



Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor, Universitatea Politehnică București
Institutul Național de Cercetare și Dezvoltare pentru Fizică și Inginerie Nucleară Horia Hulubei (IFIN-HH)



Tema de cercetare:

Aplicațiile fizicii nucleare în datarea și caracterizarea materialelor

Coordonator științific:

Prof. dr. ing. Horia IOVU

Doctorand:

Ing. Oana MIHAI (GÂZA)



CUPRINSUL TEZEI:



- **INTRODUCERE**
- **CAPITOLUL 1: *Datarea cu radiocarbon în contextul datării cu alte tehnicii nucleare***
- **CAPITOLUL 2: *Aparatura și metodele experimentale folosite în datarea cu radiocarbon***
- **CAPITOLUL 3: *Datarea diverselor materiale cu radiocarbon folosind instalația AMS din IFIN-HH***
- **CAPITOLUL 4: *Folosirea HPLC în datarea cu radiocarbon***
- **CAPITOLUL 5: *Determinarea parametrilor instalației RMN folosind standardele de aminoacizi analizați***
- **CONCLUZII**
- **BIBLIOGRAFIE**



CAPITOLUL 1: *Datarea cu radiocarbon în contextul datării cu alte tehnicii nucleare*



METODE DE DATARE

METODE RELATIVE

(determină ordinea relativă a evenimentelor din trecut, fără a stabili vârsta lor absolută)

Metoda stratigrafică

(indică vechimea straturilor (ne)deranjate)

Metoda tipologică

(succesiunea cronologică a artefactelor de la simplu la complex: tipuri, forme, stiluri)

Metoda comparativă

(folosită pentru studiul oricărui fapt istoric sau fenomen social și se realizează prin analogii)

METODE ABSOLUTE

(prin atribuirea unui interval calendaristic se obține vârsta absolută a probei măsurate)

Metode radiometrice

Datarea cu ^{14}C ;
Datarea cu $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$;
Datarea cu seria de uraniu
Datarea prin termoluminescență

Dendrocronologia

(determinarea vârstei arborilor pe baza studiului inelelor anuale de creștere)

Metoda palinologică

(analizarea polenului și sporii plantelor)

Metode radiometrice

Datarea cu ^{14}C

se pot măsura materiale organice sau anorganice, având vârste cuprinse între câteva sute de ani până la 60.000 de ani.

Datarea cu $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$

determinarea vârstelor > 100.000 ani cu aplicație în datarea rocilor magmatice, arheologie paleolitică și paleoantropologie.

Datarea cu seria uraniu

Metoda U/Th: datarea rocilor sau organismelor cu vârste de la 10.000 ani până la 500.000 ani;

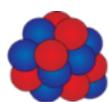
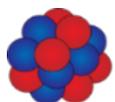
Metoda U/Pb: datarea rocilor sau organismelor cu vârste de la 1 milion de ani până la 4.5 miliarde ani.

METODA DATĂRII CU RADIOCARBON

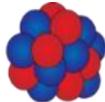
PRINCIPIUL DATĂRII CU ^{14}C

Izotopii Carbonului:

Stabili



Instabil, radioactiv



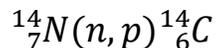
^{12}C Carbon, 98.89%
6 protoni,
6 neutroni

^{13}C Carbon, 1.11%
6 protoni,
7 neutroni

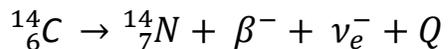
^{14}C Carbon, $<10^{-12}\%$
6 protoni,
8 neutroni
 $T_{1/2} = 5730$ ani

Radionuclid cosmogenic

Principala sursă naturală de ^{14}C pe pământ este reacția nucleară dintre neutronii din razele cosmice și azotul din atmosferă, conform reacției nucleare:



^{14}C se transformă în ^{14}N prin dezintegrare beta cu emiterea unui electron și a unui antineutrino:



Ciclul ^{14}C în natură

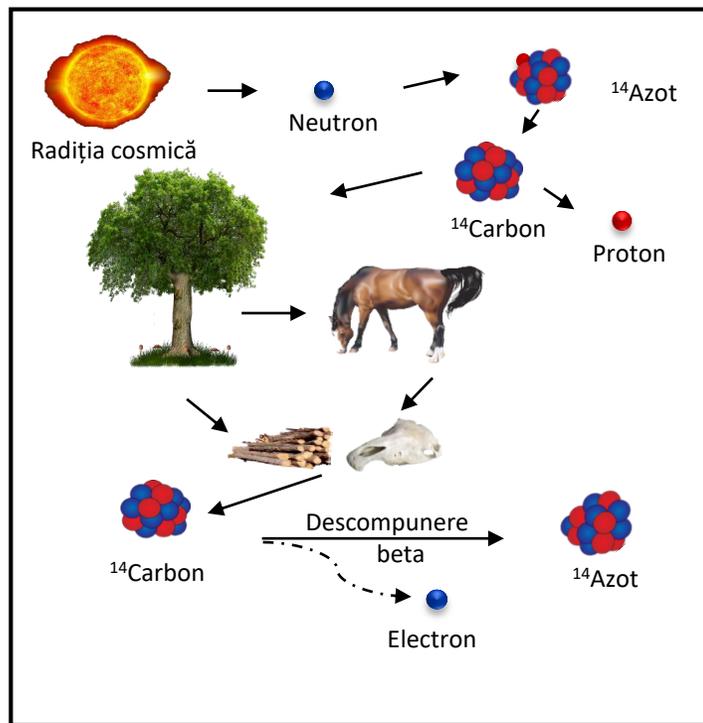
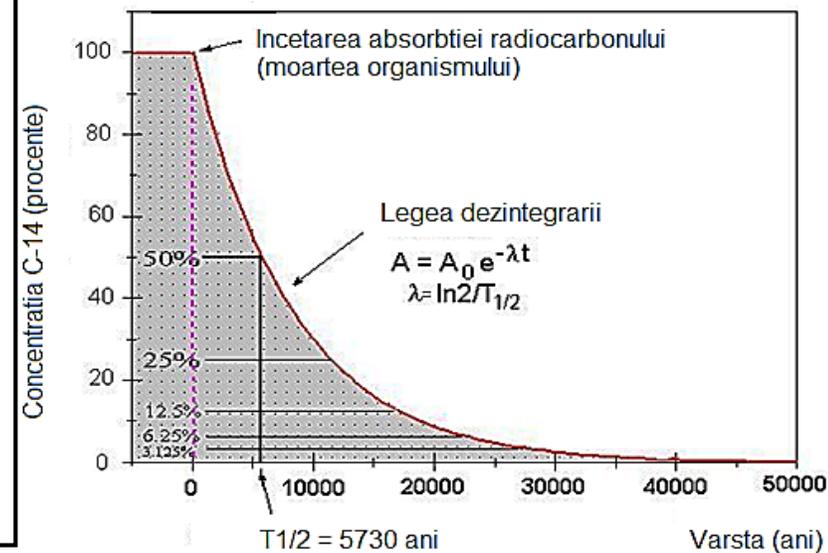


Foto credit: Iuliana Stanciu

Legea dezintegrării ^{14}C

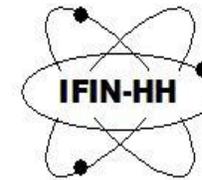


A = număr de atomi de C rămași după un anumit timp, t
 A_0 = număr de atomi în probă la momentul $t=0$
 Λ = constanta de dezintegrare, egală cu $\ln 2 / T_{1/2}$



METODA DATĂRII CU RADIOCARBON

MĂSURAREA CONCENTRAȚIEI DE ^{14}C



➤ DISPOZITIVE DE NUMĂRARE A DEZINTEGRĂRII BETA

- **CONTOR PROPORȚIONAL CU GAZ**
- **NUMĂRARE CU SCINTILATORI LICHIZI (LSC)**
 - numără dezintegrările/minut ale ^{14}C
 - probe “mari” (2-5 grame de carbon)

➤ SPECTROMETRIE DE MASĂ CU IONI ACCELERAȚI (AMS)

- numără atomii de ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C
- probe “mici” (1-3 miligrame de carbon)

CARACTERISTICI	LSC	AMS
Masa de C în probă (g)	4 – 5	$3.5 \cdot 10^{-3}$
Forma de obținere a probei	benzen	grafit (+ fier)
Masa probei obținută (g)	4	$1.5 \cdot 10^{-3}$
Limita de detecție ani (BP)	55.000	≈ 60.000
Timp de măsură	24 ore	30 minute

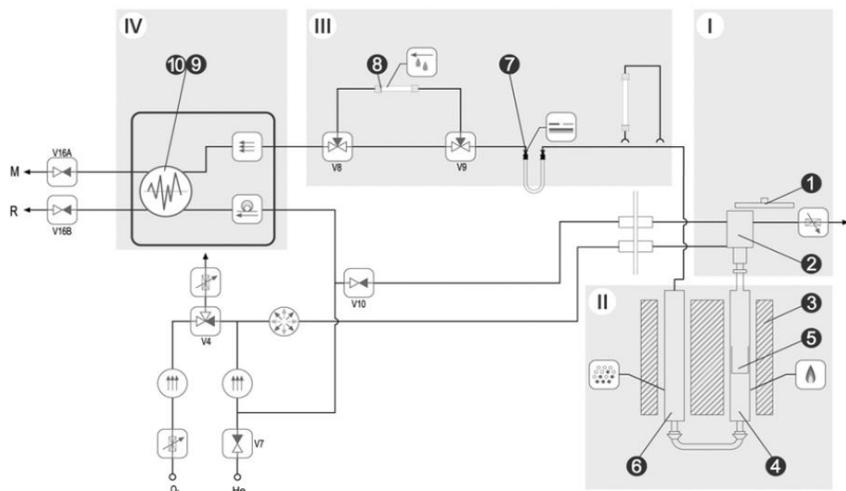
ANALIZORUL ELEMENTAL*

- Analizorul elemental se bazează pe combustia catalitică a probelor, eliminarea componentelor a căror concentrație nu interesează, separarea componentelor dorite și măsurarea concentrației acestora prin conductivitate termică.

Schema bloc a analizorului cuprinde 4 unități principale:

- I. Unitatea de introducere mecanică a probelor și sistemul de dozare cu O_2 ;
- II. Cuptorul și zona de reacție;
- III. Sistemul de separare pe componente a mixturii de gaz analizat;
- IV. Detectorul.

