Radioaktivni izotop ugljika C-14 i okoliš

Đurkan, Filip

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:779714

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

FILIP ĐURKAN

RADIOAKTIVNI IZOTOP UGLJIKA C-14 I OKOLIŠ

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

RADIOAKTIVNI IZOTOP UGLJIKA C-14 I OKOLIŠ

KANDIDAT:

FILIP ĐURKAN

MENTOR:

Izv.prof.dr.sc. NIKOLA SAKAČ

KOMENTOR:

Izv.prof.dr.sc. ANITA PTIČEK SIROČIĆ

NEPOSREDNI VODITELJ:

Dr.sc. DAVOR STANKO

VARAŽDIN, 2019.

Sveučilište u Zagrebu
Geotehnički fakultet

ZADATAK ZA ZAVRŠNI RAD

Pristupnik: FILIP ĐURKAN

Matični broj: 2758 - 2016./2017.

NASLOV ZAVRŠNOG RADA:

RADIOAKTIVNI IZOTOP UGLJIKA C-14 I OKOLIŠ

Rad treba sadržati:
1. Uvod
2. ^{14}C: izvori i svojstva
3. Koncentracija u okolišu, dozimetrija i toksičnost
4. Analitičke tehnike
5. Datiranje metodom ^{14}C
6. Zaključak
7. Literatura

Pristupnik je dužan predati mentoru jedan uvezen primjerak završnog rada sa sažetkom. Vrijeme izrade završnog rada je od 45 do 90 dana.

Zadatak zadan: 03.04.2019. Rok predaje: 05.09.2019.

Mentor:	Drugi mentor/komentor:	Predsjednik Odbora za nastavu:
Izv.prof.dr.sc. Nikola Sakač	Izv.prof.dr.sc. Anita Ptiček Siročić	Izv.prof.dr.sc. Igor Petrović

Neposredni voditelj:

Stanko Davor

Dr.sc. Davor Stanko

REPUBLIKA HRVATSKA - GEOTEHNIČKI FAKULTET - SVEUČILIŠTE U ZAGREBU - VARAŽDIN

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom

RADIOAKTIVNI IZOTOP UGLJIKA C-14 I OKOLIŠ

Rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **Izv.prof.dr.sc. NIKOLA SAKAČ** .

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 09.09.2019

Filip Đurkan

SAŽETAK

Ugljik postoji u prirodi u obliku tri izotopa: ^{12}C, ^{13}C, ^{14}C, koji su prisutni u atmosferi. Zbog kozmičkog zračenja dolazi do cijepanja atoma i oslobađaju se neutroni. Daljnjom reakcijom neutroni reagiraju s dušikom (^{14}N), čime se oslobađa proton i nastaje izotop ugljika ^{14}C. Vrijeme poluraspada ^{14}C je 5730 godina. Određivanje starosti metodom radioaktivnog izotopa ugljika, ^{14}C, je vrlo pogodna metoda za apsolutno datiranje materijala organskog porijekla starosti do oko 60 000 godina. U živim bićima uspostavljena je ravnoteža između gubitka ^{14}C uslijed radioaktivnog raspada i nadoknađivanja iz atmosfere. Nakon smrti organizma prestaje izmjena tvari, pa se koncentracija ^{14}C smanjuje radioaktivnim raspadom te je moguće odrediti koliko je vremena proteklo od smrti organizma. Tehnike mjerenja ^{14}C su mjerenje oksidizerom, analiza sintezom benzena te mjerenje akceleratorskom masenom spektrometrijom(AMS). Kratkotrajno povišenje atmosferske ^{14}C aktivnosti, poznato kao "^{14}C bomb peak", omogućilo je da ^{14}C postane marker pomoću kojega se mogu pratiti neki biološki i geokemijski procesi pa se primjenjuje u različitim studijama kretanja ugljika u okolišu. Mjerenjem specifične aktivnosti ^{14}C u atmosferskom zraku moguće je povezati povećanje koncentracije CO_2 s izgaranjem fosilnih goriva i utjecaj potrošnje fosilnih goriva u gradovima kako bi se uočilo moguće onečišćenje zraka u odnosu na područja čistog zraka izvan grada. Također, metoda ^{14}C datiranja je jedna od najčešće upotrebljavanih metoda kojom se u arheologiji i speleologiji određuje apsolutna starost materijala te se time određuje vrijeme nekog događaja s kojim su ti materijali povezani.

Ključne riječi: ^{14}C, radioaktivnost, vrijeme poluraspada, određivanje starosti, okoliš

ABSTRACT

Carbon exists in three isotopes ^{12}C, ^{13}C, ^{14}C, which are present in atmosphere. Cosmic radiation results in atom splitting and the release of neutrons. By further reaction, the neutrons react with nitrogen (^{14}N), releasing the proton and forming ^{14}C. The half-life of ^{14}C is 5730 years. It is very convenient for dating materials up to 60 000 years old. In living things there is balance between loss of ^{14}C during radioactive decay and compensating from atmosphere. After the organism is dead, metabolism stops and the concentration of ^{14}C is decreasing so it is possible to determine how long it passed from death of organism. Measurement techniques are measuring with oxydizer, analyses by benzene synthesis and accelerator mass spectrometry (AMS). Short increase of atmospheric ^{14}C activity, known as „bomb peak", enabled ^{14}C can become marker by which we can trace biological and geochemical processes. It is used in different studies of carbon cycle in environment. Measuring ^{14}C specific activity in atmosphere it is possible to find connection between increase of CO_2 concentration and fossil fuel combustion, the impact of fossil fuel combustion in a city so we can notice possible pollution of air in relation to clean air outside the city 14C is one of the most common used methods in archaeology and speleology to determine age of some material and we can determine time of the event where material was used.

Keywords: ^{14}C, radioactivity, half-life, age determination, environment

SADRŽAJ

1. Uvod 1
2. ^{14}C: izvori i svojstva 2
2.1. Kemijska svojstva 2
2.2. Nuklearna svojstva 4
2.3. Izvori ^{14}C 5
2.3.1. Prirodni izvori 5
2.3.2. Umjetni izvori 5
3. Koncentracija u okolišu, dozimetrija i toksičnost 8
3.1. Koncentracija u okolišu 8
3.2. Dozimetrija 9
3.3. Toksičnost 10
4. Mobilnost i bioraspoloživost u ekosustavima 11
4.1. Kopneni ekosustav 11
4.2. Vodni ekosustavi 12
5. Analitičke tehnike 16
5.1. Mjerenje aktivnosti 16
5.1.1. Priprema uzorka s oksidizerom 16
5.1.2. Analiza ^{14}C sintezom benzena 17
5.2. Mjerenje ^{14}C akceleratorskom masenom spektroskopijom (AMS) 17
6. Datiranje metodom ^{14}C 19
6.1. Određivanje starosti materijala 19
6.2. Primjer iz Hrvatske – Zagreb i Plitvička jezera 22
6.3. Arheologija i speleologija 22
7. Zaključak 26
8. Literatura 27
9. Popis slika 29
10. Popis tablica 29

1. UVOD

Ugljik (C) je po zastupljenosti u svemiru četvrti element, a na Zemlji ga ima samo 0,32 % (težinski). Ali, ugljik ima puno veću važnost na Zemlji, jer je sav život zasnovan na ugljiku. U neživoj okolini ugljik se nalazi u obliku CO_2 u atmosferi i otopljen u vodi (uglavnom kao HCO_3^-), u karbonatnim stijenama (vapnenac, koralji), u fosilnim gorivima (ugljen, nafta, prirodni plin, nastali iz nekoć živih bića), te u organskoj tvari u tlu. Udio ugljika u živoj tvari (18–20 %) je gotovo 100 puta veći nego u neživoj tvari (oko 0,2 %), što znači da živa bića mogu izdvajati ugljik iz nežive okoline. Kako bi se život mogao održati, potrebno je reciklirati ugljik. Stoga je poznavanje kruženja ugljika u prirodi od važnosti za život na Zemlji.

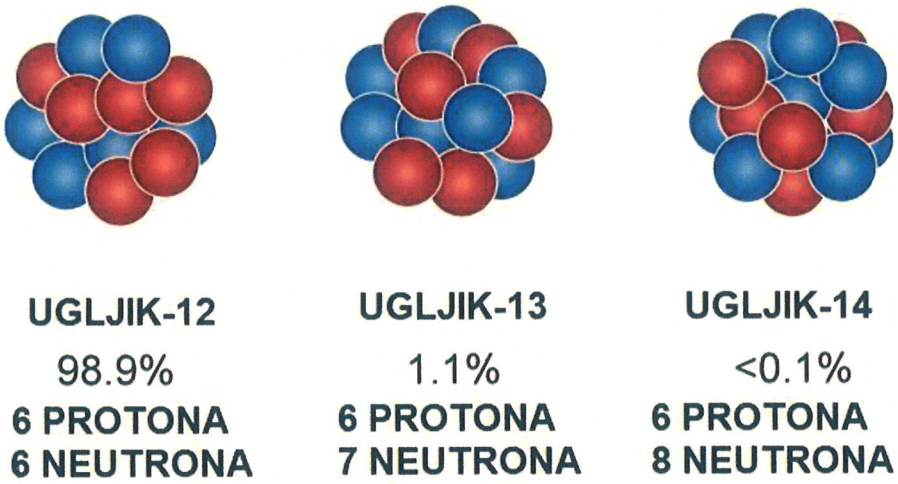
Radioaktivni izotop ugljika, ^{14}C, nastaje u atmosferi međudjelovanjem neutrona iz kozmičkog zračenja i jezgara dušika ^{14}N. Izotop ^{14}C otkrio je 1947. godine Willard F. Libby u Chicagu i gotovo odmah shvatio njegov potencijal za datiranje organskih materijala. Kratkotrajno povišenje atmosferske ^{14}C aktivnosti, poznato u literaturi kao "^{14}C bomb peak", omogućilo je da ^{14}C postane marker pomoću kojega se mogu pratiti neki biološki i geokemijski procesi. Stoga se primjenjuje u različitim studijama kruženja ugljika u okolišu, kao i u forenzici i biomedicinskim istraživanjima [2]. Metoda je pogodna za datiranje organskih materijala (drvo, treset, bilje, drveni ugljen, tkanine, kosti) starih do 40 000 godina. ^{14}C metodom mogu se datirati i uzorci anorganskog porijekla koji sadrže ^{14}C iz atmosfere. Tako se mogu odrediti ^{14}C starosti karbonata (sige, sedra, jezerski i morski sedimenti, školjaka, koralja, itd).

