

Određivanje starosti metodom 14C

Miletić, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:362769>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO–MATEMATIČKI FAKULTET
MATEMATIČKI ODSJEK

Ana Miletić

ODREĐIVANJE STAROSTI METODOM
 ^{14}C

Diplomski rad

Voditeljica rada:
dr. sc. Ines Krajcar Bronić
Suvoditelj rada:
prof. dr. sc. Darko Androić

Zagreb, rujan, 2019.

Ovaj diplomski rad obranjen je dana _____ pred ispitnim povjerenstvom u sastavu:

1. _____, predsjednik
2. _____, član
3. _____, član

Povjerenstvo je rad ocijenilo ocjenom _____.

Potpisi članova povjerenstva:

1. _____
2. _____
3. _____

Zahvaljujem svima koji su sudjelovali u izradi ovog diplomskog rada...

Sadržaj

Sadržaj	iv
Uvod	4
1 O radioaktivnosti	4
1.1 Izotopi i nuklidi	4
1.2 Radioaktivnost	6
1.3 Zakon radioaktivnog raspada	8
1.4 Radionuklidi	9
2 Metoda određivanja starosti radioaktivnim ugljikom	11
2.1 Osnovne pretpostavke metode	12
2.2 Tehnika akceleratorске masene spektrometrije	15
2.3 Tehnika tekućinske scintilacijske spektrometrije	16
2.4 Uzorkovanje	18
2.5 Preporuke za objavljivanje rezultata	19
3 Mjerenje i rezultati	21
3.1 Provedena mjerenja	21
3.2 Rezultati	22
3.3 Kalibrirana starost	25
3.4 Usporedba tehnika AMS i LSC	28
3.5 Zaključak	28
4 Metoda ^{14}C u nastavi	29
4.1 Korelacija fizike i drugih predmeta	29
Bibliografija	32
A Ispis svih rezultata mjerenja iz baze ZAGRADA za uzorak Z-6280	36

SADRŽAJ

v

B	Ispis svih rezultata mjerenja iz baze ZAGRADA za uzorak Z-6281	38
C	Primjer Excel tablice za izračun starosti iz mjernih podataka dobivenih iz LSC Quantulus	40
D	Kalibracijske krivulje za sva provedena mjerenja dobivene korištenjem programa OxCal[2]	42

Uvod

Iako su ljudi još s pojavom pisma počeli dokumentirati vrijeme nastanka ili vlasništvo nad uporabnim predmetima, umjetničkim djelima i sl., danas još uvijek postoji mnogo dokaza ljudskog djelovanja čije vrijeme nastanka ne možemo sa sigurnošću smjestiti u određeno povijesno razdoblje. Jedna od takvih je i građevina Kaštele smještena na planini Zahor na tromeđi triju srednjobosanskih općina (Fojnice, Kreševa i Kiseljaka). Kaštele su nekada služile franjevcima iz obližnjeg samostana u Fojnici kao mjesto za molitvu i učenje. Prema narodnoj predaji, prilikom pada Bosne pod Osmansko carstvo 1463. godine, franjevci su se iz samostana povukli u Kaštele pod vodstvom tadašnjeg upravitelja Bosanske franjevačke kustodije fra Anđela Zvizdovića. Fra Anđeo se 28. svibnja 1463. godine iz Kaštela spustio na polje Milodraž gdje se bila utaborila vojska sultana Mehmeda el Fatiha (Osvajača). Sastanak fra Anđela i sultana rezultirao je svojevrsnim dogovorom kojim je sultan zagarantirao slobodu vjere bosanskim franjevcima sve dok mu budu pokorni kao vladaru [1]. Zagarantirana prava su zapisana u obliku tadašnjeg osmanskog dokumenta Ahdname (tur. ahidnâme: političko jamstvo, povelja).

2013. godine je metodom ^{14}C određena starost Ahdname, plašta koji je navodno pripadao fra Anđelu i Fojničkog grbovnika koji se čuvaju u muzeju samostana u Fojnici, a to mjerenje bila je i motivacija za temu ovog diplomskog rada. Više o određivanju starosti Ahdname, plašta i grbovnika može se pročitati u [9].

Za potrebe ovog rada je određena starost ostataka dviju drvenih greda sa građevine Kaštele. Metoda određivanja starosti radioaktivnim ugljikom određuje starost materijala, a ne vrijeme kada je taj materijal korišten za gradnju ili neku drugu primjenu. Dobivena starost drveta govori nam kada je drvo prestalo izmjenjivati CO_2 s okolinom.

Metodom ^{14}C se može odrediti starost uzoraka starih do oko 60000 godina. Prema [14], drvo i ugljen su posebno pogodni materijali za određivanje starosti metodom ^{14}C , a starost se može određivati i drugim materijalima organskog podrijetla poput kostiju i kože. Ukoliko nije posebno naglašeno, svi postupci opisani u ovom radu se odnose na obradu i mjerenje uzoraka drveta.

U prvom poglavlju su opisani osnovni fizikalni koncepti potrebni za razumijevanje metode određivanja starosti radioaktivnim izotopom ugljika.

U drugom poglavlju je opisana sama metoda, njezine osnovne pretpostavke i dvije tehnike

mjerenja koje su korištene za određivanje starosti uzoraka drvenih greda.

Treće poglavlje sadrži rezultate provedenih mjerenja, usporedbu dobivenih rezultata i usporedbu korištenih tehnika.

U četvrtom poglavlju je opisana moguća primjena metode određivanja starosti radioaktivnim ugljikom u nastavi.



Kaštele, autor Boris Trogrančič

Poglavlje 1

O radioaktivnosti

1.1 Izotopi i nuklidi

Osnovne građevne jedinice jezgre su proton i neutron, a zajedno s elektronskim oblakom čine atom. Broj protona u jezgri atoma nazivamo atomskim brojem i označavamo slovom Z . Svaki kemijski element određen je jedinstvenim pripadnim atomskim brojem. Broj neutrona označavamo slovom N . Zbroj atomskog i neutronskeg broja zovemo nukleonski ili maseni broj i označavamo slovom A :

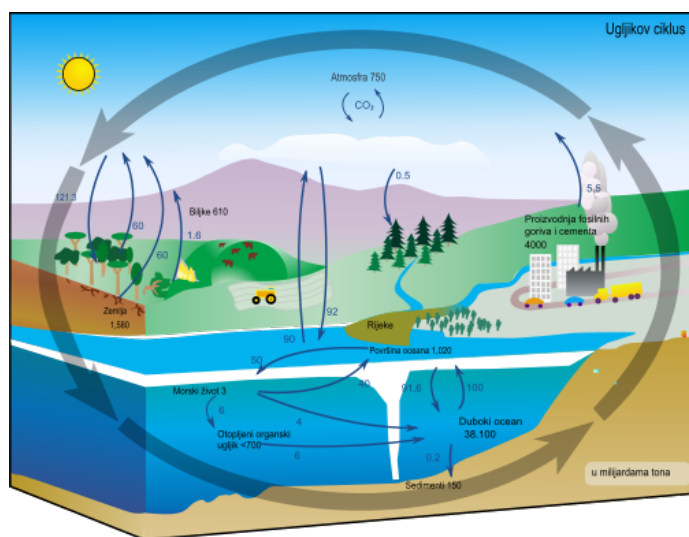
$$A = Z + N \quad (1.1)$$

Kemijski element je određen samo svojim atomskim brojem dok atome kojima su određene vrijednosti i atomskog i neutronskeg broja nazivamo nuklidima. Nuklide koji imaju jednak atomski, a različit neutronskeg broj nazivamo izotopima istog kemijskeg elementa. Danas je poznato 118 kemijskeg elemenata i oko 3000 različitih nuklida ([7] sadrži podatke o 3437 različitih nuklida).

Atomska masa predstavlja zbroj masa protona i neutrona, a izražava se pomoću jedinice atomske mase u . Jedinica atomske mase u je definirana kao 1/12 mase atoma ugljika ^{12}C i iznosi približno $1,66 \cdot 10^{-27}$ kg.

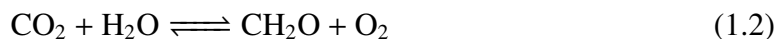
Ugljik

Ugljik (kemijskeg simbol C) je kemijskeg element atomskog broja 6. U prirodi se nalazi u elementarnom stanju (najpoznatije alotropske modifikacije ugljika su grafit i dijamant), ali zbog svoje specifične konfiguracije tvori i jako velik broj spojeva (samostalno i s drugim elementima) od kojih su posebno važni organskeg spojevi koje proučava posebna grana kemije nazvana organska kemija.



Slika 1.1: Ciklus ugljika na Zemlji - Brojevi uz naziv spremnika označavaju količinu ugljika pohranjenu u određenom spremniku, a brojevi uz strelice prikazuju godišnju izmjenu ugljika između spremnika izraženo u gigatonama. Slika preuzeta iz [4]

Ugljik je prisutan u Zemljinoj atmosferi, biosferi, hidrosferi, geosferi i pedosferi, a kroz izmjene između pojedinih spremnika odvija se njegov ciklus na Zemlji kako je ilustrirano na slici 1.1. Biološka komponenta ciklusa ugljika na Zemlji je jako važna za određivanje starosti materijala jer tijekom tog procesa ugljik iz atmosfere dopijeva do živog svijeta. Biljke fotosintezom preuzimaju ugljik iz atmosferskog CO₂ koji se zatim rasprostranjuje živim svijetom prateći hranidbeni lanac sve do razgradnje nekad živog svijeta kada se većina ugljika preuzetog fotosintezom oslobađa u atmosferu procesom tzv. staničnog disanja. Procese fotosinteze i staničnog disanja možemo prikazati reverzibilnom kemijskom jednačinom:



koja čitana s lijeva na desno opisuje proces fotosinteze, a obrnuto proces staničnog disanja. Prema [19], biološkim se ciklusom godišnje izmijeni oko 100 GT ugljika između atmosfere i biosfere.

Danas je poznato 15 izotopa ugljika od kojih se 3 mogu pronaći u prirodi. Najzastupljeniji prirodni izotop ugljika je ¹²C kojeg u ukupnoj količini ugljika na Zemlji ima 98,9%, zatim ¹³C kojeg ima 1,1% i konačno ¹⁴C koji je prisutan u tragovima i ima ga tek 10⁻¹⁰%. Izotop ugljika ¹⁴C uz maseni broj 6 ima neutronske broj 8. Nastaje u gornjim slojevima

atmosfera u interakciji neutrona kao posljedice djelovanja kozmičkih zraka i ^{14}N . Proces nastajanja ^{14}C u atmosferi možemo prikazati relacijom:



Tako nastali ^{14}C ugrađuje se u živi svijet prateći ciklus približno jednak ciklusu stabilnih izotopa ugljika do trenutka smrti organizma odnosno prestanka izmjene tvari s okolinom. Zbog narušene energetske stabilnosti u jezgri uzrokovane viškom neutrona u odnosu na broj protona, ^{14}C je nestabilan izotop ugljika koji se radioaktivno raspada. Njegova je koncentracija u atmosferi konstantna jer je uspostavljena ravnoteža između produkcije ^{14}C i radioaktivnog raspada. Nakon smrti organizma, koncentracija ^{14}C u materijalu se smanjuje prema zakonu radioaktivnog raspada.

1.2 Radioaktivnost

Radioaktivnost je 1896. otkrio Henry Becquerel, a značajan doprinos u razumijevanju ove fizikalne pojave dala je Marie Curie-Sklodowska kojoj se pripisuje i podrijetlo naziva. Prema [22] radioaktivnost predstavlja proces raspada nestabilnih nuklida u druge nuklide uz emisiju čestica i elektromagnetskog zračenja. Jezgru koja se raspada nazivamo jezgrom roditelj, a jezgru koja nastaje kao produkt raspada nazivamo jezgrom kćer.