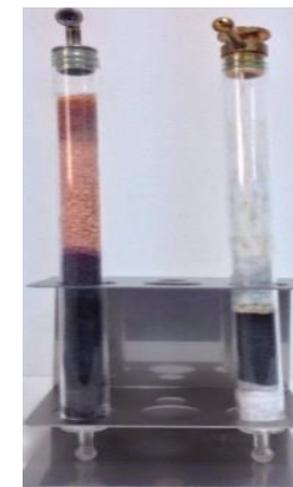
- Combustia totală a probelor organice în prezența oxigenului
- 3 coloane:
 - coloană de combustie (900 °C)
 - coloană de reducere (550 °C)
 - coloană trapare apă
- Separarea CO_2 din amestecul de gaze rezultat și măsurarea în detectorul de conductivitate termică



Schema bloc a analizorului elemental „Vario MICRO”



Analizorul Elemental
(EA)



Coloana de reducere (stânga)
coloana de combustie (dreapta)

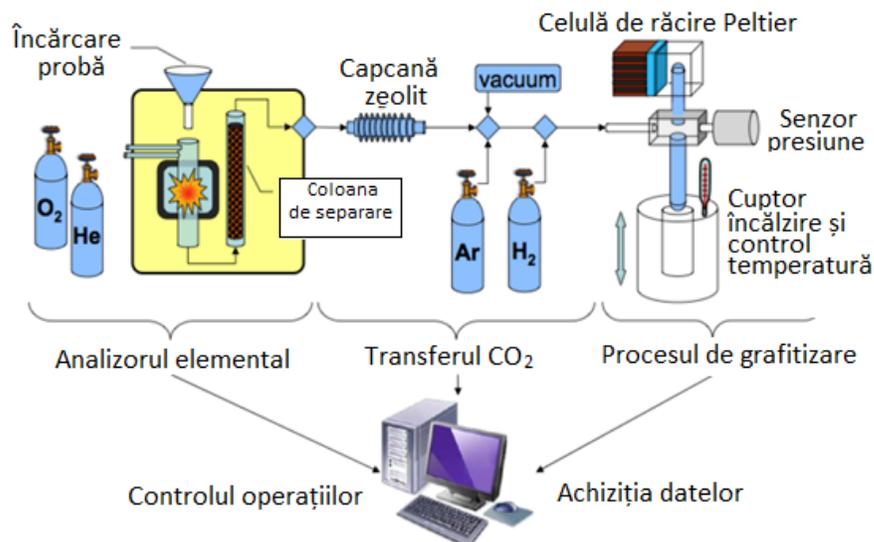


Detectorul de
conductivitate termică
(TCD)

➤ Echipamentul de grafitizare automata (AGE) este un sistem care produce grafit prin reducerea CO₂, obținut prin combustia probelor în analizorul elemental, în prezența hidrogenului și a unui catalizator de fier.

Procedura de grafitizare cuprinde 4 etape principale:

1. Combustia probelor folosind analizorul elemental;
2. Încărcarea reactoarelor;
3. Grafitizarea propriu zisă;
4. Prelucrarea datelor



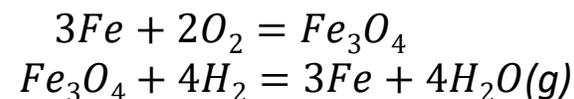
Schema bloc de funcționare a sistemului de grafitizare

Instalația de Grafitizare Automată (AGE3)

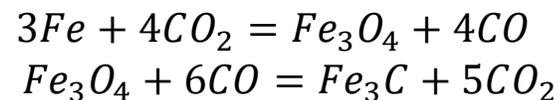
- Captarea dioxidului de carbon în trapa de zeolit
- Eliberarea acestuia prin expansiune termică (450°C)
- Reducerea dioxidului de carbon la grafit pe catalizator de Fe (500°C) în atmosfera de hidrogen
- Amestec omogen: grafit:fier = 1:5 (mg)

Reacțiile de grafitizare pot fi rezumate după cum urmează:

- *Condiționarea fierului*



- *Reducerea CO₂ la grafit (grafitizare)*



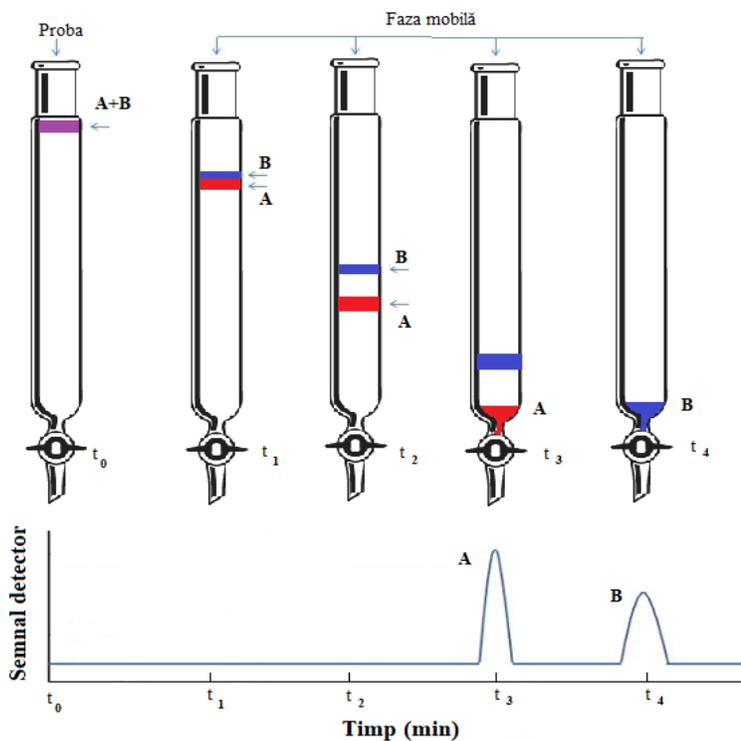
Sistemul automatizat de grafitizare AGE3

*L. Wacker, N. Nemec, J. Bourquin, A revolutionary system; Fully automated, compact and simple, Nuclear Methods in Physics Research B, vol. 268, 2010, p. 931-934.

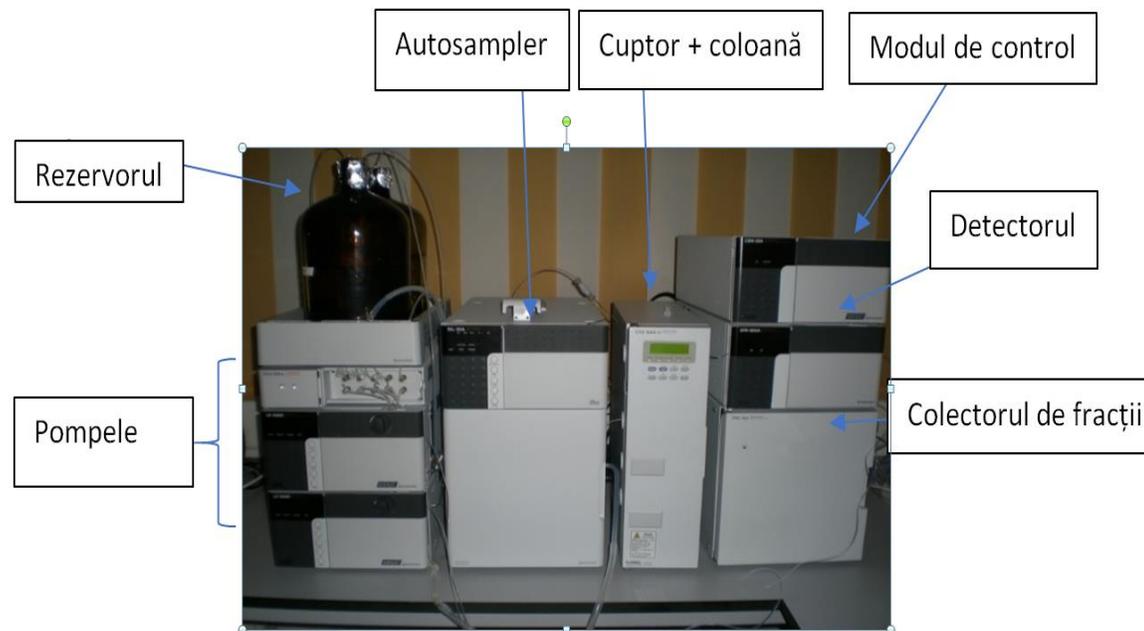
*N. Nemec, L. Wacker, H. Gaggeler, Optimization of the graphitization process at AGE-I, Radiocarbon, vol. 52, Nr. 2-3, 2010, p. 1380-1393.

- Cromatografia este o tehnică de separare a unor componente dintr-un amestec folosind două faze: faza mobilă (un gaz sau un lichid) și faza staționară (un solid sau un lichid).

- Sistemul de separare prin HPLC este folosit în cazul probelor de oase prost conservate;
- Pentru a ne asigura că C datat provine din colagenul osos și nu din alți contaminanți este necesară separarea colagenului în aminoacizii constituenți.



