

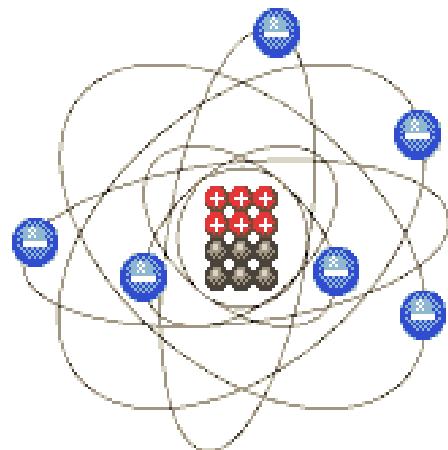
Određivanje starosti metodom ^{14}C

1. Uvod i primjer datiranja

Ines KRAJCAR BRONIĆ
krajcar@irb.hr

- ^{14}C metoda – osnove
- Mjerne tehnike
- Laboratorij IRB Zagreb
- Primjene - primjer

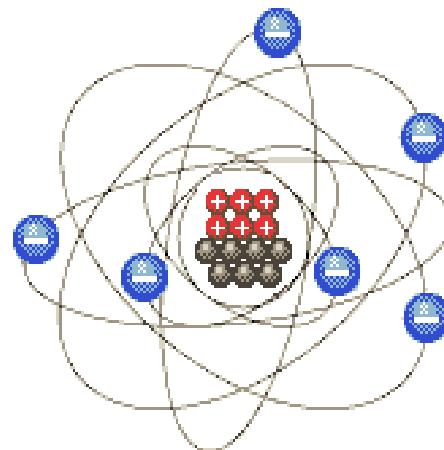
Izotopi ugljika



^{12}C

98.89 %

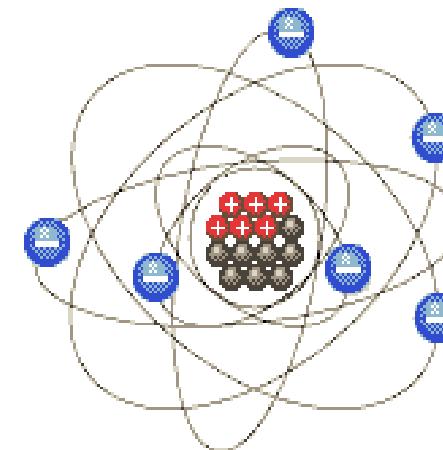
$p = n = 6$



^{13}C

1.11 %

$n = 7$



^{14}C

$10^{-10} \%$

$n = 8$

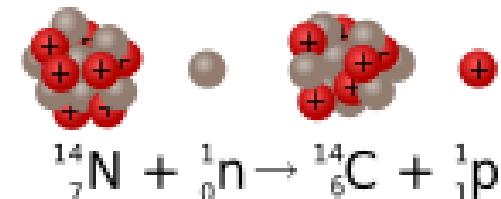
$T_{1/2} = 5730 \text{ y}$

Nastajanje ^{14}C (produkcia)

Kozmogeni i antropogeni izotop/radionuklid

Kozmogeni ^{14}C – prirodna produkcia

interakcija neutrona iz kozmičkog zračenja s ^{14}N



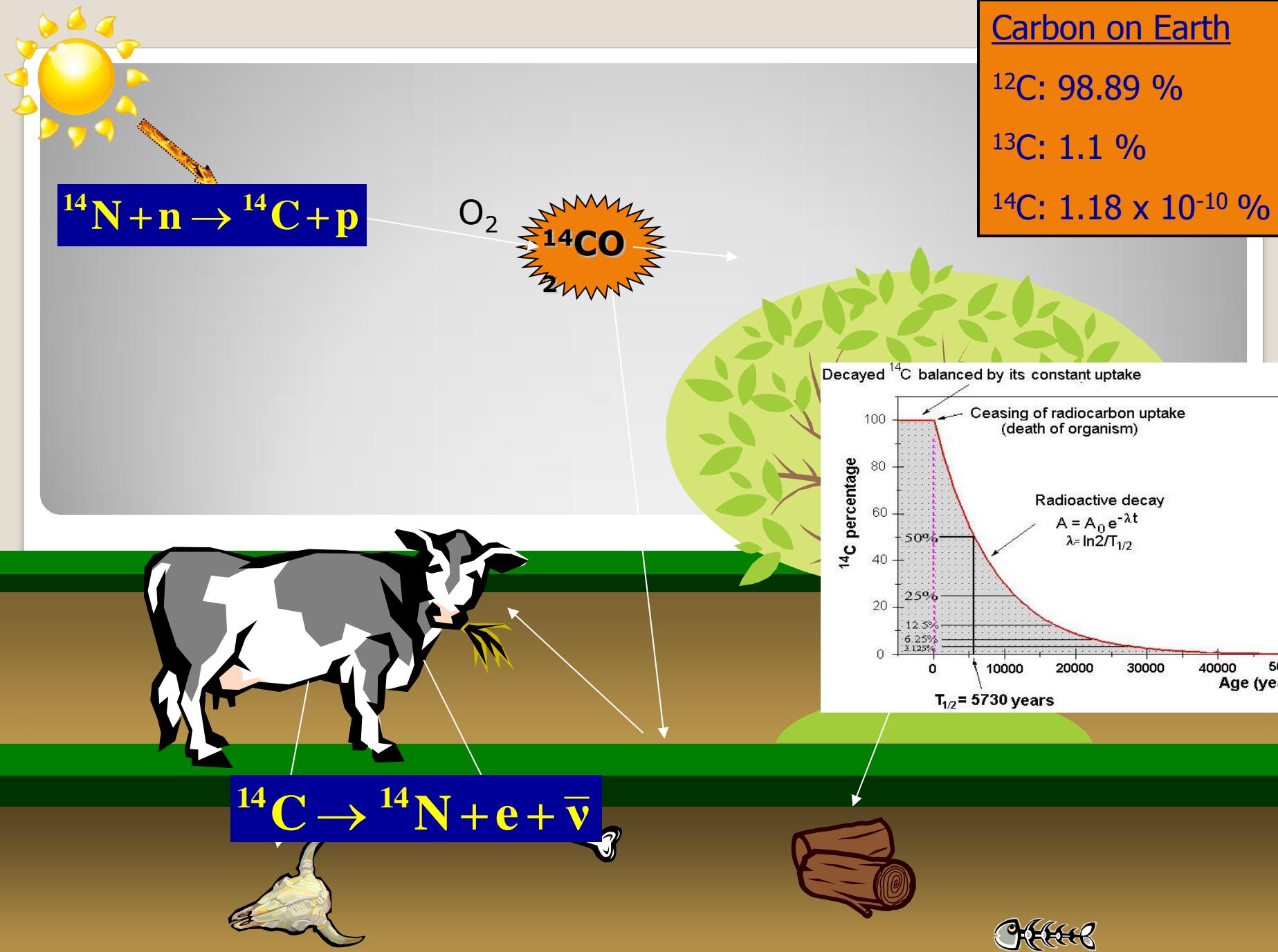
Produkcia 1.4 - 1.54 PBq/yr – nije jednolika zbog promjenjivog intenziteta kozmičkog zračenja, 11-godišnjeg sunčevog ciklusa, promjene zemljina magnetskog polja ...

U Zemljinoj atmosferi

oko 220 PBq „prirodnog“ ^{14}C

Terestrijalni ^{14}C

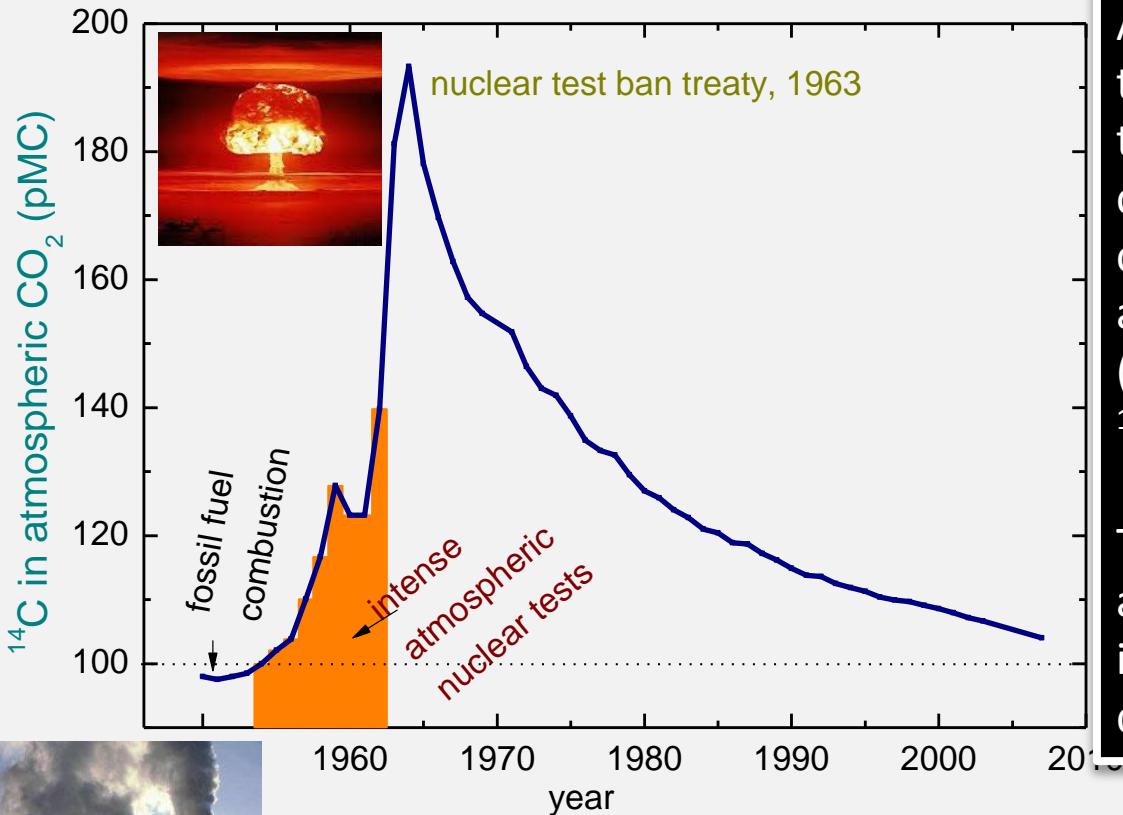
oko 10000 PBq



- **Antropogeno**
 - „bomb“ ^{14}C
 - nuklearne elektrane
 - drugi nuklearni objekti
- **Fosilna goriva – razrjeđenje ^{14}C**