Prema vrsti zračenja nastalog kao produkt raspada, razlikujemo α , β i γ raspad.

α raspad je karakterističan za jezgre s velikim brojem nukleona koje stanje niže energije postižu emitiranjem α -čestice odnosno jezgre helija prema općenitoj relaciji:



Kod γ raspada, jezgra iz pobuđenog energetske stanja u stanje niže energije prelazi emisijom elektromagnetskog vala visoke frekvencije. Općenito proces γ raspada možemo prikazati relacijom:



Oznaka * u 1.5 označava pobuđeno energetske stanje odnosno stanje s viškom energije.

β raspad

Izotop ugljika ^{14}C se raspada β^- raspadom, zbog čega će se β raspad opisati detaljnije. Ovisno o tome je li višak energije jezgre uzrokovan viškom protona ili neutrona u jezgri atoma, razlikujemo β^+ i β^- raspad.

Do β^+ raspada dolazi zbog većeg broja protona u odnosu na broj neutrona u jezgri. β^+ raspad možemo prikazati relacijom:



β^- raspad karakterističan je za jezgre koje imaju višak neutrona u odnosu na broj protona. Energetsku stabilnost takve jezgre postižu transmutacijom u jezgri atoma s atomskim brojem uvećanim za 1 uz emisiju elektrona i elektronskog antineutrina ($\bar{\nu}_e$):

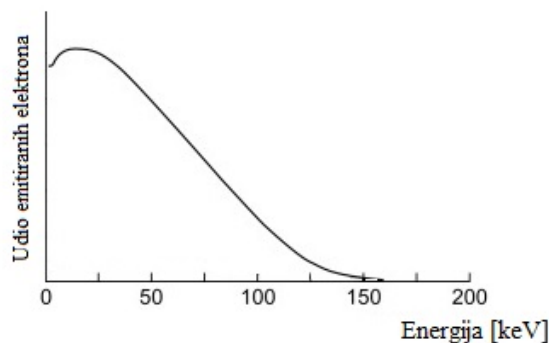


Po uzoru na 1.7, raspad ${}^{14}\text{C}$ možemo prikazati relacijom:



${}^0_{-1}\beta^-$ čestica je elektron koji raspadom odnosi dio energije jezgre roditelja. Raspodjela kinetičkih energija elektrona emitiranih β^- raspadom je kontinuiran spektar vrijednosti od 0 do neke maksimalne vrijednosti koja je određena energijom jezgre roditelja. Za razliku od α i γ raspada gdje su produkti raspada samo jezgra kćer i pripadna čestica odnosno zračenje, kod β^- raspada dolazi do emisije i antineutrina koji "odnosi" dio ukupno oslobođene energije. Spektar kinetičkih energija elektrona emitiranih β^- raspadom izotopa ugljika ${}^{14}\text{C}$ prikazan je na slici 1.2.

Maksimalna energija elektrona izbačenih raspadom ${}^{14}\text{C}$ iznosi 156 keV, a srednja vrijednost energija iznosi 49 keV.



Slika 1.2: Spektar energija elektrona emitiranih raspadom ${}^{14}\text{C}$. Slika preuzeta iz [10].

1.3 Zakon radioaktivnog raspada

Proces raspada radioaktivnih jezgara je slučajan proces koji možemo opisati vjerojatnošću da će se raspad jezgre dogoditi u vremenu dt :

$$p = \lambda \cdot dt \quad (1.9)$$

Vjerojatnost raspada jedne jezgre je proporcionalna vremenu u kojem ju promatramo s konstantom proporcionalnosti λ koju nazivamo konstanta raspada. Konstanta raspada po prima različite vrijednosti za različite vrste radioaktivnih elemenata.

Ako u početnom trenutku imamo N_0 jezgara u nekom materijalu od kojih svaka ima jednaku vjerojatnost raspada po jedinici vremena λ , nakon vremena dt će se dogoditi $-dN$ raspada:

$$-dN = \lambda \cdot N \cdot dt \quad (1.10)$$

Rješavanjem gornje jednadžbe za N uz uvjet da je $N = N_0$ u trenutku $t = 0$ dobijemo zakon radioaktivnog raspada:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1.11)$$

Iz 1.11 možemo izračunati brzinu promjene broja jezgara:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\lambda N_0 e^{-\lambda t} \quad (1.12)$$

Negativnu brzinu promjene broja jezgara $-\frac{dN(t)}{dt}$ nazivamo aktivnost uzorka. Naime, broj jezgara u uzorku se smanjuje zbog čega je njegova brzina promjene negativna veličina. Zbog toga dodajemo $-$ ispred 1.12 da bismo definirali aktivnost kao pozitivnu veličinu:

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (1.13)$$

Mjerna jedinica aktivnosti u SI sustavu je bekerel (Bq):

$$1 \text{ Bq} = \frac{\text{raspad}}{\text{s}} \quad (1.14)$$

U upotrebi je i jedinica kiri (Cu):

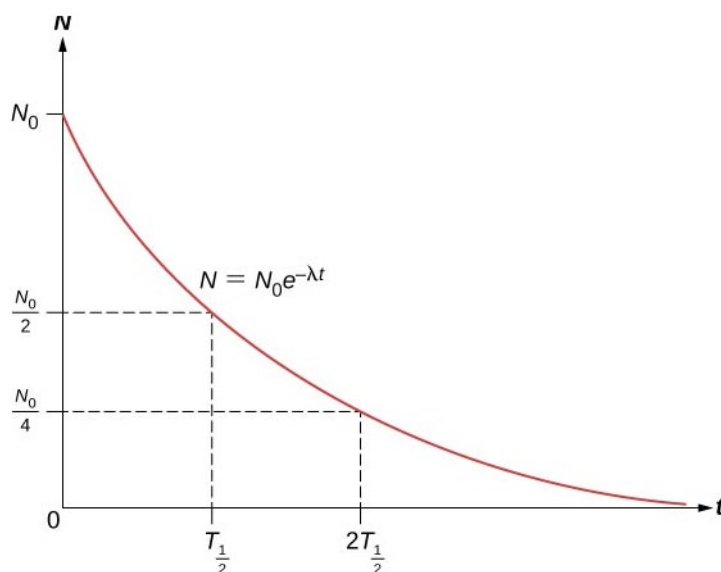
$$1 \text{ Cu} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq} \quad (1.15)$$

Vrijeme potrebno da se broj radioaktivnih jezgri u uzorku smanji točno za pola nazivamo vrijeme poluraspada i označavamo $T_{1/2}$. Iz zakona radioaktivnog raspada 1.11 možemo dobiti općeniti izraz za vrijeme poluraspada korištenjem uvjeta $N(t) = \frac{1}{2}N_0$ i $t = T_{1/2}$ iz čega slijedi:

$$\frac{1}{2} = e^{-\lambda T_{1/2}} \quad (1.16)$$

Logaritmiranjem jednadžbe i rješavanjem za $T_{1/2}$ dobijemo:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda} \quad (1.17)$$



Slika 1.3: Ovisnost broja preostalih jezgara $N(t)$ o proteklom vremenu t za radioaktivni element konstante raspada λ . Slika preuzeta iz [3].

Na slici 1.3 je prikazana ovisnost broja preostalih jezgara u uzorku o proteklom vremenu. Broj jezgara se eksponencijalno smanjuje tako da se u svakom vremenskom intervalu koji odgovara vremenu poluraspada $T_{1/2}$ količina preostalih jezgara smanji za pola.

1.4 Radionuklidi

Radionuklidi ili nestabilni nuklidi su nuklearne strukture koje prolaze proces radioaktivnog raspada. Ukoliko atom sadrži višak energije, nastojat će postići niže odnosno ravnotežno energetska stanje zbog čega će biti nestabilan. Takve atome nazivamo radioaktivnim.

Od 3 ranije spomenuta izotopa ugljika, ^{12}C i ^{13}C su stabilni dok je ^{14}C radioaktivan i raspada se po zakonu radioaktivnog raspada.

Uz ^{14}C postoji još radionuklida koji se koriste za određivanje starosti materijala. Tablica 1.1 sadrži neke radionuklide s pripadnim vremenom poluraspada i produktom raspada.

Radionuklidi s dugim vremenom poluraspada, reda veličine 10^{10} godina se koriste za određivanje starosti stijena i minerala dok radionuklidi s puno kraćim vremenom poluraspada poput ^{137}Cs mogu poslužiti za određivanje starosti modernijih materijala.

*Neki radionuklidi sudjeluju u tzv. nizovima radioaktivnih raspada. Niz radioaktivnih raspada nekog radioaktivnog nuklida je moguć ako je jezgra kćer tog nuklida također radioaktivna.

Radionuklid	$T_{1/2}$ [godina]	Produkt raspada/ Protukt niza raspada*
^{87}Rb	4.8×10^{10}	$^{87}\text{Sr}^*$
^{238}U	4.46×10^{10}	$^{206}\text{Pb}^*$
^{232}Th	1.4×10^{10}	$^{208}\text{Pb}^*$
^{40}K	1.3×10^9	^{40}Ar
^{235}U	7.04×10^8	^{207}Pb
^{28}Al	7.16×10^5	^{26}Mg
^{38}Cl	3.0×10^5	^{36}Ar
^{14}C	5730	^{14}N
^{137}Cs	30.17	^{137}Ba
^{210}Pb	22.3	$^{210}\text{Po}^*$

Tablica 1.1: Tablica radionuklida koji se koriste za određivanje starosti i njihova vremena poluraspada te produkti raspada

Poglavlje 2

Metoda određivanja starosti radioaktivnim ugljikom

Metodu određivanja starosti radioaktivnim izotopom ugljika ^{14}C uveo je 1946. godine američki kemičar Frank Willard Libby za što mu je 1960. godine dodijeljena Nobelova nagrada za kemiju [5]. ^{14}C su 1940. godine otkrili Ruben i Kamen dok su pokušavali proizvesti radioaktivni izotop ugljika koji bi koristili kao obilježivač (ili trejser od eng. *tracer*) za istraživanje bioloških procesa [11]. Libbijeve pretpostavke su se zasnivale na otkriću Serge Korffa da interakcijom kozmičkih zraka s atmosferom nastaju neutroni čijom reakcijom s ^{14}N nastaje ^{14}C [15]. Uz pretpostavku da će nastali ^{14}C prolaziti jednak biološki ciklus kao i poznati stabilni izotop ugljika ^{12}C , odnosno ugrađivati se u živi svijet koji izmjenjuje tvari s atmosferom kroz biološke cikluse, Libby je počeo rad na ovoj metodi.

^{14}C prati biološki ciklus stabilnih izotopa ugljika do trenutka prestanka izmjene tvari materijala s okolinom nakon čega se koncentracija ^{14}C u materijalu smanjuje. Koncentracija ^{14}C u materijalima se određuje radiometrijskim tehnikama i tehnikama masene spektrometrije. Radiometrijske tehnike mjere aktivnost uzorka, odnosno broj raspada u određenom vremenu, a tehnike masene spektrometrije određuju izotopni sastav uzorka brojanjem atoma pojedinih izotopa. Budući da su koncentracije ^{14}C u odnosu na stabilne izotope ugljika jako male, da bismo ga detektirali današnjim dostupnim mjernim uređajima potrebno je iz materijala kojem određujemo starost izdvojiti samo ugljik. Takva ekstrakcija je danas moguća jedino uz potpuno uništenje materijala što metodu čini destruktivnom za uzorak. Problem destruktivnosti je izraženiji kod radiometrijskih tehnika mjerenja jer je potrebna količina uzorka i do 1000 puta veća nego kod tehnika masene spektrometrije.

