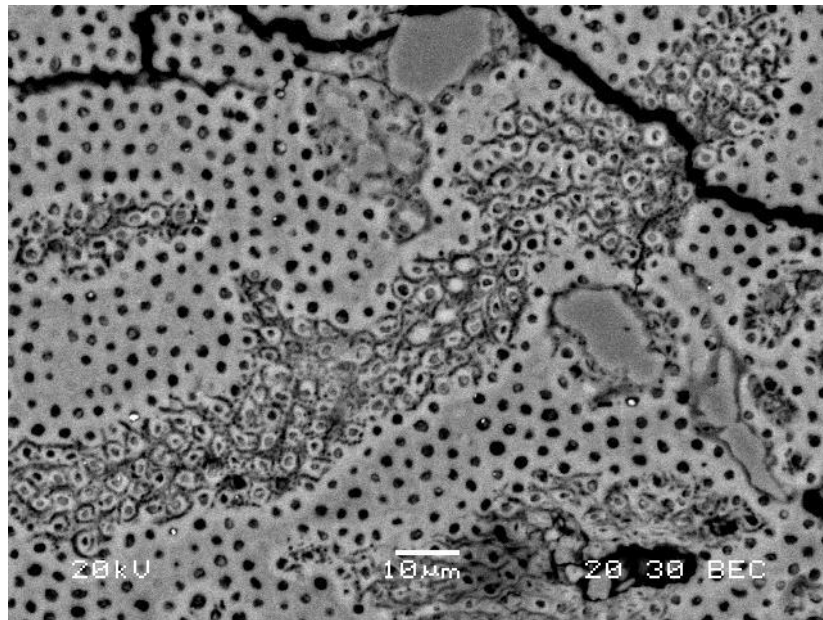
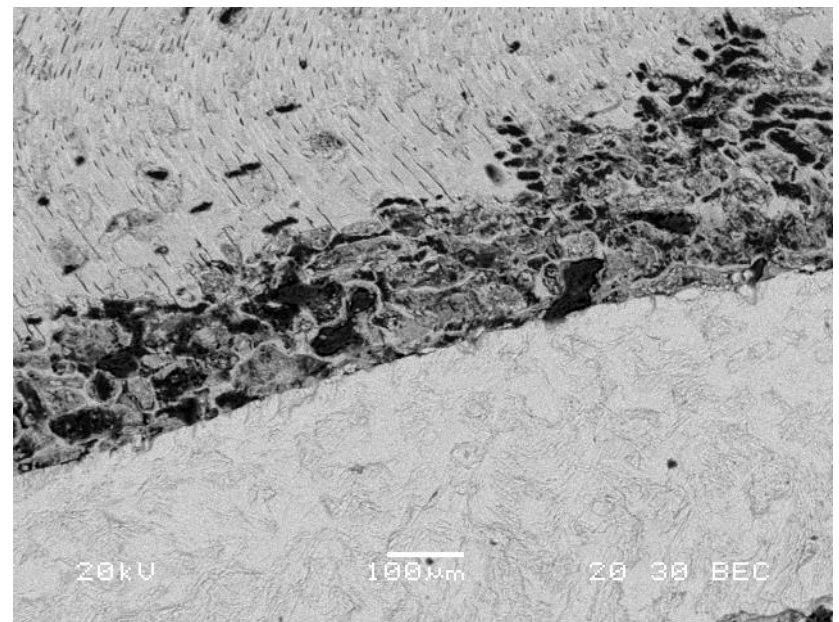
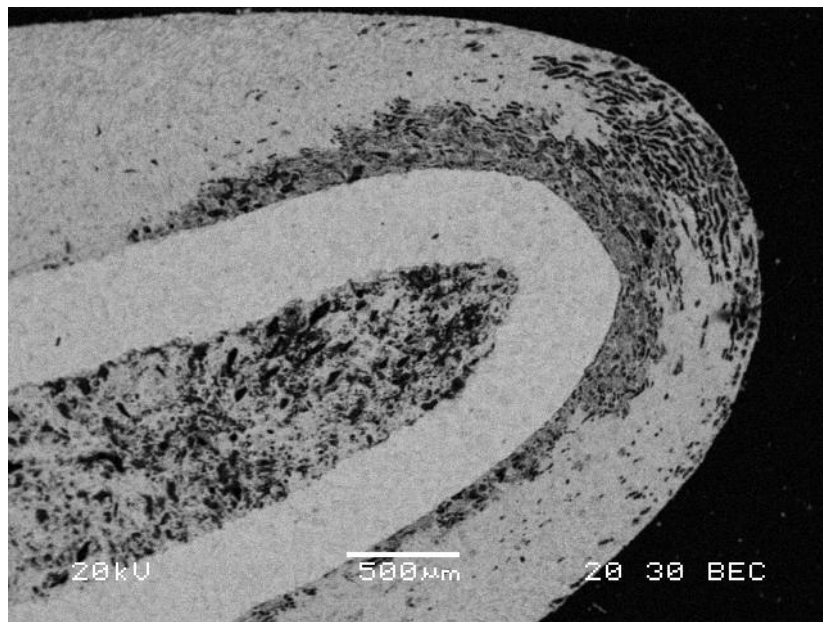




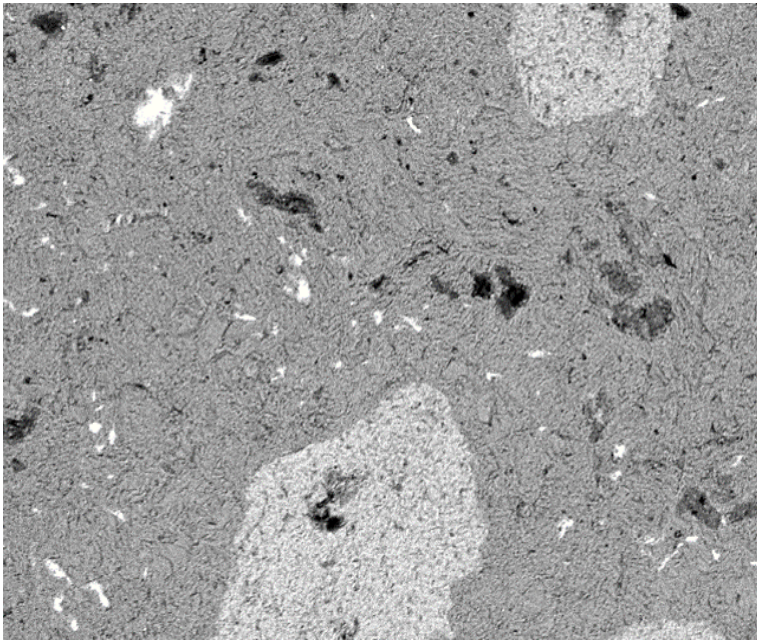








Μικροανάλυση ακτινών –Χ (EDS) σε συνδυασμό με SEM

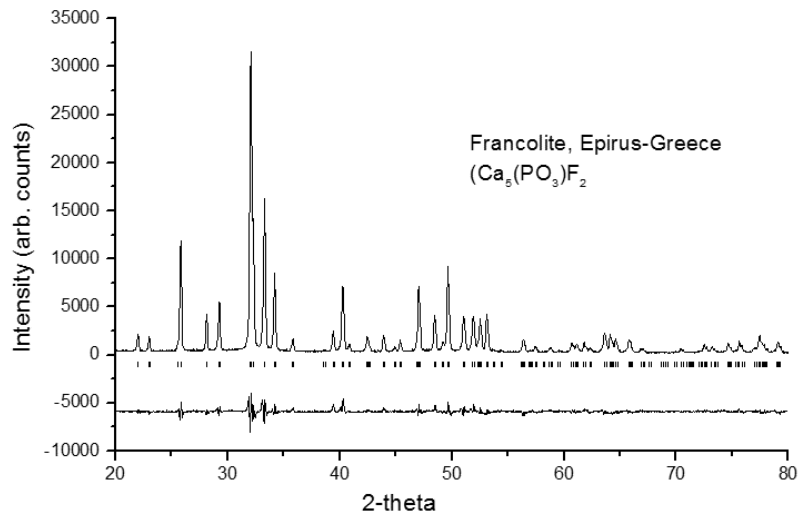


- Σημειακές χημικές αναλύσεις σε περιοχές ενδιαφέροντος και λόγος Ca/P (συνδυασμός μικροανάλυσης με παρατήρηση)
- Γραμμική κατανομή και χαρτογράφηση χημικών στοιχείων

32



Περιθλασιμετρία ακτινών –Χ (XRD) (+ Μέθοδος Rietveld)



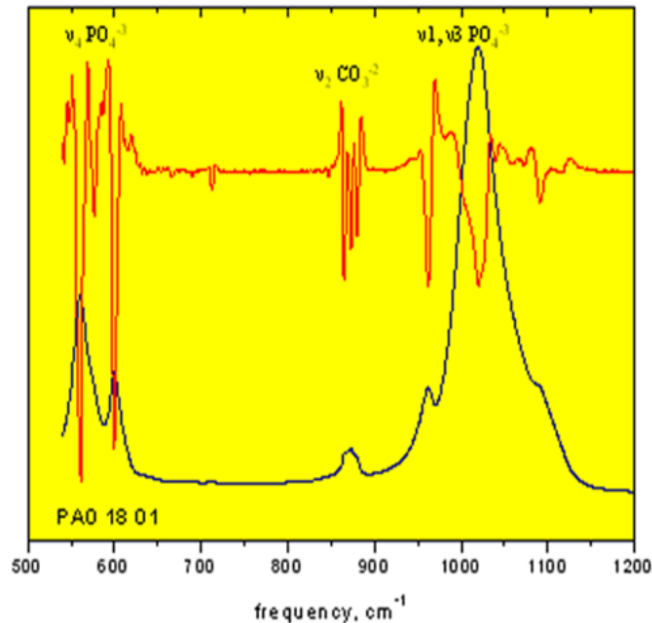
33

- Ποιοτικός/ποσοτικός προσδιορισμός ορυκτολογικής σύστασης βιοαπατίτη και δευτερογενών ορυκτών φάσεων.
- Υπολογισμός δείκτη κρυστάλλωσης.
- Υπολογισμός σημαντικών δομικών παραμέτρων (διαστάσεις κυψελίδας, διαστάσεις κόκκου κλπ).



Φασματοσκοπία υπερύθρου (MID-IR, NIR)

Μελέτη μοριακής δομής υλικού

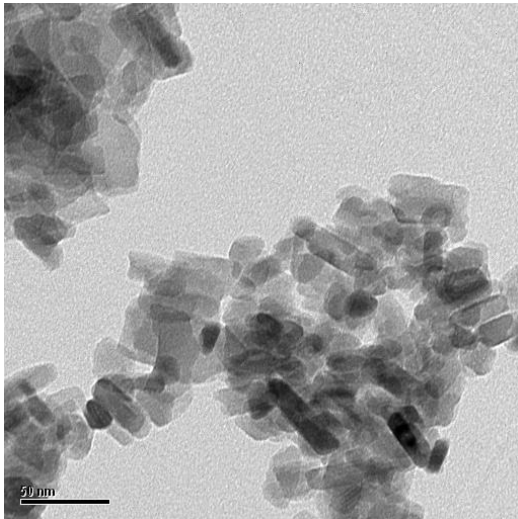
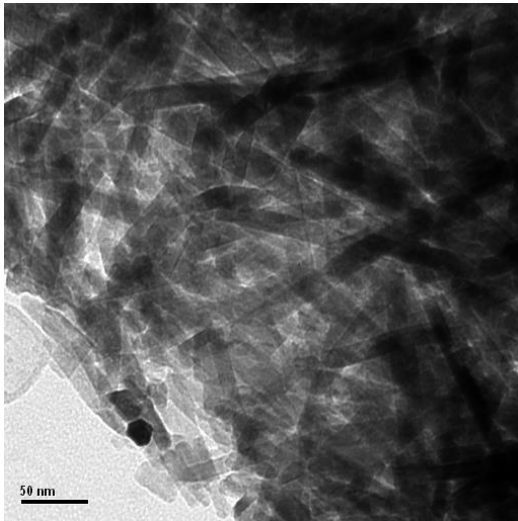


34

- Προσδιορισμός και μελέτη ορυκτών φάσεων και δομικών χαρακτηριστικών τους (ειδών, αντικαταστάσεων κλπ)
- Διερεύνηση ύπαρξης οργανικής ύλης και προϊόντων αποδόμησης της
- Συνδυασμός με XRD για βαθμό κρυστάλλωσης, λόγο Ca/P και καθορισμό ύπαρξης φθορίου, προβλέψεις δομικών πληροφοριών



Ηλεκτρονική Μικροσκοπία διέλευσης (TEM)



Μελέτη κρυσταλλικής δομής

- Υπολογισμός διαστάσεων/καθορισμός σχήματος κρυσταλλιτών βιοαπατίτη.
- Δυνατότητα παρατήρησης προσανατολισμού κρυστάλλων, ύπαρξης κολλαγόνου, πυκνότητα/τύπος ατελειών δομής, ύπαρξης ανακρυστάλλωσης/ συνύπαρξης αρχικού και διαγενετικού οστού.
- Ταυτόχρονης χημική ανάλυση υλικού (με EDS συνδεδεμένο με το TEM).
- Συνδυασμός δεδομένων με αποτελέσματα μεθόδου Rietveld.