Nastaje interakcijama neutrona emitiranih u atmosferskim nuklearnim eksplozijama
input 213 – 315 PBq,
udvostručena atm. specifična aktivnost ^{14}C
1963, nakon toga – pad

Anthropogenic ^{14}C

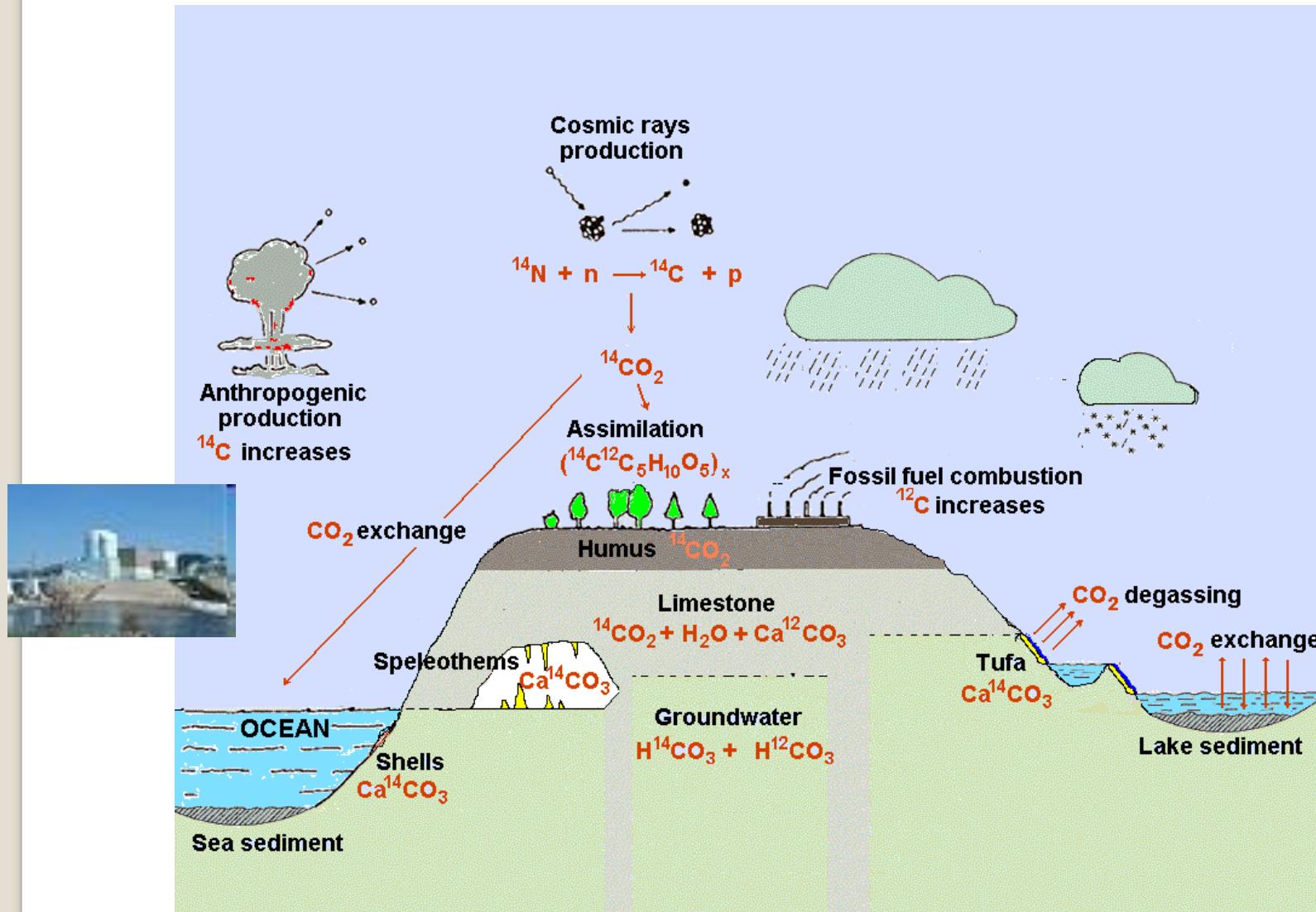


www.nato.int

Anthropogenic activities disturbed the natural distribution of ^{14}C in the atmosphere through fossil fuel combustion (increasing of ^{12}C compared to ^{14}C) and atmospheric bomb tests (doubling the natural atmospheric ^{14}C activity in 1960-ties).

The „bomb-peak“ has served as an invaluable tracer to get insight into the global carbon cycle on the decadal time scale.

Raspodjela ^{14}C u prirodi



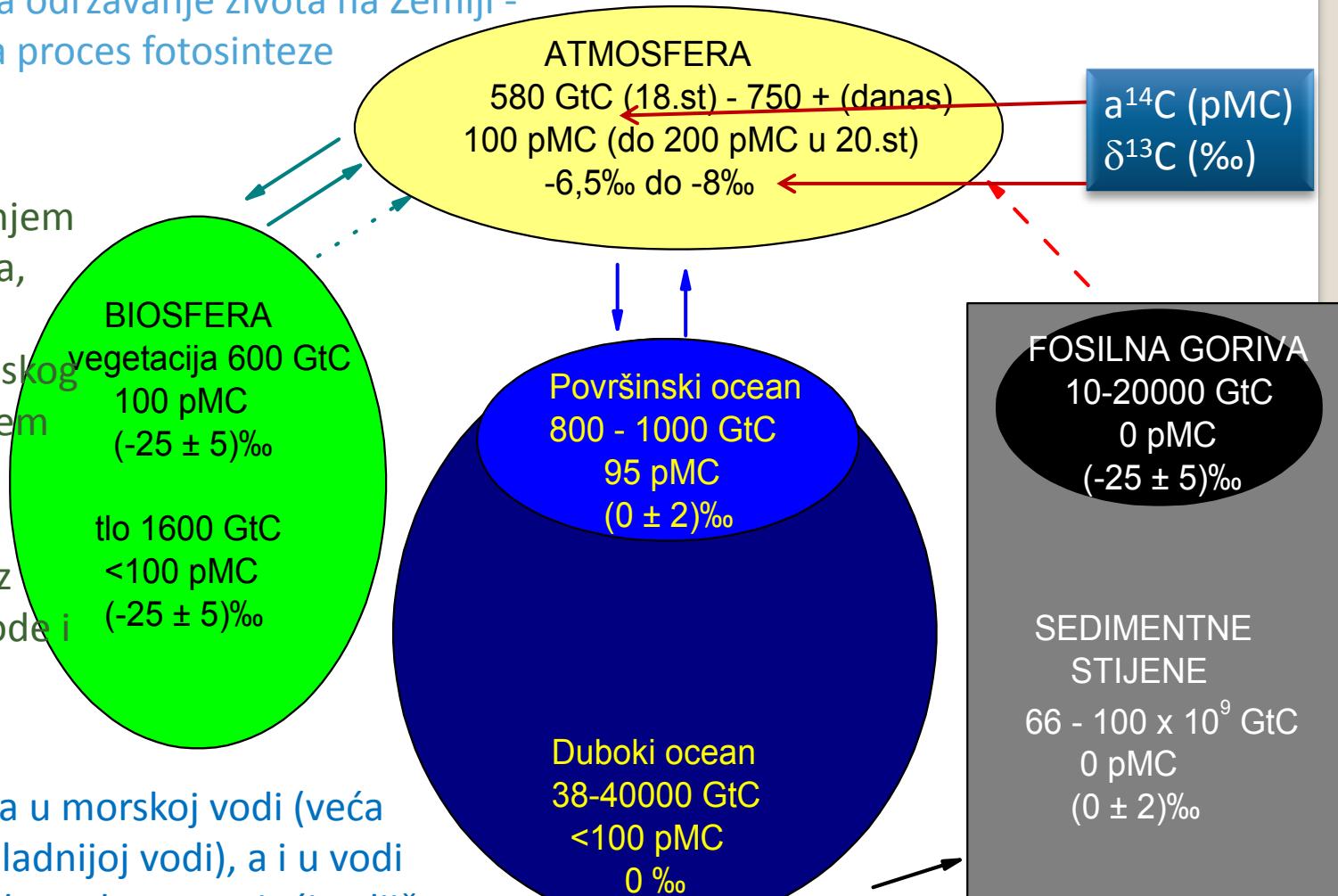
U atmosferi - uglavnom kao CO₂, 0,03 (0,04)% vol.