Principiul de funcționare al cromatografiei



Componentele sistemului HPLC folosit la separarea aminoacizilor

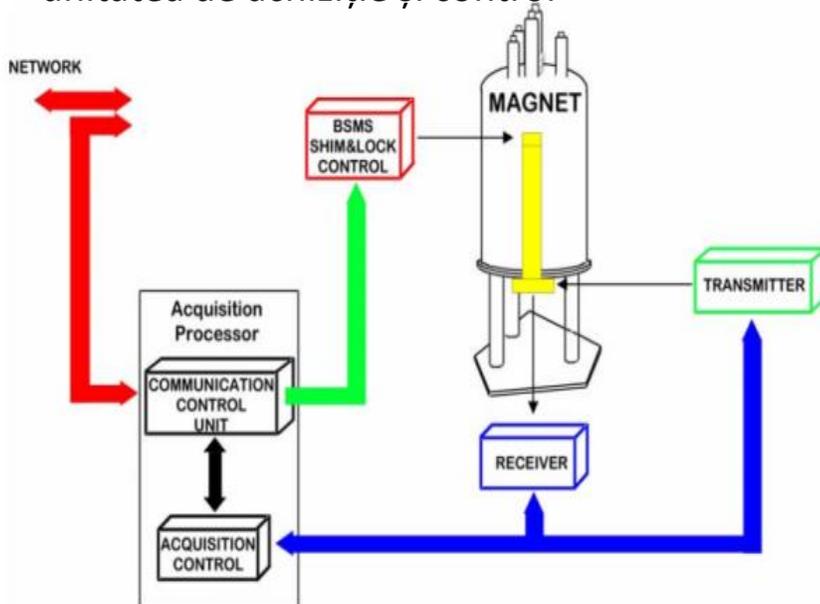
- Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (RMN):
 - ✓ tehnică analitică cantitativă;
 - ✓ nedistructivă;
 - ✓ informații detaliate despre structura moleculară și procese dinamice;
 - ✓ determinarea concentrației de molecule și observarea directă a reacțiilor chimice;
- Componentele principale ale unui spectrometru RMN sunt:
 - magnetul supraconductor;
 - transmițătorul;
 - receptorul ;
 - unitatea de achiziție și control



Spectrometrul RMN Bruker
Avance III 400 IFIN-HH



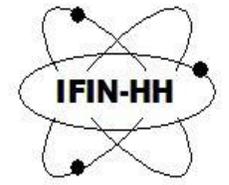
Spectrometrul RMN Bruker
Avance III 600MHz



Schema bloc a spectrometrului RMN

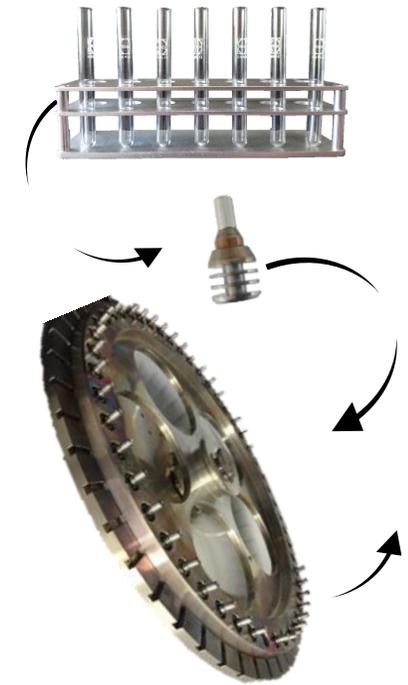
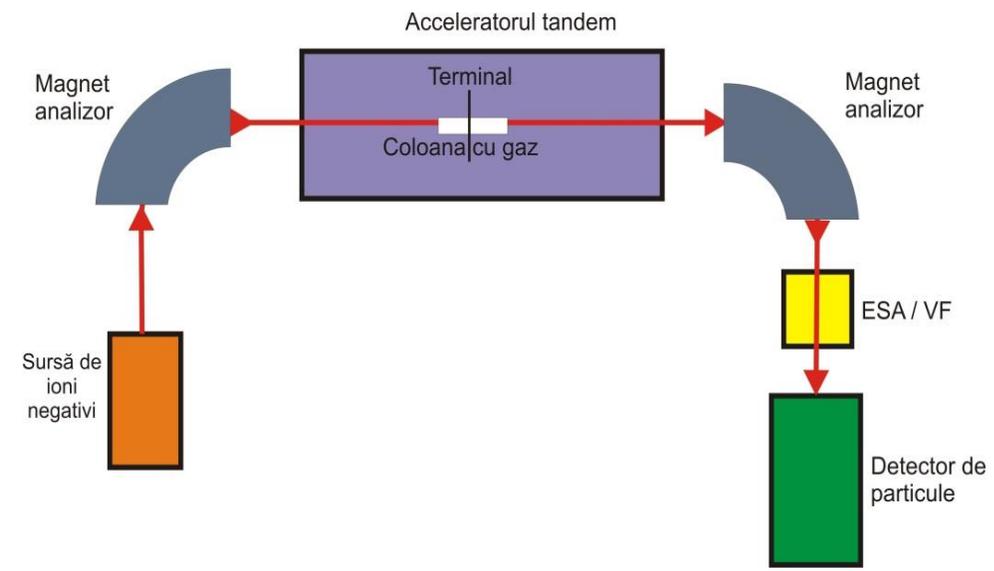
- Magnetul RMN este cea mai importantă parte a spectrometrului RMN;
 - are rolul de a furniza intensități mari ale câmpului magnetic de la 6 la 23 Tesla (T);
 - cuprinde sonda în care este introdusă proba de analizat;
 - alte câteva sisteme de omogenizare, stabilizare;
 - sistemul de răcire cu heliu și azot lichid.

INSTALAȚIA AMS



➤ Spectrometria de masă cu ioni accelerați (AMS) reprezintă astăzi metoda de determinare a concentrațiilor de ^{14}C cu cea mai bună precizie de măsură.

- materialul de analizat este încărcat în sursa de ioni și bombardat cu un fascicul de ioni de $^{133}\text{Cs}^+$;
- ionii negativi sunt extrași, deviați într-un câmp magnetic și accelerați prin aplicarea unui câmp electrostatic, pe terminalul plasat în mijlocul acceleratorului;
- în terminal, ionii negativi monovalenți trec printr-o coloană de gaz în care își pierd o parte din electroni și devin ioni pozitivi;
- aceștia sunt mai departe accelerați de același potențial pozitiv până la ieșirea din tandem;
- după ieșirea din accelerator ionii de analizat sunt selectați de un al doilea analizor magnetic de această dată pentru ioni cu înaltă energie;
- în final, ionii sunt separați și identificați, în funcție de energia și pierderea lor energetică la trecerea printr-un gaz, într-un sistem de detecție.

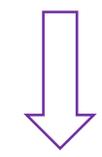


Schema generală a unei instalații AMS



Instalația Accelerator Tandetron 1 MV (AMS) din IFIN-HH

C14/C12
C13/C12



Vârsta Radiocarbon
BP (before present) = 1950

PRIMELE DATĂRI DIN ROMÂNIA FOLOSIND METODA AMS

2012 în IFIN s-a achiziționat o instalație AMS



Prelucrarea probelor specifice pentru această instalație



Diverse protocoale chimice pentru obținerea grafitului

Contextul arheologic:

- Cercetările desfășurate în august 2012 la **Fostul Conac Oteteleșanu, din Măgurele**, sub supravegherea Prof. Antal Lukacs (arheolog) au condus la descoperirea unui os (12 g), prelevat din strat nederanjat, natural, împreună cu o secvență de cioburi de ceramică neolitică, dispuse mozaical pe o adâncime cuprinsă între 0.90 și 1.40 m;
- Perioada istorică estimată de arheolog, analizând întregul context în care a fost găsită proba, este **neoliticul / neoliticul superior, 5000 ÷ 4500 BC**
- **Rezultatele AMS obținute au fost comparate cu rezultatele obținute prin metoda LSC la un alt laborator din IFIN-HH.**



Două probleme esențiale de rezolvat în cadrul acestor protocoale

Stabilirea conținutului și îndepărtarea ^{14}C contemporan cu care sunt contaminate probele prost conservate sau degradate.

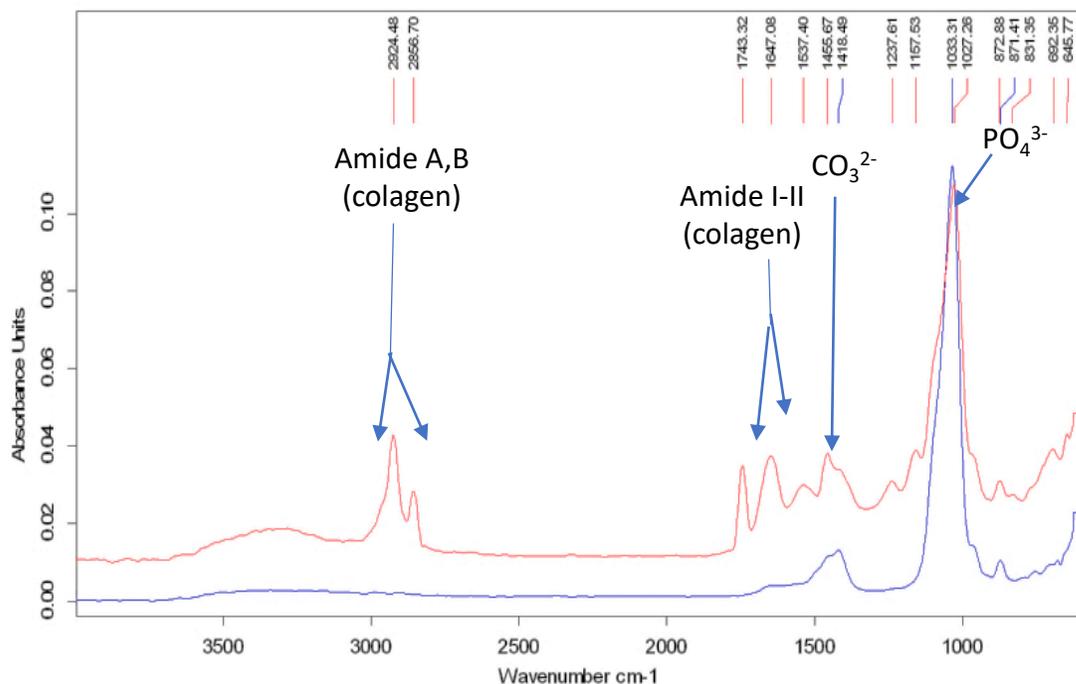
Obținerea dintr-o cantitate foarte mică de probă a unei cantități de grafit suficient pentru măsurarea ^{14}C cu o precizie foarte ridicată.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

METODĂ PRESCREENING



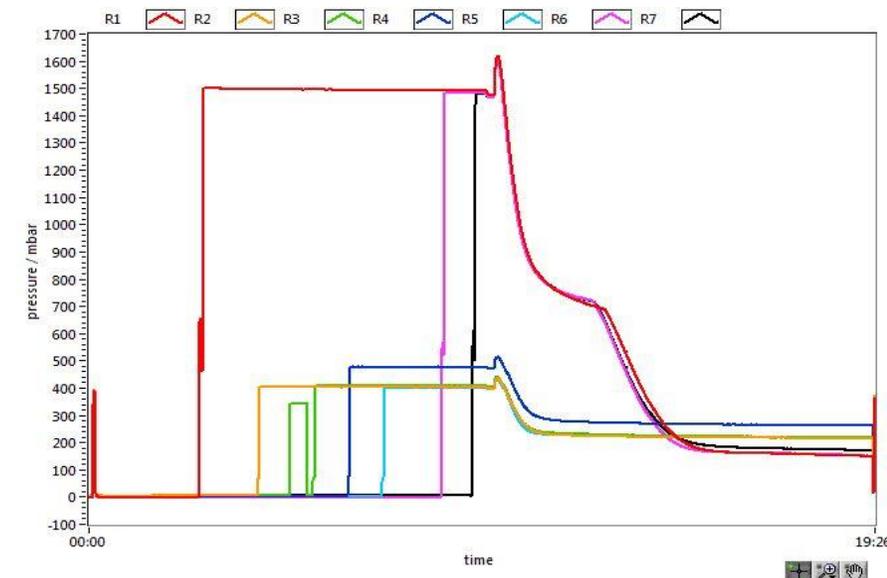
REZULTATE GRAFITIZARE



Spectrul ATR-FTIR pentru pulberea de os modern (linia roșie), pulberea de os vechi (linia albastră)

OBSERVAȚIE:

Cantitatea de colagen din probă este în mare parte distrusă, dar s-a încercat **datarea directă** a acestuia.