35



Αναλυτικές μέθοδοι για μελέτη ολιγο- και ιχνοστοιχείων (Electron probe microanalysis, ICP-AES & LA-ICP-MS)

- Μελέτη χημικής σύστασης υλικών (ολικές/σημειακές αναλύσεις)
- Μέτρηση σημαντικών στοιχείων όπως F, Cl, Ba, Sr, Fe, Mn, REE και λόγων στοιχείων, π.χ. Ca/P, Ca/Sr
- Μελέτη μικροκατανομής στοιχείων και σχεδιασμός προφίλ για REE
- Σύγκριση ικανότητας προσρόφησης και αντικαταστάσεων μεταξύ ιστών.
- Σύγκριση τιμών με EDS
- Συσχέτιση τιμών στοιχείων όπως το F με συγκεκριμένες τάσεις στα φάσματα IR και XRD, κλπ



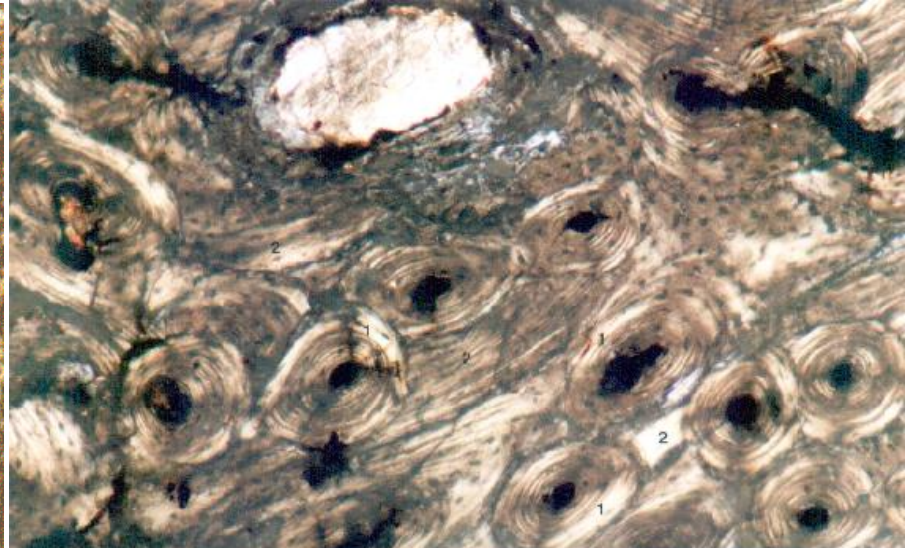
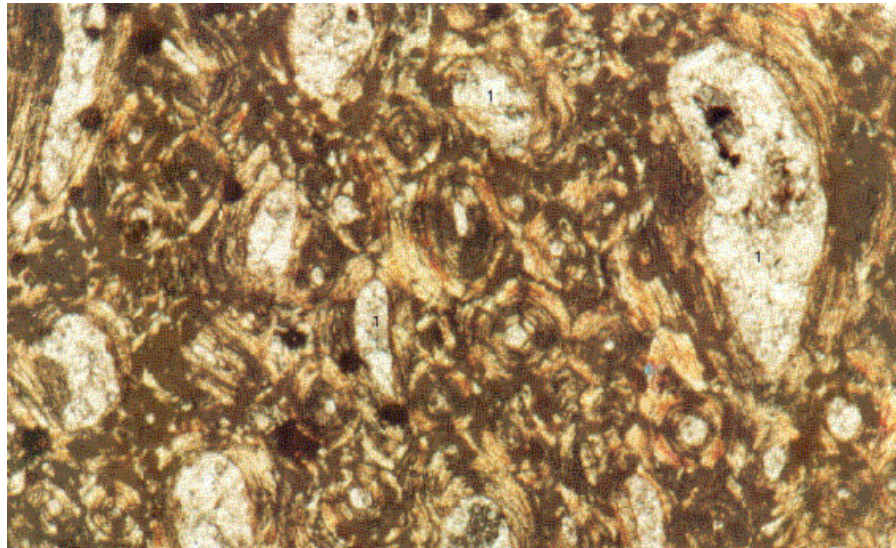
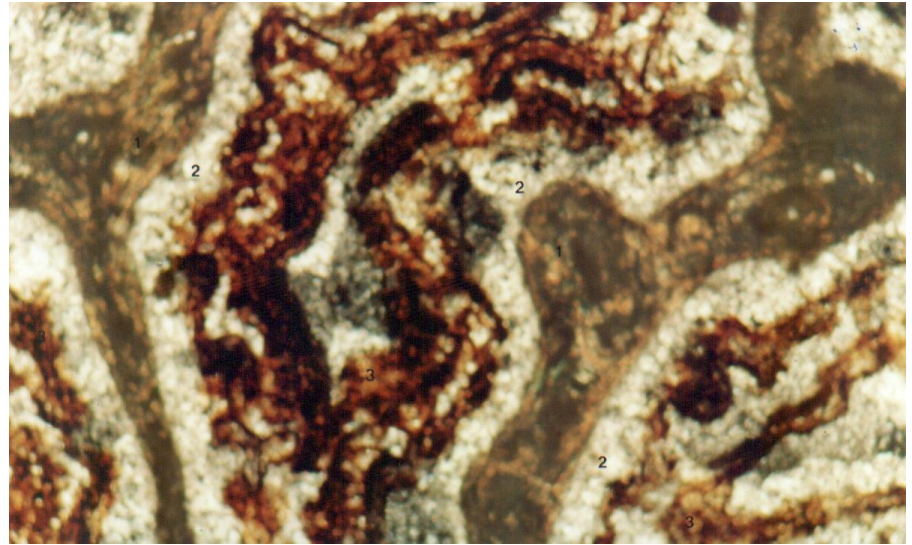
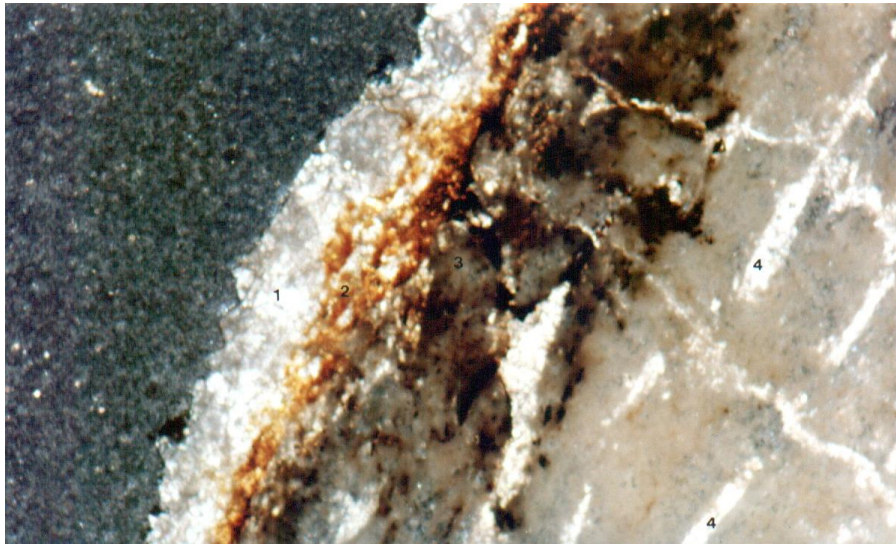
Δευτερογενείς ορυκτές φάσεις

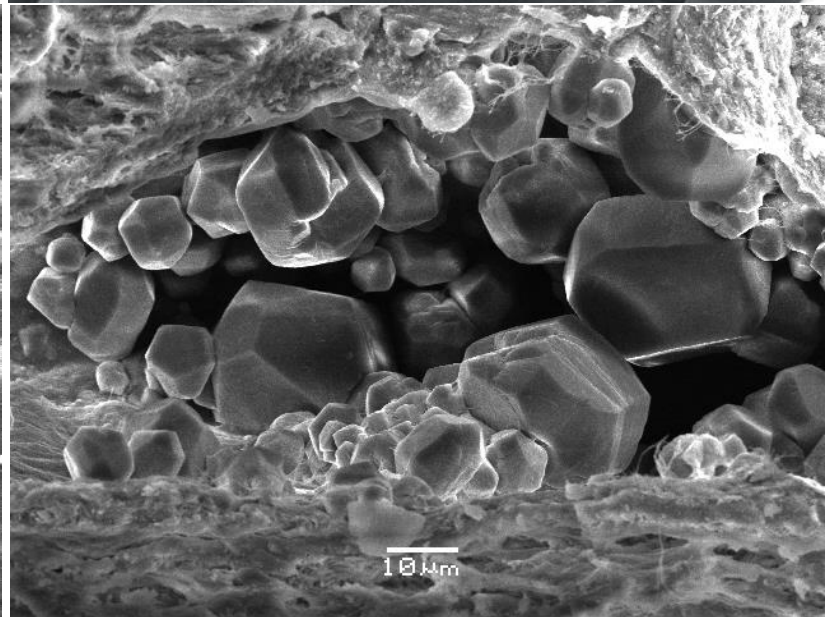
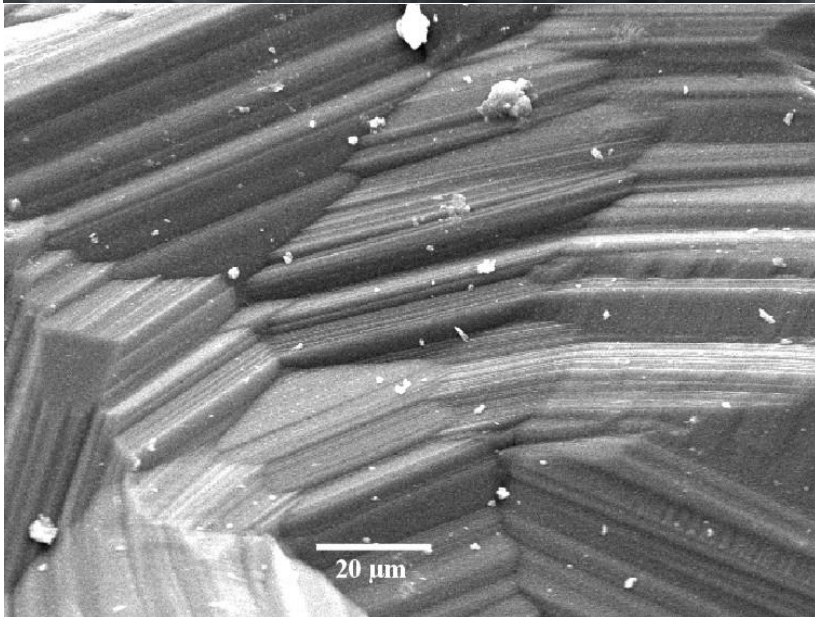
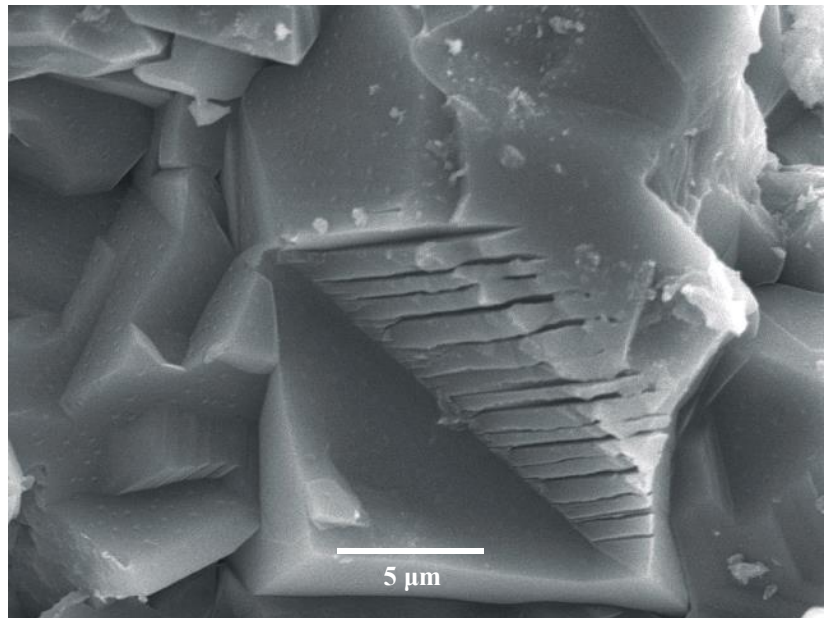
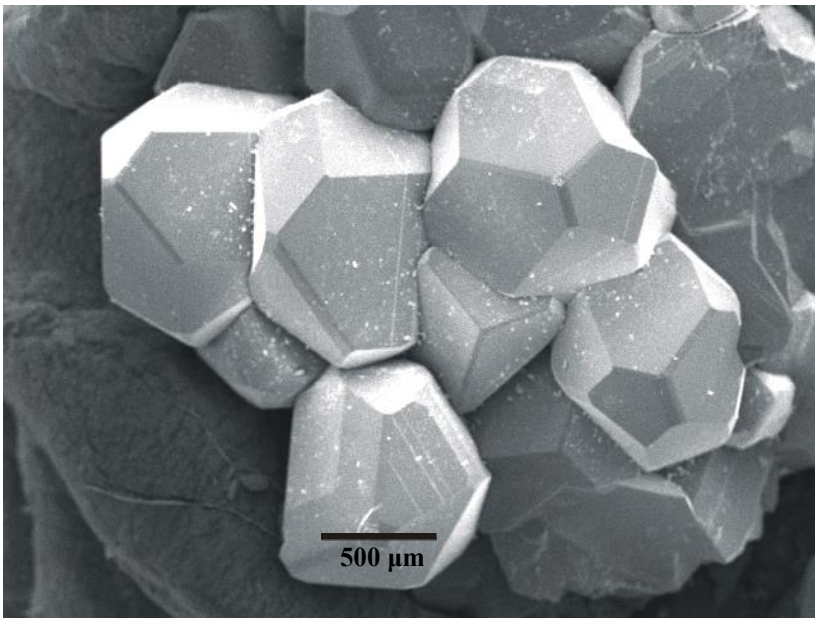