Cilj ovog rada je istražiti načine na koje je ^{14}C prisutan u okolišu, metode kojima se mjeri njegova specifična aktivnost ^{14}C te primjena u različitim studijama kretanja ugljika u okolišu.

2. ^{14}C: IZVORI I SVOJSTVA

2.1. Kemijska svojstva

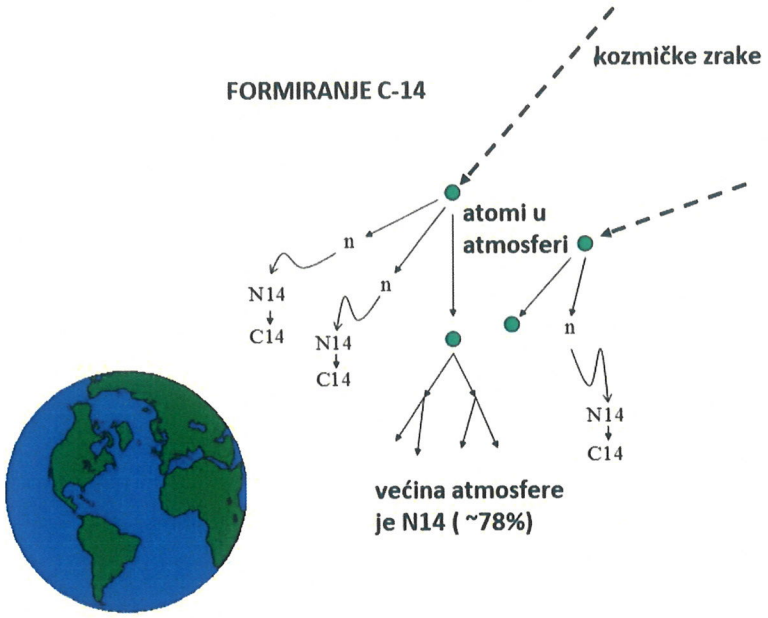
Ugljik (C) postoji u prirodi u obliku triju izotopa: ^{12}C, ^{13}C, ^{14}C, koji su prisutni u atmosferi. Ugljik-12 (^{12}C) i ugljik-13 (^{13}C) stabilni su izotopi ugljika i predstavljaju 98,9 % i 1,1 % ukupnog ugljika. ^{14}C postoji samo u tragovima (oko 1 dio na 10^{12} ugljikovih atoma u atmosferi).



Slika 1. Izotopi ugljika [3]

^{14}C javlja se u gornjoj atmosferi, točnije nižoj stratosferi i gornjoj troposferi. Zbog kozmičkog zračenja dolazi do cijepanja atoma i oslobađaju se neutroni. Daljnjom reakcijom neutroni reagiraju s dušikom (^{14}N), čime se oslobađa proton i nastaje izotop ugljika ^{14}C (Slika 2).

$$^{14}N + n \rightarrow {}^{14}C + p \tag{1}$$



Slika 2. Nastajanje ^{14}C [4]

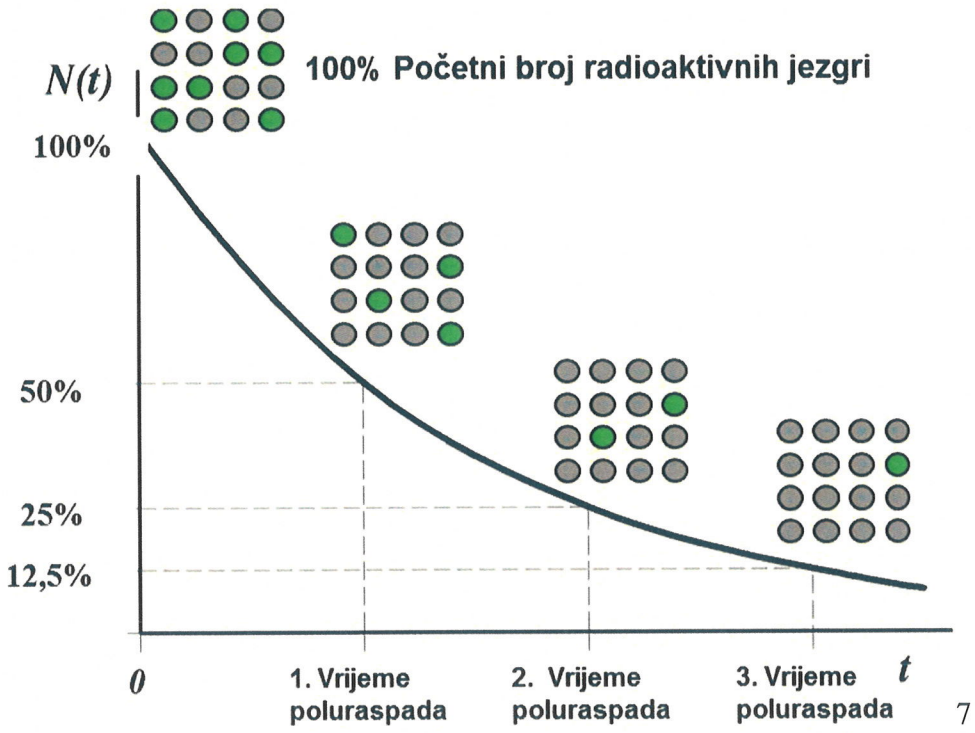
Kozmički ^{14}C koji nastaje prirodno generira se $1{,}5 \cdot 10^{15}$ Bq/godinu [1]. ^{14}C je radioaktivni izotop ugljika s jezgrom koja sadrži 6 protona i 8 neutrona. Forma u kojoj je ^{14}C prisutan ovisi o metodi kojom je nastao. U okolišu postoje dvije glavne forme:

- Kao CO_2, ponaša se kao stabilni ugljikov dioksid, što znači da može ostati u plinovitom stanju u zraku, a u vodi postaje bikarbonat (HCO_3^-) i karbonat (CO_3^{2-}).
- Tijekom fotosinteze $^{14}CO_2$ dospijeva u organski materijal i formira ugljikov skelet.

U plinovitim produktima u reaktorima s kipućom vodom, ^{14}C se nalazi 95 % u obliku $^{14}CO_2$, 2,5 % u obliku ugljikovog monoksida (^{14}CO) i 2,5 % u obliku raznih ugljikovodika.

2.2. Nuklearna svojstva

Ugljik ima 15 izotopa, s masama od 8 do 22. Jedini stabilni izotopi su ^{12}C i ^{13}C. Vrijeme poluraspada je veće od godinu dana jedino kod izotopa ^{14}C, dok ostali izotopi imaju vrijednost poluraspada otprilike 20 minuta. Preko beta raspada ^{14}C prelazi u ^{14}N. Vrijeme poluraspada radionuklida je specifično za svaki pojedini radionuklid, a definirano je kao vremenski period u kojem se raspadne polovica početnog broja radioaktivnih jezgri prema Slici 3. Mjerna jedinica za radioaktivnost materijala je bekerel (Bq), a označava broja raspada u jednoj sekundi [5].



7

Slika 3. Vrijeme poluraspada [5]

Tablica 1. Svojstva ^{14}C [1]

Kemijski element	^{14}C
Vrijeme poluraspada	5,700 godina
Aktivnost	$1,66 \cdot 10^{11}$ Bq/godina
Prethodnici	^{14}B, ^{15}B
Produkt raspada	^{14}N
Energija raspada (vjerojatnost raspada, %)	E_{max} = 156 keV (100 %)