Mjerne tehnike koje su danas u upotrebi ne mjere apsolutnu aktivnost ^{14}C u uzorku nego uspoređuju aktivnost ^{14}C u uzorku i aktivnost referentnog materijala (standarda) mjerenu u jednakim uvjetima. Rezultati mjerenja izražavaju se kao omjer aktivnosti ^{14}C ili omjer

koncentracije ^{14}C [16]:

$$^{14}a = \frac{^{14}A_{\text{uzorak}}}{^{14}A_{\text{standard}}} \quad (2.1)$$

Izraz 2.1 vrijedi uz pretpostavku da su uzorak i standard pripremljeni na isti način i njihova aktivnost mjerena pod istim uvjetima, kako bi efikasnost mjerenja bila jednaka za oba.

U upotrebi je i $^{14}\delta$ definirana kao razlika količine ugljika u uzorku i standardu kao postotni udio u količini ugljika u standardu:

$$^{14}\delta = \frac{^{14}A - ^{14}A_{\text{Standard}}}{^{14}A_{\text{Standard}}} = \frac{^{14}A}{^{14}A_{\text{Standard}}} - 1 = ^{14}a - 1 \quad (2.2)$$

Vrijednost $^{14}\delta$ je u praksi jako mala, reda veličine 10^{-3} , zbog čega se izražava u promilima (‰)

Iz izraza 1.13 je vidljivo da aktivnost radioaktivnog uzorka ovisi o vremenu mjerenja. Uspoređivanjem aktivnosti uzorka sa standardom postigla se neovisnost rezultata o vremenu mjerenja.

Aktivnost standarda je definirana kao 95% aktivnosti oksalne kiseline br. 1 iz 1950. godine [16]:

$$^{14}A_{\text{Standard,N}}^0 = 0.95 \cdot ^{14}A_{\text{Ox1N}}^0 = 226 \pm 1 \text{ Bq/kgC} \quad (2.3)$$

Oznaka 0 u eksponentu označava da definicija vrijedi za 1950. godinu, a oznaka N u indeksu označava normaliziranu vrijednost o čemu će više riječi biti u poglavlju 2.1.

Budući da su zalihe standarda oksalne kiseline br. 1 potrošene, dostupne su nove zalihe oksalne kiseline br. 2 čija je aktivnost:

$$^{14}A_{\text{Ox2N}}^0 = (1.2736 \pm 0.0004) ^{14}A_{\text{Ox1N}}^0 \quad (2.4)$$

^{14}C starost se izražava na skali godina BP (engl. *Before Present*) gdje je za sadašnjost (*present*) dogovorena godina 1950. i taj rezultat naziva se konvencijska ^{14}C starost.

Konvencijska starost se dobije iz poznatog omjera aktivnosti ^{14}C na sljedeći način:

$$\text{Konvencijska starost} = -8033 \ln ^{14}a_{\text{N}} \quad (2.5)$$

gdje se koristi tzv. Libbyjevo vrijeme poluraspada ^{14}C koje iznosi 5568 godina iako je danas ta vrijednost preciznije izmjerena. Stara vrijednost vremena poluraspada se nastavila koristiti da bi svi rezultati konvencijske starosti bili izraženi na jednakoj skali godina BP.

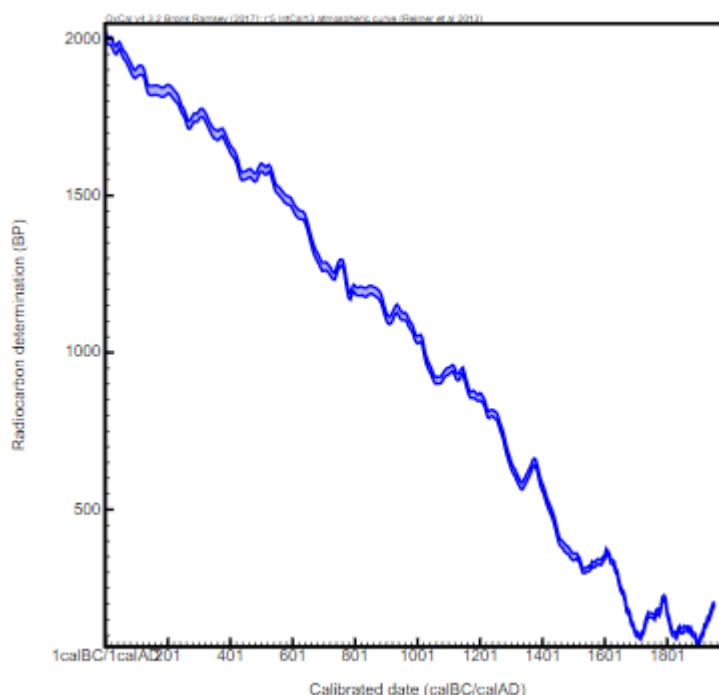
2.1 Osnovne pretpostavke metode

Ravnotežna koncentracija ^{14}C na Zemlji

Budući da se metoda temelji na mjerenju razlike u koncentraciji ^{14}C u materijalu, važno je precizno utvrditi početnu koncentraciju odnosno koncentraciju ^{14}C u materijalu u trenutku

prestanka izmjene tvari s okolinom. Koncentracija ^{14}C na Zemlji u prošlosti se mijenjala jer tok kozmičkog zračenja nije bio konstantan, a u bližoj prošlosti se intenzivnije mijenjala i ljudskim djelovanjem. Krajem 19. stoljeća se, ispuštanjem fosilnog ugljika ^{12}C značajno smanjila koncentracija ^{14}C u atmosferi, a šezdesetih godina 20. stoljeća se koncentracija ^{14}C povećala zbog izvođenja termonuklearnih pokusa. Preciznim mjerenjima koncentracije ^{14}C u godovima drveća kojima je dendrokronološki određena starost izrađene su kalibracijske krivulje koje sadrže informacije o aktivnosti ^{14}C za oko 12500 godina unatrag, dok je aktivnost u razdoblju 12500 do oko 50000 godina unatrag određena mjerenjem aktivnosti makrofosila kopnenih biljaka, morskih sedimenata i siga korištenjem U-Th metode. Kod određivanja starosti uzoraka koji ne sadrže samo atmosferski ugljik tijekom života nego npr. ugljik pohranjen u oceanima, koriste se druge kalibracijske krivulje.

Iako se u počecima metode pretpostavljalo da varijacije u koncentraciji ^{14}C kroz povijest zanemarivo doprinose rezultatima određivanja starosti [6], danas se iz svake konvencijske ^{14}C starosti kalendarska starost uzorka određuje kalibracijom prema preporučenim kalibracijskim krivuljama.

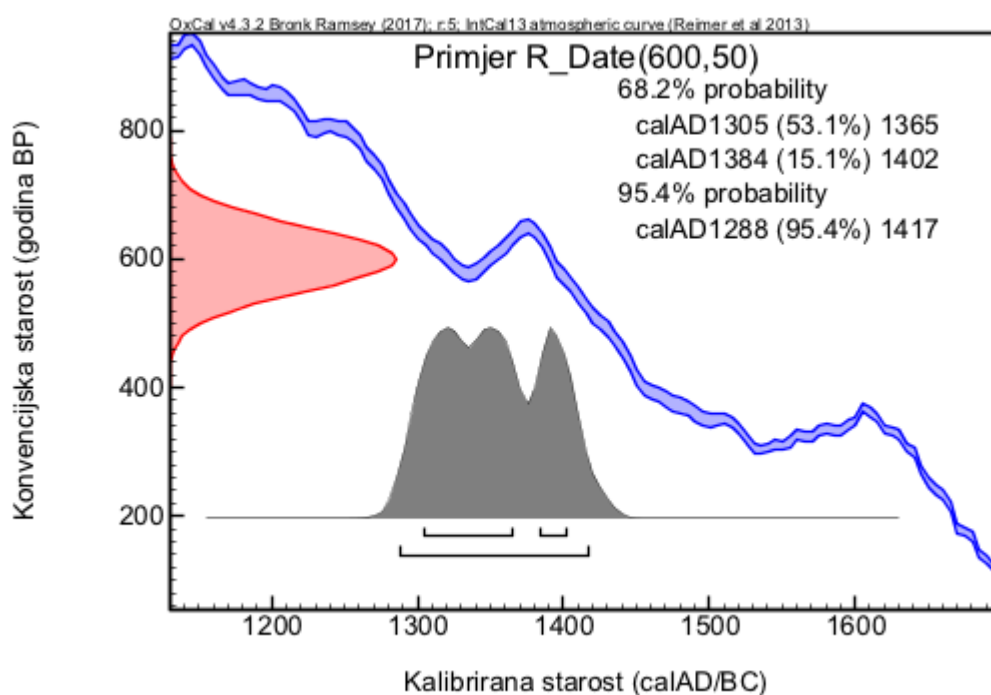


Slika 2.1: Kalibracijska krivulja IntCal13 za interval kalendarskih godina od AD 1 do 1950.

Na slici 2.1 je prikazan dio kalibracijske krivulje IntCal13. Na apscisi su unesene ka-

lendarske godine za razdoblje od AD 1 do 1950., dok su na ordinatu unesene odgovarajuće vrijednosti konvencijske ^{14}C starosti za dane kalendarske godine s pripadnom mjernom nesigurnosti koje su za prikazano razdoblje dobivene mjerenjem aktivnosti uzoraka čija je starost određena i dendrokronološki.

Važno je naglasiti da je za izradu kalibracijskih krivulja korišteno Libbyjevo vrijeme poluraspada $T_{1/2} = 5568$ godina BP.



Slika 2.2: Primjer kalibracije konvencijske starosti 600 ± 50 godina BP. Crvena krivulja označava konvencijsku starost, a sivo je označena razdioba vjerojatnosti kalendarske starosti na skali calAD/calBC.

Na slici 2.1 je prikazana kalibrirana starost konvencijske starosti 600 ± 50 godina BP. Na ordinati grafa je označena konvencijska ^{14}C starost (crvena krivulja) kao normalna razdioba. Kalibrirana starost (sivo) se dobije tako da se za svaku godinu u rasponu normalne razdiobe konvencijske ^{14}C starosti određuje odgovarajuća kalibrirana godina. Taj postupak se najjednostavnije može napraviti na način da se dobiveni raspon konvencijske starosti preslika na skalu kalendarske starosti tzv. metodom presjeka. Za svaku točku k iz raspona konvencijske starosti se odredi presjek pravca $y = k$ s kalibracijskom krivuljom. Iz dobivenih presjeka se spuste okomice na kalendarsku skalu čime se dobiju odgovarajući rasponi kalendarskih godina.

Konvencijska starost se uobičajeno izražava s intervalom pouzdanosti 1σ , gdje vrijednost σ određuje raspon u kojem se nalazi 68% rezultata mjerenja, a može se izraziti s prikladnim intervalom pouzdanosti 2 ili 3 σ , ali se obavezno mora naglasiti o kojem se intervalu pouzdanosti radi.