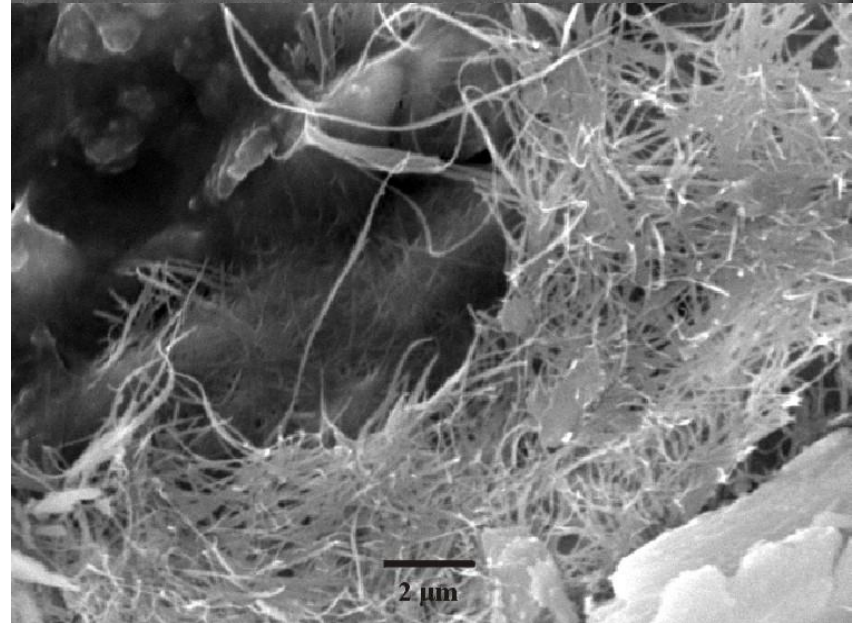
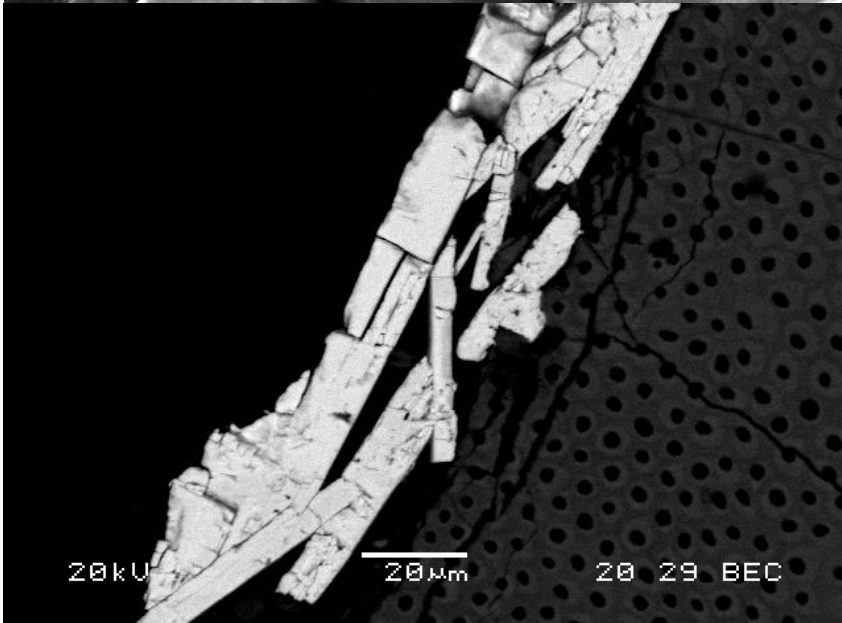
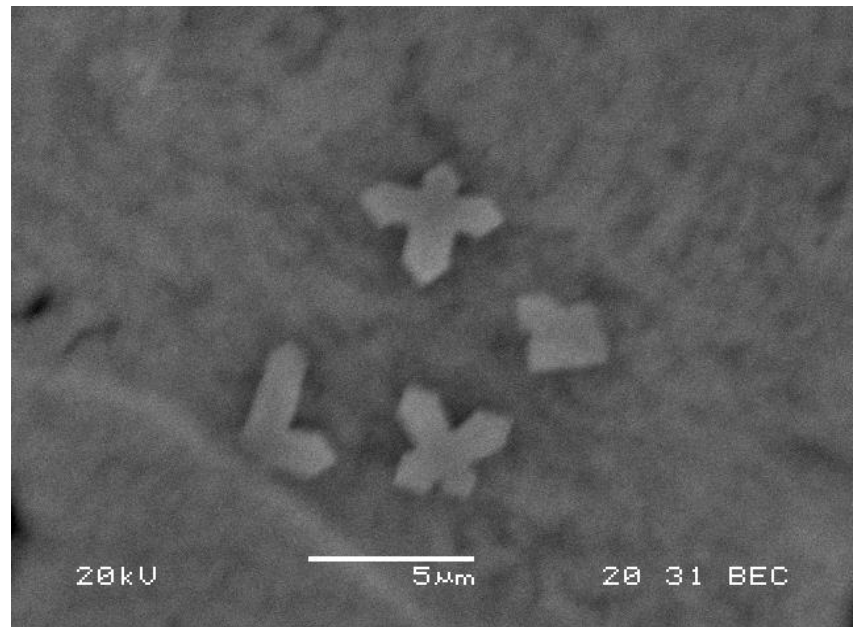
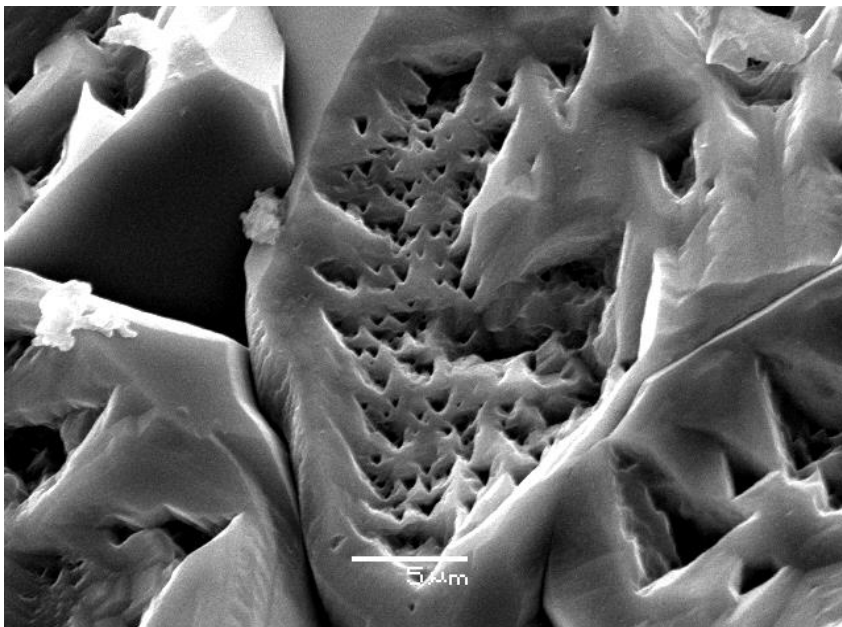
Εγκλείσματα-δευτερογενείς ορυκτές φάσεις

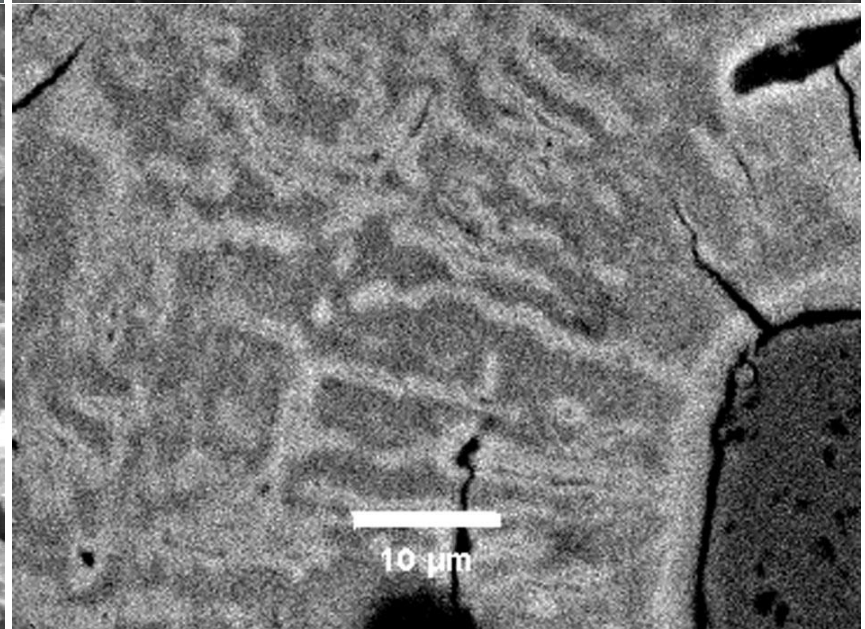
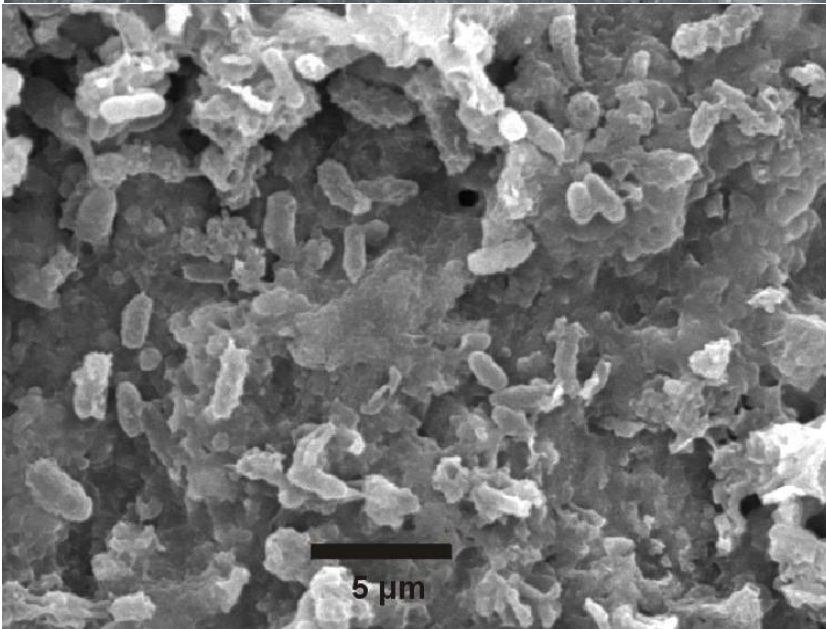
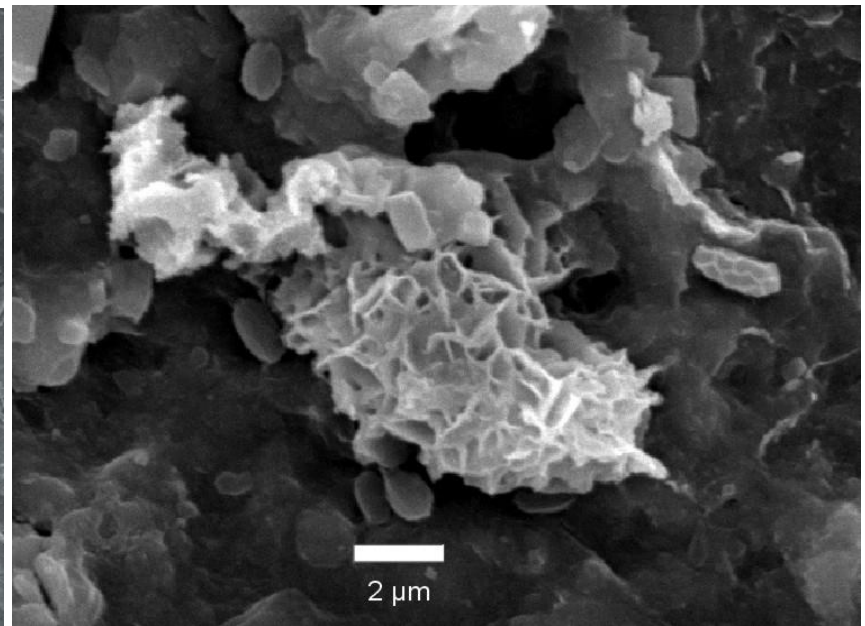
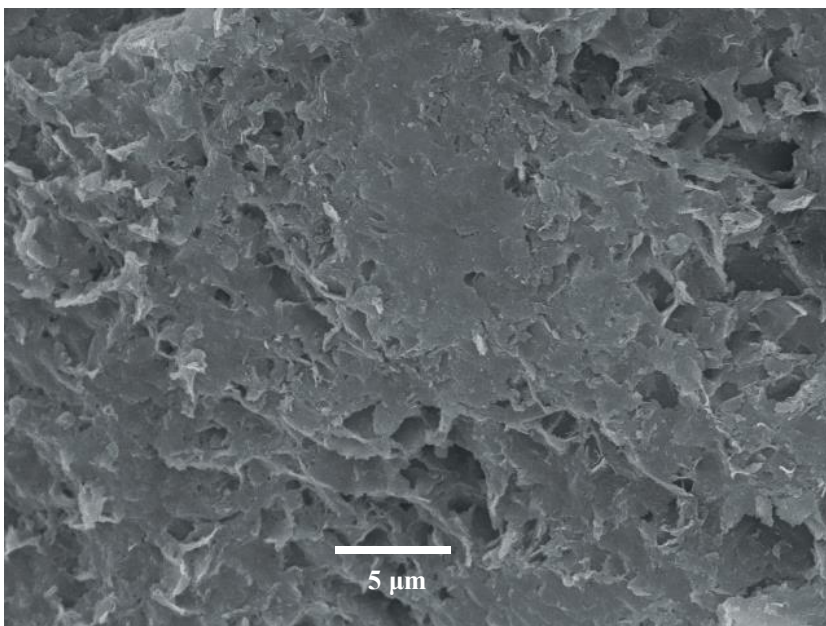
- Εντός : χαβερσιανών σωλήνων, οστικών κοιλοτήτων, ρωγμών, οπών από μικροβιακή δράση ή ως: επικαθήσεις σε επιφάνειες και ανάπτυξη ευμεγέθων κρυστάλλων στην εσωτερική κοιλότητα των οστών
- Κύριες φάσεις: **CaCO₃** συχνά με ποσότητες **Mn, Ba, Fe, SiO₂**, **αργιλικά ορυκτά**, βαρύτης, αλίτης, βιβιανίτης, οξειδία Fe, Mn (ως προσρόφηση στην εξωτερική περιοχή οστού) και πολλά άλλα ορυκτά.