2.3. Izvori ^{14}C

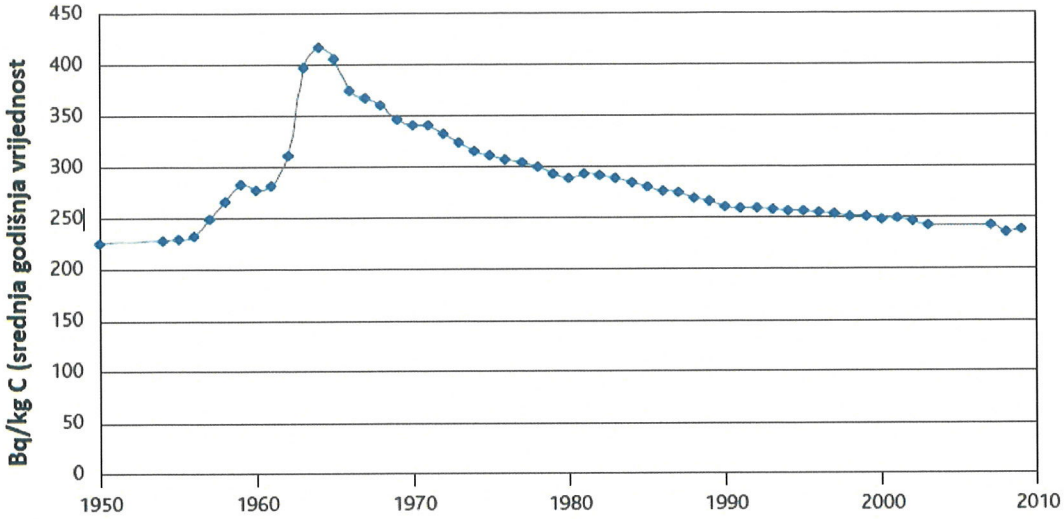
2.3.1. Prirodni izvori

Većina ^{14}C prirodno se formira u gornjoj atmosferi. U prirodi ^{14}C nastaje reakcijom sunčevih zraka sa dušikovim atomima u nižoj stratosferi i višoj troposferi. Visoko-energetske kozmičke zrake konstantno bombardiraju gornju atmosferu. Te čestice izložene su nuklearnim reakcijama koje rezultiraju slabo pokretnim neutronima. Tako nastali neutroni reagiraju s atomima dušika u atmosferi prema relaciji (1). Mala količina tih zraka stigne do površine Zemlje (većinom visoke planine) i može tvoriti ^{14}C u stijenama i ledu, te se može koristiti za datiranje stijena i leda [6]. Godišnja proizvodnja iznosi oko $1,40 \cdot 10^{15}$ Bq, a zaliha ^{14}C u atmosferi iznosi oko $140 \cdot 10^{15}$ Bq. Količina nastajanja ovisi o intenzitetu sunčevih zraka.

2.3.2. Umjetni izvori

Male količine ^{14}C također nastaju i u nuklearnim generatorima. Količina proizvedena tijekom testiranja nuklearnih bombi u 1950-im i 60-im godinama bila je ogromna. U kratkom periodu prisutnost ^{14}C u atmosferi se skoro udvostručila (Slika 4). Zbog toga je lako prepoznati organski materijal prije i poslije testiranja bombi pomoću mjerenja ^{14}C [6]. U nuklearnim eksplozijama, emitirani neutrone reagiraju s atmosferskim dušikom, isto kao i kozmički neutroni. Nuklearne eksplozije koje su se

dogodile do 1972. godine ispustile su oko $3.5 \cdot 10^{17}$ Bq ^{14}C. Kasnije eksplozije su povećale tu količinu otprilike za 1 %.



Slika 4. Promjena specifične aktivnosti ^{14}C (Bq/kg C) posljednjih 60 godina [1]

U nuklearnim reaktorima, ^{14}C se proizvodi reakcijama u gorivu, temeljnim strukturnim materijalima i moderatoru. Proizvodnja ovisi o spektru, neutronskom toku i o koncentraciji sljedećih elemenata: uranija, plutonija, dušika i kisika. Voda u rashladnom sustavu sadrži višak vodika koji se kombinira s kisikom i radiolize (razgradnja tvari djelovanjem ionizirajućega zračenja). U ovom smanjenom okruženju, stvaraju se spojevi kao što su metan (CH_4) i etan (C_2H_6). Većina ispuštenog ^{14}C i nuklearnih reaktora je u obliku alkana. Procjene ukazuju da godišnja stopa koja se proizvede u reaktorima (tlačnim ili s kipućom vodom) iznosi između 0,5 i $1{,}9 \cdot 10^{12}$ Bq/godinu, a ugljik uglavnom zauzima organske oblike. Ostatak se oslobađa tijekom prerade ili ostaje u gorivu i kasnije se odlaže kao kruti otpad.

U postrojenju za pročišćavanje goriva ispušta se potrošeno nuklearno gorivo ^{14}C tijekom raspada. Ovisno o načinu rada ta ispuštanja su kontinuirana ili diskontinuirana. U postrojenjima koje koriste PUREX proces [7], ^{14}C je uglavnom ispušten kao CO_2. PUREX je kemijska metoda koja se koristi za pročišćavanje goriva za nuklearne reaktore i oružja. Proces prerade započinje demontiranjem istrošenih gorivih elemenata i rezanjem njegovog kostura i gorivih šipki [7].

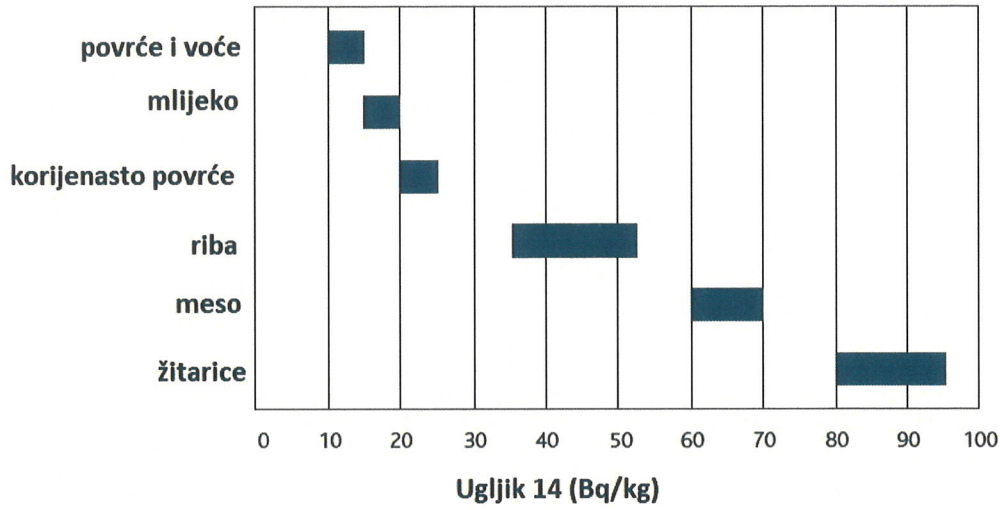
U istraživanjima, ^{14}C se koristi u formi karbonata za izotopno označavanje molekula [1]. Aktivnosti korištenja su veće od 1 GBq. Primjerice, ugljik-14 se koristi za istraživanje disfunkcija povezanih s dijabetesom i anemijom ,kao marker za praćenje metabolizma novih farmaceutskih molekula. Također se može koristiti za otkrivanje novih metaboličkih puteva te kako bi se identificirala njihovo normalno funkcioniranje (npr. fotosinteza ili metilaspartat ciklus u halobakteriji) [1]. Pretpostavlja se da će sav ^{14}C korišten za označavanje molekula biti ispušten kao CO_2. Procjenjuje se da godišnja proizvodnja iznosi oko $3 \cdot 10^{10}$ Bq po milijun stanovnika u razvijenim zemljama i oko $5 \cdot 10^{13}$ Bq u svijetu. Ta procjena bazira se na istraživanju SAD-a iz 1978. godine, a britansko istraživanje 1987. godine je prikazalo barem duplo veće brojke [1].

3. KONCENTRACIJA U OKOLIŠU, DOZIMETRIJA I TOKSIČNOST

3.1. Koncentracija u okolišu

Koncentracija ^{14}C se prikazuje kao specifična aktivnost i izražena je Bq/kg C (Bekerel po kilogramu ugljika). U kopnenom okolišu, prihvaćeno je da je specifična aktivnost konstantna i u ravnoteži s specifičnom aktivnosti atmosferskog CO_2. Prema Slici 4 specifična aktivnost dosegla je svoju maksimalnu vrijednost (više od 400 Bq/kg C) sredinom 1960-ih zbog testiranja nuklearnog oružja. Završetkom testiranja nuklearnog oružja i kontinuiranim povećanjem CO_2 iz fosilnih goriva se te vrijednost polako smanjuju (za manje od 0,5 % godišnje). Izgaranje fosilnih goriva rezultira emisijom CO_2 koji ne sadrži ^{14}C, te smanjuje koncentraciju atmosferskog ^{14}C i poznato je pod nazivom „Suess efekt" (promjena omjera ^{14}C i ^{13}C u ciklusu ugljika zbog antropogenih aktivnosti) [8]. Trenutno je specifična aktivnost ^{14}C oko 238 Bq/kg C (prema mjerenjima iz 2009. godine), što je blizu vrijednostima iz 1950 prije nuklearnog testiranja (Slika 4).

U vodnim ekosustavima specifična aktivnost ^{14}C nije u ravnoteži s atmosferskim CO_2, te je aktivnost niža, oko 200 Bq/kg C. Na temelju specifične aktivnosti i ukupnog udjela ugljika u različitim dijelovima okoliša (zrak, biljke, životinje, te tako i prehrambeni proizvodi), može se odrediti koncentracija ^{14}C u tim tvarima. Što više ugljika produkt sadrži (šećeri, ulja, žitarice itd.) veća je aktivnost. Slika 5 prikazuje koncentracije ^{14}C za različite prehrambene proizvode. Ovisno o omjeru ugljika po mokroj masi prehrambenog proizvoda, specifična aktivnost tih proizvoda varira od manje od 15 (zelena salata, dagnje) i više od 80 (žitarice) Bq/kg. Atmosferske aktivnosti su između $3–7 \times 10^{-2}$ Bq/m^3. Ugljik-14 ima jednu od najvećih specifičnih aktivnosti kod radionuklida ispuštenih iz nuklearnih postrojenja.