- važna uloga za održavanje života na Zemlji -

koriste biljke za proces fotosinteze

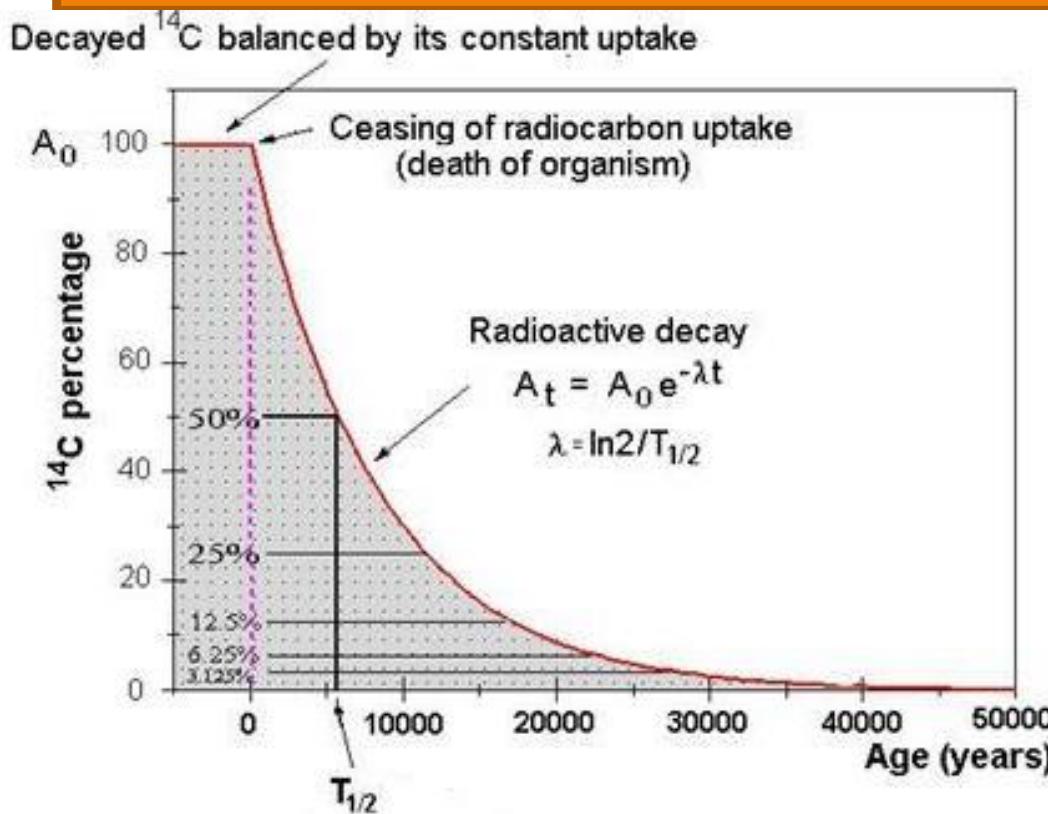
Vraća se u atmosferu disanjem biljaka i životinja, raspadanjem biljnog i životinjskog tkiva, spaljivanjem organskog materijala, oslobođanjem iz tople morske vode i vulanskim erupcijama.

CO₂ se otapa u morskoj vodi (veća topivost u hladnijoj vodi), a i u vodi koja prolazi kroz tlo, stvarajući ugljičnu kiselinu, koja može otapati vapnenačke stijene.



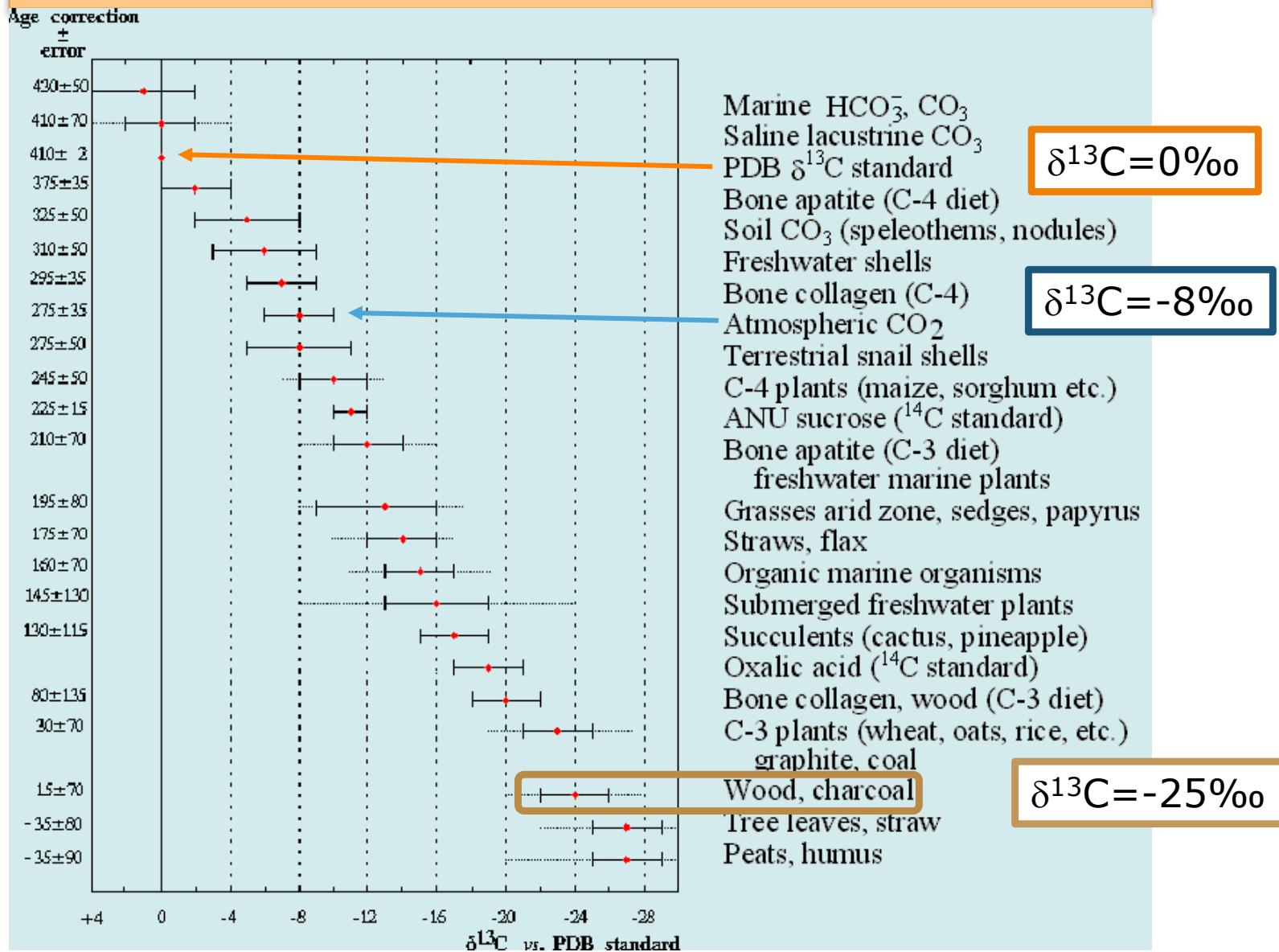
Izgaranjem fosilnih goriva oslobođa se ugljik koji je milijunima godina bio spremlijen u litosferi.