Ποσοτική ανάλυση (Μέθοδος Rietveld)

- Πικέρμι

Οστά: 80-98% HA, 2-20% CaCO₃

Οδοντίνες & αδαμαντίνες: σχεδόν 100% HA

- Χαλκούτσι

Οστά: 94-100% HA, 0-2 % CaCO₃

Οδοντίνες: 99% HA, 1% CaCO₃

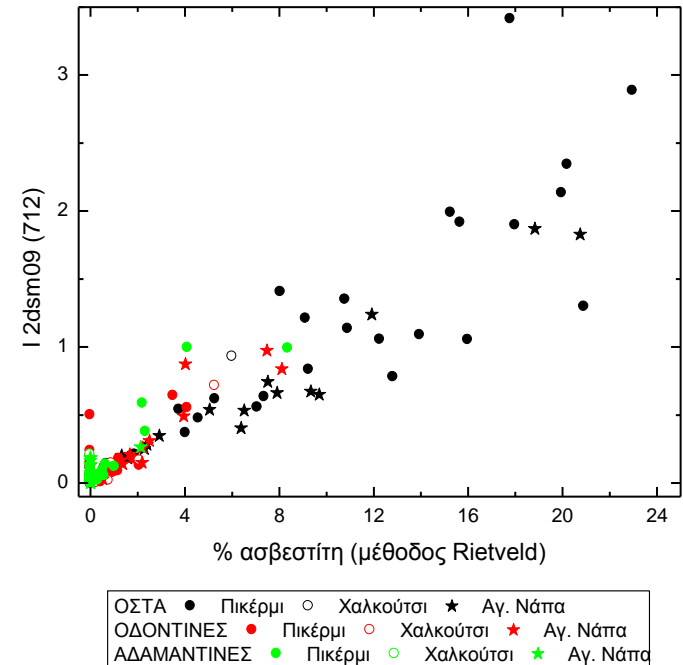
Αδαμαντίνες: σχεδόν 100% HA

- Αγία Νάπα

Οστά: 81-98% HA, 2-19% CaCO₃ (+ χαλαζία σε κάποια)

Οδοντίνες: 92,5-99% HA, 1-8% CaCO₃

Αδαμαντίνες: 100% HA



40

Χημικές μεταβολές



Πιθανές Υποκαταστάσεις στον Βιολογικό Απατίτη

- **OH**: από CO_3^{-2} (υποκατάσταση τύπου A), F^- , Cl^- , O^- .
- **PO_4^{-3}** : από CO_3^{-2} (υποκατάσταση τύπου B), HPO_4^{-2} , SiO_4^{-4} , VO_4^{-3} , AsO_4^{-3} .
- **Ca^{+2}** : από Na^+ , Mg^{+2} , K^+ , Ba^{+2} , Sr^{+2} , Zn^{+2} , REE, U, Th, Mn^{+2} κλπ.



Όπου X: Cl, F.

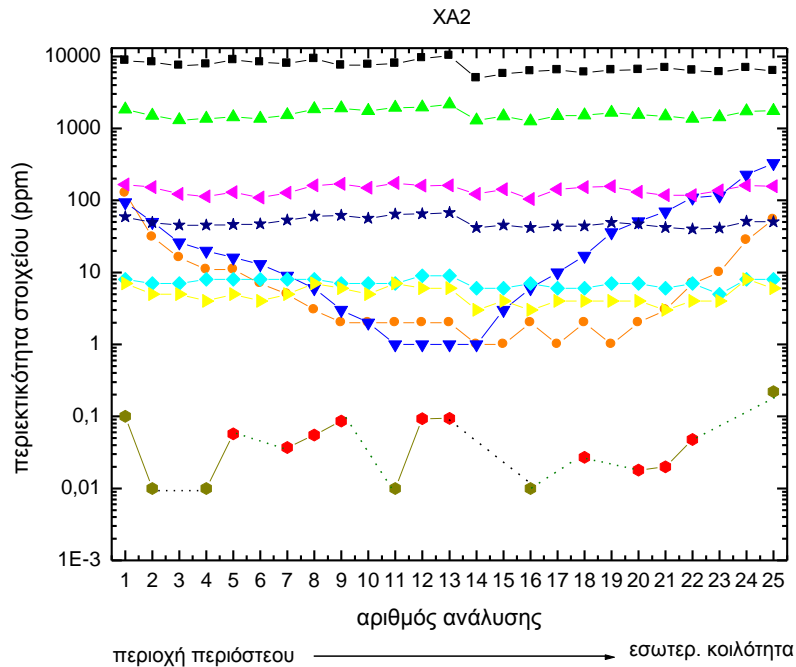


Χημική σύσταση

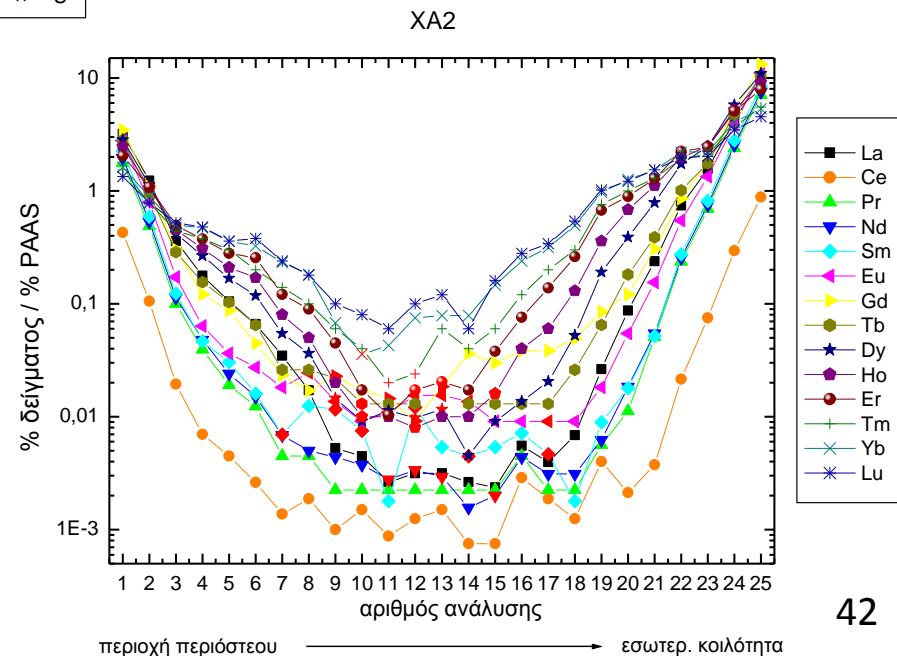
- Μεταβολή λόγου Ca/P: όταν οι τιμές των λόγων αυτών μεγαλύτερες του 2,14 κατά τους WHITE & HANNUS (1983), τα δείγματα δεν θεωρούνται ιδιαίτερα αποσθρωμένα και δεν έχουν υποστεί σημαντική απόπλυση. Το φρέσκο οστό δίνει λόγο ασβεστίου προς φώσφορο 2,16.
- Εκτός των κύριων στοιχείων Ca, P εντοπίζονται συχνά Na, S, Mg, Al, Fe, Mn, K, Sr, Ba και μικροποσότητες As, Cr, Ti, Zn, Y, Si, Cl. Πλέον εμπλουτισμένος ιστός: οστό (εξαίρεση Cl, Mg). Λιγότερο εμπλουτισμένος ιστός: αδαμαντίνη.
- Λόγοι Ca/P αυξημένοι στα οστά και χαμηλοί στις αδαμαντίνες.