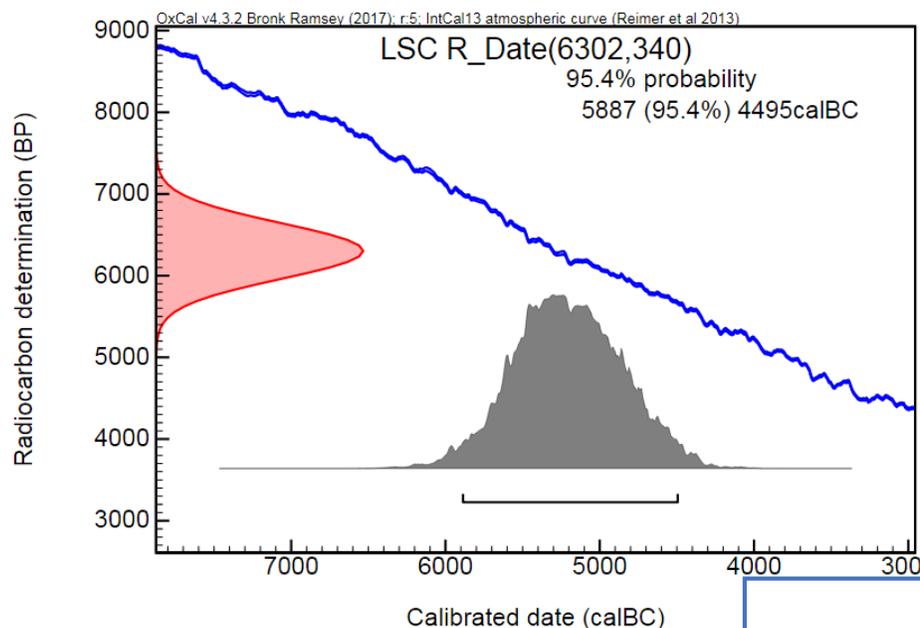
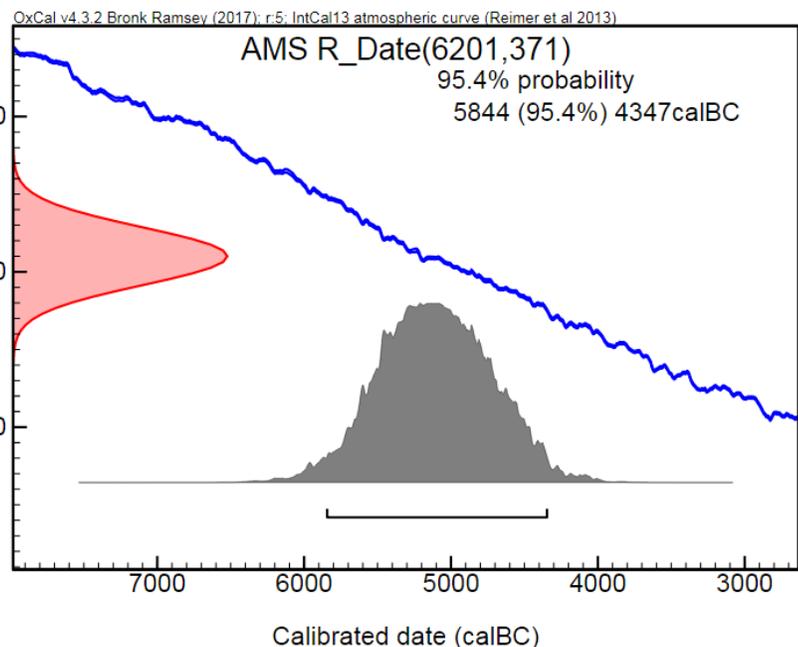


Nr. reactor	Cod Probă	Cantitate [mg]	N[%]	C[%]	C/N
1	Blank	1,35	1,13	83,46	73,709
2	OTE 1	3,28	0,54	3,26	6,031
3	OTE 2	3,10	0,58	3,46	5,950
4	OTE 3	3,36	0,61	3,47	5,725
5	OTE 4	3,17	0,59	3,33	5,761
6	Standard C7	5,24	0,06	16,93	293,691
7	Standard C7	5,31	0,07	17,74	238,775

REZULTATE ȘI DISCUȚII



5000 ÷ 4500 BC (arheologie)



Prin calibrarea rezultatelor se obține **5844 ÷ 4347 BC** cu o probabilitate de **95,4%** folosind curba de calibrare IntCal09



DISEMINARE REZULTATE
Using radiometric and non radiometric methods for a complex characterization of a historical monument ensemble; Otetelesanu ex-mansion from Măgurele town, Romania, Case study , C.A. SIMION, T.B. SAVA, O. GAZA, et al, Romanian Journal of Physics 64, 904 (2019)

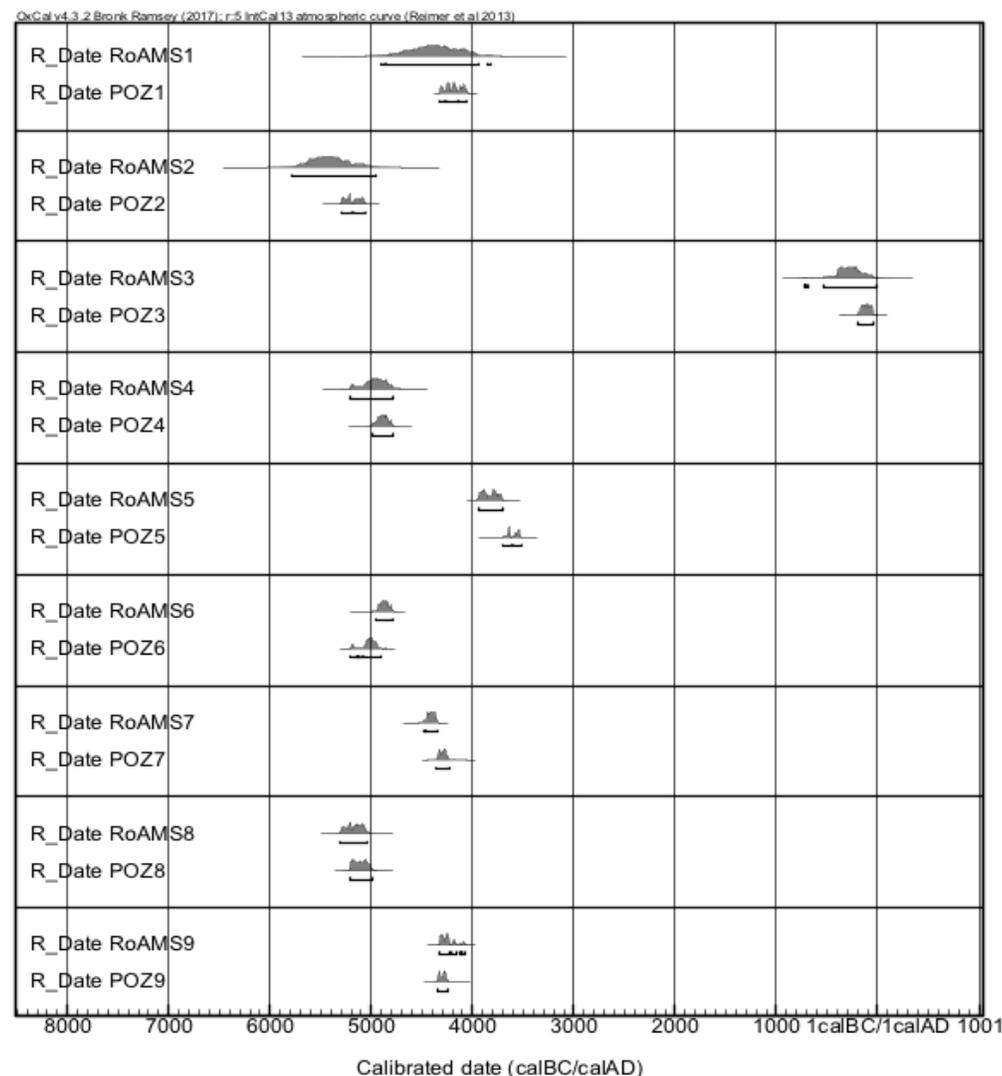
- Set din 10 probe rămase din materialul osteologic antedatat la Poznan Radiocarbon Laboratory, Polonia;
- Oasele sunt încadrate ca perioadă istorică în Preistorie, provenind de la șantierele arheologice de pe teritoriul României.

Valorile măsurate la AMS obținute la IFIN-HH și Poznan

Cod probă	Vârsta radiocarbon (BP)		$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
	RoAMS	Poznan	
RoAMS 1	5528 ± 220	5355 ± 35	-20.70
RoAMS 2	6478 ± 200	6225 ± 35	-13.00
RoAMS 3	2230 ± 102	2090 ± 30	-16.01
RoAMS 4	6049 ± 80	6000 ± 40	-23.41
RoAMS 5	5022 ± 42	4830 ± 40	-19.41
RoAMS 6	5984 ± 30	6095 ± 35	-24.97
RoAMS 7	5587 ± 33	5440 ± 40	-19.18
RoAMS 8	6215 ± 50	6150 ± 40	-17.68
RoAMS 9	5385 ± 33	5445 ± 35	-21.42
RoAMS 10	N/A	4750 ± 40	N/A

- ✓ Comparând rezultatele obținute la IFIN-HH cu cele de la Poznan, s-a concluzionat că ele sunt în limita erorilor acceptabile;
- ✓ **Erorile vârstelor obținute de noi au scăzut de la sute de ani (primele 3 rezultate) la câțiva zeci de ani, datorită îmbunătățirii protocolului chimic de prelucrare a probelor.**

Datele ^{14}C obținute în cele două centre AMS: RoAMS și Poznan, calibrate cu programul OxCal v4.3.2, folosind curba de calibrare atmosferică IntCal13.