Konvencijska ^{14}C starost

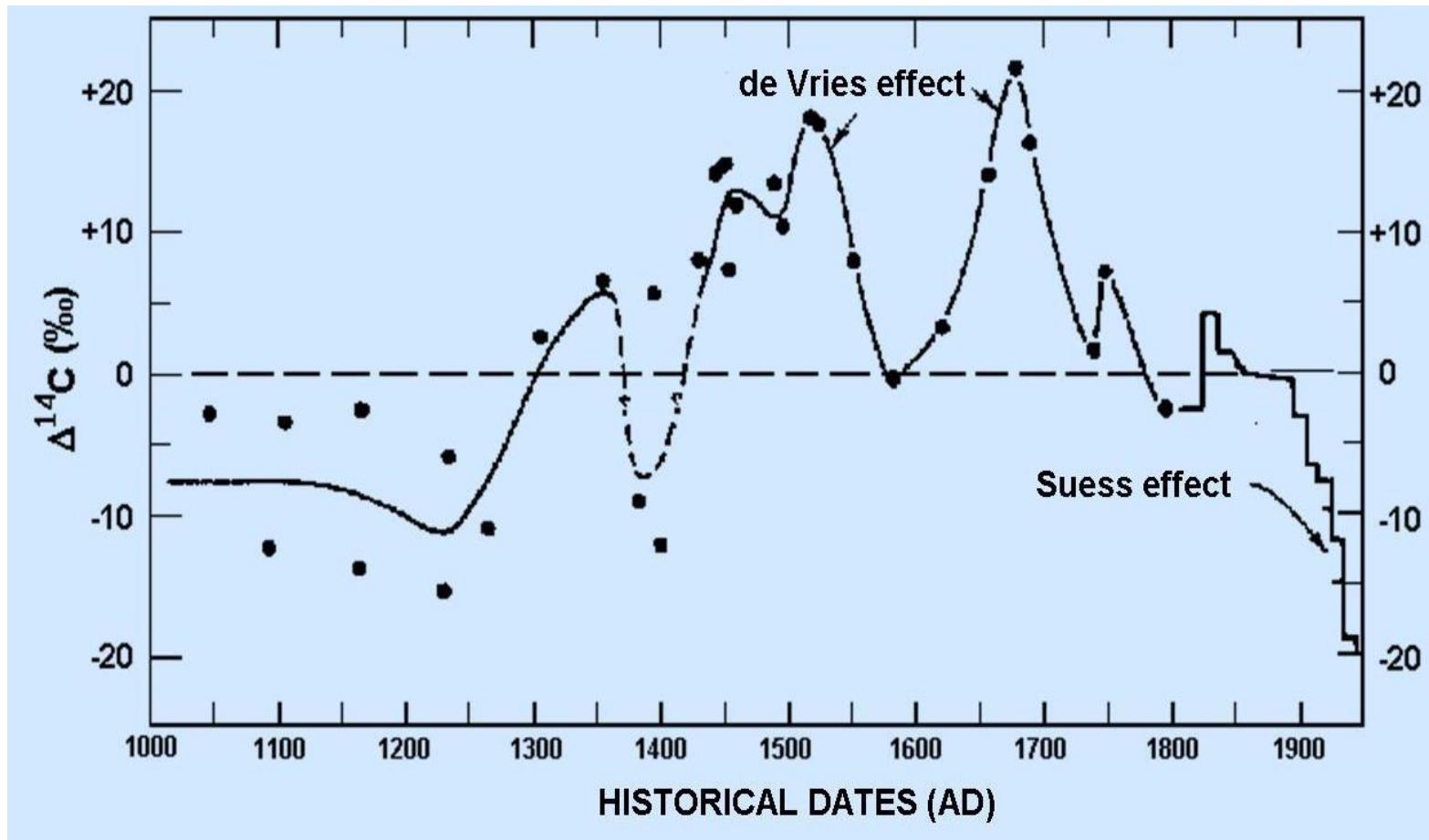


- berries a half-life of 5568 years (mean lifetime is 8030);
- berries correction for sample isotopic fractionation ($\delta^{13}\text{C}$);
- berries use of 1950 AD as 0 BP, i.e. all ^{14}C ages head back in time from 1950;
- berries assumption that all ^{14}C reservoirs have remained constant through time.

Neke vrijednosti $\delta^{13}\text{C}$ različitih materijala koje se koriste za normalizaciju konvencijalne starosti

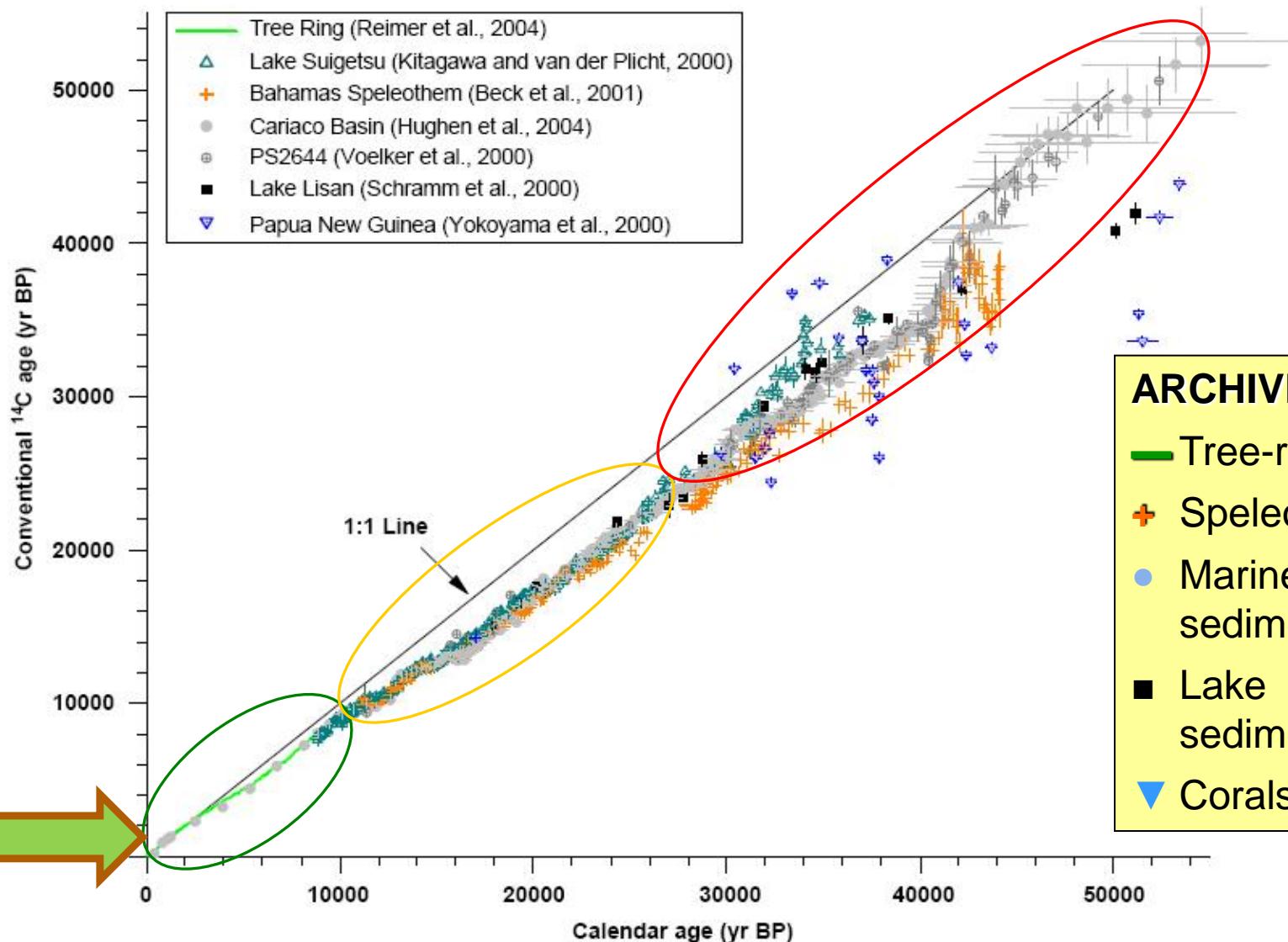


Primjećeno je da se atmosferska aktivnost ^{14}C mijenja u vremenu → potrebno kalibrirati izmjerenu (konvencijsku) ^{14}C starost, tj. pretvoriti ^{14}C godine u kalendarske godine



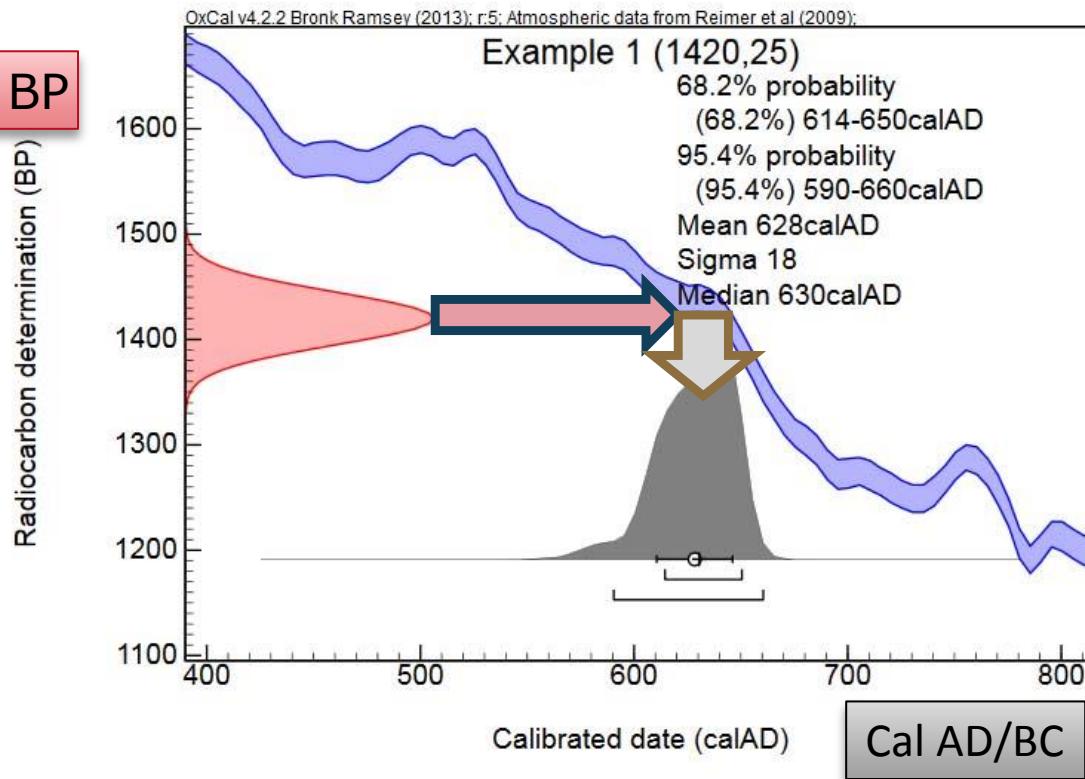
Radiocarbon calibration curves

R.G. Fairbanks et al. / Quaternary Science Reviews 24 (2005) 1781–1796



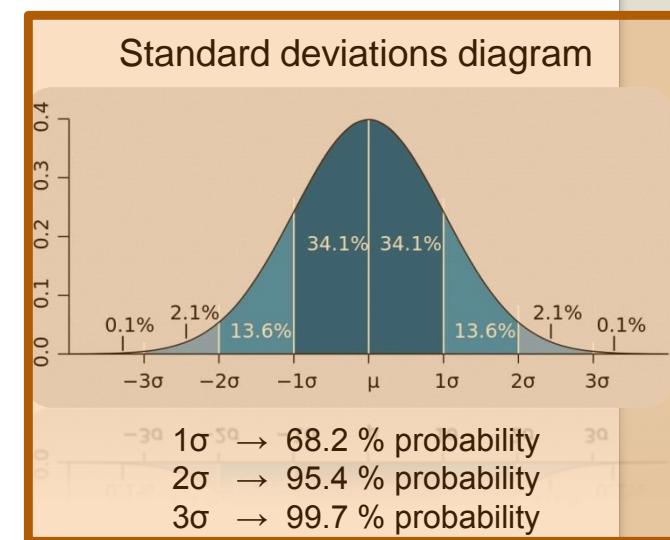
Kalibracija konvencijskih starosti

BP



Example of a single calibrated date

Conventional radiocarbon ages (ordinate) in years BP are represented as the Gaussian curve with mean and standard deviation (uncertainty) being 1420 ± 25 . Calibrated values, in calendar years, are obtained by transferring the values on ordinate over calibration curve to the abscissa. Results can be presented by 1σ , 2σ or 3σ probabilities and by mean or median values.