Γραμμική κατανομή στοιχείων



41

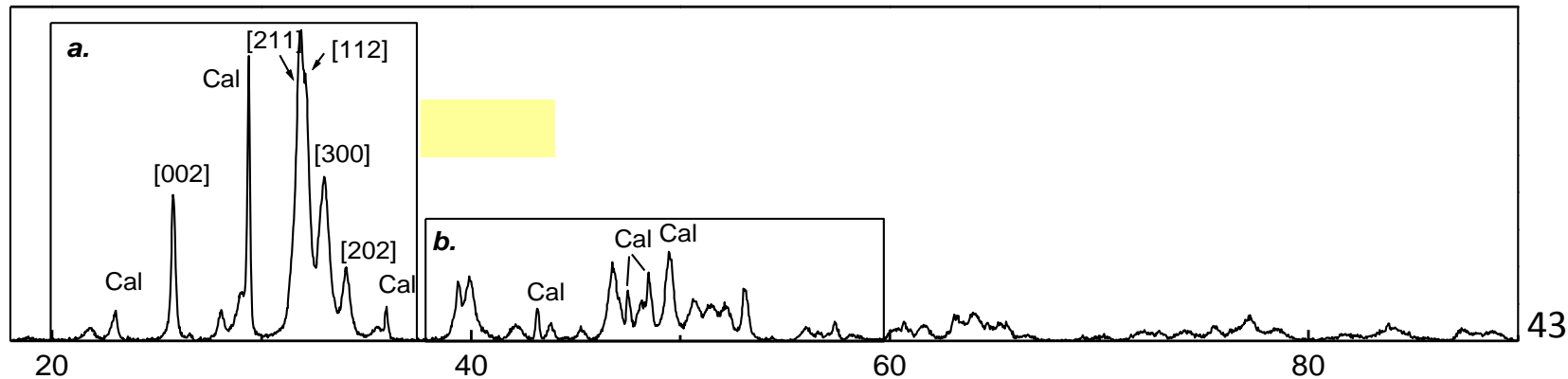


42

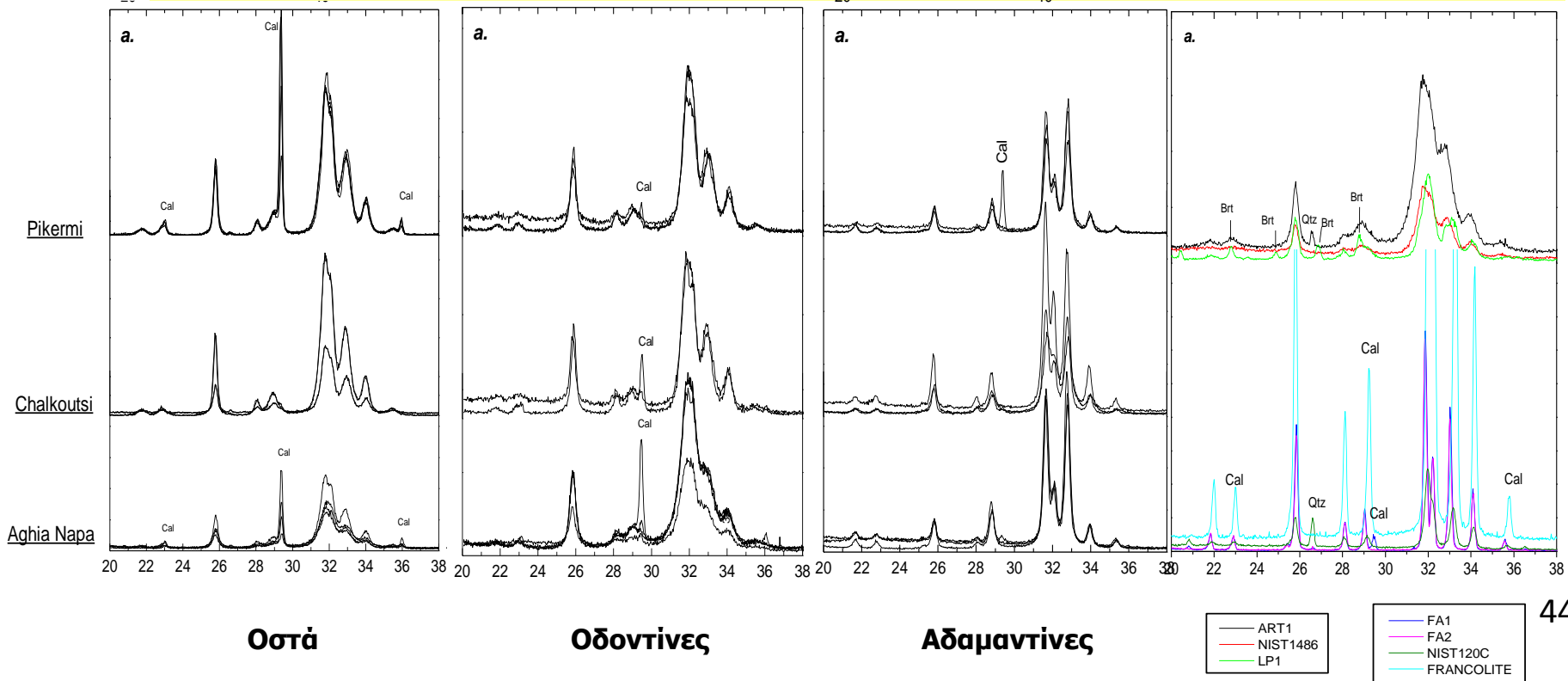


Δομικές μεταβολές





43

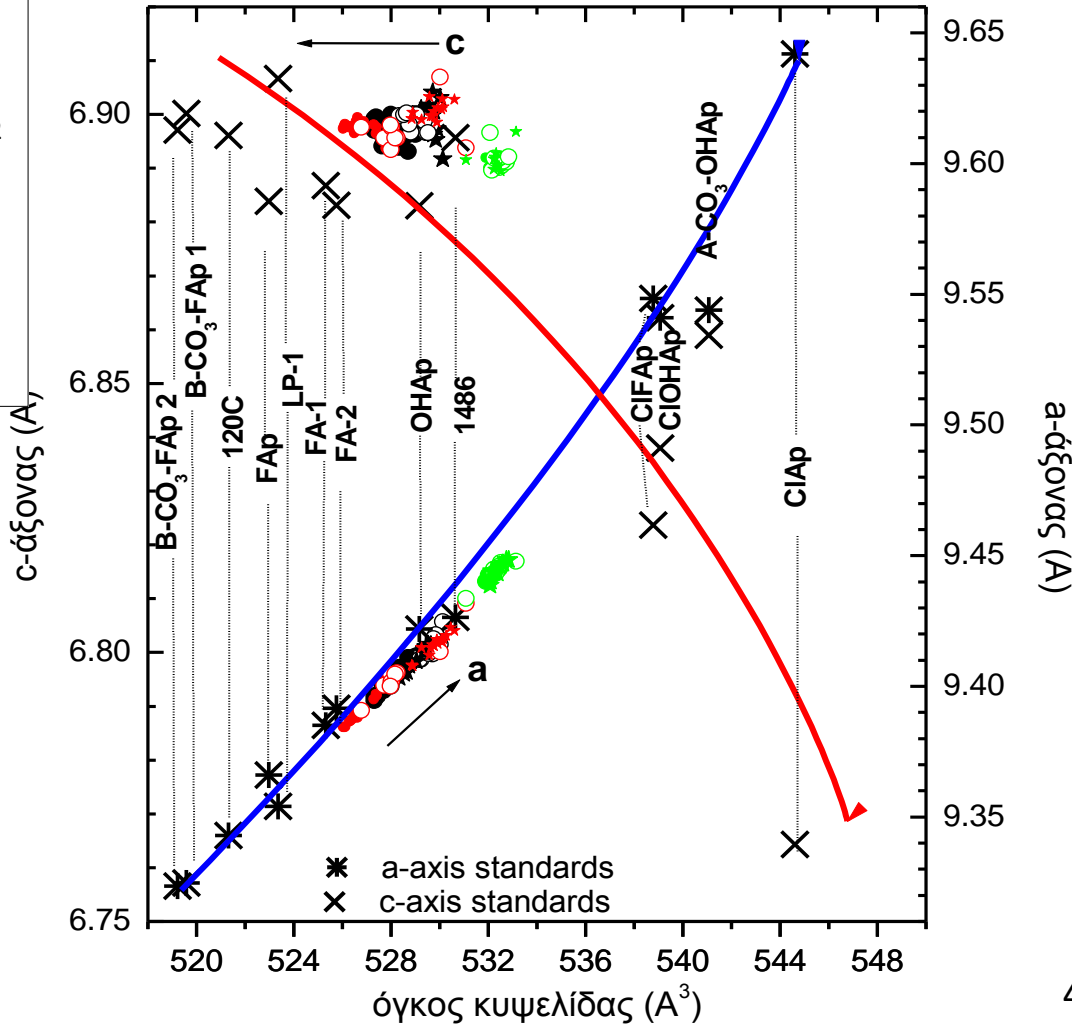


44



ΟΣΤΑ ● Πικέρμι, ○ Χαλκούτσι, ★ Αγία Νάπα
 ΟΔΟΝΤΙΝΕΣ ● Πικέρμι, ○ Χαλκούτσι, ★ Αγία Νάπα
 ΑΔΑΜΑΝΤΙΝΕΣ ● Πικέρμι, ○ Χαλκούτσι, ★ Αγία Νάπα

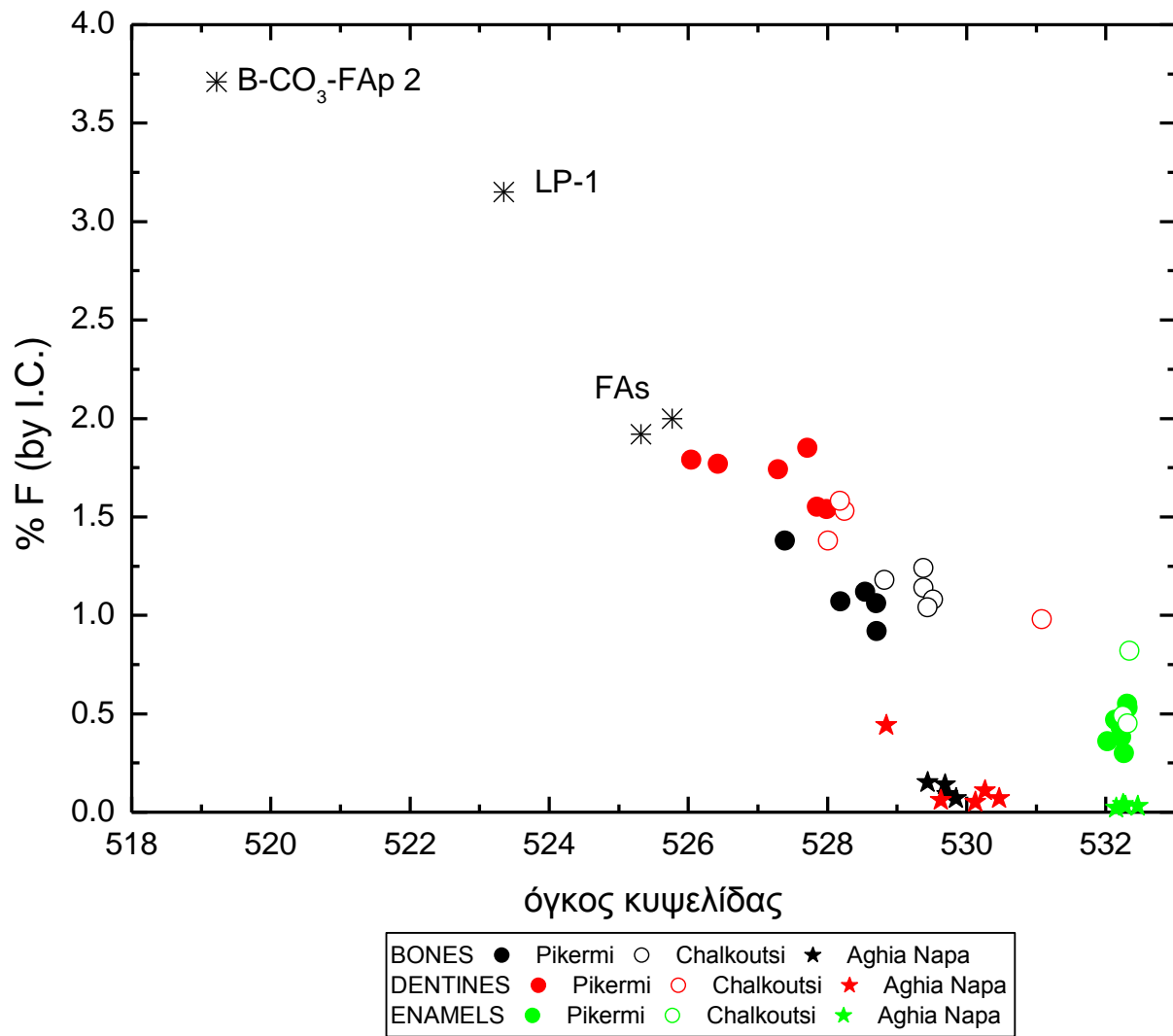
Η υποκατάσταση
 του OH^- από F^- και
 του PO_4^{-3} από CO_3^{-2}
 (B-ανθρακικά)
 επιφέρει μείωση
 του όγκου της
 κυψελίδας



Η υποκατάσταση
 του OH^- από Cl
 ή/και CO_3^{-2}
 (A-ανθρακικά)
 επιφέρει αύξηση
 του όγκου της
 κυψελίδας

45

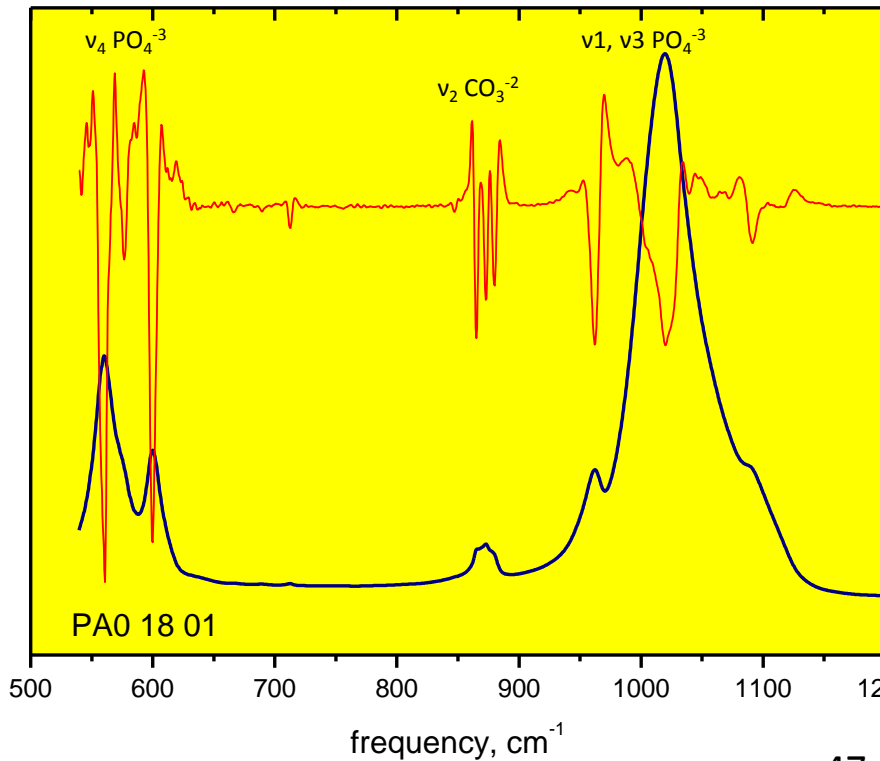




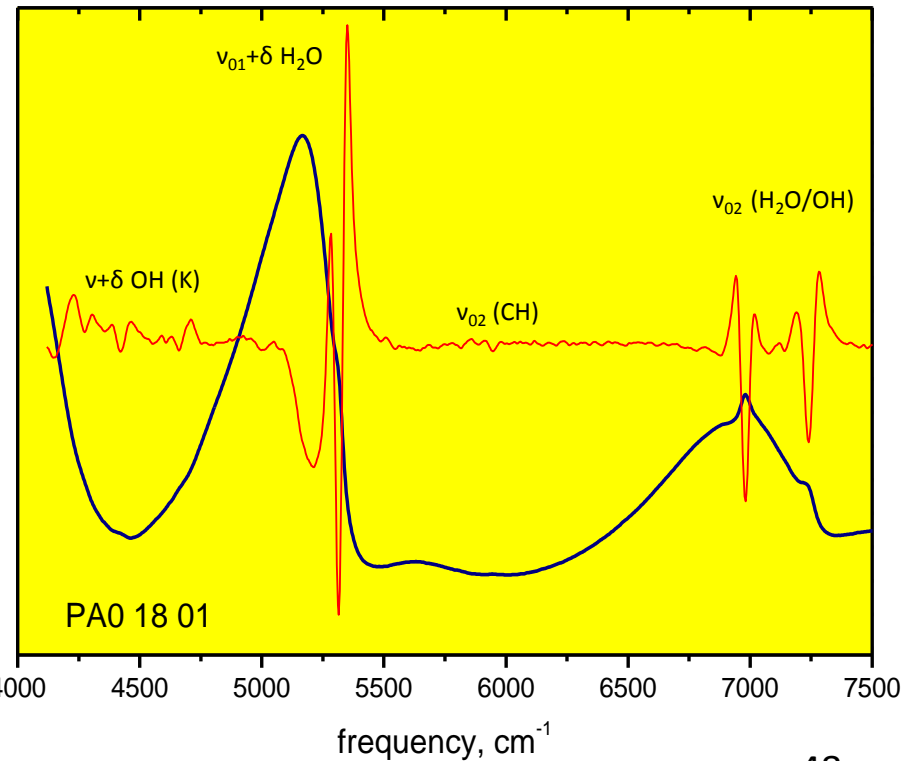
46

Το F στα δείγματα συσχετίζεται ικανοποιητικά με τον όγκο της κυψελίδας δηλ. όσο αυξάνει το F στη δομή του Ap, τόσο μικραίνει ο όγκος της κυψελίδας.