Jednak biološki ciklus svih izotopa ugljika

Iako su predstavnici istog kemijskog elementa, izotopi ugljika ne prolaze nužno jednake biološke cikluse. Zbog razlika u masi pojedinih izotopa drugačije će sudjelovati u kemijskim reakcijama i fizikalnim procesima što dovodi do izotopne frakcionacije. Zbog pojave izotopne frakcionacije, potrebno je prilikom određivanja starosti materijala provesti normalizaciju pomoću koncentracije ^{13}C . [12]

Do izotopne frakcionacije može doći tijekom izmjene CO_2 između različitih spremnika ugljika, ali i prilikom kemijske obrade uzorka. Odnos frakcionacije izotopa ^{14}C i ^{13}C možemo zapisati kao [16]:

$$\frac{{}^{14}\text{A}_\text{N}}{{}^{14}\text{A}} = \left(\frac{{}^{13}\delta}{{}^{13}\delta} \right)^\theta \quad (2.6)$$

gdje su ^{14}A i $^{13}\delta$ izmjerene aktivnosti, $^{14}\text{A}_\text{N}$ normalizirana aktivnosti uzorka, a $^{13}\delta_\text{N}$ ima standardnu vrijednosti -25‰ . Za parametar θ se koristi vrijednost 2.

2.2 Tehnika akceleratorске masene spektrometrije

AMS (prema. eng *Accelerator Mass Spectrometry*) je tehnika određivanja sastava uzorka koja se temelji na međusobnoj razlici u masi i naboju pojedinih atoma. Različiti izotopi istog kemijskog elementa imaju jednak broj protona, a različit broj neutrona u jezgri iz čega slijedi da će im mase biti različite. Atomskom masenom spektrometrijom je moguće odrediti omjer različitih izotopa nekog kemijskog elementa u danom uzorku. Za određivanje starosti uzorka, ovom tehnikom, određuje se omjer ^{13}C i ^{14}C ili omjer ^{12}C i ^{14}C u nekom uzorku u odnosu na iste omjere u standardu.

Mnogi laboratoriji koji određuju starost materijala metodom radioaktivnog ugljika pripremaju grafitne mete za AMS tehniku koje se zatim šalju na mjerenje u druge laboratorije koji koriste odgovarajući akcelerator. Grafitne mete pripremljene u Zagrebu se šalju u CAIS (Center for Applied Isotope Studies, University of Georgia, Athens, Georgia, SAD).

Kemijska priprema uzorka

Za potrebe mjerenja tehnikom AMS, uzorak se kemijskim putem prevodi u grafit. Potrebna količina uzorka drveta za pripremu grafita je 10 do 100 mg.

Uzorak se najprije mehanički čisti i odabire se reprezentativni dio uzorka za mjerenje koji se zatim obrađuje u kiselini i lužini. Tretiranje uzorka kiselinom i lužinom (tzv. ABA metoda od engl. *acid-base-acid*) se provodi radi uklanjanja onečišćenja uzorka modernim ugljikom.

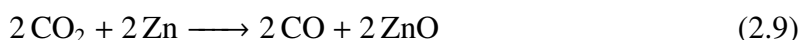
Pročišćeni uzorak se zatim prevodi u ugljikov dioksid oksidacijom pomoću bakrovog oksida:



Reakcija oksidacije 2.7 se provodi u kvarcnim cijevima na temperaturi 850 °C uz prisustvo srebra. Elementarno srebro se koristi za uklanjanje sumporovih spojeva:



Dalje se dobivena smjesa ugljikovog dioksida, vode i drugih nusprodukata reakcije kriogeno pročišćava do čistog CO₂. Elementarni ugljik u obliku grafita se dobiva reakcijom dobivenog ugljikovog dioksida s cinkom uz željezo kao katalizator u reakciji koja se odvija u 2 stupnja:



Tako se dobije grafit u obliku praha koji se potom, pomoću posebnog uređaja, utiskuje u metu za mjerenje akceleratorским masenim spektrometrom. Gornja granica starosti ovako dobivenih uzoraka koja se može detektirati je 51000 godina BP [20].

Više o tehnici AMS i pripremi grafitnih meta u Laboratoriju za mjerenje niskih radioaktivnosti sadrži [13].

2.3 Tehnika tekućinske scintilacijske spektrometrije

LSC (od eng. *liquid scintillation counter*) tehnika je radiometrijska tehnika. Nakon što se organski uzorak kemijskim postupcima prevede u oblik pogodan za mjerenje, uređaj za mjerenje niskih aktivnosti mjeri njegovu aktivnost.

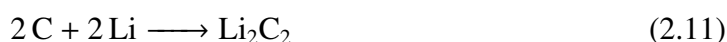
Kemijska priprema uzorka

Za mjerenje aktivnosti tehnikom LSC se uzorak kemijskim putem prevodi u benzen. Za pripremu benzena za mjerenje je potrebno 30 do 100 g drveta. Kao i kod AMS tehnike,

organski uzorak prvo mehanički očistimo od vidljivih naslaga zemlje, biljaka i sl., a zatim slijedi ABA tehnika pročišćavanja odnosno ispiranje uzorka u kiselini, lužini pa ponovno kiselini. Nakon što uzorak mehanički očistimo i tretiramo ABA tehnikom, daljnji postupak možemo napraviti na 3 načina:

1. Karbonizacija - uzorak se zagrijava na 600°C u odsustvu kisika čime se dobije drveni ugljen.
2. Spaljivanje - uzorak se spaljuje u posebnoj cijevi, uz prisustvo kisika, čime se dobije CO₂.
3. Karbonizacija i spaljivanje - karbonizirani uzorak se spaljuje čime se također dobije CO₂.

Iz karboniziranog uzorka ili CO₂, na posebnoj vakuumskoj liniji, sintetiziramo benzen. Prvi korak u sintezi benzena jest reakcija ugljena ili CO₂ s elementarnim litijem čime se dobije litijev karbid:



Reakcija 2.11 prikazuje dobivanje litijevog karbida iz drvenog ugljena dobivenog postupkom 1.

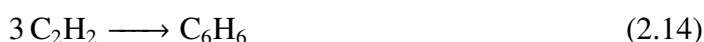


Reakcija 2.12 prikazuje dobivanje litijevog karbida iz CO₂ dobivenog postupkom 2 ili 3. Daljnji tijek obrade uzorka je jednak za sva 3 navedena načina pripreme.

U reakciji litijevog karbida s vodom se dobije acetilen:



Acetilen se trimerizira u benzen uz korištenje vanadijevog pentaoksida kao katalizatora:



Tekućinski scintilacijski brojači rade na principu detekcije fotona koje emitira posebno sredstvo (scintilator) kada je pogođen ionizirajućim zračenjem. Za mjerenje u brojaču se benzen dobiven iz uzorka miješa sa scintilatorom čime se dobije tzv. scintilacijski koktel. Atomi ¹⁴C u benzenu se radioaktivno raspadaju emitirajući elektrone koji pobuđuju atome scintilatora na emitiranje fotona čija je energija proporcionalna energiji upadnog elektrona. Mjerni uređaj detektira izbačene fotone.

Za mjerenje aktivnosti pripremljenih uzoraka benzena koristi se uređaj za mjerenje niskih aktivnosti Quantulus 1220 (PerkinElmer – Wallac Oy, Turku, Finska). Prije početka mjerenja se programom WinQ definiraju potrebni parametri serije: popis uzoraka, trajanje mjerenja, broj ciklusa. Uređaj mjeri više uzoraka u jednoj seriji koja traje nekoliko dana. U svakoj seriji se, uz uzorke nepoznate aktivnosti, mjere i sljedeći uzorci:

1. Uzorak bez ^{14}C - tzv. *background* koji služi za detektiranje pozadinskog zračenja
2. Referentni materijal (poznate aktivnosti) - NIST SRM 4990C, Oxalic Acid II
3. Barem jedan kontrolni uzorak - uzorak poznate aktivnosti koji se obrađuje jednako kao i uzorci nepoznate aktivnosti

Nakon završene serije mjerenja, dobiveni izmjereni spektri spremljeni u programu WinQ se obrađuju u programu EasyView u kojem se mogu odrediti tzv. prozori odnosno raspon kanala koji sadržava spektar ^{14}C . Raspon kanala je određen optimizacijom mjernih uvjeta tijekom uvođenja tehnike u laboratorij [8]. Unutar odabranog raspona kanala se izračuna broj odbroja u minuti za sve uzorke. Pomoću programa EasyView se dobiju ulazni parametri za Excel tablicu pomoću koje se izračuna konvencijska starost uzoraka.

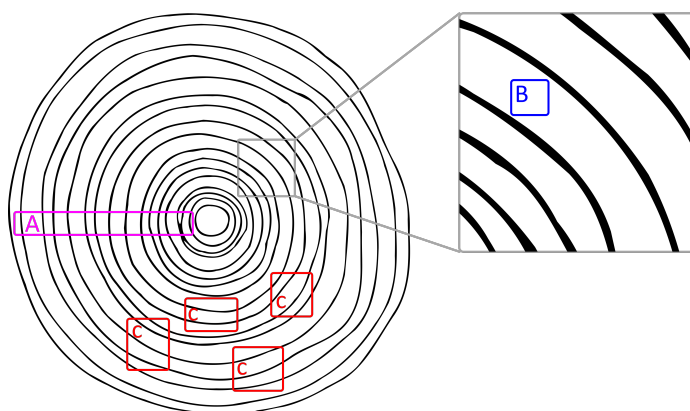
Konačni podaci se upisuju i spremaju u bazu podataka ZAGRADA (ZAGreb RAdiocarbon Database), iz koje se kasnije mogu ispisati rezultati svih mjerenja za pojedini uzorak.

2.4 Uzorkovanje

Na slici 2.3 su na poprečnom presjeku debla ucrtani neki mogući načini uzimanja uzorka drveta. Područje A obuhvaća dio presjeka koji se sastoji samo od susjednih godova, područje B uzorak samo jednog goda, dok su u području C različiti dijelovi presjeka koji obuhvaćaju različite godove koji ne moraju biti susjedni. Uzorci čije se mjerenje tehnikom LSC opisuje u ovom radu su uzeti na način C dok je uzorak mjereno tehnikom AMS bio dovoljno mali da možemo smatrati da je uzet na način B.

Rezultat mjerenja aktivnosti uzorka koji je uzet bliže središtu drveta zapravo govori kada je drvo počelo rasti, što za metodu određivanja starosti predmeta koji su od drveta izrađeni nije najbolji podatak. Ako imamo izbor, za određivanje starosti je bolje uzimati mlađe uzorke koji su bliži kori drveta. Iako se rezultati izražavaju kao raspon godina, konvencijska starost nekog uzorka sa standardnom devijacijom od oko 50 godina BP može dati prividno stariji rezultat ako je drvo od kojeg je predmet izrađen prije nego je posječeno raslo puno dulje od 50 godina.

Mjerenje na uzorcima uzetim na način A ili C daje prosjek koncentracije ^{14}C preko nekoliko različitih godova jer se kemijskom obradom materijala gubi informacija o tome koji atom ^{14}C je sadržan u kojem godu.



Slika 2.3: Presjek drveta s označenim nekim načinima uzimanja uzorka u odnosu na položaj godova

2.5 Preporuke za objavljivanje rezultata

Prilikom objavljivanja rezultata određivanja starosti metodom ^{14}C potrebno je uvijek dati oznaku laboratorija gdje je mjereno uzorak i laboratorijski broj. Naime, svaki ^{14}C laboratorij u svijetu ima svoju jedinstvenu oznaku, npr. Z=Zagreb, SUA = Sydney University, ANU = Australian National University, GrN- Groningen, itd. Treba navesti o kojem se materijalu radi (drvo, drveni ugljen, kost, papir, itd), te naziv uzorka dovoljno detaljan da bude jedinstven. Nakon toga se navodi konvencijska starost (tj. s vremenom poluraspada 5568 godina i provedenom korekcijom za ^{13}C) s odgovarajućom mjernom nesigurnosti. Također se za starosti do 12 400 godina BP treba dati i raspon kalibriranih godina s pripadajućom vjerojatnosti. Mnogi laboratoriji danas određuju starost uzoraka metodom ^{14}C . Da bi rezultati iz različitih laboratorija bili usporedivi, potrebno je prilikom objavljivanja rezultata voditi računa o načinu objavljivanja. Preporuke za objavljivanje rezultata mjerenja kod primjene metode određivanja starosti pomoću ^{14}C su preuzete iz [12] i [16]. Uzete su u obzir samo konvencije koje se odnose na mjerenje i određivanje starosti bioloških uzoraka koji sadrže samo atmosferski CO_2 .

