

ADELA SLIPEČEVIĆ-DUŠAN SRDOC

ODREĐIVANJE STAROSTI UZORAKA DRVETA I SIGE IZ SPILJE BEZDANJAČE

U ^{14}C laboratoriju Instituta »Ruđer Bošković« datirano je 6 uzoraka iz spilje Bezdanjače: 4 uzorka drveta dobivena iz Arheološkog muzeja, 1 uzorak drveta iz Restauratorskog zavoda i 1 uzorak sige iz Geološke zbirke JAZU. Uzorci drveta bili su u obliku štapića kružnog ili polukružnog presjeka dužine oko 20 cm na kojima je djelomično bila još sačuvana kora ili su to bili štapići izrađeni od većeg komada drveta, zašiljeni i na krajevima nagorjeli. Jedan uzorak pripadao je drvenoj konstrukciji iz bloka 1. Svi uzorci bili su od suhog i zdravog drveta i nisu pokazivali znakove trulenja, osim uzorka Z-186/I koji je bio porozan, nalik na pluto.

Starost drveta moguće je odrediti metodom radioaktivnog ugljika ^{14}C , jer se u njegovo tkivo, kao i u sva biljna i životinjska tkiva za života ugrađuju atomi radioaktivnog ugljika iz biosfere. Iako se u živim organizmima atomi radioaktivnog ugljika stalno raspadaju njihova se koncentracija ne mijenja, jer se raspali atomi nadoknađuju metabolizmom novim atomima iz biosfere, gdje je njihova koncentracija tisućljećima uglavnom konstantna. Tek s prestankom života prestaje nadoknađivanje raspalih ^{14}C atoma i aktivnost tkiva počinje se smanjivati prema zakonu radioaktivnog raspada s vremenom poluraspada od 5570 godina. Mjerenjem preostale aktivnosti nekog uzorka organskog porijekla može se utvrditi koliko je vremena prošlo od nastupa smrti, ako to vrijeme nije veće od oko 9 vremena poluraspada.

Svaki uzorak drveta obrađen je mehanički tj. očišćen je od prašine i usitnjen u iver je dužine 3 do 4 cm. Kuhanjem uzorka u 4% otopini HCl uklonjena su eventualna onečišćenja anorganskim ugljikom, a kuhanjem u 4% NaOH uklonjeni su mogući tragovi huminskih kiselina. Isprani u destiliranoj vodi i osušeni, uzorci su spaljivani u čistom kisiku, a dobiveni ugljični dioksid nakon temeljnog pročišćavanja hidriran je u metan.

Geokemijski procesi koji se odvijaju pri formiranju siga omogućuju da se i one mogu datirati ovom metodom. Premda su anorganska supstancija u njihovoj tvorbi sudjeluje ugljični dioksid biogenog porijekla. Oborinska voda prolazom kroz tlo akumulira velike količine ugljičnog dioksida, koji potječe od respiracije biljnog korijenja i trulenja organskih tvari. Voda obogaćena ugljičnim dioksidom otapa

kalcijev karbonat tla, više milijuna godina star i potpuno inaktivan.¹ Koncentracija ¹⁴C atoma u podzemnoj vodi stoga je za 15 do 35% manja nego u organskim supstancijama što ovisi o karakteru tla kroz koje je voda prošla na svom putu u podzemlje. Naide li voda na putu kroz tlo na takove fizikalno kemijske uvjete da iz nje izađe CO₂, kalcijev hidrokarbonat prelazi u netopivi neutralni karbonat, koji formira sigaste tvorevine. Budući da su u njima ugrađeni ¹⁴C atomi koji potječu iz atmosfere moguće je njihovo datiranje.

Uzorci sige usitnjeni su u grumene veličine graška i obrađeni u 50% HCl. Nastali ugljični dioksid pročišćen je i hidriran u metan poput onog što potječe iz organske supstancije.

Aktivnost tako pripremljenog metana u koji su ugrađeni ¹⁴C atomi uzorka, mjerena je dva puta po 48 sati u proporcionalnom brojaču pomoću specijalnog osjetljivog elektroničkog uređaja za mjerenje niskih aktivnosti. Za izračunavanje starosti uzorka potrebno je poznavati osim samog uzorka i aktivnost suvremene organske tvari te osnovno zračenje, tj. aktivnost koja ne potječe od uzorka već od kozmičkog zračenja, zatim aktivnost materijala od kojeg su izrađeni brojač, štiti, i si. Aktivnost suvremene organske tvari simulirana je s 95% aktivnosti oksalne kiseline, a osnovno zračenje dobije se mjerenjem potpuno neaktivnog metana («zemnog plina»). Rezultati starosti dobiveni su računskom obradom mjerenih vrijednosti na električnom računskom stroju UNIVAC. Detaljniji postupak opisan je u literaturi².