Descrierea probelor și pre-tratarea chimică a materialului osteologic

➤ Protocolul de extragere a colagenului din os*

Curățarea probelor

- *inspectarea la microscop*
- *spălarea cu apă ultra pură Milli-Q*
- *uscarea la 60°C până la masă constantă*
- *mărunțirea osului în fragmente de 1-2 mm*

Demineralizarea

- *2 – 3 g pudră os se adaugă 15 mL HCl 0,5 M*
- *centrifugare 15 min, 4400 rpm, 25 °C*
- *spălare / centrifugare până se atinge pH = 7*

Faza de gelatinizare

- *15 mL HCl 0,2M*
- *agitare 16-18 ore, 80°C, 450 rpm*

Filtrarea colagenului

- *centrifugare 30 min, 4400 rpm, 25°C*
- *colagenul este extras din filtru special într-un tub Eppendorf și pus în congelator*

Liofilizarea

- *condiții liofilizare: -45°C; 0,040mbar*
- *16-18 ore*

➤ Descrierea probelor de oase datate la RoAMS

Au fost studiate diverse probe osoase (umane și animaliere) din trei situri arheologice, a căror vechime este necunoscută sau estimată pe baza celorlalte obiecte găsite în vecinătatea siturilor.



Tăblițele cu inscripții de la Tărtăria

Descrierea probelor de oase datate la RoAMS

Cod Probe	Descrierea probelor	Proveniența	Vârsta estimată
TAR	6 fragmente osoase animaliere	Situl de la Tărtăria-Gura Luncii, Județul Alba	Neestimată
LUD	6 fragmente osoase umane și animaliere	Situl de la Luduș, Județul Mureș	Sec. XVII-X î. Hr.
SOI	Mandibulă de capră	Situl Șoimuș, Județul Hunedoara	Necunoscută (peste 10.000 de ani vechime)

• Tărtăria este cunoscută pentru "Tăblițele de la Tărtăria", descoperite de arheologul român Nicolae Vlassa în anul 1961.

• **Vârsta estimată 5300 î.Hr.** și semnele încrustate reprezintă un înscris, atunci ele ar trebui să reprezinte cele mai vechi artefacte scrise din lume.

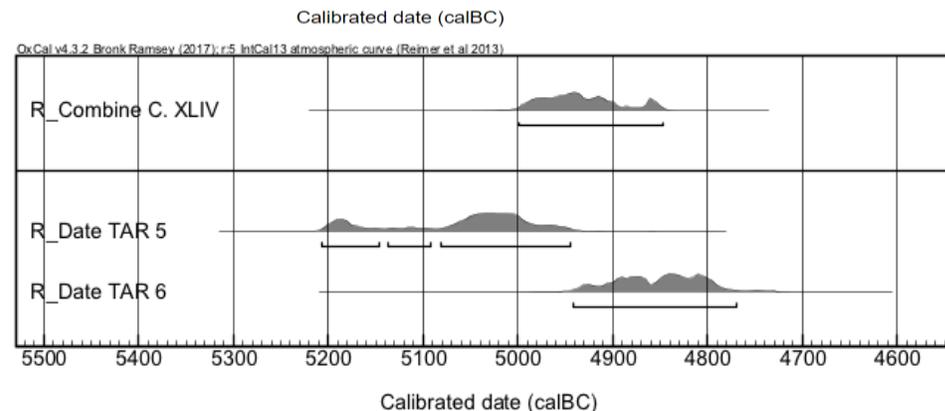
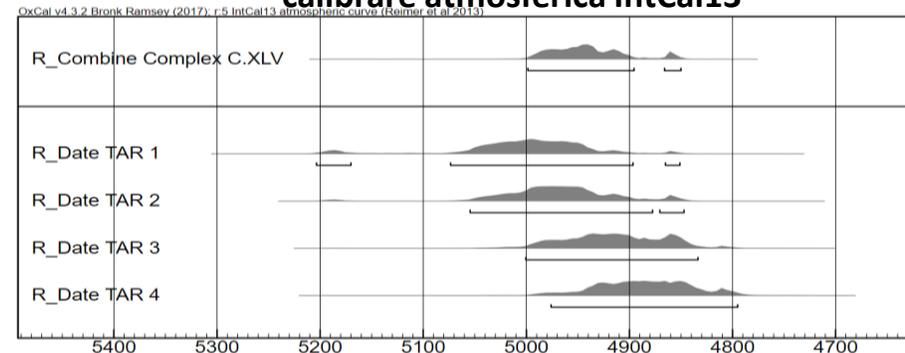
Analiza probelor vizează datarea fazelor II-IV a Culturii Wietenberg din Epoca Bronzului Mijlociu din centrul Transilvaniei.

Importanța datării constă în faptul că ne oferă primele date despre vechimea comunităților Starčevo-Criș de faze IIA-IIB și IIIA-IIIB din sudul Munților Apuseni.

*F. Brock et al. Current pretreatment methods for AMS radiocarbon dating at the Oxford Radiocarbon Accelerator Unit (ORAU)

Fragmentele osoase de la Situl Tărtăria

Calibrarea datelor cu programul OxCal v4.3.2, folosind curba de calibrare atmosferică IntCal13



- ✓ Potrivit datelor AMS probele de la TAR 1 –TAR 4 provin din același context stratigrafic, cu o vârstă de 4860 –4851 calBC;
- ✓ Pentru probele TAR 5, TAR 6, rezultatele arată că sunt mai vechi (5000-4848 calBC) decât probele TAR1 –TAR 4;

- ✓ Analizor elemental → Raport atomic C/N → Grad de conservare colagen;
- ✓ Valorile raportului atomic C/N: 2.9 – 3.6 → recomandare prelucrare probe oase;
- ✓ Rezultatele experimentale privind calitatea colagenului extras și datele obținute prin AMS, pentru cele șase probe prelevate de la Tărtăria, sunt prezentate în tabelul de mai jos.

Concentrațiile de azot și carbon și datele privitoare la vârstă obținute prin AMS pentru probele din os de la Tărtăria

Codul probei	Masa (mg)	N (%)	C (%)	Raportul atomic C/N	Vârsta radiocarbon (ani BP)	Vârsta calibrată (cal BC)	Probabilitatea pentru $\sigma = 2$ (%)
TAR 1	3,24	3,36	12,10	4,20	6082 ±33	5204-5171 5074-4897 4866-4852	4,4 89,6 1,4
TAR 2	3,31	3,44	12,07	4,09	6063 ± 33	5055-4878 4871-4848	90,5 4,9
TAR 3	3,67	2,47	8,91	4,21	6023± 32	5001-4834	95,4
TAR 4	3,63	3,73	12,30	3,85	5996± 32	4977-4796	95,4
TAR 5	3,20	3,45	11,98	4,05	6112± 33	5207-5146 5138-5093 5082-4945	18,7 6,8 70,0
TAR 6	3,44	3,75	11,28	3,51	5966± 32	4943-4770	95,4

DISEMINARE REZULTATE

- Rezultatele obținute au fost prezentate la simpozionul “The 18th International Symposium on 14C&Archeology” din Scoția, 2016, **O. Gaza**, **T. Sava**, **C. Simion**, **D. Păceșilă**, **B. Ștefan**, **I. M. Stanciu**, **G. Sava**, „Radiocarbon dated samples at Bucharest RoAMS Laboratory – Placing the results into the archeological context throughout the Romanian territory”

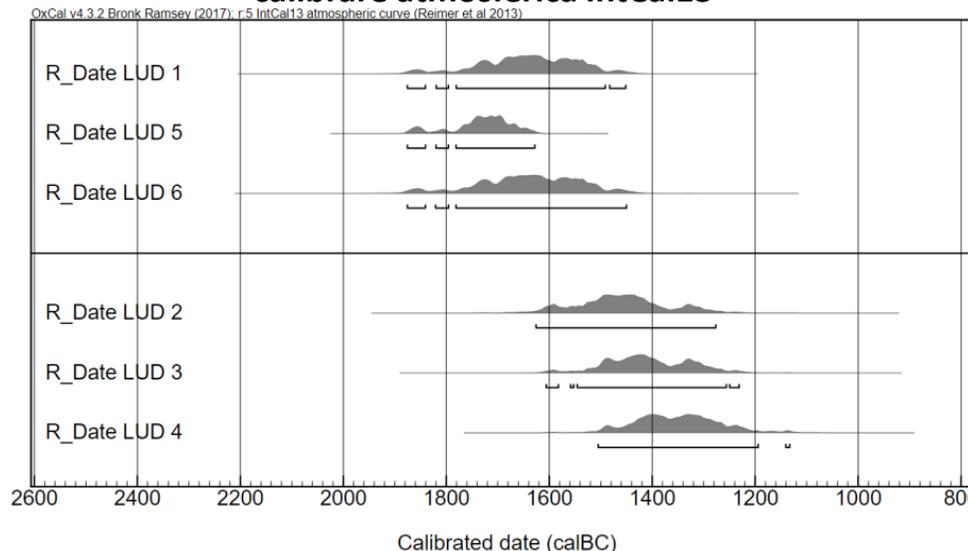
Fragmentele osoase de la Situl Luduș

- ✓ Valoarea raportului atomic C/N se încadrează în intervalul recomandat;
- ✓ Rezultatele experimentale privind calitatea colagenului extras și datele obținute prin AMS, pentru cele șase probe prelevate de la Luduș, sunt prezentate în tabelul de mai jos.