Slika 5. Koncentracija ^{14}C za neke prehrambene proizvode [1]

3.2. Dozimetrija

Dozimetrija je mjerenje i računanje energije koju zračenje predaje tvari, proučavanje utjecaja različitih vrsta ionizirajućeg zračenja na tvari, tkiva i organe i mjerenje brzine raspadanja radioaktivne tvari. Veličine koje opisuju izloženost tvari ionizirajućemu zračenju i učinke (oštećenja) uzrokovane energijom zračenja su npr. apsorbirana doza, efektivna doza i ekvivalentna doza, a brzinu raspadanja radioaktivne tvari opisuje aktivnost radioaktivnog izvora [12]. Apsorbirana doza je količina energije ionizirajućeg zračenja koju apsorbira tvar na koju zračenje djeluje. Efektivna doza odnosi se na pojedina tkiva i opisuje učinak zračenja na cijelo ljudsko tijelo kao zbroj ekvivalentnih doza u pojedinim dijelovima tijela. Ekvivalentna doza opisuje biološki učinak određenog ionizirajućeg zračenja u određenom tkivu i definirana je kao umnožak apsorbirane doze i modifikacijskih faktora. Modifikacijski faktori su korigirajući empirijski određeni faktori koji opisuju učinak zračenja na određeno tkivo s obzirom na okolnosti samoga zračenja. Postoje modifikacijski faktori koji opisuje učinak zračenje na organizam ovisno o vrsti zračenja (npr. za elektromagnetsko zračenje iznosi 1, a za alfa-zračenje 20), te faktori ozračivanja koji opisuje učinak zračenja u pojedinim tkivima prema jednoliko ozračenom organizmu (npr. za većinu unutarnjih organe iznosi 0,05, za kožu 0,1 i za pluća 0,12). Učinci izloženosti ionizirajućem zračenju ovise o količini apsorbirane energije izraženoj u količini apsorbirane doze te vremenu provedenom

unutar zračenja . Zbog toga je potrebno poznavati modifikacijske faktore kako bi se izloženost ionizirajućem zračenju smanjila (npr. u medicinske svrhe) ili kako bi se zaštitili radnici u djelatnostima gdje se koristi ionizirajuće zračenje (npr. radiolozi, nuklearna elektrana).

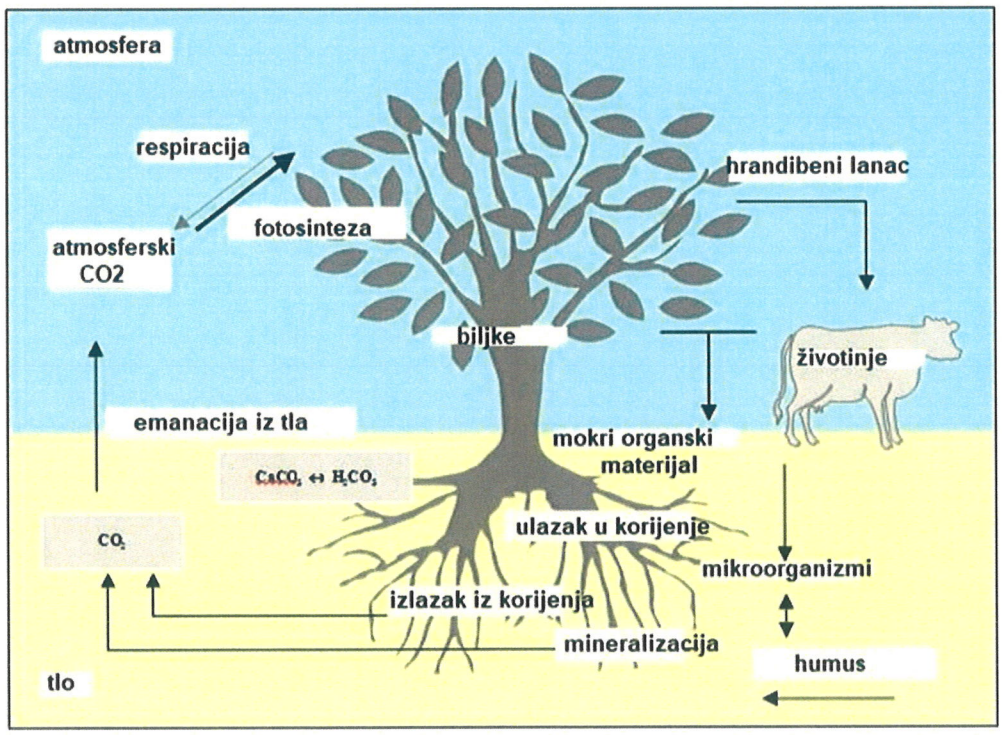
3.3. Toksičnost

^{14}C je slabi β emiter sa slabom snagom prodora koji uzrokuje radijaciju pretežito zbog unutarnjeg zračenja. ^{14}C je zanimljiv s radiobiološkog stajališta jer je sadržan u staničnim komponentama (proteini, nukleinske kiseline), osobito u DNA. Oštećenje DNA, poput pucanja molekula, može prouzročiti umiranje stanica ili inducirati mutacije. Međutim, trenutno nema dovoljno podataka da se odredi je li prag od 10 μGy/h za ^{14}C relevantan za zaštitu ekosustava. Prag je određen u Europi u odnosu na izloženost vanjskoj gama radijaciji [1].

4. MOBILNOST I BIORASPOLOŽIVOST U EKOSUSTAVIMA

4.1. Kopneni ekosustav

Podaci i modeli o ^{14}C u kopnenim ekosustavima bazirani su na poznavanju ciklusa kruženja ugljika. ^{14}C je integriran u ciklus ugljika, što je vrlo kompleksno zbog postojanja anorganskog i organskog ugljika u čvrstom, tekućem i plinovitom stanju.



Slika 6. Kruženje ugljika u sustavu tlo-biljke-životinje [1]

Ciklus ugljika (Slika 6) je biogeokemijski ciklus u kojem se ugljik izmjenjuje između biosfere, litosfere (uključuje fosilna goriva), hidrosfere i atmosfere. Kruženje ugljika događa se zbog različitih kemijskih, fizičkih, geoloških i bioloških procesa. Ukupni globalni ciklus ugljika može se podijeliti na dva manja ciklusa - geološki i biološki. Geološki ciklus ugljika predstavlja kretanje ugljika između stijena i minerala (litosfera), morske vode (hidrosfera) i atmosfere, a procesi u njemu odvijaju se tijekom milijuna godina. Biološki ciklus odvija se uglavnom između atmosfere i biosfere i u

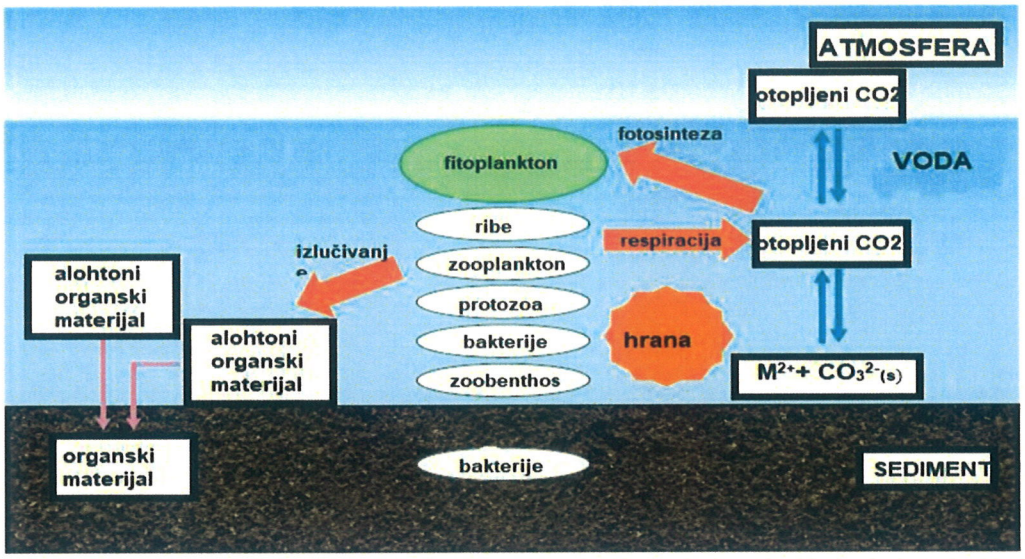
njemu se procesi odvijaju u puno kraćem vremenu (od jednog dana do više stotina godina) [9].

Prosječna vrijednost ugljika u organskoj materiji u tlu je oko *20 g ugljika po kg suhog tla*. U tlu se ugljik može nalaziti u obliku CO_2, karbonata (CO_3^{2-}) ili bikarbonata (HCO_3^-), ovisno o pH i količini kalcijevih iona. Dinamika ^{14}C u tlu ovisi o fizikalnim procesima (strukturi tla, agregaciji tla i eroziji tla), kemijskim procesima (skladištenje u tlu), biološkim procesima (fauna tla, mikrobi u tlu i biokemija tla)[10].
Prosječna količina CO_2 u tlu varira od 0,5 do 1 %. Količina se povećava u prisutnosti biljaka (zbog isparavanja iz korijena, snižava se pH i otopljeni CO_2 se povećava za 38 % po pH jedinici).

Apsorpcija ugljika preko korijena u biljkama je zanemariva. Korijen sadrži maksimalno 5 % ukupnog ugljika u biljci. Većinu ugljika asimilira lišće kao CO_2 tijekom fotosinteze. Mineralizacijom organske materije u tlu i isparavanje iz korijena povećavaju koncentraciju CO_2 u zraku. Dnevno se iz tla ispusti 2 do 13 g/m^3 CO_2. Skoro sav ugljik iz biljnog tkiva će se vratiti u atmosferu kao ugljični dioksid [10]. Više od 99 % ugljika koji životinje unose potječe iz hrane. Ugljik iz disanja je zanemariv kao i ugljik iz tla i vode.