Pri datiranju drvenih greda i drugih drvenih artefakata uvijek treba računati na mogućnost pogreške koja može nastati zbog nepoznavanja godina drveta od kojih je artefakt načinjen. Nije, naime, svejedno da li je artefakt načinjen od jezgre ili vanjskih godina nekog npr. tristogodišnjeg debla. Izmjerena starost artefakata ne određuje na žalost ni godinu kada je drvo posječeno, niti godinu kada je artefakt načinjen, već godinu kada je god rastao. Izmjena tvari u jednom godu traje oko godinu dana, tj. dok god raste. Nakon toga je god »mrtav« sa gledišta ¹⁴C metode, pa bi pri interpretaciji rezultata iz Bezdanjače trebalo uzeti u obzir i tu činjenicu. Rezultati starosti mogu prema tome biti pogrešni zbog nepoznavanja redosljeda godina debla koji su obuhvaćeni prilikom obrade artefakta. Takva vrsta greške došla bi u obzir samo kod obrađenih štapića, jer je očito da su oni izrađeni od većeg komada drveta, ali ne i kod štapića kružnog ili polukružnog presjeka na kojima je djelomično još bila sačuvana kora i koji su bili napravljeni od mladih grančica.

Na istom mjestu gdje su pronađeni obrađeni štapići, koji su datirani kao uzorak Z-186, pronađena je keramička posuda na kojoj se kapanjem vode sa stropa spilje izlučila siga — stalagmit. Datiranjem središta sige, tzv. jezgre (Z-191/I), dobivena je godina početka rasta sige, a datiranjem vanjskog plašta (Z-191/II) godina prestanka izlučivanja.

¹ Franke, H. W. Münnich, K. O., Vogel, J. C., 1958. Auflösung und Abscheidung von Kalk — 14c — Datierung von Kalkabscheidungen, Höhle, 9, 1—5, Wien.

² Srdoč D., Sliječević A., Breyer B., 1971. Datiranje arheoloških nalaza biološkog porijekla metodom radioaktivnog ugljika 14c, »Rad« JAZU, knjiga 349, 109—157, Zagreb.

Svi rezultati dani su s dva podatka. Prvi se odnosi na apsolutnu starost, koja se računa od 1950. godine kao referentne godine. Pod apsolutnom starošću podrazumijeva se broj godina koji je prošao od prestanka rasta drveta, točnije goda, od kojeg je uzorak načinjen. Drugi podatak daje kalendarsku godinu (apsolutna starost umanjena za 1950 godina) koja, međutim, može prema najnovijim mjerenjima odstupati od prave kalendarske dobi, i označuje se kao »¹⁴C starost« (engl. »¹⁴C age«)³. Postoji više korekcijskih metoda dobivenih mjerenjem godina starosti vrlo starog drveća vrste *Sequoia gigantea* i *Pinus aristata*⁴. Uzrok su ovim odstupanjima promjene produkcije ¹⁴C atoma izazvanih astrofizičkim i geofizičkim faktorima^{5,6}.

Budući da svako mjerenje uključuje pogrešku, uz rezultat starosti daje se standardna devijacija, koja označava da se rezultati mjerenja nalaze sa 68% vjerojatnosti unutar granica pogreške.

Vrstu drveta odredili su doc. dr B. Petrić i Mr. V. Ščukanec, suradnici Zavoda za anatomiju drva Šumarskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu na čemu im se najtoplije zahvaljujemo. Zahvaljujemo se također suradnicima ¹⁴C laboratorija Instituta »Ruđer Bošković« Elviri Hernaus na kemijskoj obradi, te Mr. dipl. J. Planiniću na mjerenjima i računskoj obradi rezultata.

REZULTATI MJERENJA

1. Z-174

Nalaz neobrađenih komada drveta s korom iz glavnog pećinskog kanala, s mjesta koje je 72 metra udaljeno od ulaza

Apsolutna starost 3351±80 godina

Kalendarska godina 1401±80 godina prije n.e.