Rezultat

Može se izraziti kao

BP

Konvencijska ^{14}C starost

(godine) BP, 0 BP = 1950 AD

$\delta^{13}\text{C}$ normalizacija, Libby half-life

cal BC/AD

Kalibrirana starost

Cal BC, Cal AD, vjerojatnosti i rasponi
dostupan software, kalibracijske krivulje

$a^{14}\text{C}$
 $F^{14}\text{C}$

Relativna specifična aktivnost ^{14}C

(često u geologiji, izučavanje atmosfere...)

$$F = 1 \rightarrow a^{14}\text{C} = 100 \text{ pMC} \rightarrow 226 \text{ Bq/kgC}$$

Priprema uzorka i mjerjenje

Priprema uzorka ovisi

- o vrsti uzorka
- o mjernoj tehnici

- Izdvojiti sav ugljik iz uzorka (frakcionacija)
- Sav ugljik dolazi samo iz uzorka (kontaminacija)



kost



kolagen



drvo



Nakon ABA obrade



siga



Karboniziran
uzorak

Mjerne tehnike

Radiometrijske – broje se raspadi ^{14}C (po jedinici mase

u jedinici vremena)



potrebna masa C: 1 - 5 g

Potrebna masa uzorka: 10 - 50 g

Gas proportional counters (GPC)

Liquid scintillation counters (LSC)

Accelerator Mass Spectrometry (AMS)

– broje se atomi ^{14}C , ^{12}C i ^{13}C

Potrebna masa: <2 mg C, <1 g uzorka

IRB – laboratorij za ^{14}C

Laboratorij za mjerjenje niskih radioaktivnosti
(Radiocarbon and Tritium Laboratory)

Zavod za eksperimentalnu fiziku
Institut Ruđer Bošković , Zagreb, Hrvatska
<http://www.irb.hr/zef/c14-lab>
lna@irb.hr

Razvoj metode ^{14}C započeo 1968.

Plinski proporcionalni brojač - Gas proportional counting - GPC (CH_4)
Tkućinski scintilacijski brojač - Liquid scintillation counting – LSC
(benzen LSC-B, apsorpcija CO_2 LSC-A)

Accelerator Mass Spectrometry - AMS
priprema grafita

>6200 uzoraka
(3700 GPC, 700 LSC-A, 1400 LSC-B, 1300 AMS)

Suradnici

- Nada Horvatinčić, znanstvena savjetnica, kemičar
- Ines Krajcar Bronić, znanstvena savjetnica, fizičar
- Jadranka Barešić, znanstvena suradnica, kemičar
- Ivanka Lovrenčić Mikelić, znanstvena suradnica, geolog
- Martina Rožmarić Mačefat, znanstvena suradnica, kemičar
- Andreja Sironić, viša asistentica, kemičar
- Damir Borković, stručni suradnik, fizičar
- Matea Krmpotić, doktorandica, kemičar
- Anita Rajtarić, tehnička suradnica
- Bogomil Obelić, znanstveni savjetnik u mirovini, fizičar, vanjski

Projekti

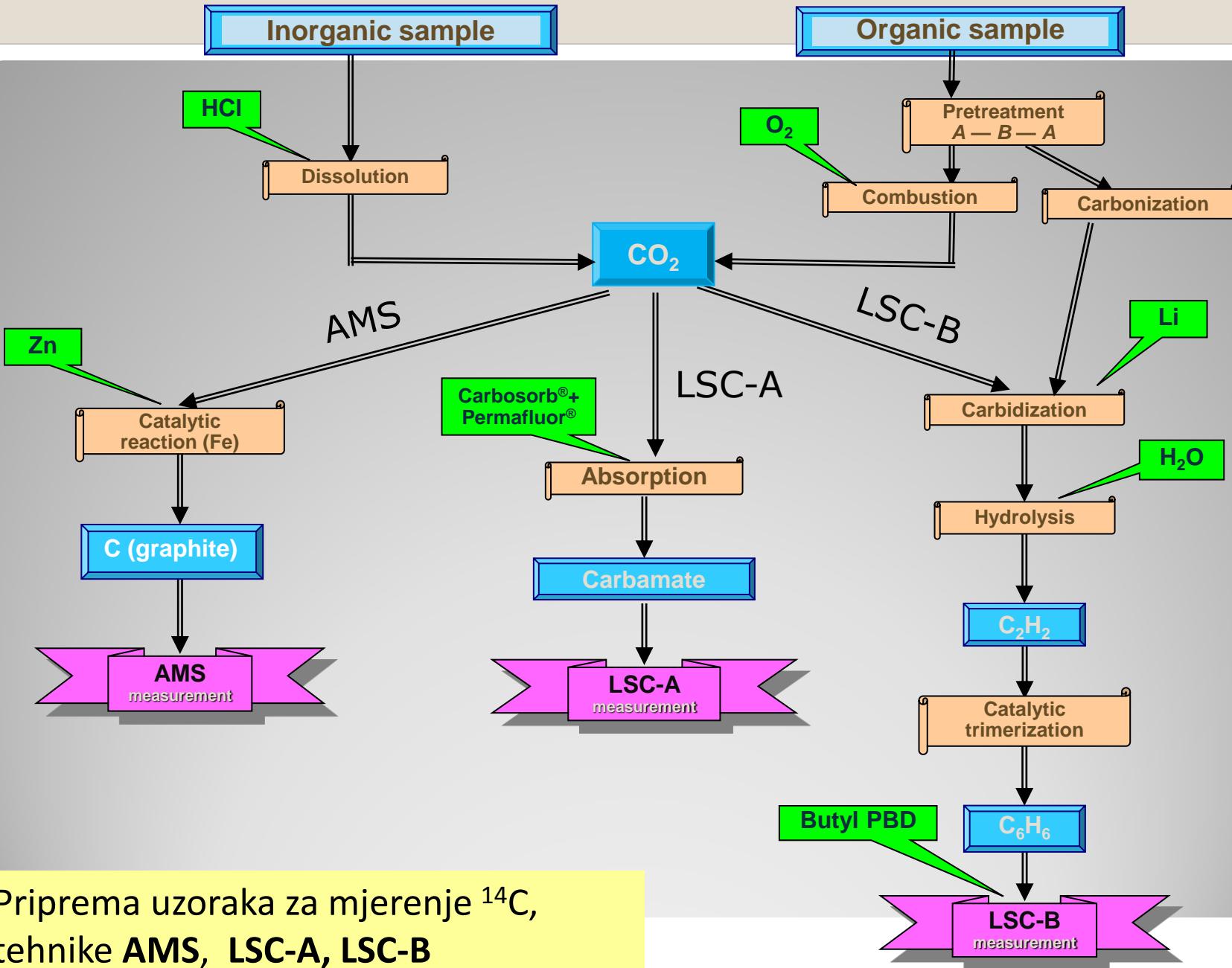
- Preparation of carbon samples for ^{14}C dating by the AMS technique - AMS 14C, FP6, 2007-2008
- Utjecaj klimatskih promjena i stanja u okolišu na biološko inducirano taloženje sedre i sedimentacijske procese u Plitvičkim jezerima, 2011 - 2013
- HRZZ 1623 - Reconstruction of the Quaternary environment in Croatia using isotope methods – REQUENCRIM
- IAEA TC projekt CRO/1/007 "Isotope Investigation of the Groundwater-Surface Water Interaction at the Well Field Kosnica in the Area of the City of Zagreb, 2016-2017
- FP5, 3 FP6, FP7 projekti
- IAEA – TC projekti, CRP – RC, organizacija Training Course
- Bilateralni projekti



Projekti

Bilateralni hrvatsko-srpski projekti

- **Optimizacija metoda mjerenja radioaktivnosti (${}^3\text{H}$, ${}^{14}\text{C}$, ${}^{90}\text{Sr}$, ${}^{222}\text{Rn}$) u uzorcima iz okoliša** - Institut Ruđer Bošković i Prirodno-matematski fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, 2016-2017
- **${}^{14}\text{C}$ i ${}^{137}\text{Cs}$ u sedimentima - usporedba metoda i primjena na recentne sedimente**, Institut Ruđer Bošković i Prirodno-matematski fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, 2011 – 2012