4.2. Vodni ekosustavi

Podaci o ^{14}C i modeli u vodnim ekosustavima temelje se na poznavanju ciklusa kruženja ugljika u ravnoteži. Organski spojevi ^{14}C ispušteni iz nuklearnih postrojenja uključuju se u organski ugljik hidrosustava koji ga prima fotosintezom ili kroz hranidbeni lanac kao što vidimo na slici 7.



Slika 7. Ciklus kruženja ugljika u hidrosustavima [1]

Anorganski ugljik ispušen iz nuklearnih postrojenja ili ugljik već prisutan u hidrosustavu ima oblik u karbonatnom sustavu ($CO_{2\,(aq)}$ /HCO_3^- / CO_3^{2-}), koji je jedan od glavnih kemijskih sustava uključen u kontrolu slatkovodnog pH. U većini slatkovodnih voda pH varira od 6 do 9, a bikarbonatni oblici prevladavaju. ^{14}C u otpadnim vodama nalazi se u obliku karbonata. Izotopno razrjeđivanje varira prema atmosferskoj izmjeni, doprinosu i izmjenu s hidrogeološkim sustavom. U svim slučajevima, specifična aktivnost ^{14}C mora se uzeti u obzir u smislu izmjerene in-situ za ukupni CO_2, prema sljedećoj jednadžbi:

$$[CO_2]_{total} = [CO_2]_{aq} + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \qquad (2)$$

^{14}C je integriran u ciklus ugljika kontinentalnih vodnih sustava u kojima su glavni oblici organski ugljik (otopljeni organski ugljik-DOC, 1 do 3 mg ugljika po litri; i čestice, koje variraju od sustava do sustava) i anorganskog ugljika (uglavnom u obliku otopljenih bikarbonata, 1 do 120 mg ugljika po litri). Humusne i fulvične kiseline predstavljaju 50 do 75 % otopljenog organskog ugljika. Dominantan izvor DOC-a (otopljenog organskog ugljika) je izgaranje biomase, ali određeni utjecaj ima i izgaranje fosilnih goriva [11].

Transferi tvari u biljkama određeni su fotosintezom. Fotosinteza se uglavnom provodi kod viših biljaka, planktonskim algama i cijanobakterijama te se može smatrati kao dominantni biološki proces koji utječe na koncentraciju anorganskog ugljika u vodnim sustavima. Koncentracija ukupnog ugljika u slatkovodnim biljkama iznosi $5 \cdot 10^4$ mg ugljika po kilogramu vlažnog materijala. Transferi tvari kod životinja određeni su uzimanjem hrane. Za organizme u vodi, procesi disanja i osmoregulacije, koji koriste anorganski ugljik, zanemarivi su u odnosu na prijenose konzumiranjem hrane. Koncentracija ugljika kod životinja varira od jedne do druge vrste. Biljke i životinje koriste ugljikohidrate nastale fotosintezom (i ostale kompleksnije produkte) kao "gorivo" putem procesa respiracije (stanično disanje) te se CO_2 vraća u atmosferu ili vodu. (jednadžba 3)

$$C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2 \rightarrow 6\ CO_2 + 6\ H_2O \qquad (3)$$

Mehanizmi prijenosa ^{14}C u morskim i slatkovodnim okruženjima su identični, a modeli se temelje na pretpostavci da je ravnoteža ostvarena zbog recikliranja ugljika u okolišu. Većina ^{14}C puštenog u more je u obliku otopljenog anorganskog ugljika. Blizu izvora, kada su razlike kod ispuštenih količina brze i velike, nije uvijek postignuta ravnoteža između specifične aktivnosti organskog materijala i morske vode. ^{14}C u morskoj vodi nalazi se uglavnom u obliku otopljenog anorganskog ugljika (otopljenog CO_2, HCO_3, CO_3^{2-}) s aktivnostima između 300 i 800 Bq/kg ugljika. More (oceani) sadrže oko 1000 Gt (gigatona) u površinskom sloju, i oko 40000 Gt ugljika u dubokom oceanu, uglavnom u obliku bikarbonatnih iona. Ugljik lako prelazi između oceana i atmosfere. Količina CO_2 otopljenog u moru uglavnom je određena temperaturom površinske vode (hladnija voda može otopiti više CO_2, hladne struje spuštaju se ispod površine oceana, putuju prema toplijim područjima, dolaze na površinu i otpuštaju CO_2). Neki od morskih organizama mogu vezati bikarbonat iz mora (HCO_3^-) i Ca^{2+} (kalcij) i tako stvoriti kalcijev karbonat za ljušturice ili druge dijelove organizma (neke alge, mekušci, koralji). Kao i u slučaju slatkovodnih biljaka, prijenos ^{14}C do alge događa se fotosintezom. Ukupna koncentracija ugljika u morskim algama otprilike je jednaka koncentraciji slatkovodnih biljaka. Utvrđeno je da je ta koncentracija $8 \cdot 10^4$ mg ugljika po vlažnom kilogramu smeđe

alge *Fucus serratus*. Koristi se kao model razmjene ^{14}C između morske vode i fotosintetskog organizma. Također, ova alga je korištena za procjenu biološkog poluvijeka za ^{14}C. Kao i kod kopnenih i slatkovodnih životinja, prijenos ^{14}C uglavnom je određen uzimanjem hrane. Iako su stanične membrane propusne za bikarbonate otopljene u vodi, količina ugljika koji oni predstavljaju je niska u odnosu na ugljik u organskom materijalu. Koncentracija ugljika po jedinici vlažne mase u morskim životinjama varira od organizma do organizma, posebno zbog različitog sadržaja vode (npr. meduze, školjkaši, puževi, rakovi, ribe itd.). Priljepak je korišten kao model razmjene ^{14}C i morske vode i omogućuje određivanje biološkog polu vijeka za ^{14}C od otprilike 8 mjeseci.

5. ANALITIČKE TEHNIKE

^{14}C se u okolišu može kvantificirati prema mjerenju aktivnosti ili brojanju atoma. Ove dvije tehnike zahtijevaju pretvaranje uzorka u CO_2. Rezultati se iskazuju kao Bq/kg suhog materijala, Bq/kg mokrog materijala ili Bq/kg ugljika.

5.1. Mjerenje aktivnosti

Ugljik sadržan u testeru se transformira u CO_2 iz kojeg je uzorak pripremljen za mjerenje tekućim scintilatorom. Scintilatori su materijali koje imaju svojstvo da prolaskom nabijene čestice proizvode mali svjetlosni bljesak. Dvije metode pripremanja uzorka koje se koriste su: izgaranje oksidizera i sinteza benzena.

5.1.1. Priprema uzorka s oksidizerom

Uzorak se stavlja u celulozni stožac, koji se stavlja u platinumsko punilo. Cijela jedinica se nalazi u komori za izgaranje. Napon primijenjen na krajevima punila u prisutnosti kisika uzrokuje izgaranje uzorka. Plinovi izgaranja odlaze u kolonu koja sadrži Carbo-sorb®, koji zarobljava CO_2-u obliku karbamata. Taj spoj se na kraju eluira iz kolone pomoću scintilacijske tekućine i skuplja za mjerenje. Oksidizer omogućuje pripremu nekoliko uzoraka na dan za brojanje. Testeri su uglavnom manji od 0,5 g suhog uzorka. Testeri moraju biti dovoljno bogati ugljikom da bi se postigla potpuna oksidacija.

Kapacitet izgaranja mora se utvrditi na referentnom uzorku za ^{14}C. Referentni uzorak mora biti što više sličan onome u prirodi i po sastavu sličan uzorcima koje treba analizirati. Izraz za aktivnost uzorka u Bq ^{14}C po kg ugljika zahtijeva mjerenje osnovnog sadržaja ugljika, što se uglavnom mjeri plinskom kromatografijom. Nepouzdanost mjerenja, otprilike 30 do 40 % za aktivnosti od oko 260 Bq/kg ugljika, stvara poteškoće u detektiranju niskih koncentracija ovom metodom. Ta nepouzdanost se može smanjiti povećanjem testera ili kombiniranjem mjerenja nekoliko testova istog uzorka [1].

5.1.2. Analiza ^{14}C sintezom benzena

Sinteza benzena sastoji se od više faza: dobivanje CO_2 iz uzorka, dobivanje litij karbida (Li_2C_2), reakcijom rastaljenog Li i CO_2, hidroliza Li_2C_2 i acetilen (C_2H_2) , trimerizacija C_2H_2 u benzen (C_6H_6), te ekstrakcija dobivenog C_6H_6 s katalizatora. Cijeli postupak dobivanja C_6H_6 je složen i dugotrajan proces. Moguće je skratiti samo trajanje reakcije trimerizacije i ekstrakciju C_6H_6 s katalizatora. Trimerizacija se može skratiti bržim dodavanjem C_2H_2 na katalizator, ali u tom slučaju dolazi do velikog porasta temperature (trimerizacija je egzotermna reakcija) čime se povećava mogućnosst nastajanja sporednih produkata, a iskoristivost reakcije može se smanjiti [18]. Bočica za brojanje se pripremi vaganjem sintetiziranog benzena i scintilanata. Aktivnost ^{14}C prisutnog u bočici mjeri se tekućim scintilatorom. Rezultat se izravno može pretvarati u Bq/kg ugljika. Testeri se sastoje od 7 do 10 g suhog uzorka. Kemijska obrada uzorka traje 3 dana, 2 dana više nego vrijeme potrebno za brojanje. Nepouzdanost kod aktivnosti okolišne vrijednosti (260 Bq/kg ugljika) iznosi 6 do 7 %. Ova metoda je pogodna za čvrste suhe uzorke koje sadrže puno ugljika, a nije pogodna za tlo i sediment.