1. *Mjerenje treba biti objavljeno kao konvencijska ^{14}C starost u godinama BP - ili u nekom drugom obliku koji će omogućiti ponovnu upotrebu rezultata, jer se kalibracijske krivulje mijenjaju, a i znanje o ciklusu ugljika se nadograđuje.*
2. *Oznaka laboratorija i laboratorijski broj dodijeljen uzorku - prema [18], oznaka LNA je Z što označava Zagreb. U zagrebačkom laboratoriju se koristi nekoliko tehnika priprema uzorka i mjerenja aktivnosti ^{14}C , pa je uveden i dodatni identifikacijski broj (A za tehniku AMS, B za tehniku LSC uz pripremu benzenu).*

3. *Materijal uzorka* - kod uzoraka biološkog podrijetla se preporučuje određivanje roda i vrste. Iako su mjerenja koja opisuju ovaj rad provedena na uzorcima drveta, rod i vrsta nisu određeni.
4. *Način pretpripreme uzorka* - Potrebno je opisati postupak pretpripreme uzorka ili uputiti na drugdje opisani proces pretpripreme, ukoliko je standardiziran.
5. *Kontrola kvalitete mjerenja* - odnosi se na objavu npr. korištenih $\delta^{13}\text{C}$ vrijednosti
6. *Korištena kalibracijska krivulja*
7. *Program korišten za kalibraciju, uključujući broj verzije, postavke i korištene modele uz navođenje izvora za objavljeni opis programa*
8. *Kalibrirana starost u obliku raspona s pripadnom vjerojatnošću na jasno definiranoj kalendarskoj vremenskoj skali* - broj značajnih znamenki treba biti u skladu s pouzdanošću rezultata. Zaokruživanje se provodi na kraju izračuna. Ako se objavljuje npr. medijan više izmjerenih kalibriranih starosti, treba biti u skladu s rasponima vjerojatnosti. Ako se kalibracijom dobije više od jednog kalendarskog razdoblja, svako se treba objaviti s pripadnom vjerojatnošću. Vjerojatnost u postotku se upotrebljava za kalibriranu starost, pojmovi 1-sigma, 2-sigma nisu smisleni u ovom kontekstu. Potrebno je specificirati kalendarsku skalu (npr. AD/BC, CE/BCE, calBP). Skraćenica BP odnosi se samo na nekalibrirane ^{14}C rezultate.

Poglavlje 3

Mjerenje i rezultati

3.1 Provedena mjerenja

Građevina Kaštele je smještena na planini Zahor na nadmorskoj visini od 1156 m na strmom stjenovitom terenu. Od ostataka drvenih greda na zidovima građevine su uzeta dva uzorka za mjerenje, oba uzorka su bila suha, bez tragova truljenja.

Uzorcima su u laboratoriju dodijeljene jedinstvene oznake:

1. Z-6280: Uzorak grede na sjevernom zidu
2. Z-6281: Uzorak grede uz liticu

Na uzorku Z-6280 je provedeno jedno mjerenje LSC tehnikom, a na uzorku Z-6281 je provedeno jedno mjerenje AMS tehnikom i 5 mjerenja LSC tehnikom na 3 sintetizirana benzena. Podaci o provedenim tehnikama mjerenja, količinom mjerenja i načinu kemijske pripreme materijala su navedeni u tablici 3.1. Uzorci su pripremljeni na način kako je ukratko opisano u poglavljima 2.2 i 2.3, bez odstupanja od uobičajenih standardnih procedura.

Uzorak Z-6281 je zbog veće količine odabran za ponavljanje mjerenja, kako bi se višestruko provjerio rezultat, ali i za usporedbu korištenih tehnika. Mjerenje na uzorku Z-6280 može poslužiti kao kontrola jer je pretpostavljena starost uzoraka jednaka.

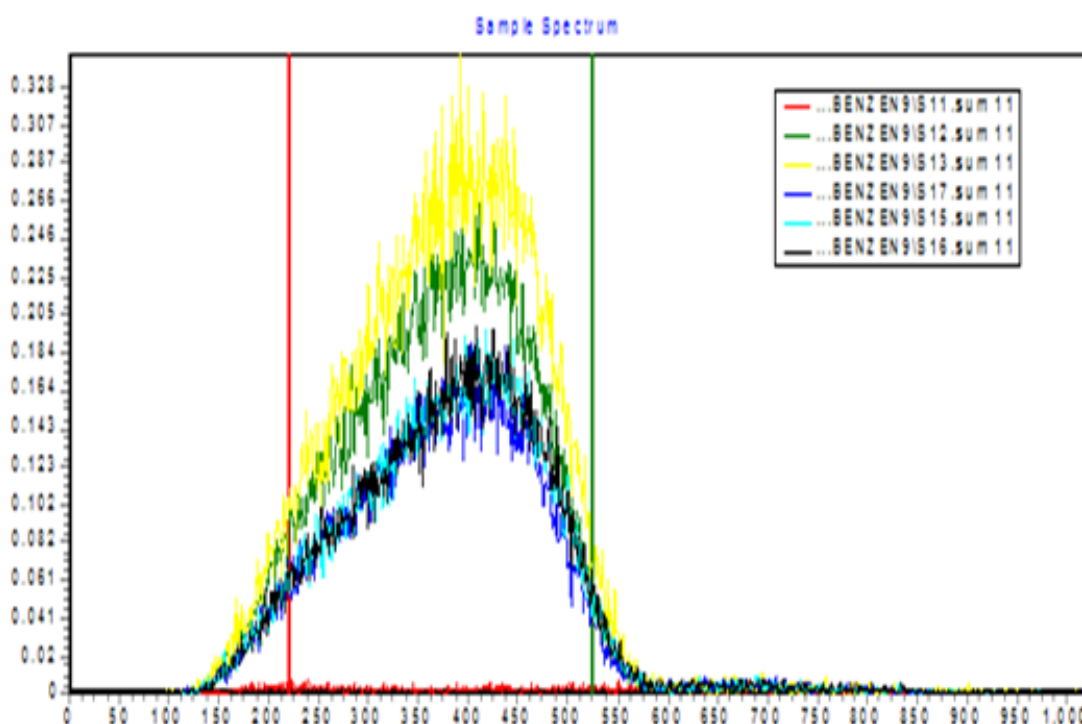
Za uzorak Z-6281 koji je mjereno i tehnikom AMS je izmjerena i $^{13}\delta$ vrijednost koja je korištena za normalizaciju rezultata i AMS i LSC mjerenja tog uzorka. Za uzorak Z-6280 je korištena preporučena vrijednost $^{13}\delta = -25\text{‰}$.

Uzorak	Mjerna tehnika	Priprema	Kemijska priprema
Z-6280	LSC	B1504	Benzen (Karbonizacija)
Z-6281	LSC	B1494	Benzen (Spaljivanje)
	LSC	B1500	Benzen (Karbonizacija)
	LSC	B1502	Benzen (Karbonizacija i spaljivanje)
	AMS	A1552	Sinteza grafita

Tablica 3.1: Tehnike mjerenja i načini pripreme uzoraka

3.2 Rezultati

Na slici 3.1 su prikazani spektri iz serije Benzen 9-2018: spektar S11 (crveni) je spektar uzorka bez ^{14}C , S12 (zeleni) je spektar referentnog standarda (OxA-II), S13 (žuti) je spektar kontrolnog uzorka (ANU Saharoza), S17 (plavi) je spektar uzorka Z-6280 – B1504, dok se spektri S15 (tirkiz) i S16 (crni) odnose na uzorak Z-6281, B1500-2 i B1502. Dio spektra koji je odabran za izračun odbroja nalazi se unutar raspona kanala 219 – 525 što je na slici označeno okomitim linijama. Tablica korištena za izračun konvencijske starosti iz broja odbroja dana je u dodatku C.



Slika 3.1: Spektar iz LSC Quantulus, mjerenje Benzen9-2018

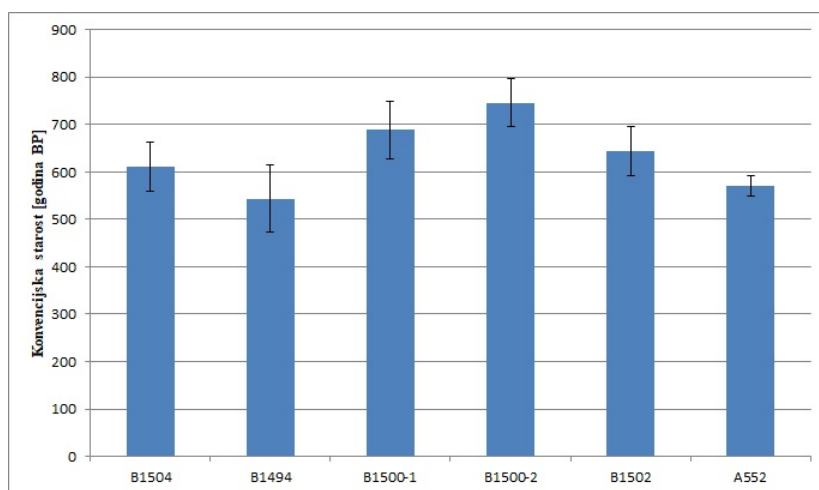
U tablici 3.2 su rezultati provedenih mjerenja izraženi kao konvencijska ^{14}C starost sa pripadnom intervalom pouzdanosti 1σ .

Rezultat jednog od dva mjerenja benzena B1502, mjerenje B1502-2 se neće uzeti u obzir u daljnjoj analizi jer je u spektru detektirana značajna količina kemijskog elementa radona ^{222}Rn . Produkt niza raspada ^{222}Rn , element ^{214}Bi se raspada beta raspadom čiji signal mjerni uređaj ne razlikuje od signala beta čestice nastale raspadom ^{14}C . Prisutnost takvih atoma u uzorku povećava ukupan broj odbroja što rezultira mlađom konvencijskom starošću uzorka od stvarne. Takav rezultat je zapravo bio i pretpostavljen jer je mjerenje B1502-2 provedeno samo 3 dana nakon što je benzen sintetiziran. Uobičajena je praksa nakon pripreme benzena čekati otprilike 2 tjedna i tek onda mjeriti aktivnost. Na taj način se iz uzorka eliminira ^{222}Rn čije je vrijeme poluraspada samo 3,8 dana.

Uzorak	Oznaka mjerenja	Konvencijska starost BP	σ	$^{13}\delta$
Z-6280	B1504	612	52	-25
Z-6281	B1494	544	71	-24,12
	B1500-1	689	61	-24,12
	B1500-2	746	51	-24,12
	B1502-1	644	51	-24,12
	B1502-2	448	63	-24,12
	A1552	570	22	-24,12

Tablica 3.2: Rezultati provedenih mjerenja

Na slici 3.2 su prikazani rezultati svih mjerenja u stupčastom dijagramu. Ovakav prikaz može poslužiti za općenitu usporedbu, dok pravu usporedbu možemo napraviti tek nakon kalibracije. Na dijagramu se može vidjeti da dva mjerenja istog sintetiziranog benzena B1500 daju nešto starija konvencijska razdoblja od ostalih mjerenja. Mjerenja B1500-1 i B1500-2 su provedena na istom benzenu pa je svakako očekivano da rezultati budu jako podudarni. Odstupanje od ostatka izmjerenih vrijednosti se može protumačiti načinom uzimanja uzoraka. Prema opisanom postupku u 2.4, moguće je da je dio drveta od kojeg je sintetiziran benzen B1500 bio bliži središtu drveta od ostalih uzoraka.