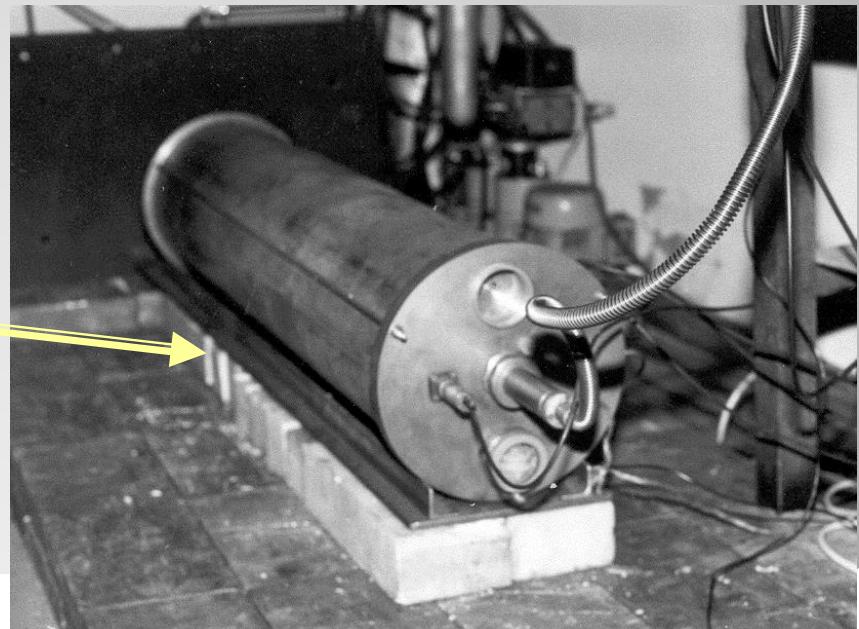


Priprema uzorka za mjerjenje ^{14}C ,
tehnike **AMS**, **LSC-A**, **LSC-B**

GPC – Gas proportional counter

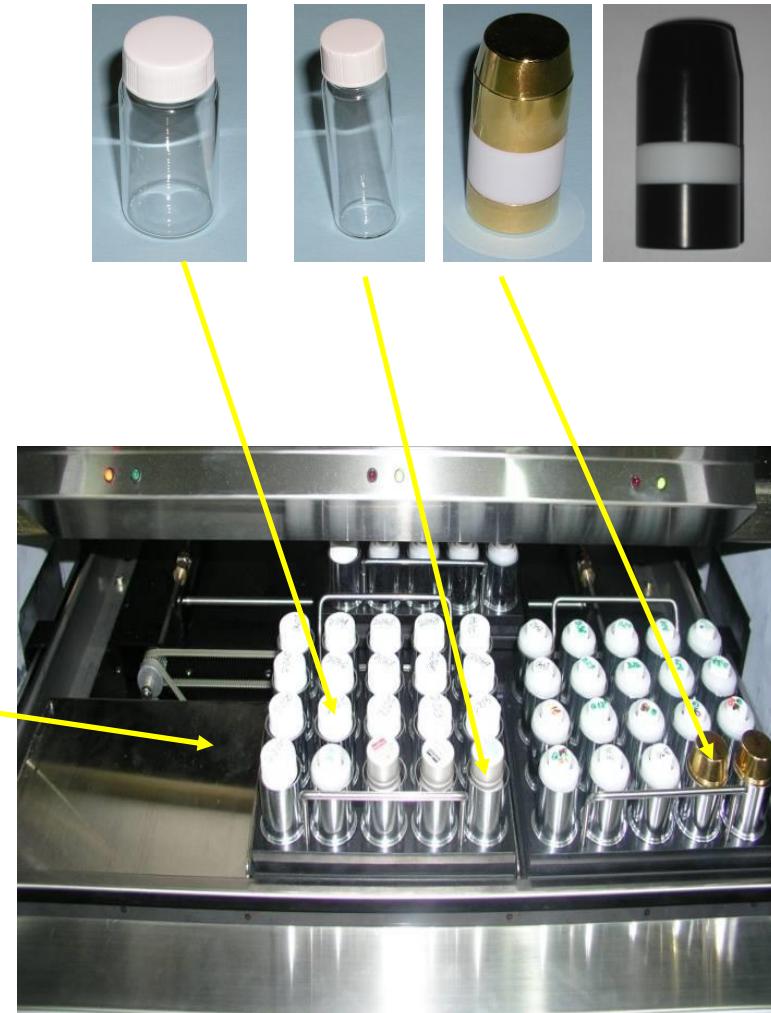


- Counting gas (CH_4) → sample and detection medium
- β particles from decay ionize gas → primary electrons
- electron avalanches are produced in strong electric field → signal



LSC – Liquid scintillation counter

Ultra-low-level *Quantulus 1220*



^{14}C sample preparation for AMS

ABA
pretreatment

Collagen
extraction

Combustion to
 CO_2

Reduction
to C

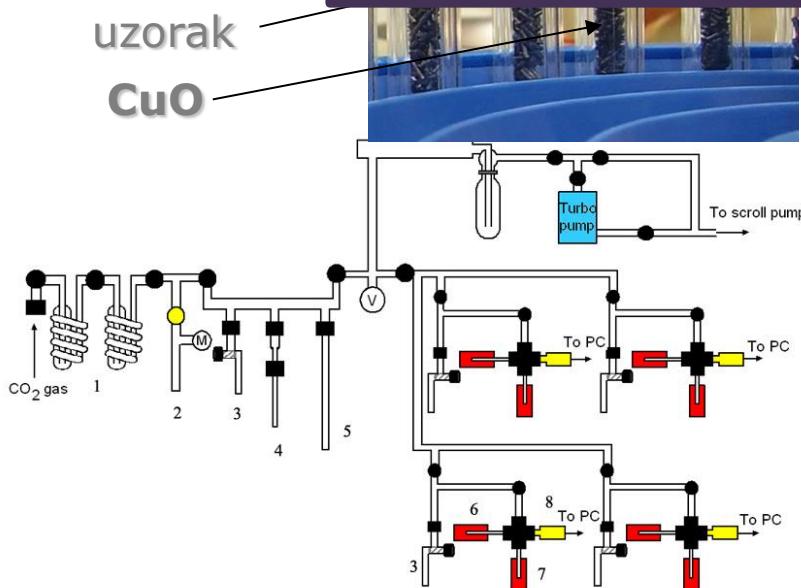
Preparation of
targets

AMS
measurement

Organic carbon

For
 $\delta^{13}\text{C}$

Ag
uzorak
 CuO

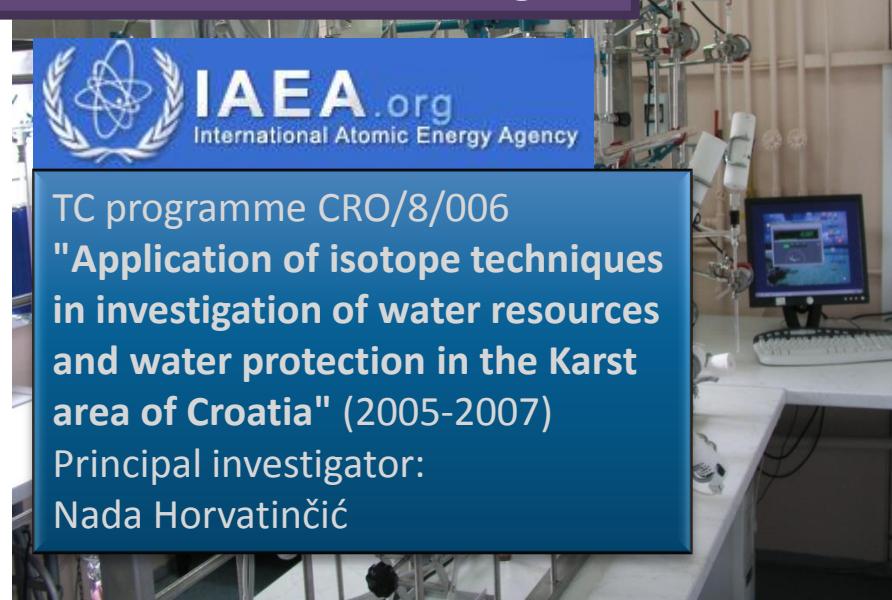


Preparation of carbon samples for ^{14}C dating by the AMS technique – AMS- ^{14}C

SSA WBC 043584, 1.1.2007. – 31.12.2008.

Co-ordinator: Ines Krajcar Bronić

In cooperation with SUERC-UGLA, East Kilbride – Glasgow



TC programme CRO/8/006
"Application of isotope techniques
in investigation of water resources
and water protection in the Karst
area of Croatia" (2005-2007)
Principal investigator:
Nada Horvatinčić

Graphitization line

Usporedba nekih karakteristika mjernih tehnika ^{14}C (AMS i LSC) na Institutu Ruđer Bošković

	$^{14}\text{C AMS}$	$^{14}\text{C LSC}$
masa C / g	$2 \cdot 10^{-3}$	4 (2)
Oblik pripremljenog uzorka	graphite (+Fe)	benzene
Preciznost / pMC	0.3	0.5
Granica detekcije / year BP	56 200	55 000
Trajanje mjerenja	>30 minuta	24 sata
Broj pripremljenih uzoraka tjedno	16	5
Cijena / kn	3000	1650

Primjene ^{14}C

- **Datiranje (određivanje starosti) organskih uzoraka**
(biljke, drvo, žito, sjemenke, drveni ugljen, koža, platno/tekstil, kosti, zubi, slonovača, rogovi, pergament, papir, treset, tlo, organski sedimenti, DOC - dissolved organic carbon...)
- **Datiranje sekundarnih karbonata** (anorganski/karbonatni sediment, sige, sedra, koralji, školjke, DIC - dissolved inorganic carbon) – potrebno poznavati tzv. početnu aktivnost ^{14}C
- **Ciklus ugljika u prirodi**
- **Monitoring okoliša** (okolina nuklearnih postrojenja)
- Oceanologija, klimatologija
- Forenzička
- Medicinske, biokemijske, farmakološke primjene
- Određivanje udjela biogene komponente

ZAPAMTITI!

- ❖ Metoda datiranja pomoću ^{14}C daje **starost materijala biogenog porijekla** (drvo, platno, papir), a ne vrijeme stvaranja npr. umjetničkog djela
- ❖ Metoda datiranja pomoću ^{14}C ne daje kao rezultat pojedinačnu godinu, već **raspon godina** (s određenom vjerojatnošću)
- ❖ Interpretaciju rezultata potrebno je raditi **u suradnji** s drugim istraživačima (arheolozi, povjesničari umjetnosti, geolozi...)