5.2. Mjerenje ^{14}C akceleratorskom masenom spektrometrija (AMS)

Ugljik prisutan u uzorku je ekstrahiran u obliku iona. Ugljikovi ioni su akcelerirani, sortirani po masi u magnetskom polju i zatim se broje. Iz uzorka u kojem se želi mjeriti koncentracija ^{14}C AMS tehnikom, mora se kemijskim postupcima izolirati čisti ugljik u obliku grafita. Spaljivanje organskih uzoraka u vakuumiranim kvarcnim cjevčicama vrši se na temperaturi 850 °C. U cjevčicu se uz uzorak dodaje srebrna vuna i bakrov(II) oksid. Srebro (Ag) služi za uklanjanje sumpornih spojeva iz uzorka koji inhibiraju reakcije u daljnjim koracima. Bakrov(II) oksid je izvor kisika potrebnog za nastajanje CO_2 iz organskog materijala. Iz karbonatnih uzoraka se CO_2 dobiva reakcijom hidrolize s kiselinom u posebnoj ampuli koja se priključuje na vakuumsku liniju [17].

Dobiveni CO_2 se postupkom grafitizacije reducira u elementarni ugljik reakcijom sa cinkom uz željezo kao katalizator na temperaturi od 550 °C (jednadžba 4):

$$CO_2 + 2\ Zn \rightarrow 2\ ZnO + C \quad (4)$$

Nastali grafit hvata se na željezu, a dobivena smjesa Fe i ugljika predstavlja "grafitnu" metu koja se preša na nosače meta za mjerenje akceleratorom. Aktivnost ^{14}C u uzorku računa se usporedbom rezultata izmjerenih intenziteta zraka ^{12}C, ^{13}C, ^{14}C s referentnim intenzitetom CO_2. Uzorak sadrži otprilike 0,10 g materijala. AMS karakterizira visoka osjetljivost, koja se dobije separacijom ^{14}C od drugih iona iste mase. Metoda je pogodna za uzorke male mase i uzorke koje sadrže male količine organskog materijala [17].

Tablica 2. Metode mjerenja [1]

Metoda	**Oksidizer**	**Sinteza benzena**	**AMS**
Tip uzorka	Suhi čvrsti uzorak s visokim udjelom ugljika		Uzorci dostupni u malim količinama ili uzorci s niskim udjelom ugljika
Masa uzorka	0,5 g	7 do 10 g	0,1 g
Nepouzdanost mjerenja	30 do 40 %	6 do 7 %	2 do 3 %
Prosječno vrijeme analize	2 dana	5 dana	2 dana

6. DATIRANJE METODOM ^{14}C

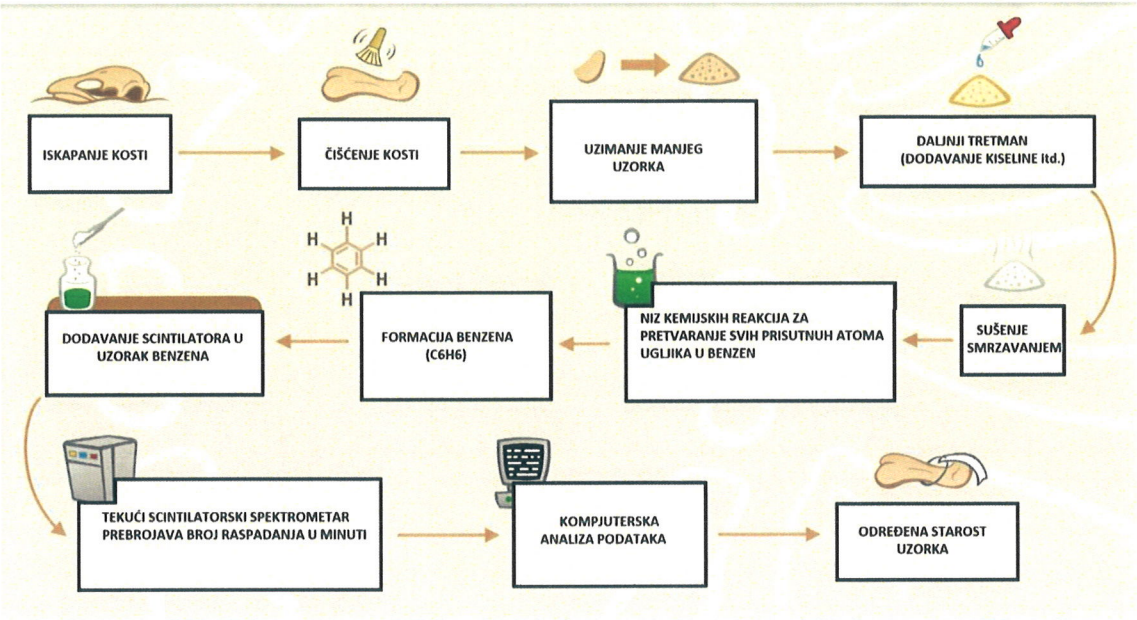
6.1. Određivanje starosti materijala

Određivanje starosti materijala metodom radioaktivnog izotopa ugljika ^{14}C vrlo je pogodna metoda za apsolutno datiranje materijala organskog porijekla starosti do oko 40 000 godina. U živim bićima uspostavljena je ravnoteža između gubitka ^{14}C uslijed radioaktivnog raspada i nadoknađivanja iz atmosfere. Nakon smrti organizma prestaje i izmjena tvari, stoga se koncentracija ^{14}C smanjuje radioaktivnim raspadom te je moguće odrediti koliko je vremena proteklo od smrti organizma. Osnovne pretpostavke za uspješnost ^{14}C metode su:

1. stalna i jednolika produkcija ^{14}C u atmosferi, jednolika raspodjela izotopa ^{14}C u raznim spremnicima
2. brza izmjena između različitih spremnika, točno poznato vrijeme poluraspada izotopa ^{14}C, poznata aktivnost ^{14}C u uzorku u trenutku prestanka izmjene tvari s okolinom,
3. nakon smrti organizma - odnosno nakon prestanka izmjene tvari - nema naknadne kemijske ili izotopne izmjene s ugljikom iz okoline [2].

Osnovna ideja metode određivanja starosti radioaktivnim ugljikom ^{14}C zasniva se na činjenici da je sav organski materijal u biosferi "obilježen" radioaktivnim izotopom ^{14}C te da je koncentracija ^{14}C u živom organizmu stalna jer je stalnom izmjenom tvari uspostavljena ravnoteža između gubitka uslijed radioaktivnog raspada i unosa novih ^{14}C atoma. Nakon smrti organizma, odnosno nakon prestanka izmjene tvari, prestaje nadoknađivanje ^{14}C te se njegova koncentracija smanjuje prema zakonu radioaktivnog raspada (Slika 3). Mjerenjem preostale aktivnosti ^{14}C u nekom materijalu organskog porijekla može se prema tome odrediti koliko je vremena proteklo od časa kad je nastupila smrt, tj. kad je prestala izmjena tvari. Vrijeme poluraspada ^{14}C izotopa je 5730 godina, što znači da se tijekom toliko godina broj radioaktivnih izotopa ^{14}C u nekom materijalu smanji na polovicu početne vrijednosti. Maksimalna starost koja se može odrediti ovom metodom iznosi 8–10 vremena poluraspada, dakle 45 000 do 60 000 godina, ovisno o tehnici mjerenja i preciznosti uređaja. Danas postoje tri osnovne tehnike

mjerenja ^{14}C aktivnosti u raznim materijalima. Zajednička im je karakteristika da su sve tri metode destruktivne, tj. da bi se odredila starost nekog organskog uzorka potrebno je uzorak spaliti i dalje pripremiti u obliku pogodnom za mjerenje ^{14}C aktivnosti (Slika 8).

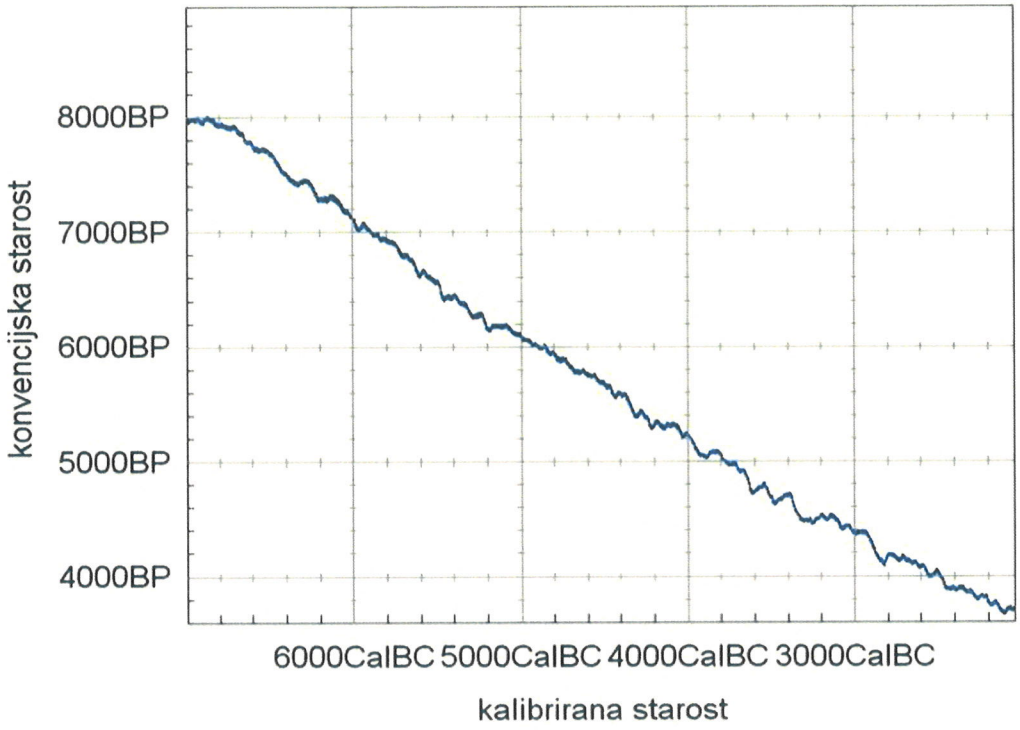


Slika 8. Proces postupka određivanja starosti [13]