Slika 3.2: Rezultati mjerenja izraženi kao konvencijska starost u godinama BP s intervalom pouzdanosti 1σ

Mjerenja provedena na uzorku Z-6281 pokazuju jako dobro slaganje iako su dijelovi uzorka pripremljeni za mjerenje na različite načine. Iz takvih rezultata se može zaključiti da izbor pripreme materijala neće utjecati na konačni rezultat mjerenja.

3.3 Kalibrirana starost

Rezultati konvencijske ^{14}C starosti su kalibrirani na kalendarsku starost korištenjem programa OxCal verzija 4.2. uz korištenje IntCal13 kalibracijske krivulje [2].

U tablici 3.3 su prikazani rasponi kalendarskih starosti uzoraka dobiveni kalibracijom konvencijskih starosti. Vrijednosti 1284 i 1224 calAD se ponavljaju kao donje granice nekih od dobivenih raspona. Zbog načina uzimanja uzorka, različite pripreme pojedinih uzoraka i mjerne nesigurnosti uređaja, ali i činjenice da su i vrijednosti aktivnosti ^{14}C za kalendarske godine prilikom konstrukcije kalibracijske krivulje dane u rasponima, slijedi da je ponavljanje pojedinih vrijednosti u tablici 3.3 slučajnost. Ponavljanje vrijednosti granica raspona kalendarskih godina kod nekih rezultata ne doprinosi značajnosti tih rezultata.

Puno vrijedniji nam je podatak da se rezultati provedenih mjerenja jako dobro slažu i da se rasponi kalibriranih starosti preklapaju u velikoj mjeri.

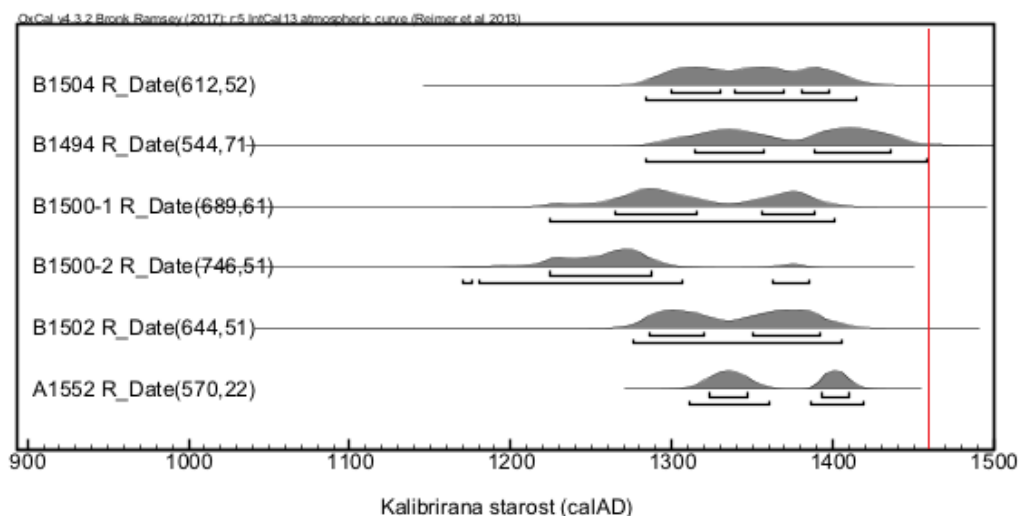
Rezultat kalibracije konvencijske starosti ne mora biti u obliku kontinuiranog raspona kalendarskih godina. U tablici 3.3 se može vidjeti da je za većinu mjerenja rezultat kalendarske starosti izražen kao više diskretnih raspona s pripadnim vjerojatnostima. Na primjer, za mjerenje B1504 se kalendarska starost unutar intervala 1σ sastoji od 3 raspona. U slučaju

više dobivenih kalendarskih raspona, svaki se objavljuje s pripadnom vjerojatnošću.

Oznaka mjerenja	Kalibrirana starost [calAD]	Kalibrirana starost [calAD]
	1σ	2σ
B1504	1299 – 1330 (26.99%)	1284 – 1414 (95.4%)
	1339 – 1370 (26.8%)	
	1380 – 1397 (14.5%)	
B1494	1314 – 1357 (31%)	1284 – 1458 (95.4%)
	1388 – 1436 (37.2%)	
B1500-1	1264 – 1315 (43%)	1224 – 1401 (95.4%)
	1356 – 1389 (25.2%)	
B1500-2	1224 – 1287 (68.2%)	1170 – 1175 (0.7%)
		1181 – 1307 (89.6%)
		1363 – 1385 (5.1%)
B1502	1286 – 1320 (30.3%)	1276 – 1406 (95.4%)
	1350 – 1391 (37.9%)	
A1552	1323 – 1347 (40.4%)	1310 – 1360 (57.2%)
	1393 – 1409 (27.8%)	1386 – 1418 (38.2%)

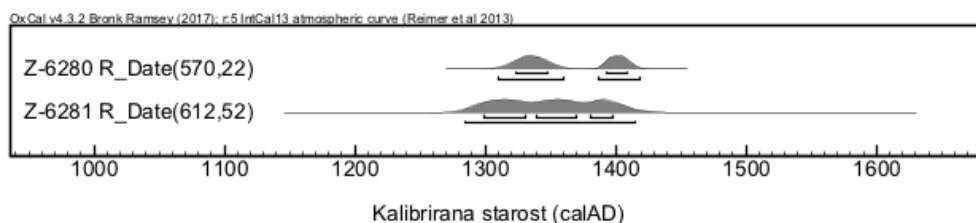
Tablica 3.3: Rezultati provedenih mjerenja prikazani kao rasponi kalibrirane starosti calAD s intervalima pouzdanosti 1 i 2σ

Na slici 3.3 su prikazane raspodjele vjerojatnosti kalendarskih godina za sva provedena mjerenja.



Slika 3.3: Kalibracije rezultata svih mjerenja prikazani kao raspodjele vjerojatnosti kalendarskih godina. Rasponi određeni intervalima pouzdanosti 1 i 2 σ su označeni ispod svake krivulje. Crvenom linijom je označena 1460. godina.

Kalibrirana starost ovisi o ponašanju kalibracijske krivulje u okolini mjerne nesigurnosti konvencijske starosti. Zanimljiva je usporedba rezultata konvencijskih starosti dobivenih mjerenjima B1504 na uzorku Z-6280 i A1552 na uzorku Z-6281. Mjerenje A1552 je provedeno AMS tehnikom zbog čega je mjerna nesigurnost tog rezultata puno manja od mjernih nesigurnosti za mjerenja provedena tehnikom LSC. Zbog šireg raspona konvencijske starosti, rezultat mjerenja B1504 prilikom kalibracije daje više presjeka s kalibracijskom krivuljom od rezultata mjerenja A1552. Na slici 3.4 se to jasno vidi po broju "vrhova" raspodjele vjerojatnosti.



Slika 3.4: Usporedba rezultata kalibracije za jedino mjerenje provedeno na uzorku Z-6280 i mjerenje tehnikom AMS na uzorku Z-6281.

3.4 Usporedba tehnika AMS i LSC

Već prilikom uzorkovanja se se vidi da je jako velika razlika između potrebne količine uzorka za LSC i AMS tehniku mjerenja. Za svaku tehniku je uzorak potrebno kemijski tretirati što zahtijeva vrijeme kod same pripreme, ali i troškove.

Iz tablice 3.2, usporedbom σ vrijednosti, vidimo da je mjerna nesigurnost tehnike AMS za dana mjerenja 2-3 puta manja nego kod LSC tehnike, što se jasno vidi i na slici 3.2. Takva razlika je očekivana, jer tehnikom AMS se između ostalog detektira "svaki" atom ^{14}C prisutan u materijalu prilikom mjerenja, dok tehnika LSC detektira produkte raspada ^{14}C , a kako je radioaktivni raspad slučajan proces, uređaj za mjerenje mora čekati da se raspad dogodi. Mjerna nesigurnost tehnike LSC se zbog toga smanjuje s vremenom mjerenja.

3.5 Zaključak

Zbog povijesnog događaja koji se veže za Kaštele, a kako ranije nije određena starost nekom metodom apsolutnog datiranja, pretpostavljena je najmanja starost uzoraka od oko 500 godina što bi kalendarski odgovaralo razdoblju Kasnog srednjeg vijeka (13. do 15. stoljeće). Budući da se mjerenjem određuje razdoblje u kojem je drvo koje je upotrijebljeno za građu prestalo izmjenjivati tvari s okolinom, rezultati predstavljaju razdoblje kada je drvo moglo biti iskorišteno. Dobiveni rezultati ne isključuju mogućnost da je drvo posječeno puno ranije nego je korišteno kao građa niti mogućnost da je građevina postojala i prije, a drvo koje je uzorkovano je korišteno npr. pri restauraciji.

Rezultati svih provedenih mjerenja su dali kalibrirane raspone čija je gornja granica starija od 1463. godine pa uz pretpostavku da je drvo iskorišteno za građu nedugo nakon što je posječeno, možemo zaključiti da je građevina Kaštele mogla postojati prije 1463. godine.

Poglavlje 4

Metoda ^{14}C u nastavi

Metoda određivanja starosti radioaktivnim izotopom ugljika se kao samostalna cjelina ne obrađuje u okviru redovne nastave u školama, ponekad se navodi kao primjer unutar nastavnih tema radioaktivnost u fizici ili eksponencijalna i logaritamska funkcija u matematici. Metoda se može obrađivati unutar izborne ili fakultativne nastave. Problem kod primjene ove metode u nastavi je u tome što se koncepti potrebni za razumijevanje same metode uče tek u višim razredima srednjih škola.

4.1 Korelacija fizike i drugih predmeta

Postoje preduvjeti za korelaciju nastave fizike i povijesti ili povijesti umjetnosti gdje bi kao poveznica poslužila metoda određivanja starosti.

Jako je mala mogućnost da se s učenicima provede cijeli proces određivanja starosti jer škole nisu opremljene potrebnim uređajima niti kemijskim priborom. Proces pripreme materijala za mjerenje i samo mjerenje se učenicima može pokazati u videu, slikama ili se može posjetiti neki laboratorij u kojem se koristi metoda određivanja starosti. Učenicima se metoda može približiti kroz rezultate mjerenja.

U nastavku će se opisati aktivnost kojom bi se povezala nastava fizike i povijesti.

Aktivnost

Za uspješno provođenje aktivnosti je potrebno da učenici znaju opisati pojavu radioaktivnosti, iskazati zakon radioaktivnog raspada i povezati konstantu raspada i vrijeme poluraspada matematičkim izrazom.