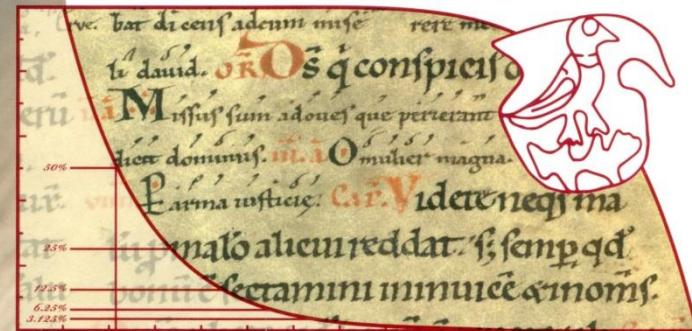
Arhiv Vojvodine, Novi Sad

3/2015. – otkrivena neobilježena arhivska kutija s neevidentiranom arhivskom građom
Pet rukopisnih kodeksa na papiru,
6 pergamentnih listova s fragmentima rukopisa
Pergament korišten kao omot bilježnica iz 16. st (1569-70 AD, 1590 AD)

„traganje za izgubljenom istinom“
opisano u knjizi „Put dokumenta“

Novi Sad, 2016,
ISBN 978-86-80017-39-6

ПУТ ДОКУМЕНТА

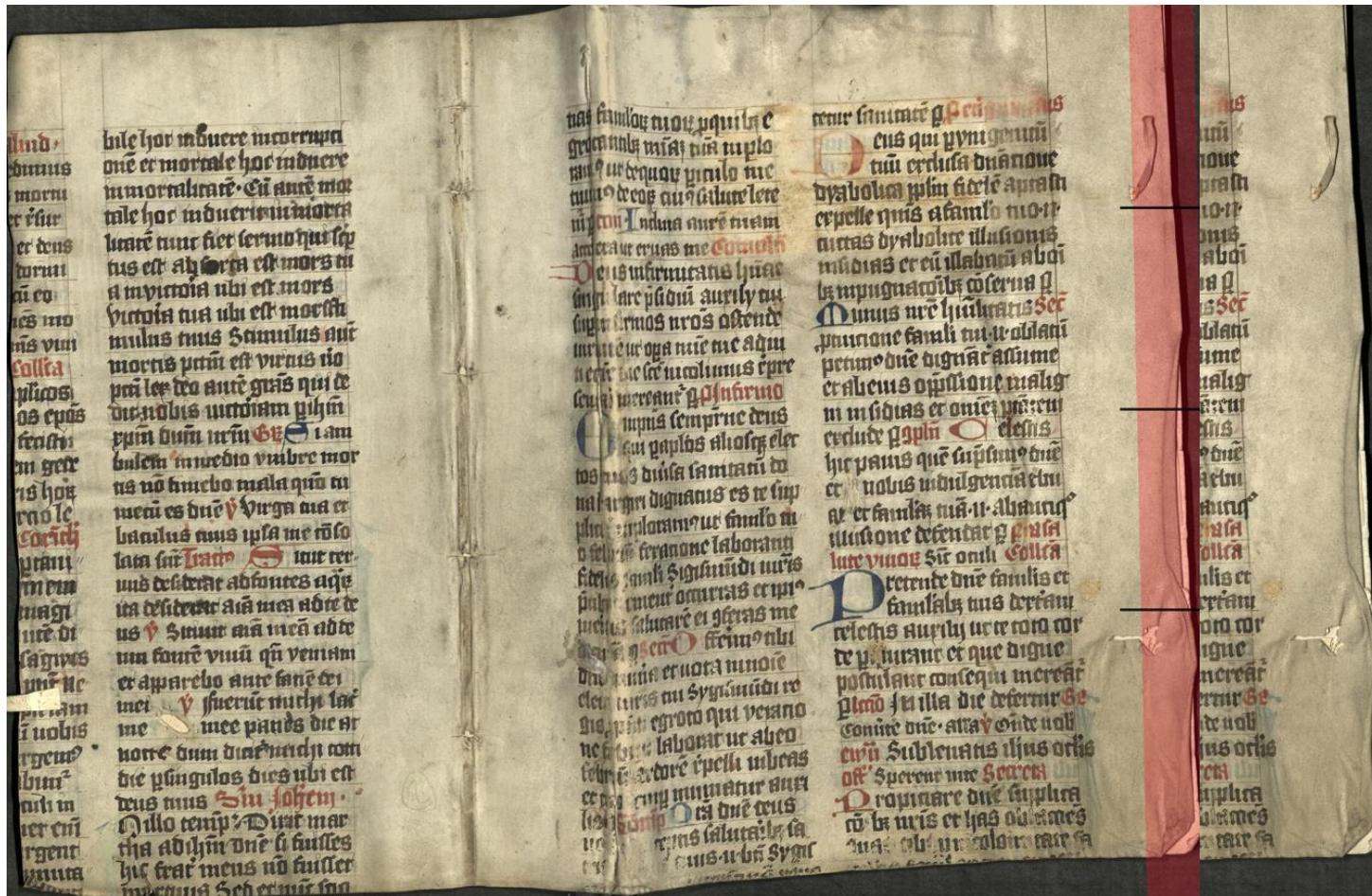


Pergament

rukopisi K3 i K4 – liturgijski tekstovi na latinskom

Arhiv Vojvodine, Novi Sad

Pergament korišten kao omot bilježnica iz 16. st (1569-70 AD, 1590 AD)



K3

Et ceterum. In oratione. In confitectione. In morte.
 In offerente. **F**ecit regnum noster et obsecramur in domino
 qui dixisti mihi. Ut que admodum accepisti nos
 quoniam nos oporteat ambulare et plena-
 cere deo. sic et ambulatus ut habunde-
 tis magis. **C**larus deos. Dicit ergo agnus.
Sed gratias tuis fecisti imperatores et reges et
 ecclesie universitatem etiamque fratibus illis et regis clama-
 tur de eis. Audenti omni re mea domine si
 que filii at. **O**s q[uod] consperforavit nos.
 fecerat q[uod] uenit. **M**isericordia dei qui perdidit dominum israel
 redidit din. **A** secu adiutor. **E**cce misericordia tua. **V**ide te neq[ue] ma-
 ligno alieni reddat. **S**ic semper q[uod]
 bonum est secundum minime et non.
Omnia pro parte q[uod] bonum est tenete. ab omni spemala abstinetur nos. **V**a
 ce eni uoluntas dei secundum ista.
 ut abstineatis uos a fornicatione.
 ut securum quis: uiri sui uas pos-
 side in fornicatione et honore. **I**n
 deum deum. **E**t non obstat quod fortius nisi. Ap-
 peles. **T**or. **E**tenore. Angeli. **S**ecundum
 dicit dominus mulierem ducant non est bonum
 sumere prius filiorum. sumere etiam adiu-
 dicandum uis: domine nam excede edam de-
 mis: que cadunt dementis domino. sua aut alleluia
 omni hoc magis et fides tua fac libet. sicut penit-
 tio di amo
 iocu clamatur
 ie bene multi
 phibet. **T**u.
Os q[uod] spes omni nos uirunt. **F**u
 Non sit uolus. **V**enire. **N**udi be. **D**icit deo
 sumit ante ipsae et ait agnus. oculi
 et aendere non poterat. **V**ocauit: es tu summaiorum. et dicit ei. Filium.
Verbi dicit. **A**sim. cui pat. inde
 inquit secundum. et quod die mortis
 me. Summe armata pugnare con-
 pat. et ait. **d**ur filios tuos iacob. **H**uius uigil ad laborem fratribus mea maran-
 audum p[ro]pt[er] tuu loquentem cui eam. **H**abuit his: cui eo dies prius do-
 nante uo. radicente et. **A**fferim de
 uenientia tua. et fac eis ut come-
 da. **C**onsiderat cora domino mea qua
 mortal. me g[ener] filii mi aegre see-
 esistit res: appens ad gregem affer-
 mandis ita. **S**oprimos ut faciat er-
 cis etiam p[ro]pt[er] q[uod] liberat uelut. q[uod] es
 cu[m] malent. excedit benedi-
 cit i p[ro]pt[er] q[uod] uocat. **L**uille respondit
 Nost[ri] q[uod] es tu m[eu]s homo p[ro]fessor
 sit et regis. **S**i attrectauerit me
 pat[er] n[ost]ri. et fert. **T**unc concepuit
 me s[u]c[u]l[u]t[e] illudere. **K**inducat
 sup[er]m[ar]t[us] adictionem p[ro]benedictio-
 ne. **R**auit daniel dicens.
 exaudi et. oratione seruit et p[ro]p-
 cel ei. a deo. et facientia sua seruit
 um tuum. et seruit ei. **P**ter te
 metip[s]i in terra d[omi]ni mei ant tuu
 canaan. **I**n uita p[ro]p[ter] sicut in
 mesopotamia syrie. addomini
 batuel patrem matris tue. et aecipe
 t inde uxori desiliab[us] laban annu-
 cili tui. **D**icit omnis p[ro]p[ter] benedictio-
 te facere te faciat. atq[ue] multi
 pliet ut sis intortus p[ro]l[ific]at. et
 derit benedictionem abraham. et se-
 minu tuo post te. ut possideas
 terram p[ro]p[ter] generationis tue q[uod] possidet
 et auotuo. **C**ontra dimitissit cui
 ei. ysaac p[ro]p[ter] uent ad mesopo-
 tamia syrie ad laborem filii tamel.
 Huius frim rebecca matris sue. **V**idens
 aut elau q[uod] benedixisset pat[er] suis
 iacob et misisset eu[m] misisset cui in
 mesopotamia syrie. ut inde uxori
 duceret. q[uod] benedictionem p[ro]p[ter]
 set ei dicit. non accipies enim desiliab[us]
 chanaan. q[uod] obediens iacob pat[er]
 tuus illeris in forta p[ro]banis q[uod] q[uod] non libenter
 aspiceret filias chanaan pat[er] suis.
 uitt ad finalis ele. sed d[omi]n[u]s uore absu-
 p[er]t. et ait.