Već u ranim godinama razvoja i primjene ^{14}C metode datiranja pokušalo se usporediti starost godova koja je određena ^{14}C metodom s onom određenom dendrokronološki, odnosno brojanjem godova na drvetu. Ustanovljena je sustavna razlika koja se sa starošću godova povećavala, a kasnije su uočene relativno pravilne varijacije svakih ~200 godina. Kombinacijom dendrokronologije i ^{14}C metode datiranja ustanovljene su varijacije u prirodnoj produkciji ^{14}C u atmosferi, čije poznavanje je jedna od osnovnih pretpostavki ^{14}C metode. Time je pokazano i da pravilna interpretacija ^{14}C starosti ne ovisi samo o preciznosti i pouzdanosti mjerenja, nego i o ispunjenju uvjeta o poznatoj ^{14}C aktivnosti atmosfere u prošlosti [2].

Kalibracijske krivulje dobivene su usporedbom preciznih mjerenja ^{14}C aktivnosti godova drveta s njihovom točno poznatom starošću, koja je određena brojanjem godova (dendrokronološki). Na apscisu se nanosi dendrokronološka starost u kalendarskim godinama, a na ordinatu konvencionalna ^{14}C starost u godinama BP (Before Present). Budući da godišnji prirast drveta ovisi prvenstveno o klimatskim karakteristikama regije, idealno bi bilo za svako karakteristično područje imati posebne kalibracijske krivulje.

Kalibracijske krivulje za posljednjih 9000 godina danas postoje u obliku računalnih programa (Slika 9).



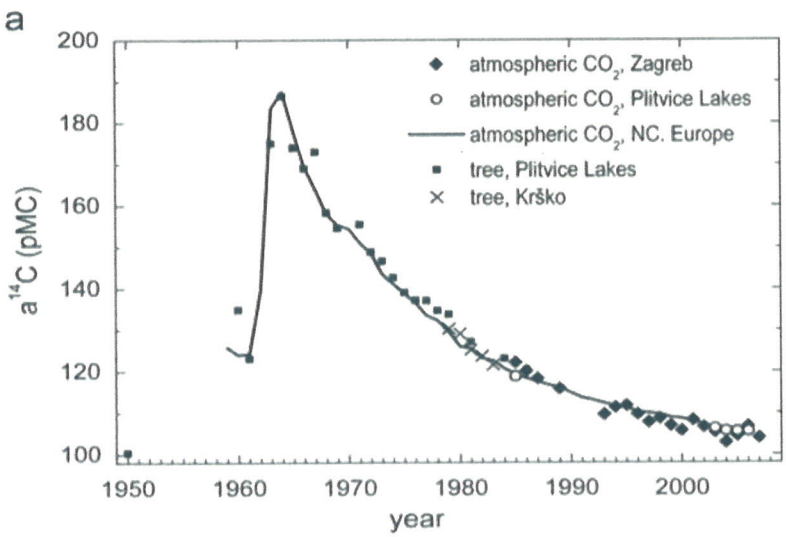
Slika 9. Primjer kalibracijske krivulje [2]

Prema ^{14}C konvenciji definirani su sljedeći pojmovi vezani za izražavanje starosti [15]:

1. „Sadašnjost" ili početak brojanja unatrag je godina 1950. AD (= 0 BP), što znači da bi npr. 1949. godina bila 1 BP (Before Present);
2. Za račun se koristi $T_{1/2}$ = 5568 god (staro ili Libby-jevo vrijeme poluraspada), kalibracijske krivulje određene su na osnovu tog vremena poluraspad;
3. Rezultati se izražavaju kao "konvencionalna ^{14}C starost" pomoću "starog" vremena poluraspada (5568 god) u godinama BP , pri čemu je uvijek provedena i korekcija pomoću ^{13}C (o čemu ovdje nećemo govoriti);
4. Koriste se preporučene kalibracijske dendrokronološke krivulje;
5. Konačni rezultati nakon dendrokronološke kalibracije konvencionalne ^{14}C starosti izražavaju se u kalendarskim godinama BC (Before Christ), odnosno AD (Anno Domini), gdje je cal oznaka za kalibrirane starosti [15].

6.2. Primjer iz Hrvatske – Zagreb i Plitvička jezera

Istraživanja određivanja starosti metodom ^{14}C provode se u laboratoriju Institut Ruđer Bošković. Mjerenje atmosferskog CO_2 izvedeno je da bi se prikazala razlika između područja čistog zraka i zraka u gradu. Slika 10 prikazuje aktivnost ^{14}C u Zagrebu i Plitvičkim jezerima. Atmosferski CO_2 ne prikazuje odstupanja od podataka sa Schauinsland stanice koja se smatra reprezentativnom za razinu atmosferskog CO_2 za čisti zrak centralne Europe. Razina aktivnosti u Zagrebu je niža nego referentna razina zbog izgaranja fosilnih goriva, posebno tijekom zimskih mjeseci [14].



Slika 10. Aktivnost ^{14}C u Zagrebu i Plitvičkim jezerima [14]

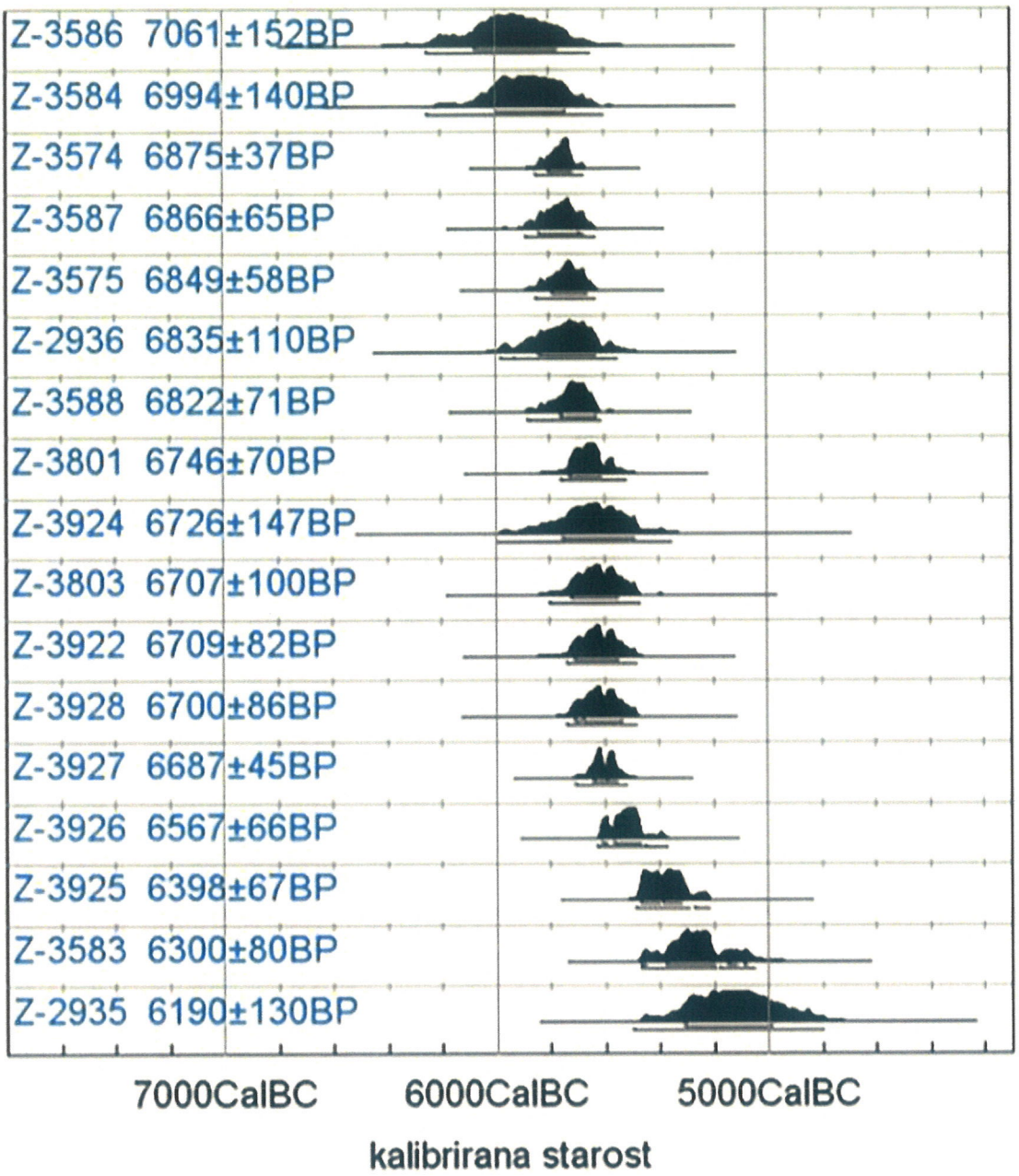
6.3. Arheologija i speleologija

^{14}C datiranje je jedna od najčešće upotrebljavanih metoda kojom se u arheologiji određuje apsolutna starost materijala. U laboratoriju Instituta Ruđer Bošković izvršena su neka od značajnijih datiranja za hrvatsku arheologiju: paleolitičke kulture u špiljama Bezdanjača, Šandalja, Velika pećina i Vindija, neolitička naselja starčevačke i sopotske kulture (Slavonski Brod- Galovo, Sopot), eneolitička naselja u Vinkovcima i Vučedolu,

naselja iz željeznog doba i rimskog doba, crkva sv. Donata i škrinja Sv. Šimuna u Zadru, samostan Klarisa u Zagrebu.