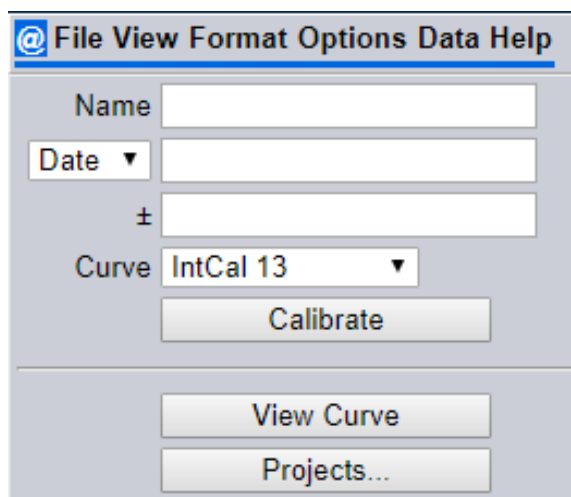
Na internetu su dostupni besplatni programi za kalibraciju konvencijske starosti. U sljedećem

primjeru će se koristiti program OxCal [2], verzija 4.2. koji je korišten i u ostatku rada. Učenicima se može dati popis predmeta kojima je ranije određena starost ovom metodom zajedno s rezultatom izraženim u godinama BP, a oni bi mogli kalibrirati konvencijske starosti i postaviti predmete na vremensku liniju. U suradnji s nastavnikom povijesti se mogu izabrati predmeti kojima je određena starost, a koji imaju povijesnu važnost. Primjer tablice koja se može dati učenicima je tablica 4.1. Učenici bi konvencijske starosti dane u tablici kalibrirali (npr. pomoću programa OxCal) nakog čega bi mogli smjestiti navedene predmete na vremensku liniju. Korisničko sučelje programa OxCal je jednostavno, ali ne postoji prijevod na hrvatski jezik. Za potrebe izvođenja aktivnosti se izrazi mogu prevesti.

Predmet	Konvencijska starost [Godina BP]	Izvor podataka
Zagrebačka lanena knjiga	2290 ± 40	[21]
Drveni ugljen iz zemunice u naselju Galovo kod Slavenskog Broda	6849 ± 58	[12]

Tablica 4.1: Primjer podataka za učenike

Primjer prozora za unos parametara i pokretanje kalibracije je prikazan na slici 4.1.



Slika 4.1: Prozor za unos parametara za kalibraciju konvencijske starosti u programu OxCal [2]

Provođenjem opisane aktivnosti bi se učenicima pokazala važnost znanosti i tehnologije u otkrivanju prošlosti.

Opisana aktivnost je pogodna i za ostvarivanje ishoda učenja međupredmetne teme Uporaba informacijske i komunikacijske tehnologije u domeni Istraživanje i kritičko vrednovanje u digitalnome okružju o čemu više u [17].

Bibliografija

- [1] *Ljubos, fra Janko - Blago samostana u Fojnici*, <http://www.fojnica-samostan.com/novo/index.php/19-samostan/muzej/101-bлаго-samostana-u-fojnici-pise-fra-janko-ljubos-kustos>, pristupljeno 21.5.2019.
- [2] *OxCal 4.3*, <https://c14.arch.ox.ac.uk/oxcal/OxCal.html>, pristupljeno 2.9.2019.
- [3] *Radioactive decay*, https://phys.libretexts.org/Bookshelves/University_Physics, pristupljeno 17.8.2019.
- [4] *Ugljikov ciklus*, https://hr.wikipedia.org/wiki/Ugljikov_ciklus, pristupljeno 7.8.2019.
- [5] *Willard F. Libby – Facts. NobelPrize.org.*, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1960/libby/facts/>, pristupljeno 3.7.2019.
- [6] J. R. Arnold i W. F. Libby, *Age Determinations by Radiocarbon Content: Checks with Samples of Known Age*, *Science* **110** (1949), br. 2869, 678–680.
- [7] G. Audi, F. G. Kondev, M. Wang, Wen Jia Huang i Sarah Naimi, *The NUBASE2016 evaluation of nuclear properties*, *Chinese physics C* **41** (2017), br. 3, 30001.
- [8] N. Horvatinčić, J. Barešić, I. Krajcar Bronić i B. Obelic, *Measurement of Low ¹⁴C Activities in a Liquid Scintillation Counter in the Zagreb Radiocarbon Laboratory*, *Radiocarbon* **46** (2004), 105–116.
- [9] N. Horvatinčić, A. Sironić, J. Barešić i I. Kozjak, *Radiocarbon Dating of Ahdname, Mantel, and Armorial from the Fojnica Franciscan Monastery, Bosnia and Herzegovina*, *Radiocarbon* **59** (2017), 1359–1368.
- [10] M. Joyce, *Chapter 3 - Fundamentals of Radioactivity*, *Nuclear Engineering*, Butterworth-Heinemann, 2018, str. 35 – 60.

- [11] M. D. Kamen, *Early History of Carbon-14*, Science **140** (1963), br. 3567, 584–590.
- [12] I. Krajcar Bronić, *Određivanje starosti metodom ^{14}C i primjer datiranja dvaju neolitičkih naselja u Hrvatskoj*, Panonski prapovijesni osviti, Zbornik radova posvećenih Korneliji Minichreiter uz 65. obljetnicu života, Institut za arheologiju, Zagreb, 2011.
- [13] I. Krajcar Bronić, N. Horvatinčić, A. Sironić, B. Obelić, J. Barešić i I. Felja, *A new graphite preparation line for AMS ^{14}C dating in the Zagreb Radiocarbon Laboratory*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **268** (2010), br. 7-8, 943–946.
- [14] I. Krajcar Bronić, B. Obelić, N. Horvatinčić, J. Barešić, A. Sironić i K. Minirichter, *Radiocarbon application in environmental science and archaeology in Croatia*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A **619** (2010), br. 1-3, 491–496.
- [15] W.F. Libby, *History of radiocarbon dating*, (1967).
- [16] Willem G Mook i Johannes van der Plicht, *Reporting ^{14}C activities and Concentrations*, Radiocarbon **41** (1999), br. 3, 227–239.
- [17] Narodne novine, *Odluka o donošenju kurikuluma za međupredmetnu temu Uporaba informacijske i komunikacijske tehnologije za osnovne i srednje škole u Republici Hrvatskoj*, NN 7/2019.
- [18] A. Portner, B. Obelić i I. Krajcar Bronić, *ZAGRADA—the new Zagreb Radiocarbon Database*, Radiocarbon **52** (2010), br. 3, 941–947.
- [19] D. Rothman, *Earth's carbon cycle: A mathematical perspective*, Bulletin of the American Mathematical Society **52** (2015), 47–64.
- [20] A. Sironić, I. Krajcar Bronić, N. Horvatinčić, J. Barešić, B. Obelić i I. Felja, *Status report on the Zagreb Radiocarbon Laboratory—AMS and LSC results of VIRI inter-comparison samples*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **294** (2013), 185–188.
- [21] D. Srdoč i N. Horvatinčić, *Radiocarbon dating of the Liber linteus Zagrabiensis*, Vjesnik Arheološkog muzeja u Zagrebu **19** (1986), 83.
- [22] H.D. Young, R.A. Freedman i A.L Ford, *Sears and Zemansky's University physics with modern physics 12th edition*, Pearson Addison Wesley, 2008.

Sažetak

U ovom radu je opisana metoda određivanja starosti radioaktivnim izotopom ugljika i predstavljeni su rezultati određivanja starosti uzoraka drvenih greda sa građevine Kaštele. U teorijskom uvodu su obrađeni osnovni fizikalni koncepti na kojima se metoda temelji. Opisane su dvije korištene tehnike mjerenja, tehnika Akceleratorске masene spektrometrije i tehnika Tekućinske scintilacijske spektrometrije. Rezultati su uspoređeni s pretpostavljenom starošću uzoraka koja je provedenim mjerenjima potvrđena. Starost Kaštela ranije nije bila određena metodama apsolutnog određivanja starosti zbog čega rezultati ovog diplomskog rada mogu biti polazna točka za daljnje istraživanje te povijesne lokacije.

U zadnjem poglavlju je opisana ideja za projekt kojim bi se povezala nastava predmeta fizike i povijesti korištenjem metode ^{14}C .

Summary

This thesis describes the radiocarbon dating method and presents the results of the dating of the wooden beams from the building Kaštele. The theoretical introduction contains the basic physical concepts of the method. Descriptions are given of the two dating techniques used, namely the Accelerator Mass Spectrometry and the Liquid Scintillation Spectrometry. The results are compared with the assumed age of the samples, which was confirmed by the measurements. The age of the Kaštele was not previously determined by methods of absolute age determination. Therefore, the results presented in this thesis can be a starting point for further research into this historical site. The last chapter presents an idea for a project by which the teaching of physics and history of using the ^{14}C method can be linked.

Dodatak A

Ispis svih rezultata mjerenja iz baze ZAGRADA za uzorak Z-6280

Z-6280/D

Sample type: **Wood, wooden cellulose**

Series: **FOJNICA-KAŠTELA**

Drvena greda, Kaštela (planina Zahor kod Fojnice, BiH), sjeverni zid #1

$\delta C13 = -25.0 \pm 0.1 \text{ ‰}$ $A\sigma = 100 \%$

Location: **Fojnica-Kaštela** Province (country, region): Country: **BOSNIA AN**

Geographic latitude: Geographic longitude: ASL(m): Depth(cm):

Site description:

Collected: **Miletić, A** Private **04.12.2016**
 Submitted: **Miletić, A** Private **23.12.2016**
 Customer: **Krajcar Bronić I.** IRB-LNA -

Submitter's comment and/or sample description: **Uzorkovano kod Starog grada Kaštela, 1156 mm.**

AMS result (graphite target)

Sample code	Run	SUERC No	Date	pMC	σ	Age	σ	Mark

mean pMC= \pm Age= \pm

LSC-B result (benzene synthesis)

Sample code	Run	Date	pMC	σ	Age	σ	Mark
B1504	Benzene 9-2018	03.04.2018	92.66	0.60	612	52	+

mean pMC= 92.66 ± 0.60 Age= 612 ± 52

LSC-A result (direct absorption of CO2)

Sample code	Run	Date	pMC	σ	Age	σ	Mark

mean pMC= \pm Age= \pm

General comment:

Dodatak B

Ispis svih rezultata mjerenja iz baze ZAGRADA za uzorak Z-6281

Z-6281/D Sample type: **Wood, wooden cellulose** Series: **FOJNICA-KAŠTELA**

Drvena greda, Kaštela (planina Zahor kod Fojnice, BiH), uz liticu #2

$\delta^{13}C = -24.12 \pm 0.1 \text{ ‰}$ $A_0 = 100 \text{ ‰}$

Location: Province (country, region): Country: **CROATIA**
 Geographic latitude: Geographic longitude: ASL(m): Depth(cm):

Site description:

Collected: **Miletić, A** Private **04.12.2016**
 Submitted: **Miletić, A** Private **23.12.2016**
 Customer: **Krajcar Bronić I.** IRB-LNA -

Submitter's comment and/or sample description: **Uzorkovano kod Starog grada Kaštela, 1156 mm.**

AMS result (graphite target)

Sample code	Run	SUERC No	Date	pMC	σ	Age	σ	Mark
A1552	EK21112017	31699	21.11.2017	93.14	0.26	570	22	+

mean pMC= **93.14 ± 0.26** Age= **570 ± 22**

LSC-B result (benzene synthesis)

Sample code	Run	Date	pMC	σ	Age	σ	Mark
B1494	Benzene_7-2018	18.03.2018	93.45	0.83	544	71	+
B1500	Benzene_7-2018	18.03.2018	91.77	0.70	689	61	+
B1502	Benzene_7-2018	18.03.2018	94.57	0.75	448	63	-
B1500	Benzene_9-2018	03.04.2018	91.13	0.58	746	51	+
B1502	Benzene_9-2018	03.04.2018	92.29	0.59	644	51	+

mean pMC= **92.16 ± 0.33** Age= **655 ± 28**

LSC-A result (direct absorption of CO₂)

Sample code	Run	Date	pMC	σ	Age	σ	Mark

mean pMC= **±** Age= **±**

General comment:

Dodatak C

Primjer Excel tablice za izračun starosti iz mjernih podataka dobivenih iz LSC Quantulus



Obrada mjernih podataka iz Quantulusa - LSC-B metoda

Version 3.2
(15.9.2017.)