pat[er] et ait. **d**ur filios tuos iacob. **H**uius uigil ad laborem fratribus mea maran-
 audum p[ro]pt[er] tuu loquentem cui eam. **H**abuit his: cui eo dies prius do-
 nante uo. radicente et. **A**fferim de
 uenientia tua. et fac eis ut come-
 da. **C**onsiderat cora domino mea qua
 mortal. me g[ener] filii mi aegre see-
 esistit res: appens ad gregem affer-
 mandis ita. **S**oprimos ut faciat er-
 cis etiam p[ro]pt[er] q[uod] liberat uelut. q[uod] es
 cu[m] malent. excedit benedi-
 cit i p[ro]pt[er] q[uod] uocat. **L**uille respondit
 Nost[ri] q[uod] es tu m[eu]s homo p[ro]fessor
 sit et regis. **S**i attrectauerit me
 pat[er] n[ost]ri. et fert. **T**unc concepuit
 me s[u]c[u]l[u]t[e] illudere. **K**inducat
 sup[er]m[ar]t[us] adictionem p[ro]benedictio-
 ne. **R**auit daniel dicens.
 exaudi et. oratione seruit et p[ro]p-
 cel ei. a deo. et facientia sua seruit
 um tuum. et seruit ei. **P**ter te
 metip[s]i in terra d[omi]ni mei ant tuu
 canaan. **I**n uita p[ro]p[ter] sicut in
 mesopotamia syrie. addomini
 batuel patrem matris tue. et aecipe
 t inde uxori desiliab[us] laban annu-
 cili tui. **D**icit omnis p[ro]p[ter] benedictio-
 te facere te faciat. atq[ue] multi
 pliet ut sis intortus p[ro]l[ific]at. et
 derit benedictionem abraham. et se-
 minu tuo post te. ut possideas
 terram p[ro]p[ter] generationis tue q[uod] possidet
 et auotuo. **C**ontra dimitissit cui
 ei. ysaac p[ro]p[ter] uent ad mesopo-
 tamia syrie ad laborem filii tamel.
 Huius frim rebecca matris sue. **V**idens
 aut elau q[uod] benedixisset pat[er] suis
 iacob et misisset eu[m] misisset cui in
 mesopotamia syrie. ut inde uxori
 duceret. q[uod] benedictionem p[ro]p[ter]
 set ei dicit. non accipies enim desiliab[us]
 chanaan. q[uod] obediens iacob pat[er]
 tuus illeris in forta p[ro]banis q[uod] q[uod] non libenter
 aspiceret filias chanaan pat[er] suis.
 uitt ad finalis ele. sed d[omi]n[u]s uore absu-
 p[er]t. et ait.

VII

6

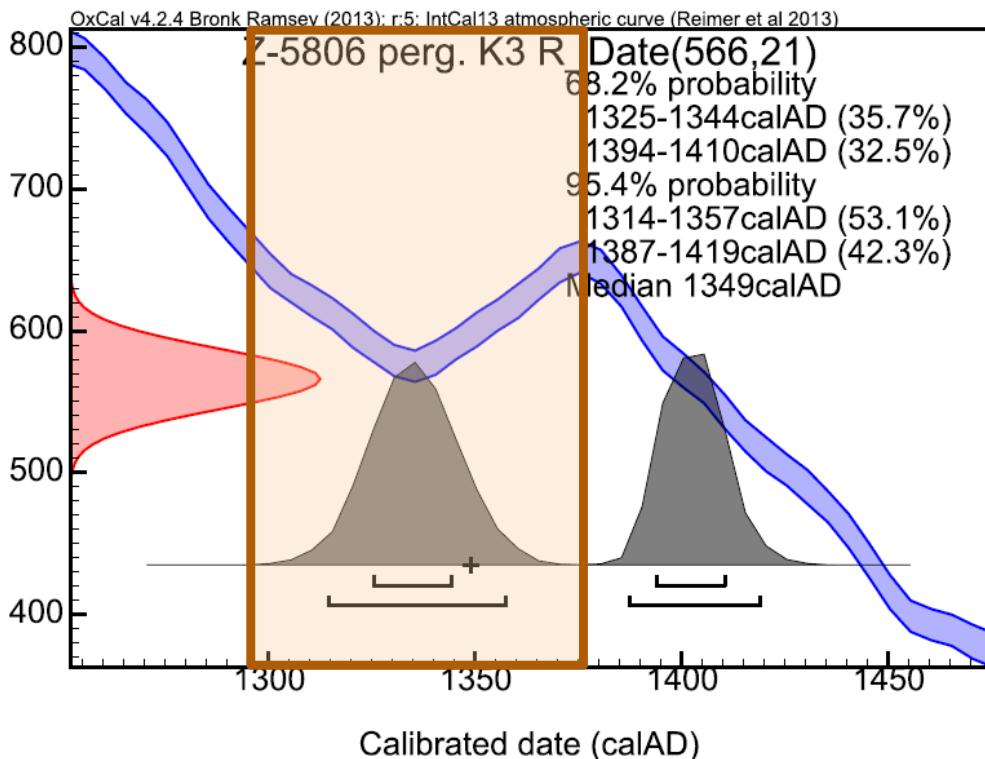
VIII

6

maran.
 eos do
 tu. et
 iserit:
 amita
 ruit;
 Lv.
 e. Tedet
 st. Siae
 pebui
 naq;
 epq; ei
 estupe
 cere in
 omni
 aecipe
 manum
 edicat
 misti
 oe. et
 fa. et se
 sides
 pollici
 fset cu
 mesopo
 ui tamel.
 et Videns
 pat suis
 fset cu in
 de uxori
 ie p[ro]p[ter]
 e desiliab[us]
 acob paten
 : q[uod] n[on] libenter
 ti suis.
 peone absu-

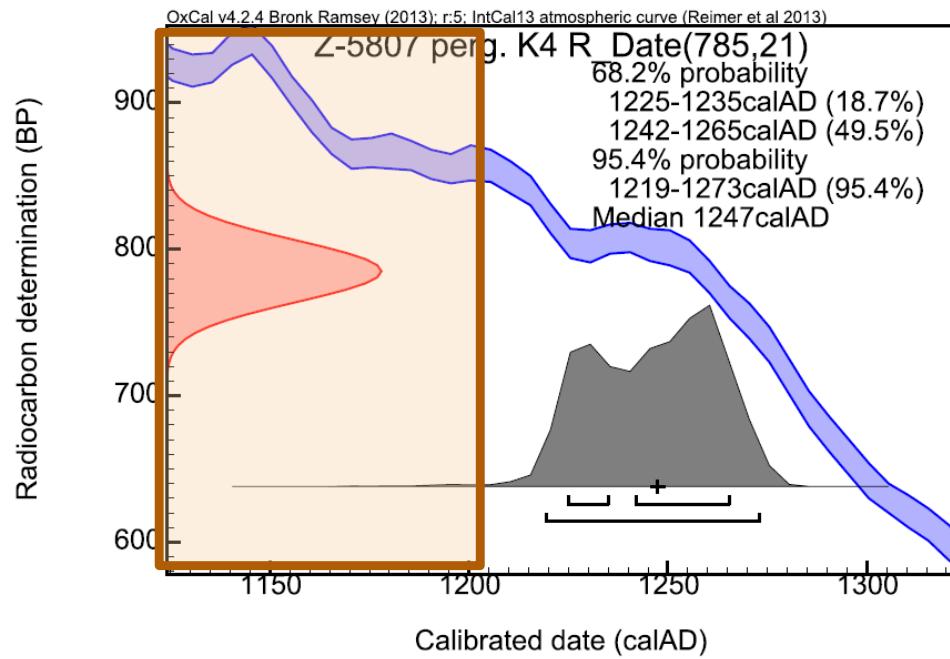
Lab. no	Naziv uzorka	Konvencijska ^{14}C starost (BP)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Raspon kalibriranih godina (cal AD)	medijan cal AD	Očekivani period
Z-5806 A1140	Pergament K3	565 ± 20	-21.0	1325 – 1410 (68.2%)	1349	14th c.
Z-5807 A1141	Pergament K4	785 ± 20	-21.4	1225 – 1265 (68.2%)	1247	12th c.

Radiocarbon determination (BP)



K3 – rezultat datiranja podudara se s arheografsko-paleografskim rezultatima, 14.-15. st.

Lab. no	Naziv uzorka	Konvencijska ^{14}C starost (BP)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Raspon kalibriranih godina (cal AD)	medijan cal AD	Očekivani period
Z-5806 A1140	Pergament K3	565 ± 20	-21.0	1325 – 1410 (68.2%)	1349	14th c.
Z-5807 A1141	Pergament K4	785 ± 20	-21.4	1225 – 1265 (68.2%)	1247	12th c.



K4 –arheografsko-paleografski rezultati 12. st.
U Arhivu dokumentiran s vremenom porijekla 12.-13.st.

- Najstariji u Arhivu Vojvodine
- Jedan od najstarijih dokumenata u svim arhivima R. Srbije,
- spada u red raritetnih dokumenata kulturne baštine