2. Z-186/I

Drveni štapići okruglog presjeka, od ljeske (*Corylus* spp. Betulacea) i jasena (*Fraxinus* spp. Oleacea) iz bloka 24, grob 21

Apsolutna starost 2986±75 godina

Kalendarska godina 1036±75 godina prije n.e.

» Ralph, E. K.: Michael, H. N., and Han, M. C, 1973. Radiocarbon dates and reality." MASCA Newsletter, Vol. 9, No. 1, 1–20,

⁴ Damon, P. E., Long A., and VVallick, E. I. Dendrochronologic calibration of the Carbon- 14 time scale. Vol. I, Preprint of the Proc. 8 th Inter. Conf. Radiocarbon Dat., Lower Hutt City, Wellington, New Zealand, 18–25 October 1972. pp A28–A43.

⁵ Ferguson, C. W., 1970. Dendrochronology of Bristlecone pine, *Pinus aristata* establishment of a 7484- year chronology in the White

Mountains of eastern-central California, U. S. A. Radiocarbon Variations and Absolute Chronology, Symposium 12, Almqvist & Wiksell, Stockholm and John Wiley & Sons, New York, 237–259.

⁶ Suess, H., 1970. Bristlecone-pine calibration of the radiocarbon time-scale 5200 B. C. to the present, Radiocarbon Variations and Absolute Chronology, Nobel Symposium 12, Almqvist & Wiksell, Stockholm and John Wiley & Sons, New York, 303–309.

Odstupanje rezultata ovog uzorka od ostalih iz serije, ukazuje na mogućnost zagađivanja suvremenom organskom supstancijom (pljesan, mikroorganizmi).

3. Z-186/II

Drveni štapići bez kore, zašiljenih i nagorjelih vrhova, od bora (*Pinus sylvestris*), iz bloka 24, grob 21

Apsolutna starost 3299 ± 60 godina

Kalendarska godina 1349 ± 60 godina prije n.e.

4. Z-191/I

Jezgra stalagmita iz posude u bloku 24, grob 21, određuje vrijeme početka rasta stalagmita, te ujedno i vrijeme kada posuda više nije bila u upotrebi. S obzirom da je uzet sloj konačne debljine, koji obuhvaća dulji period rasta sige, dobiven je srednjak, mlađi od stvarnog početka rasta sige.

Apsolutna starost 2229 ± 75 godina

Kalendarska godina 279 ± 75 godina prije n.e.

5. Z-191/II

Vanjski sloj stalagmita. Rezultat starosti određuje vrijeme prestanka rasta stalagmita.

Apsolutna starost 1275 ± 70 godina

Kalendarska starost 675 ± 70 godina prije n.e.

Iz rezultata ovih dviju analiza vidljivo je da se radi o gotovo 1000 godina starom stalagmitu.

6. Z-219

Drveni štapići bez kore, zašiljenih i nagorjelih vrhova, iz bloka 23, grob 19

Apsolutna starost 3060 ± 60 godina

Kalendarska godina 1110 ± 60 godina prije n.e.

7. Z-220

Dio trupca iz drvene konstrukcije kraj ognjišta, u bloku 1. Promjer trupca bio je oko 12 cm, a imao je 23 goda

Apsolutna starost 2867 ± 75 godina

Kalendarska godina 917 ± 75 godina prije n.e.

LITERATURA:

1. H. W. Franke, K. O. Miinnich, J. C. Vogel, 1958. Auflösung und Abscheidung von Kalk — ^{14}C — Datierung von Kalkabscheidungen, *Höhle*, 9, 1—5, Wien.
 2. D. Srdoč, A. Sliječević, B. Breyer, 1971. Datiranje arheoloških nalaza biološkog porijekla metodom radioaktivnog ugljika ^{14}C , »Rad« JAZU, knjiga 349, 109—157, Zagreb.
 3. E. K. Ralph, H. N. Michael, and M. C. Han, 1973. Radiocarbon dates and reality. *MASCA Newsletter*, Vol. 9, No. 1, 1—20.
 4. P. E. Damon, A. Long, and E. I. Wallick, Dendrochronologic calibration of the Carbon-14 time scale. Vol. I, Preprint of the Proc. 8 th Inter. Conf. Radiocarbon Dat., Lower Hutt City, Wellington, New Zealand, 18—25 October 1972. pp A28—A43.
 5. C. W. Ferguson, 1970. Dendrochronology of Bristlecone pine, *Pinus aristata* Establishment of a 7484- year chronology in the White Mountains of eastern-central California, U.S.A. Olsson, U.I. (Editor) *Radiocarbon Variations and Absolute Chronology*, 237—259, Uppsala.
 6. H. Suess, 1970. Bristlecone-pine calibration of the radiocarbon time-scale 5200 B.C. to the present. Olsson, U.I. (Editor) *Radiocarbon Variations and Absolute Chronology*, 303—309, Uppsala.
-