Concentrațiile de azot și carbon și datele privitoare la vârstă obținute prin AMS pentru colagenul extras din probele de la Luduș

Codul probei	Masa (mg)	N (%)	C (%)	Raportul atomic C/N	Vârsta radiocarbon (ani BP)	Vârsta calibrată (cal BC)	Probabilitatea pentru $\sigma = 2$ (%)
LUD 1	3,45	12,80	35,10	3,20	3346±73	1876-1841	3,0
						1820-1797	1,6
						1781-1492	88,6
						1483-1452	2,3
LUD 2	3,21	16,34	44,45	3,17	3186±73	1626-1277	95,4
LUD 3	3,43	11,15	30,30	3,17	3147±66	1607-1583	1,8
						1559-1553	0,4
						1546-1257	92,0
						1250-1232	1,3
LUD 4	3,47	12,15	33,21	3,19	3101±66	1506-1195	95,0
						1141-1134	0,4
LUD 5	3,37	10,37	28,33	3,19	3422±36	1876-1841	8,9
						1821-1797	4,1
						1782-1629	82,4
LUD 6	3,38	1,18	4,47	4,42	3345± 78	1876-1841	3,3
						1821-1796	1,9
						1782-1451	90,1

Calibrarea datelor cu programul OxCal v4.3.2, folosind curba de calibrare atmosferică IntCal13



- ✓ Cele 6 probe au fost împărțite în funcție de zonele de prelevare și calibrarea datelor ^{14}C a arătat că există o concordanță între datele radiocarbon și vârsta ceramicilor aferente sitului arheologic.
- ✓ Proba LUD 6 (C/N=4,42) nu se abate foarte mult de la intervalul recomandat și osul a avut șanse mari de a fi procesat cu succes în vederea datării;

DISEMINARE REZULTATE

- ☐ Rezultatele obținute au fost prezentate la simpozionul “The 18th International Symposium on 14C&Archeology” din Scoția, 2016,
- ☐ Capitol de carte, “Radiocarbon dating of the bone samples – The Bronze Age from Luduș”, Sándor Berecki, Bibliotheca Musei Marisiensis, Seria Arheologică X, Ed. MEGA, Cluj-Napoca, 2016

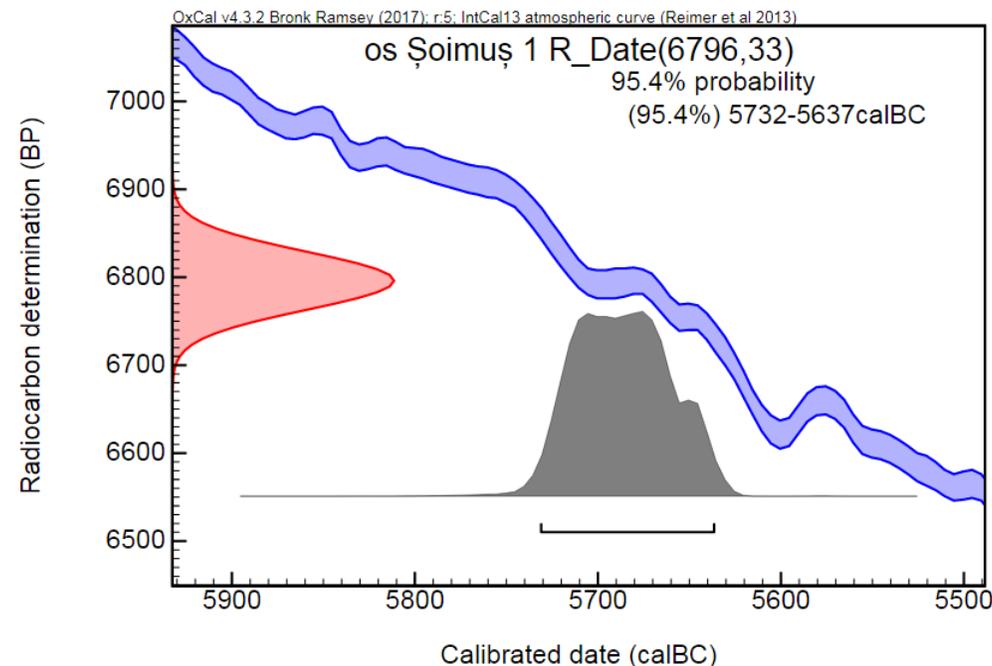
Fragmentele osoase de la Situl Șoimuș 1

- ✓ Pre-screening realizat în vederea stabilirii șanselor de datare cu ^{14}C a mandibulei de capră prelevată din Situl de la Șoimuș 1;
- ✓ Raportul atomic C/N = 3,27 → osul poate fi prelucrat chimic
- ✓ În urma grafitizării a rezultat o cantitate semnificativă de carbon, care a condus la o **vârsta radiocarbon de 6796 ± 33 ani BP.**

Concentrațiile de azot și carbon și datele privitoare la vârstă obținute prin AMS pentru proba de os de la Șoimuș

Codul probei	Masa (mg)	N (%)	C (%)	Raportul atomic C/N	Vârsta radiocarbon (ani BP)	Vârsta calibrată (cal BC)	Probabilitatea pentru $\sigma = 2$ (%)
Șoimuș	3,35	7,97	22,35	3,27	6796 ± 33	5732-5637	95,4

Datele ^{14}C calibrate cu programul OxCal pentru Situl Șoimuș



DISEMINARE REZULTATE

Rezultatele obținute au fost prezentate la simpozionul “The 18th International Symposium on ^{14}C &Archeology” Edinburgh, Scotland, June 27 - July 1, 2016
O. Gaza, T. Sava, C. Simion, D. Paceașilă, B. Ștefan, I. M. Stanciu, G. Sava,
 „Radiocarbon dated samples at Bucharest RoAMS Laboratory – Placing the results into the archeological context throughout the Romanian territory”

- ✓ Vârsta radiocarbon obținută este foarte apropiată de cea **estimată de arheologi: 6950 ani BP;**
- ✓ **Intervalul calendaristic** obținut în urma calibrării este **5732-5637 calBC** cu probabilitatea de 95,4%;
- ✓ Acest **rezultat** a reprezentat **cea mai veche vârstă obținută** în urma datării unui **os** în **Laboratorul RoAMS.**

Descrierea probelor și pre-tratarea chimică a lemnului

➤ Protocolul de extragere a alfa-celulozei din lemn*

Curățarea probelor

- inspectarea la microscop
- cântărirea probei pentru prelucrarea chimică

Tratamentul bazic

- 20g sol NaOH 4%
- 18 ore, 450 rpm, 80 °C
- spălare / centrifugare până se atinge pH = 7

Tratamentul acid

- 20g sol HCl 4%
- 90 minute, 450 rpm, 80 °C
- spălare / centrifugare până se atinge pH = 7

Tratamentul bazic

- 20g sol NaOH 4%
- 60 minute, 450 rpm, 80 °C
- spălare / centrifugare până se atinge pH = 7

Tratamentul acid

- 20g sol HCl 4%
- 60 minute, 450 rpm, 80 °C
- spălare / centrifugare până se atinge pH = 7

Faza de albire

- 20g sol NaClO₂ 10% + 1 mL HCl 4%
- 90 minute, 450 rpm, 80 °C
- spălare / centrifugare până se atinge pH = 7

Liofilizare

- condiții liofilizare: -45°C, 0,040mbar,
- 16-18 ore

➤ Descrierea probelor

Au fost studiate două probe de lemn, a căror vechime nu se cunoaște cu exactitate:

- Trapeză (masă);
- Monoxilă (barcă cioplită dintr-un singur trunchi de copac).

Descrierea probelor de lemn datate la RoAMS

Proba	Descrierea probei	Proveniența	Vârsta estimată
TRA	Trapeză	Comuna Corbi, Județul Argeș	sec. XVI-XVII
MON	Monoxilă	Comuna Ostrov, Județul Constanța	necunoscută



Trapeza de la Mănăstirea Corbii de Piatră

- Prima atestare documentară a Mănăstirii Corbii de Piatră apare în anul 1512.
- Legendă locală, în care se presupune că trapeza este din vremea lui Neagoe Basarab (1512-1521).



Monoxilă descoperită în 2015, Ostrov, Județul Constanța

Folosită pentru:

- pescuit;
- transport
- război,

Nu se cunosc informații despre vechimea ei.

*M. Nemeș et al. Alternative methods for cellulose preparation for AMS measurements, *Radiocarbon* Vol. 52(2–3), 1358–1370.

- ✓ În urma combustiei probelor în analizorul elemental se obțin % de C și N caracteristice pentru celuloza extrasă din lemn (45-46% C și aprox 0% N);
- ✓ Vârsta radiocarbon obținută pentru cele două probe se încadrează în intervalul calendaristic estimat de arheologi.

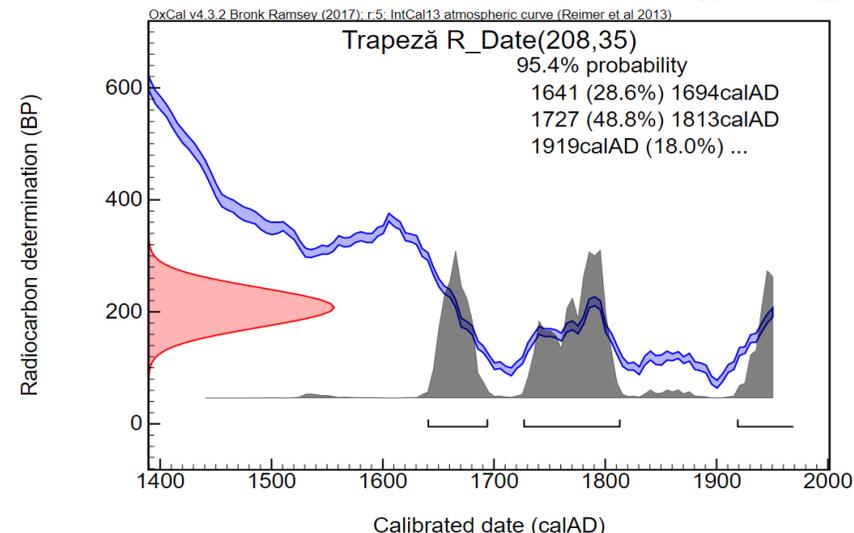
Concentrațiile de azot și carbon și datele privitoare la vârstă obținute pentru probele din lemn

Numele probei	Masa (mg)	N (%)	C (%)	Raportul atomic C/N	Vârsta radiocarbon (ani BP)	Vârsta calibrată (cal AD)	Probabilitatea pentru $\sigma = 2$ (%)
TRA	3,67	0,05	46,74	968,50	208 ± 35	1641-1694	28,6
						1727-1813	48,8
MON	2,30	0,09	45,68	508.89	860 ± 27	1050-1083	7,9
						1127-1135	1,1
						1151-1255	86,4