Prva datiranja naselja starčevačke kulture metodom ^{14}C u Hrvatskoj donijela su višestruke znanstvene rezultate. Provedena istraživanja utvrdila su vremensku pripadnost naselja unutar kronološkog slijeda ranoneolitičkih naselja starčevačkog kulturnog kompleksa i otkrila razvitak naselja Galovo u Slavonskom Brodu kroz tri faze izgradnje (Slike 11 i 12) [15].

Slika 11 Istraženi dio naselja Galovo – Slavonski Brod [15]



Slika 12. Rezultati ^{14}C datiranja i raspodjele kalibriranih rezultata [15]

Ugljikovi izotopi ^{14}C i ^{13}C uključeni su u proces taloženja ugljika iz neotopljenog anorganskog ugljika u vodama i tako formiraju sedimentne sedre u rijekama i jezerima te stalagmite i stalaktite. Ti procesi su tipični za krška područja koja se nalaze i u Hrvatskoj. Dinarski krš prekriva više od 50 % Hrvatske. Istraživanje je provedeno na krškom području Plitvičkih jezera, rijeka Krke, Une i Korane te Postojnske jame. Datiranjem ^{14}C sedri i sedimenata Plitvičkih jezera i rijeke Krke otkriveno je da postoje od zadnjeg ledenog doba koje je bilo prije 2 milijuna godina, točnije u kvartaru.

Istraživanjem sedimenata formiranih u krškom području u zadnjih 100 godina otkriveno je da sedimenti reflektiraju antropogene promjene u atmosferi, poput globalnog zatopljenja i ^{14}C „bomb peak-a“[14]. Temeljem ^{14}C analize ostataka grana i lišća otkriven je jamski led na Velebitu star 3500 godina, što je za sada najstariji led u jamama cijelog dinarskog krša [16].

7. ZAKLJUČAK

Radioaktivni izotop ugljika ^{14}C nastaje u Zemljinoj atmosferi reakcijom neutrona iz kozmičkog zračenja s jezgrama dušika ^{14}N. Zajedno s drugim ugljikovim izotopima u obliku CO_2 ulazi u biološki i geokemijski prirodni ugljikov ciklus. U živim organizmima uspostavljena je ravnoteža između raspada radioaktivnog ugljika ^{14}C i njegova nadoknađivanja asimilacijom ili prehranom. Nakon smrti organizma nema više nadoknađivanja ^{14}C, a proces radioaktivnog raspada se nastavlja, što čini osnovu za određivanje starosti biološkog materijala metodom radioaktivnog ugljika.

Prirodna ravnoteža ^{14}C u atmosferi i biosferi narušena je ljudskim aktivnostima nakon druge polovice 19. stoljeća. Intenzivna uporaba fosilnih goriva (ugljen, nafta), koja ne sadržavaju ^{14}C, uzrokovala je povišenje koncentracije CO_2 u atmosferi i sniženje ^{14}C aktivnosti u atmosferskom CO_2. S druge strane, intenzivni atmosferski nuklearni pokusi sredinom 20. stoljeća uzrokovali su porast ^{14}C aktivnosti u atmosferi na razinu gotovo dvostruko višu od prirodne. Nakon zabrane nuklearnih pokusa te zbog izmjene ^{14}C iz atmosfere s drugim spremnicima ugljika, pogotovo oceanom i biosferom, dolazi do pada atmosferske ^{14}C aktivnosti s vremenom relaksacije od oko 16 godina te je ona danas tek nešto viša od prirodne ravnotežne vrijednosti.

Kratkotrajno povišenje atmosferske ^{14}C aktivnosti, poznato u literaturi kao "^{14}C bomb peak", omogućilo je da ^{14}C postane marker pomoću kojeg se mogu pratiti neki biološki i geokemijski procesi te se primjenjuje u različitim studijama kretanja ugljika u okolišu, kao i u forenzici te biomedicinskim istraživanjima. Metoda ^{14}C datiranja je jedna od najčešće upotrebljavanih metoda kojom se u arheologiji i speleologiji određuje apsolutna starost materijala, te se time određuje vrijeme nekog događaja s kojim su ti materijali povezani. Biljke apsorbiraju nastali ^{14}C preko fotosinteze te preko hranidbenog lanca dolazi do čovjeka i životinja. Međutim, izgaranje fosilnih goriva bi moglo radi promjene omjera koncentracije ^{14}C i ^{13}C u budućnosti ugroziti metodu datiranja.

8. LITERATURA

[1] J. Garnier - Laplace, S. Roussel - Debet , *Carbon-14 and the environment,* IRSN,2001

[2] „Određivanje starosti metodom 14C“ , Dostupno na: https://www.irb.hr/Zavodi/Zavod-za-eksperimentalnu-fiziku/Laboratorij-za-mjerenje-niskih-radioaktivnosti/Usluge/Odredivanje-starosti-metodom-14C: [26.06.2019.]

[3] „Isotopes and atomic mass“, Dostupno na: https://www.ck12.org/book/CK-12-Chemistry-Basic/section/4.3/, [27.07.2019.]

[4] „Carbon Dating: How old is it really?“,Dostupno na: https://josephsmithfoundation.org/carbon-dating-how-old-is-it-really/ [25.05.2019.]

[5] „Radioaktivnost“ ,Dostupno na: https://radioaktivniotpad.org/radioaktivnost/ [26.07.2019.]

[6] „Sources of radiocarbon“, Dostupno na: https://c14.arch.ox.ac.uk/sources.html/,[23.04.2019.]

[7],„Prerada istrošenog goriva“, Dostupno na: http://www.nemis.hr/index.php/radioaktivni-otpad/prerada-istrosenog-goriva.html, [23.04.2019.]

[8] Slawomira Pawelczyk, Anna Pazdur, Carbon isotopic compostion of tree rings as a tool for biomonitoring CO_2 level, *Radiocarbon Vol 46,* 2004, pp 701-719.

[9] Ines Krajcar Bronić, *Kruženje ugljika i vode u prirodi praćeno izotopima,* Institut "Ruđer Bošković", Zagreb, 2007. str. 50-59

[10] C. Tamponnet, Dynamic of Carbon 14 in soils: A review, *Radioprotection vol 40,* 2005, pp 465-470.

[11] Elena N. Kirillova, August Andersson, ^{13}C- and ^{14}C-based study of sources and atmospheric processing of water-soluble organic carbon (WSOC) in South Asian aerosols, *Journal of geophysical research atmosphers Vol 118,* pp 614-626.

[12],„Dozimetrija“, Dostipno na: http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=16088, [23.05.2019.]

[13] „C-14 carbon dating process“, Dostupno na: https://www.sciencelearn.org.nz/image_maps/37-c-14-carbon-dating-process, [27.07.2019.]

[14] I. Krajcar Bronič, B. Obelić, N. Horvatinčić, J. Barešić, A. Sironić, K. Minichreiter, Radiocarbon application in environmental science and archeology in Croatia, *Nuclear instruments and methods in physics research A 619 (*2010) pp. 491-496

[15] Ines Krajcar Bronić, *Datiranje arheoloških artefakata metodom 14C,* 2008.

[16] Kern, Zoltan; Bočić, Neven; Sipos, Gyorgy, *Radiocarbon-dated vegetal remains from the cave ice deposits of Velebit mountain, Croatia*, Radiocarbon, **60** (2018) pp. 7

[17] A. Sironić, N. Horvatinčić, I. Krajcar Bronić, B. Obelić, J. Barešić, *Mjerenje ^{14}C aktivnosti metodom AMS – akceleratorska masena spektrometrija, 2008.*

[18] J.Barešić, Z. Glasovac, N. Horvatinčić, *Čistoća benzena sintetiziranog iz uzorka za 14C datiranje,* 2005.

9. POPIS SLIKA

Slika 1. Izotopi ugljika

Slika 2. Nastajanje ^{14}C

Slika 3. Vrijeme poluraspada

Slika 4. Promjena specifične aktivnosti ^{14}C (Bq/kg C) posljednih 60 godina

Slika 5. Koncentracija ^{14}C za neke prehrambene proizvode

Slika 6. Kruženje ugljika u sustavu tlo-biljke-životinje

Slika 7. Ciklus kruženja ugljika u kontinentalnim hidrosustavima

Slika 8. Proces postupka određivanja starosti

Slika 9. Primjer kalibracijske krivulje

Slika 10. Aktivnost ^{14}C u Zagrebu i Plitvičkim jezerima

Slika 11. Istraženi dio naselja Galovo – Slavonski Brod

Slika 12. Rezultati ^{14}C datiranja i raspodjele kalibriranih rezultata

10. POPIS TABLICA

Tablica 1. Svojstva ^{14}C

Tablica 2. Metode mjerenja