ZUSAMMENFASSUNG

DIE ALTERSBESTIMMUNG DER HOLZ- UND TROPFSTEINPROBEN AUS
BEZDANJAČA HOHLE

Im ^{14}C -Laboratorium des Institutes »Ruđer Bošković« in Zagreb, wurde Datierung sechs Proben aus Bezdán jača Höhle durchgeführt: 5 Holzproben und 1 Tropfsteinprobe.

Die Messergebnisse sind durch zwei Angaben gegeben. Die erste bezieht sich auf das absolute Alter der Probe, das von 1950. errechnet wird. Die andere Angabe ergibt das Kalenderjahr (das absolute Alter vermindert für 1950 Jahre), das nach neuesten Messungen von der wirklichen Kalenderzeit abweichen kann und als ^{14}C -Alter bezeichnet wird. Weil jede Messung einen Fehler einschliesst, wird neben die Altersergebnisse auch Standardabweichung gegeben, die anzeigt, dass sich die Messergebnisse mit 68% Wahrscheinlichkeit innerhalb Fehlergrößen befinden.

DIE MESSERGEBNISSE

1. Z-174

Der Fund der unbearbeiteten Holzstücke mit der Rinde aus dem Höhlenhauptkanal aus einer Lage die 72 m vom Eintritt entfernt ist. k z

Absolutes Alter 3351 ± 80 Jahre

Kalenderjahr 1401 ± 80 J. v. u. Z.

2. Z-186/I

Hasel- und Esche-Holzstäbchen (*Corylus* spp. Betulacea, *Fraxinus* spp. Oleacea) des runden Querschnitts, Block 24, Grab 21

Absolutes Alter 2986 ± 75 Jahre

Kalenderjahr 1036 ± 75 J. v. u. Z.

Die Abweichung des Ergebnisses dieser Probe von den anderen aus der Reihe hinweist auf die Möglichkeit der Verunreinigung durch die gegenwärtige organische Substanz (Schimmel, Mikroorganismen).

3. Z-186/I

Kiefer-Holzstäbchen (*Pinus sylvestris*) ohne Rinde, angebrannter Spitzen, Block 24, Grab 21

Absolutes Alter 3299 ± 60 Jahre

Kalenderjahr 1349 ± 60 J. v. u. Z.

4. Z-191/I

Stalagmitenkern aus dem Gefässe im Block 24, Grab 21, bestimmt die Anfangszeit des Stalagmitenwuchs und gleichzeitig die Zeit wann das Gefäss

nicht mehr im Gebrauch war. Weil im Bezug die Schicht der Schlussdicke, längere Periode des Tropfsteinwuchs umfasst, genommen wurde, wurde ein Mittelwert bekommen, der jünger ist als der wirkliche Anfang des Tropfsteinwuchs.

Absolutes Alter $2229_{\pm 75}$ Jahre
Kalenderjahr $279_{\pm 75}$ J. v. u. Z.

5. Z-191/II

Die äussere Schicht des Stalagmitens. Altererseegebnis bestimmt die Aufhörenszeit des Stalagmitenwuchs.

Absolutes Alter $1275_{\pm 70}$ Jahre
Kalenderjahr $675_{\pm 70}$ J. v. u. Z.

Aus den Ergebnissen dieser beiden Analysen ist es sichtbar dass es sich um einen, fast 1000 Jahre alten Stalagmit, handelt.

6. Z-219

Gespitzte und angebrannte Holzstäbchen ohne Rinde, Block, 23, Grob 19

Absolutes Alter $3060_{\pm 60}$ Jahre
Kalenderjahr $1110_{\pm 60}$ J. v. u. Z.

7. Z-220

Stammesfragment aus einer Holzkonstruktion bei der Herdstelle, Block, 1.
Querschnitt des Stammes war ca 12 cm, und der hatte 23 Jahresringe.

Absolutes Alter $2867_{\pm 75}$ Jahre
Kalenderjahr $917_{\pm 75}$ J. v. u. Z.