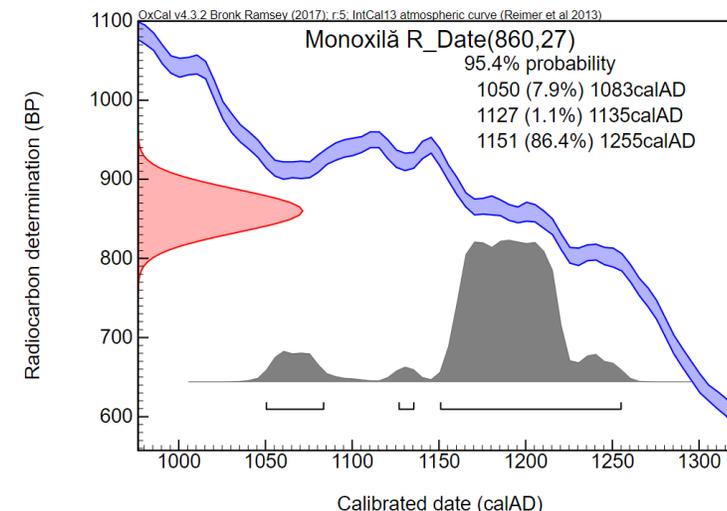
DISEMINARE REZULTATE

Rezultatele obținute au fost prezentate la simpozionul "The 18th International Symposium on ¹⁴C&Archeology" Edinburgh, Scotland, June 27 - July 1, 2016

O. Gaza, T. Sava, C. Simion, D. Păceșilă, B. Ștefan, I. M. Stanciu, G. Sava, „Radiocarbon dated samples at Bucharest RoAMS Laboratory – Placing the results into the archeological context throughout the Romanian territory”



Datele ¹⁴C calibrate cu programul OxCal pentru proba TRA.



Datele ¹⁴C calibrate cu programul OxCal pentru proba MON.

Descrierea probelor și pre-tratarea chimică a cărbunelui

➤ Protocolul de pre-tratare chimică a cărbunelui*

Curățarea probelor

- vizualizarea la microscop
- extragerea fragmentelor de cărbune



Tratament acid

- 20 g sol. HCl 4%
- agitare 20 minute, 450 rpm, 80 °C
- spălare / centrifugare până se atinge pH = 7



Tratament bazic

- 20 g sol NaOH 0,2M
- agitare 20 minute, 450 rpm, 80 °C
- spălare / centrifugare până se atinge pH = 7



Tratament acid

- 20 g sol. HCl 4%
- agitare 1 oră, 450 rpm, 80 °C
- spălare / centrifugare până se atinge pH = 7



Uscarea

- etuvă de vid, 4 ore, 60°C

➤ Descrierea probelor

Au fost studiate două seturi de probe de cărbune:

- setul 1: 3 probe de cărbune provenite din situl arheologic Enisala – așezare medievală;
- setul 2: 1 probă de cărbune din situl arheologic Poiana Cireșului – cea mai veche așezare omenească din România, de peste 10.000 de ani;



Cetatea medievală Enisala,
Județul Tulcea

- **Situl Enisala** reprezintă unul din cele mai întinse situri arheologice din România, cuprinzând 402 de complexe arheologice atribuite diferitelor culturi (Gumelnița, Babadag, etc).

Descrierea probelor sub formă de cărbune datate la RoAMS

Proba	Descrierea probei	Proveniența	Vârsta estimată
PAL	Fragmente carbonizate	Palanca, Comuna Enisala, Județul Tulcea	sec. XIV-XV
CIR	Proba de cărbune	Comuna Poiana Cireșului, Județul Neamț	Necunoscută (peste 10.000 de ani vechime)



În 2001, în nivelul Gravetian III, era descoperit primul colier din 12 cochilii de melci perforați atribuiți speciei *Lithoglyphus naticoides*, din Paleoliticul din România, cu o vârstă de 31,969 ani.

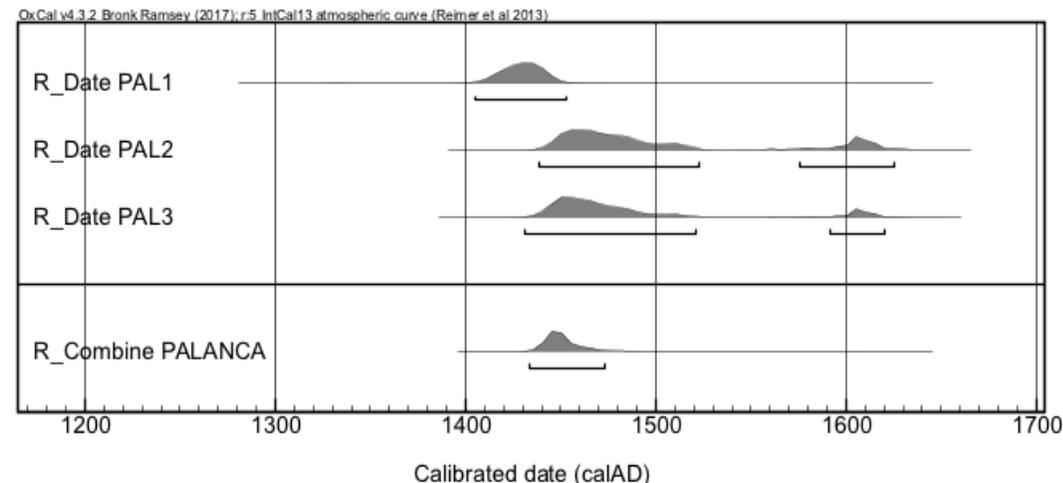
*F. Brock et al. Current pretreatment methods for AMS radiocarbon dating at the Oxford Radiocarbon Accelerator Unit (ORAU), Radiocarbon, Vol 52, No 1, 2010, p 103–112

✓ Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul de mai jos

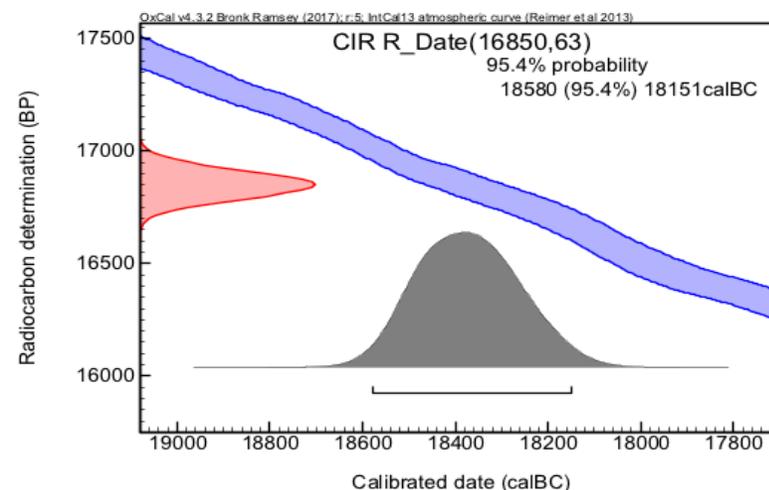
Concentrațiile de azot și carbon și datele privitoare la vârstă obținute experimental pentru probele din cărbune

Numele probei	Masa (mg)	N (%)	C (%)	Raportul atomic C/N	Vârsta radiocarbon (ani BP)	Vârsta calibrată (cal BC/AD)	Probabilitatea pentru $\sigma = 2$ (%)
PAL 1	2,65	0,24	78,90	383,54	485 ± 31	1405-1453	95,4
PAL 2	3,30	0,13	77,63	696,68	397 ± 29	1435-1522	75,5
				427,67	410 ± 29	1592-1620	11,4
PAL 3	2,97	0,21	76,98	163,90	16,850 ± 63	18,580-18,151	95,4

- ✓ **Vârstele obținute pentru cele 3 probe de cărbune aparținând sitului arheologic Enisala-Palanca se grupează în jurul aceluiași interval calendaristic, sugerând că aparțin aceleiași perioade istorice, și este în concordanță cu cel estimat de arheologi ;**
- ✓ **Proba de cărbune de la Poiana Cireșului intervalul calendaristic obținut a fost de 18580 – 18151 calBC cu o probabilitate de 95,4%; valoare care confirmă că acest sit este unul din cele mai vechi situri arheologice din Europa;**
- ✓ **Obținerea unui interval cronologic atât de vechi cu o eroare de doar 60 de ani, confirmă că cărbunile a fost bine prelucrat iar măsurătorile AMS s-au realizat în condiții excelente.**



Datele ¹⁴C calibrate cu programul OxCal pentru probele din Situl Palanca



Datele ¹⁴C calibrate cu programul OxCal pentru proba din situl Poiana Cireșului

CAPITOLUL 4: Folosirea HPLC în datarea cu radiocarbon

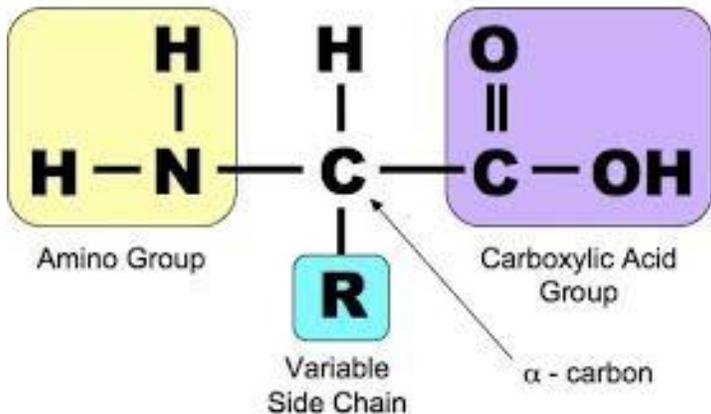


Conservarea
probelor

Osul / coalgenul
degradat

Influența mediului

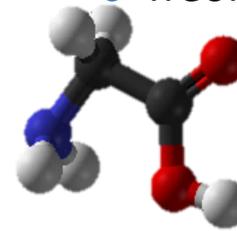
- înconjurător /
contaminanților



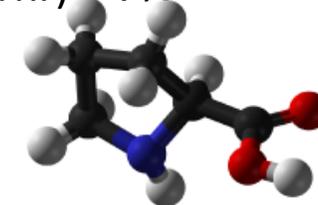
**DATAREA
AMINOACIZILOR - HPLC**

□ In colagenul de Tip I → aminoacizi abundenti

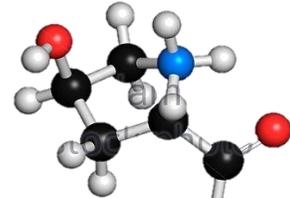
- Glicina (Gly) – 33%
- Prolina (Pro) – 12%
- **Hidroxirolina (Hyp) – 10%**
- Alanina (Ala) – 10%
- Acidul glutamic (Glu) – 7%
- Treonina (Thr) – 7%