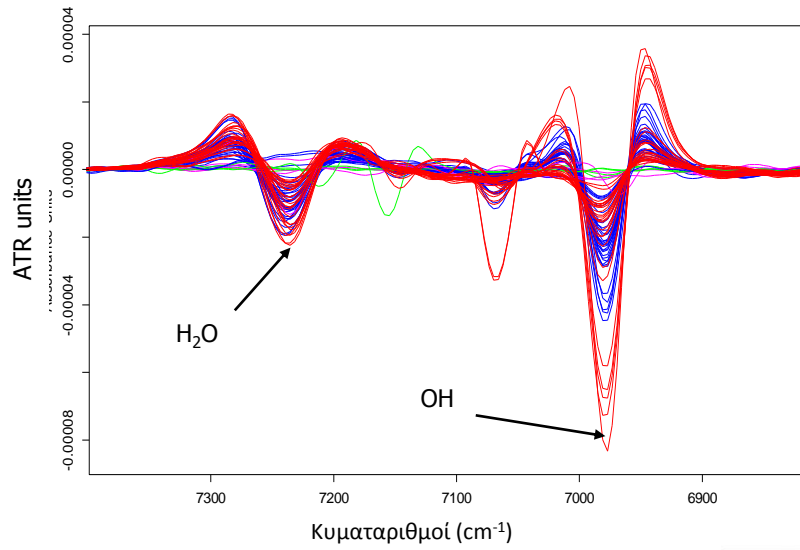
47



48

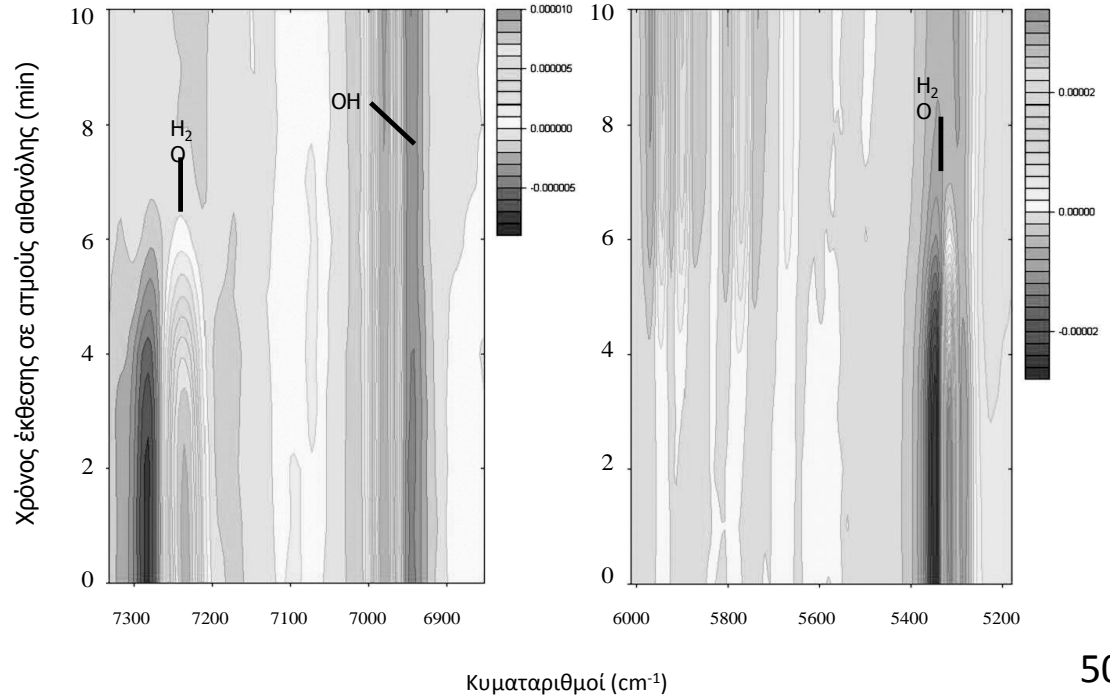
Φάσματα δείγματος οστού με ATR (αριστερά) και NIR (δεξιά): συμπληρωματικές δομικές πληροφορίες.
 Ανάλυση 2ης παραγώγου για ενίσχυση της διακριτικής ικανότητας & απάλειψη των φαρδιών κορυφών (φάσματα με κόκκινο) και τυπικό φάσμα απορρόφησης (φάσματα με μπλε).