Rudjer Bosković Institute Radiocarbon measurements by LSC Quantulus 1220

MAIN SHEET

Run name:
Run start:
Run end:
No. of cycles:

Benzene 9-2018
03.04.18.
09.04.18.
10

Slope	Intercept
0,0779 ± 0,0046	2,853
0,0844 ± 0,0075	2,853

Activity of standard (1950): **134,07** % (pMC)

Net CPM of 100 pMC per g: **9,573**

napomena

No.	Labcode	Prep. code	Sample name	Net/Int. interval	Collection date	Preparation date	Weight (g)	P (1950)	SQP	CPM	$\delta^{13}C$	Av	Rn	Comment	CPM/g	Result a1C (pMC)	Result Age (BP)
B	1000	B1210	Antiacet	40	01.07.60	13.02.15	4,2307	1,000	829,5	0,840 ± 0,027	-25,0 ± 0,1	100	0,44	11 4x	0,200	Background	
S	3500	B1211	OMAI	40	15.07.83	19.02.15	3,9653	1,000	834,0	91,732 ± 0,209	-17,8 ± 0,1	100	0,43	12 4x	13,145	Active standard	
1	3000	B1317	Anu Sahegoza 150,6 pMC	20	01.01.60	19.02.16	4,3236	1,000	838,4	64,202 ± 0,326	-11,2 ± 0,1	100	0,64	13 2x	14,962	150,48 ± 1,00	Modern ±
2	4300	B1065	Škofjke-Zadar2009 (dagnje, za int.std.)	20	01.03.09	25.07.13	4,2325	1,000	827,5	42,821 ± 0,269	0,0 ± 0,1	100	0,5	14 2x	10,289	100,44 ± 0,77	Modern ±
3	6281	B1500	Drvna greda, Kašela - Fojnica, uz laticu #2	40	04.12.16	13.03.18	4,2968	1,000	840,2	37,997 ± 0,179	-24,1 ± 0,1	100	0,62	15 4x	8,909	91,13 ± 0,58	746 ±
4	6281	B1502	Drvna greda, Kašela - Fojnica, uz laticu #2	40	04.12.16	15.03.18	4,2801	1,000	842,3	38,270 ± 0,180	-24,1 ± 0,1	100	0,65	16 4x	9,021	92,29 ± 0,59	645 ±
5	6280	B1504	Drvna greda, Kašela kod Fojnice, sjeverni zid #1	40	04.12.16	20.03.18	4,0042	1,000	834,8	35,867 ± 0,174	-25,0 ± 0,1	100	0,6	17 4x	9,053	92,66 ± 0,60	612 ±
6	6609	B1507	Drvni ugljen, Hvar - Loggia 2018, uzorak 3	40	01.02.18	28.03.18	3,9605	1,000	840,1	31,608 ± 0,163	-24,0 ± 0,1	100	0,8	18 4x	8,030	81,76 ± 0,55	1618 ±
7										±	± 0,1	100				±	±
8										±	± 0,1	100				±	±
9										±	± 0,1	100				±	±
10										±	± 0,1	100				±	±
11										±	± 0,1	100				±	±
12										±	± 0,1	100				±	±
13										±	± 0,1	100				±	±
14										±	± 0,1	100				±	±
15										±	± 0,1	100				±	±
16										±	± 0,1	100				±	±
17										±	± 0,1	100				±	±
18										±	± 0,1	100				±	±
19										±	± 0,1	100				±	±
20										±	± 0,1	100				±	±

Time (years)	Time (1950)	Time (1950)	Time (1950)
47	53824	-0,399	0,12

Processing: db, 10.4.2018

protokol: dtk3

Control:

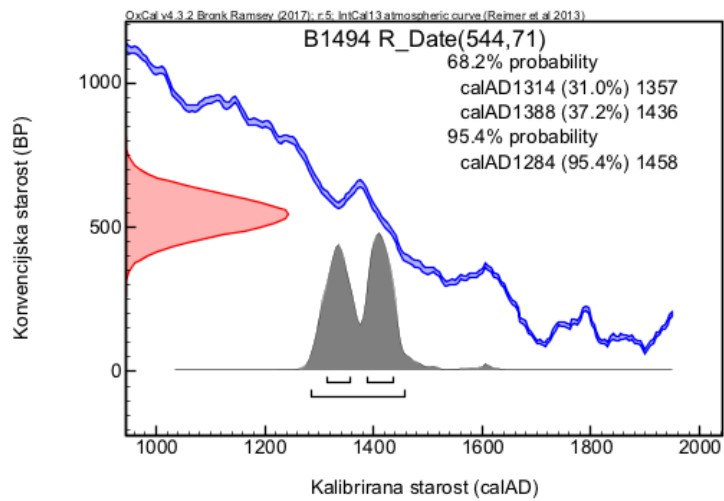
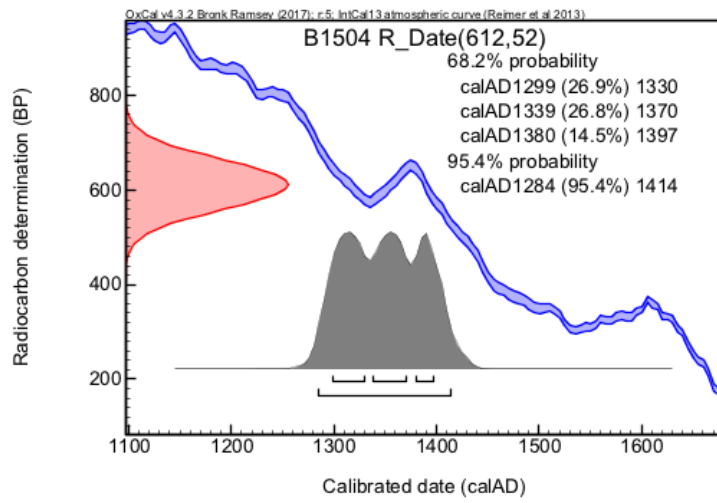
Comment on run:

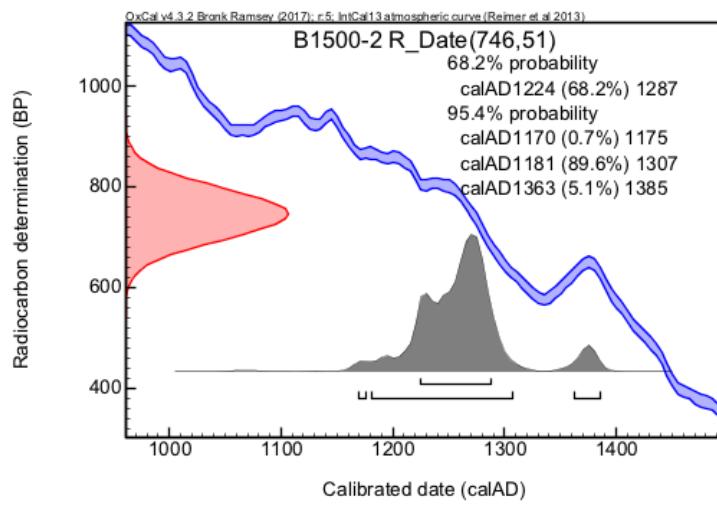
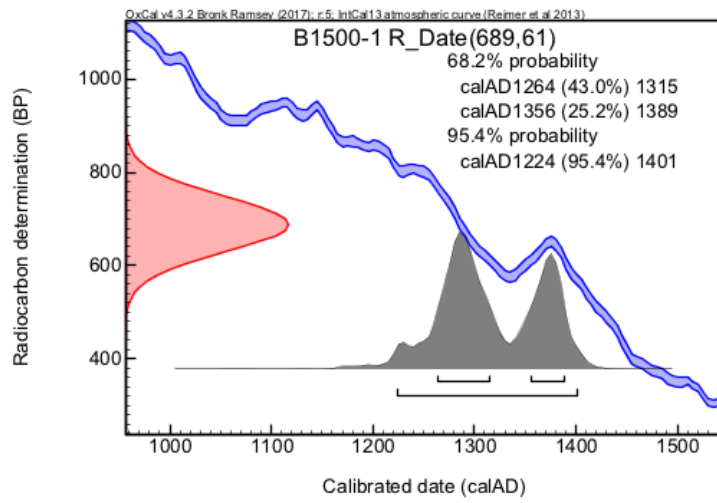
fact(net) 50,89
error(net) 0,21
AO=100% by default

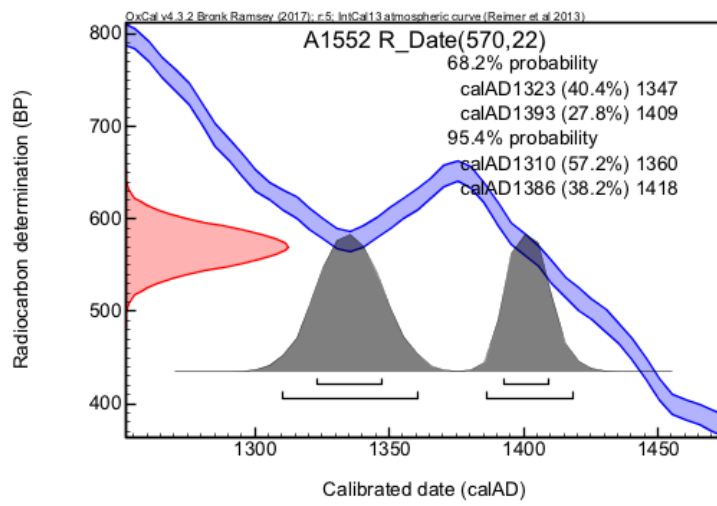
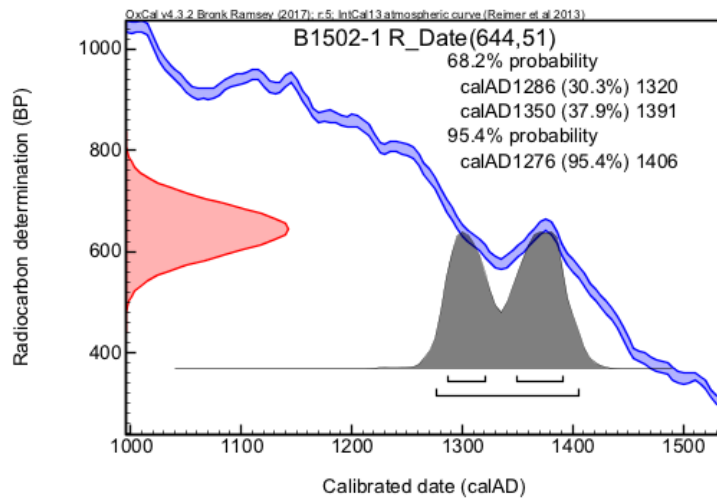
Dodatak D

Kalibracijske krivulje za sva provedena mjerena dobivene korištenjem programa OxCal[2]

Konvencijske starosti su kalibrirane programom OxCal korištenjem kalibracijske krivulje IntCal13.







Životopis

Rođena sam u Sarajevu 27.12.1991. godine. Završila sam Osnovnu školu "Ivan Goran Kovačić" Gojevići-Fojnica u mjestu Gojevići u Bosni i Hercegovini gdje sam i odrasla. Srednju školu sam završila u Kiseljaku, Srednja škola Ivan Goran Kovačić, smjer opća gimnazija. 2010. godine sam upisala Integrirani preddiplomski i diplomski studij matematike i fizike, nastavnički smjer na PMF-u u Zagrebu.