49

Φάσμα ATR
2ης
παραγωγού



50

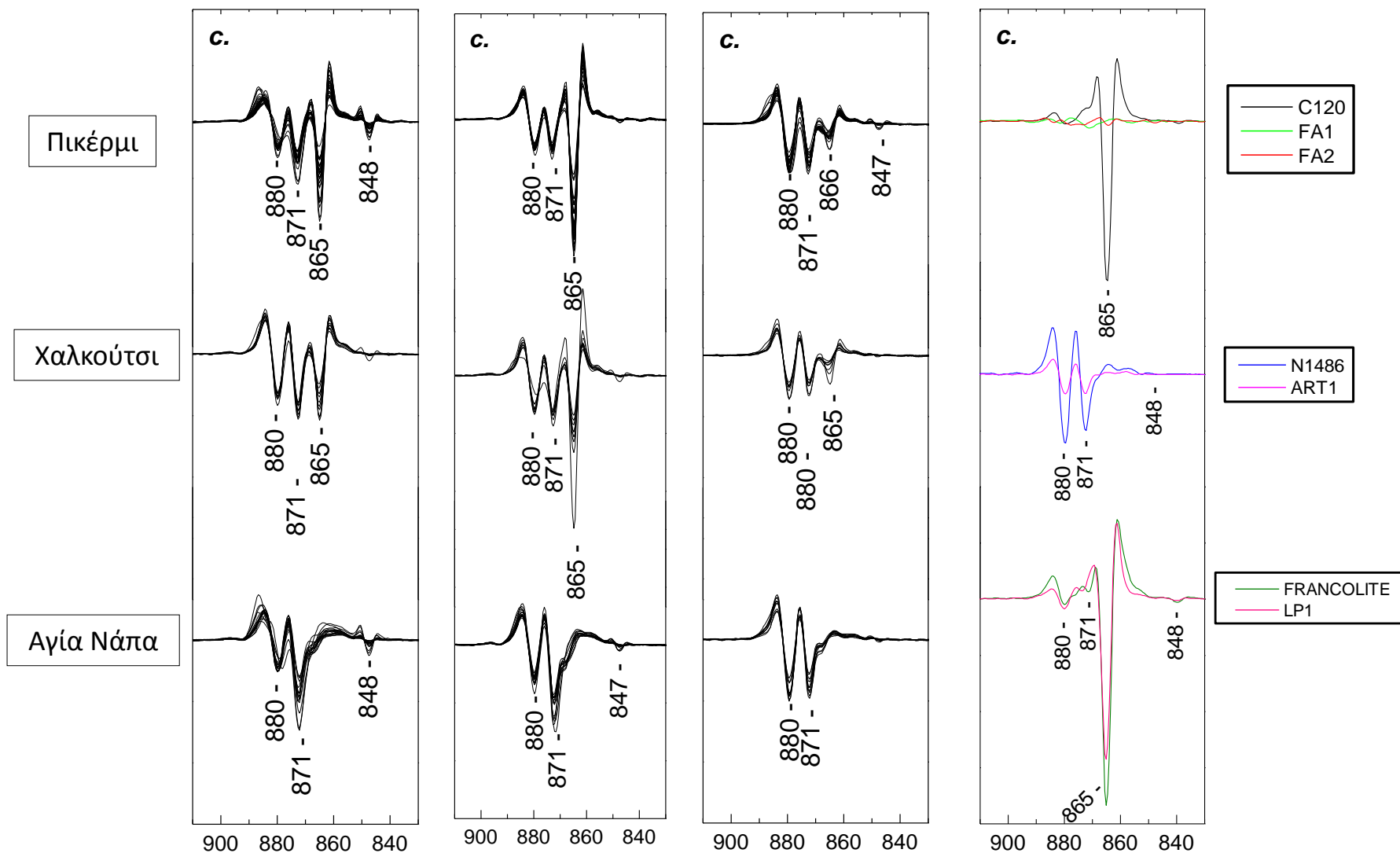


οστά

οδοντίνες

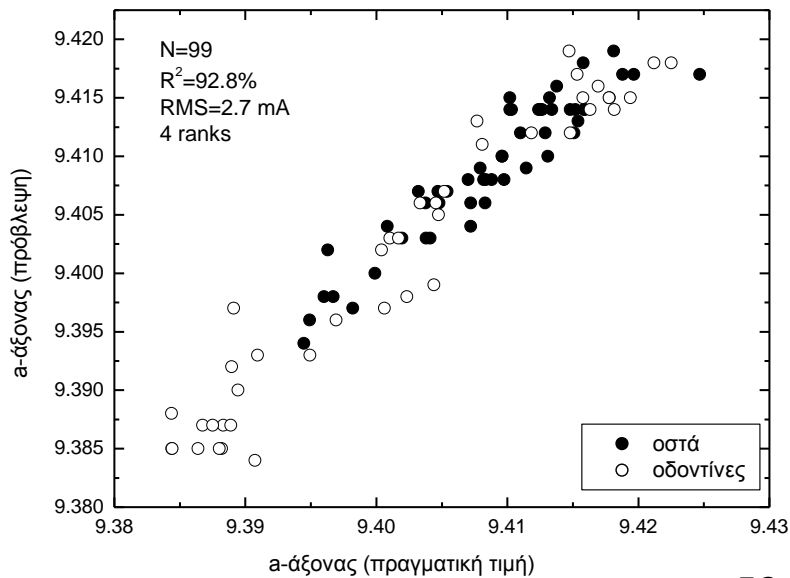
αδαμαντίνες

Δείγματα αναφοράς

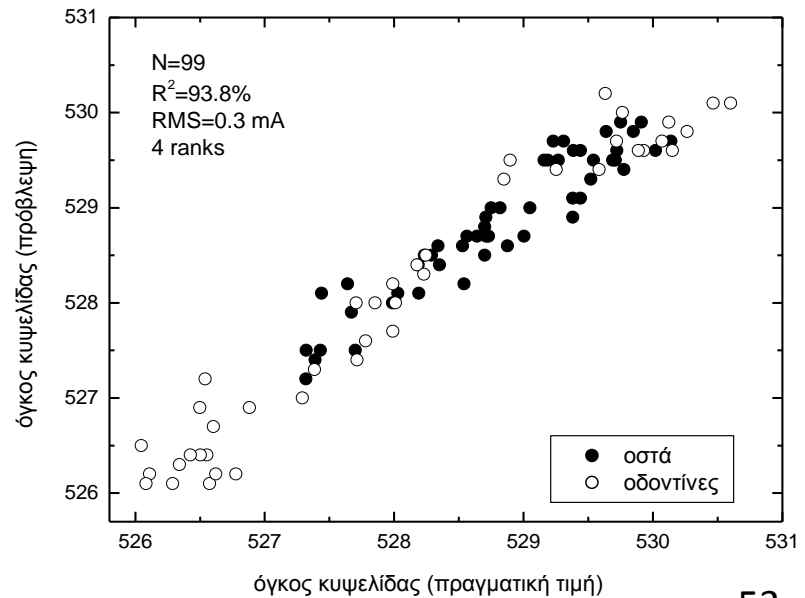


φάσμα ATR με ανάλυση 2^{ης} παραγώγου στην περιοχή ν2 CO₃

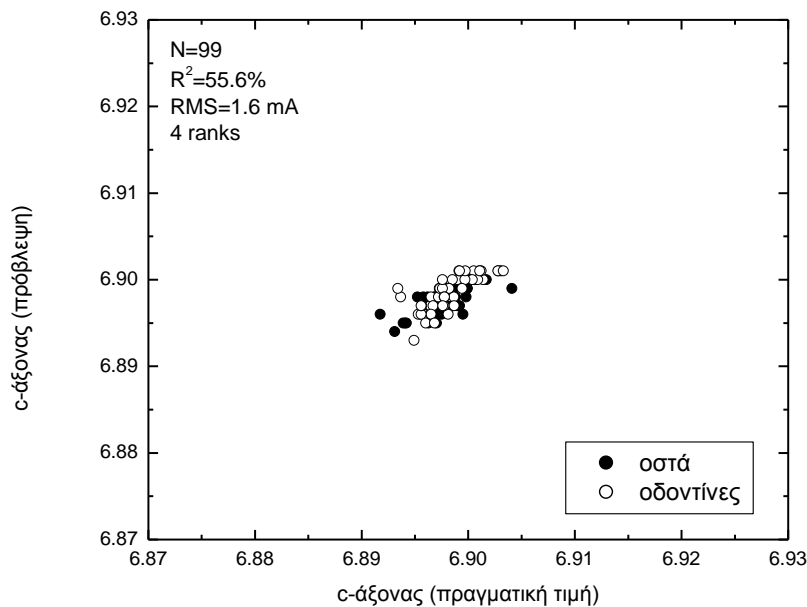




52



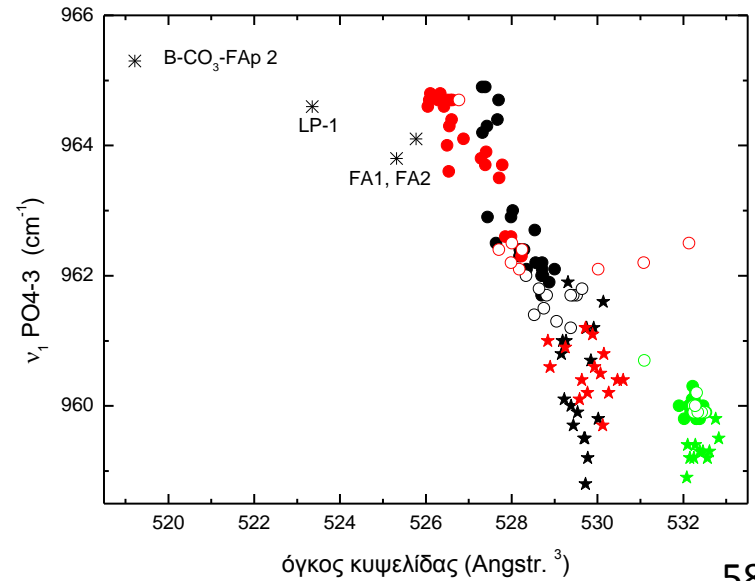
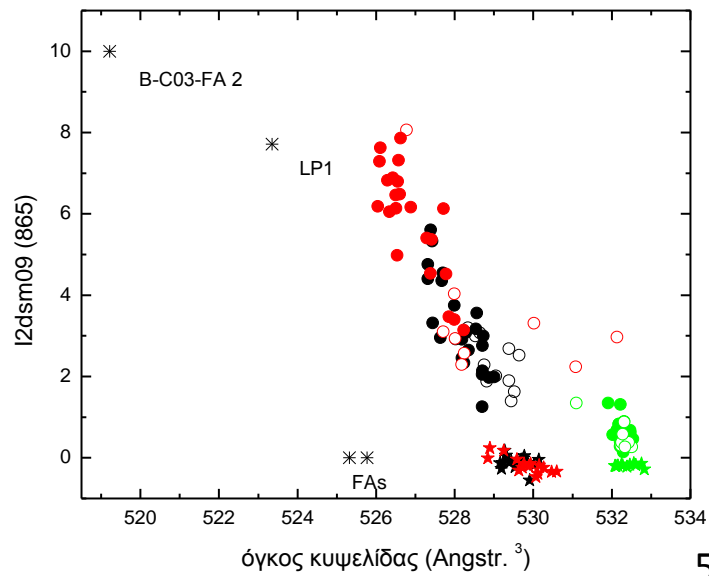
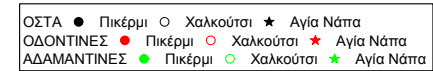
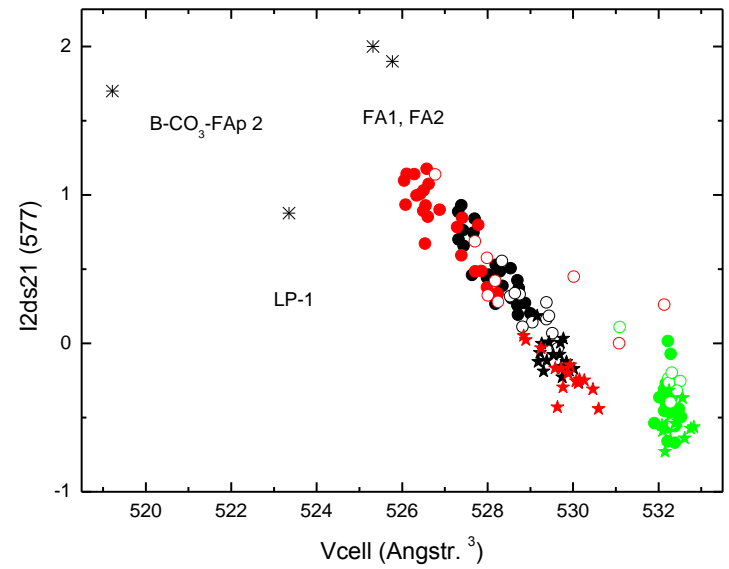
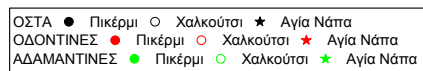
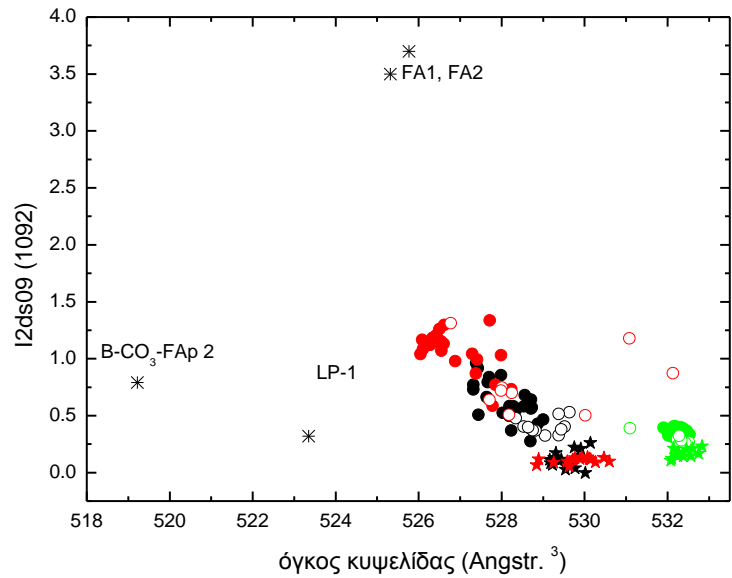
53

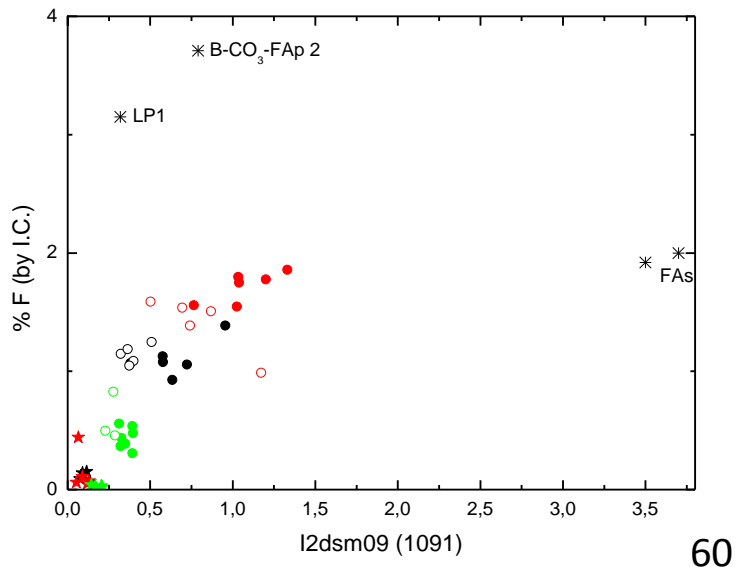
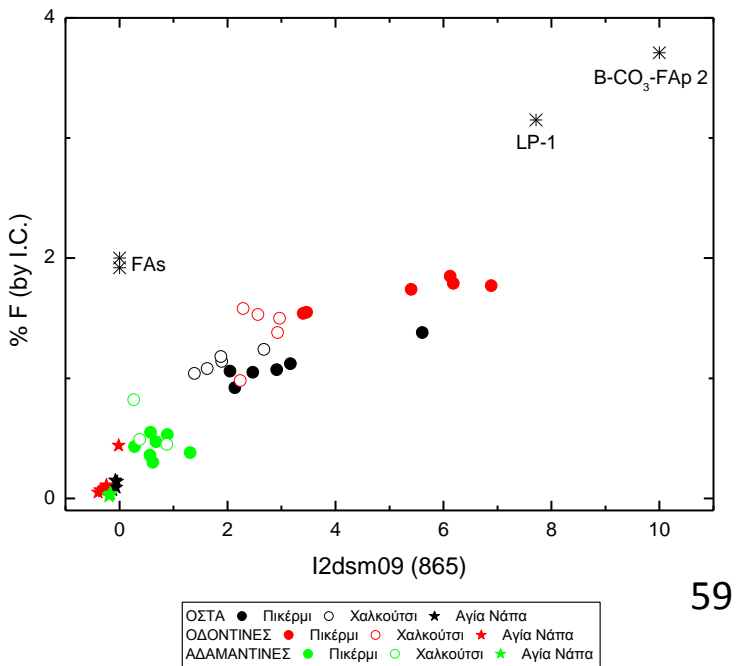


54

Αποτελέσματα εφαρμογής χημειομετρικού αλγορίθμου ώστε να προβλεφτούν οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας από το φάσμα στο μέσο υπέρυθρο (2η παράγωγος, περιοχή 525-1800 cm⁻¹, PO₄³⁻, CO₃²⁻).







Τιμές F (IC)

Πικέρμι

Οστά 0,92-1,38%

Οδοντίνη 1,54-1,85%

Αδαμαντίνη 0,3-0,6%

Χαλκούτσι

Οστά Οδοντίνη 0,98-1,58%

1,04-1,24%

Αδαμαντίνη 0,44-0,8%

Αγία Νάπα

Οστά 0,07-0,26%

Οδοντίνη 0,05-0,44%

Αδαμαντίνη 240-415 ppm

Οστά & οι οδοντίνες από Π. & Χ.:
 ανθρακικός φθοριοαπατίτης
 Αδαμαντίνες και δείγματα της
 Α.Ν.: ανθρακικός Υδροξυλαπατίτης

Μεταβολές κρυσταλλικότητας



Διαστάσεις & σχήμα κρυσταλλιτών

- **Οστό** : ράβδοι (10-45 nm X 150 nm) -πλάκες (50-400 X 50-400 nm).
- **Οδοντίνη** : <100 nm μήκος.
- **Αδαμαντίνη** :> πρίσματα 1000 nm μήκος.

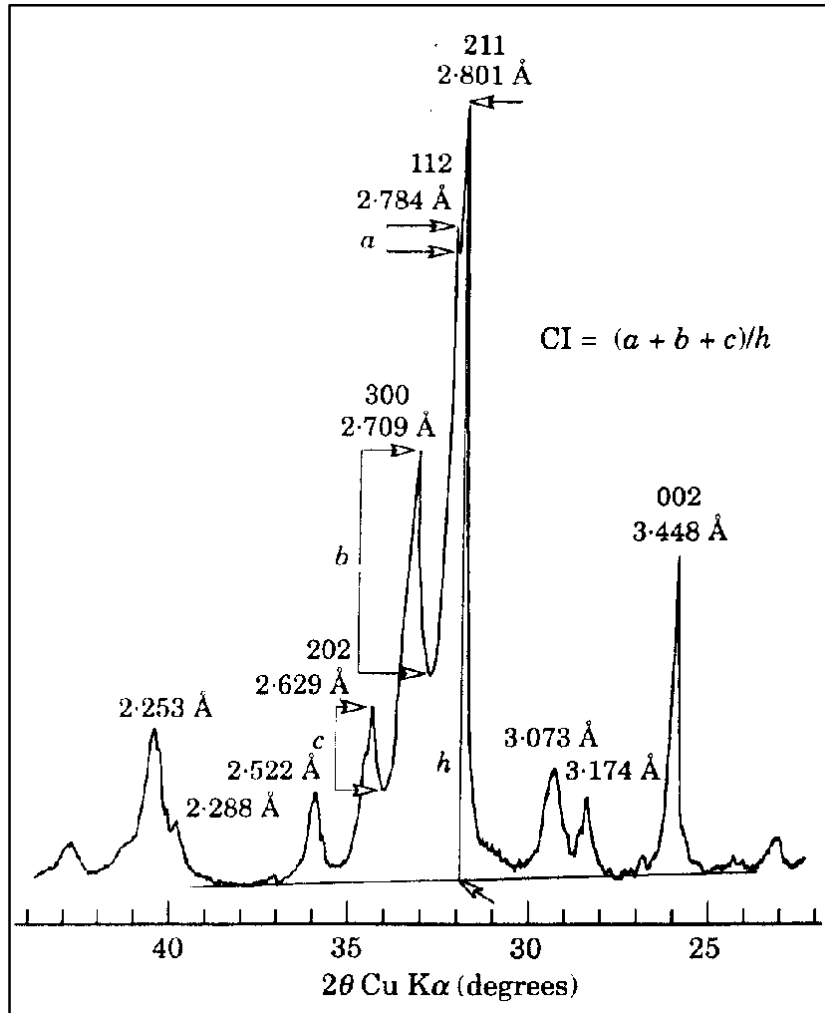


Διάλυση και ανακρυστάλλωση του βιολογικού απατίτη

- Σταθερότητα σε νέες συνθήκες, κυρίως Ph
- αύξηση μεγέθους κρυστάλλων (εισαγωγή Δείκτη Κρυστάλλωσης C.I.)
- Ανακατανομή πορώδους, απο μικρο- σε μακρο-
- Πιθανή είσοδος F, αντικατάσταση HA από FA



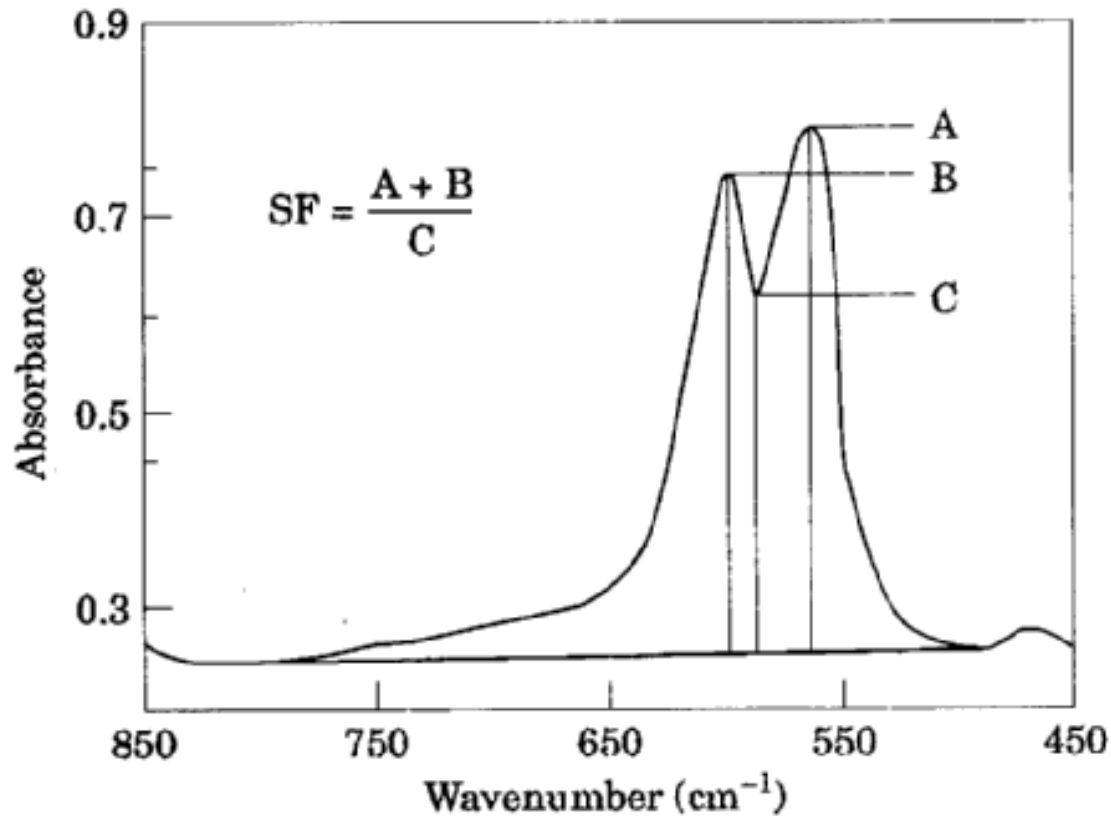
XRD (Δείκτης Κρυστάλλωσης-C.I.)



Υπολογισμός Δείκτη Κρυστάλλωσης σύμφωνα με την μεθοδολογία των Person et al, 1995.

61

FTIR (Splitting Factor-S.F.)



Υπολογισμός σύμφωνα με την μεθοδολογία των Weiner & Bar-Yosef, 1990.

62

Συντεταγμένο μέγεθος κόκκων (domain size)-μέθοδος Rietveld

ΟΣΤΑ

- Πικέρμι: $16 \pm 1.5 \times 970 \pm 140 \text{ \AA}$
- Χαλκούτσι: $17 \pm 1 \times 800 \pm 120 \text{ \AA}$
- Αγία Νάπα: $14 \pm 2 \times 460 \pm 140 \text{ \AA}$

ΟΔΟΝΤΙΝΕΣ

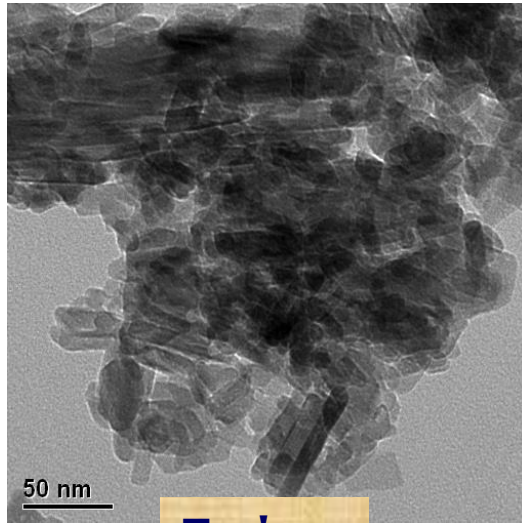
- Πικέρμι: $21 \pm 2.5 \times 500 \pm 60 \text{ \AA}$
- Χαλκούτσι : $23 \pm 10 \times 465 \pm 95 \text{ \AA}$
- Αγία Νάπα: $13 \pm 3 \times 360 \pm 50 \text{ \AA}$

ΑΔΑΜΑΝΤΙΝΕΣ

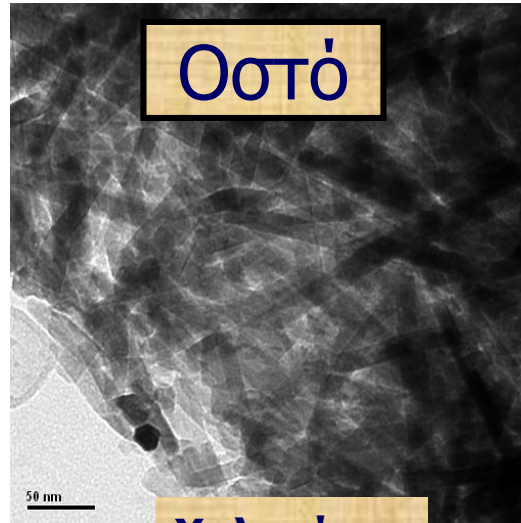
- Πικέρμι: $50 \pm 10 \times 1050 \pm 280 \text{ \AA}$
- Χαλκούτσι : $60 \pm 20 \times 950 \pm 195 \text{ \AA}$
- Αγία Νάπα: $? \times 640 \pm 165 \text{ \AA}$



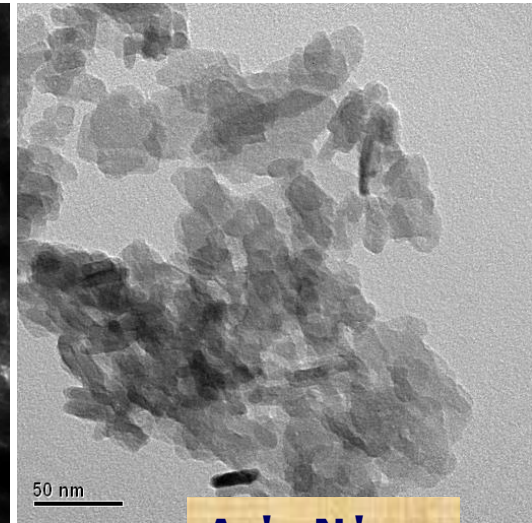
Σχήμα & μέγεθος κρυσταλλιτών



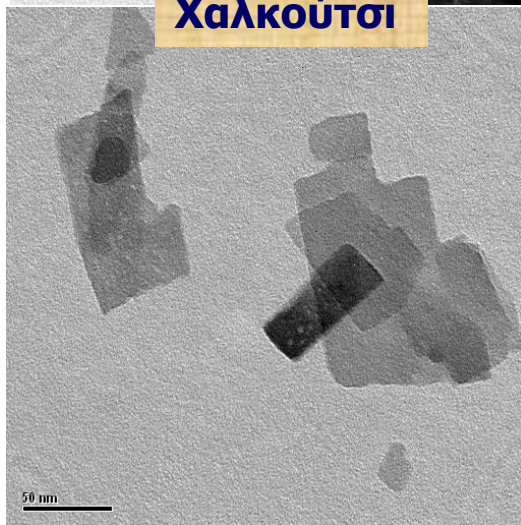
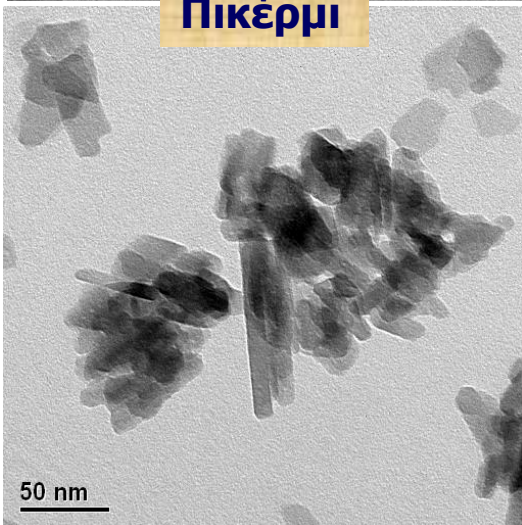
Πικέρμι



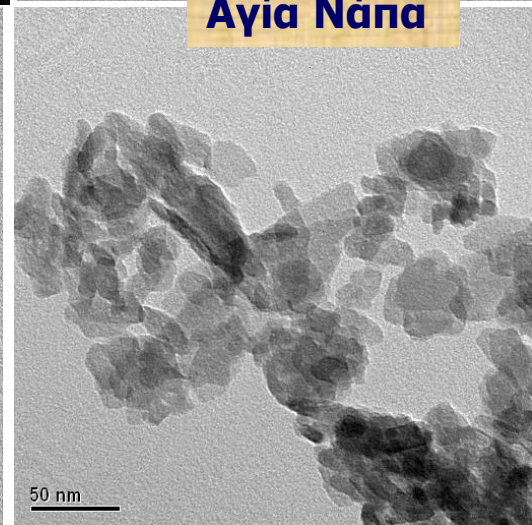
Οστό



Αγία Νάπα



Χαλκούτσι



Διαστάσεις κρυσταλλινών (TEM)

Πλακοειδείς κρύσταλλοι

ΟΣΤΑ

- Πικέρμι: 45 nm X 26 nm
- Χαλκούτσι: 62 nm X 41 nm
- Αγία Νάπα: 31nm X 21 nm

ΟΔΟΝΤΙΝΕΣ

- Πικέρμι : 29 nm X 25 nm
- Χαλκούτσι: 30 nm X 24 nm
- Αγία Νάπα: 27 nm X 19 nm

Βελονοειδείς κρύσταλλοι

ΟΣΤΑ

- Πικέρμι : 73 nm X 12 nm
- Χαλκούτσι: 141 nm X 16 nm
- Αγία Νάπα: 45 nm X 9 nm

ΟΔΟΝΤΙΝΕΣ

- Πικέρμι : 48 nm X 13 nm
- Χαλκούτσι: 61 nm X 12 nm
- Αγία Νάπα: 49 nm X 8 nm



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημειώματα

Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.



Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών, Αριάδνη Αργυράκη 2015. Αριάδνη Αργυράκη. «Γεωχημεία. Γεωχημικές διεργασίες στην επιφάνεια της γης». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2014. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <http://opencourses.uoa.gr/courses/GEOL2/>.



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.



Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (1/4)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

Εικόνες/Σχήματα/Διαγράμματα/Φωτογραφίες

Εικόνα 1: Συνήθεις συστάσεις ζωικών/φυτικών υπολειμμάτων, Ασπόνδυλα.

Copyright University of Wisconsin-Madison. Σύνδεσμος:

<http://pages.stat.wisc.edu/~ifischer/Collections/Fossils/fossils.html>. Πηγή:
www.stat.wisc.edu

Εικόνα 2: Συνήθεις συστάσεις ζωικών/φυτικών υπολειμμάτων, Ασπόνδυλα.

Copyright Geology IN. Σύνδεσμος: <http://www.geologyin.com/2014/07/fossilized-gastropod-replaced-by.html>. Πηγή: www.geologyin.com

Εικόνα 3: Συνήθεις συστάσεις ζωικών/φυτικών υπολειμμάτων, Ασπόνδυλα.

Copyright Geology For Today. Σύνδεσμος:

<http://www.geology4today.com/preservation-of-fossils.html>. Πηγή:
www.geology4today.com



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (2/4)

Εικόνα 4: Petrified wood. CC BY-SA με την οποία διατίθεται. Σύνδεσμος:
http://en.wikipedia.org/wiki/Wikipedia:POTD/December_15,_2006. Πηγή:
en.wikipedia.org

Εικόνα 5: Απολιθωμένος κορμός. CC BY-SA. Σύνδεσμος:
http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Petrified_forest_log_2_md.jpg. Πηγή:
commons.wikimedia.org

Εικόνα 6: Copyrighted.

Εικόνα 7: Copyrighted.

Εικόνα 8: Copyrighted.

Εικόνα 9: Copyrighted.



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (3/4)

Εικόνα 10: Οστό δεινοσαύρου. Copyright About.com Σύνδεσμος:
<http://geology.about.com/od/fossilstimeevolution/ig/fossil-pictures/dinosaur-bone.htm#step-heading>. Πηγή: geology.about.com

Εικόνα 11: Copyrighted.

Εικόνα 12: Copyrighted.

Εικόνα 13: Copyrighted.

Εικόνα 14: Copyrighted.

Εικόνα 15: Copyrighted.

Εικόνα 16: Copyrighted.

Εικόνα 17: Copyrighted.

Εικόνα 18: Copyrighted.



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (4/4)

Εικόνα 19: Copyrighted.

Εικόνα 33: Copyrighted.

Εικόνα 50: Copyrighted.

Εικόνα 61: Copyrighted.

Εικόνα 62: Copyrighted.