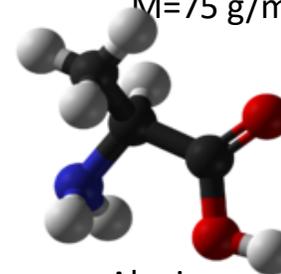
Glicina
M=75 g/mol



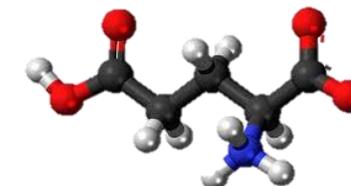
Prolina
M=115 g/mol



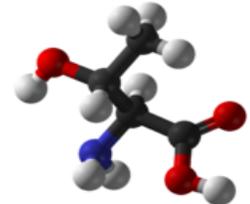
Hidroxirolina
M=131 g/mol



Alanina
M=89 g/mol



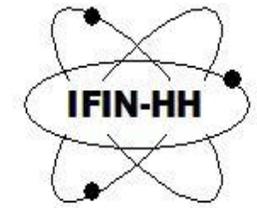
Acid Glutamic
M=147 g/mol



Treonina
M=119 g/mol



CAPITOLUL 4: Folosirea HPLC în datarea cu radiocarbon



STUDIU 1

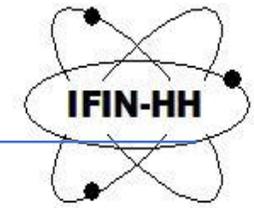
- **Caracterizarea a patru din cele mai comune standarde de aminoacizi folosite în datarea cu radiocarbon;**
- Influența utilizării HPLC asupra fracționării izotopice a carbonului în cele patru standarde;
- Corelarea între vârsta obținută prin radiocarbon (atât direct cât și utilizând HPLC) și modul de producere a fiecărui aminoacid studiat.

STUDIU 2

- **Datarea unor materiale osteologice, care au prezentat dificultăți în atribuirea vârstei, pe baza datării aminoacizilor constituenți;**
- Comparatie între datele obținute pe aminoacizi (în principal hidroxiprolină), și cele obținute pentru colagenul brut;
- Investigarea celor mai abundenți aminoacizi din colagenul osos: glicină (Gly), prolina (Pro), hidroxiprolină (Hyp), alanină (Ala) și acidul glutamic (Glu).



STUDIUL 1 – CARACTERIZAREA STANDARDELOR DE AMINOACIZI FOLOSIȚI ÎN DATAREA CU RADIOCARBON



Prepararea probelor

4 tipuri de standarde de aminoacizi furnizate de firma Sigma-Aldrich;

Soluții în concentrație de 10 mg/mL, folosind apă ultra pură;

2 seturi de probe matori de proces;

Pentru îndepărtarea contaminanților organici sticlăria din laborator a fost încălzită la 600°C timp de 3 ore înainte de a fi folosită;

Analiza cromatografică

Analizele au fost realizate pe sistemul Shimadzu cu două unități de livrare al solventului de tip LC-20AD;

Coloana C-18, volumul de injectare 1000 μ L, faza mobilă apă ultra pură;

Debitul 6mL/min, timpul de achiziție 150 min;

Analiza elementală și grafitizarea

Pentru a determina procentul de C, N și raportul masic C/N, probele au fost arse în analizorul elemental;

Dioxidul de carbon obținut a fost transformat în grafit;

În final s-a obținut o probă sub forma unui amestec omogen de carbon și fier în raportul masic 1:5;

Datarea prin radiocarbon

Analiza izotopilor stabili de carbon și datarea prin radiocarbon au fost efectuate la Acceleratorul Tandetron 1 MV din IFIN-HH;

Pentru determinarea vârstei din rezultatele experimentale obținute prin AMS, rapoartele $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ și $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ au fost calibrate la valorile acelorași rapoarte obținute pentru standardul folosit Oxa II (SRM 4990C)



Studiul 1 – Caracterizarea standardelor de aminoacizi

Rezultate și discuții



✓ Determinarea raportului C/N

Procentele de C, N precum și raportul masic C/N, obținute cu ajutorul EA, sunt prezentate în tabelul de mai jos, pentru cele patru standarde de aminoacizi fără folosirea HPLC și respectiv, în cazul folosirii lui.

Comparație între datele experimentale și teoretice obținute pentru standardele de aminoacizi

Nr. Crt.	Aminoacidul	C/N (direct)	C/N (HPLC)	C/N (teoretic)
1	Gly	1,718 ± 0,018	1,8112 ± 0,009	1,715
2	Ala	2,625 ± 0,030	2,651 ± 0,026	2,572
3	Hyp	4,323 ± 0,075	4,423 ± 0,007	4,287
4	Pro	4,258 ± 0,002	4,338 ± 0,039	4,287

Valorile experimentale ale raportului C/N obținute pentru fiecare aminoacid sunt foarte apropiate de valorile teoretice și de cele specificate de producător.

DISEMINARE REZULTATE

Studiul a fost publicat în articolul „Verifying the influence of the HPLC method on carbon isotopic fraction of amino acids standards for radiocarbon dating”, în U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 80, Iss., 2, 2018.

✓ Analiza radiocarbonului

Măsurările de radiocarbon au fost efectuate la laboratorul RoAMS folosind instalația AMS de 1MV de la IFIN-HH. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul de mai jos.

Vârsta experimentală a aminoacizilor măsurați prin AMS la 1MV

Nr. Crt.	Aminoacidul	Aminoacidul brut		Aminoacidul după folosirea HPLC	
		Vârsta radiocarbon (ani BP)	Procent din Carbonul Modern (pCM, %)	Vârsta radiocarbon (ani BP)	Procent din Carbonul Modern (pCM, %)
1	Gly	25,370 ± 347	4,25	24,395 ± 292	4,80
2	Ala	31,930 ± 139	1,88	24,077 ± 77	4,99
3	Pro	-505 ± 30	106,49	-531 ± 29	106,83
4	Hyp	-419 ± 44	105,35	-357 ± 44	104,54

Din datele obținute a reieșit că utilizarea HPLC nu influențează semnificativ vârsta a trei dintre standardele de aminoacizi studiați;

Alanină – vârstă mai mică decât cea obținută pe același tip de aminoacid brut; neuniformitatea lotului sau contaminarea cu carbon "modern" CO₂ atmosferic dizolvat în faza mobilă

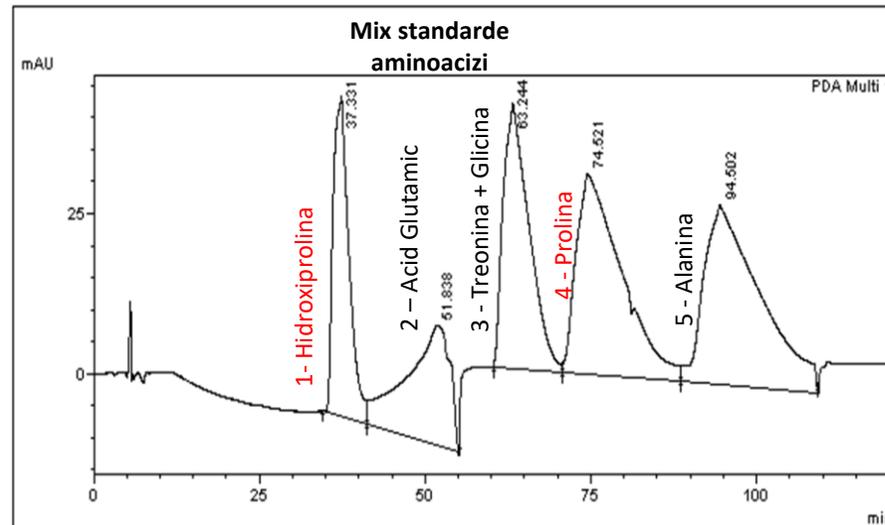
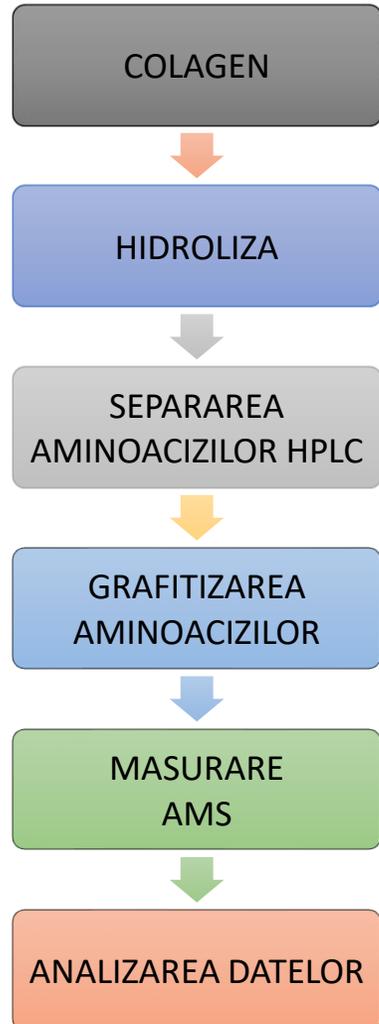
Analizând vârstele radiocarbon obținute s-a putut face, pentru prima dată o corelare, între vârsta și procesul de fabricare a celor patru standarde de aminoacizi:

- glicină și alanină – vârste mari → sinteză chimică directă din hidrocarburi (petrol)
- prolina și hidroxiprolina – vârste mici → metoda de fermentație care folosește CO₂ atmosferic contemporan (modern).

STUDIUL 2 – FOLOSIREA HPLC PENTRU DATAREA MATERIALULUI OSTEOLGIC CARE PREZINTĂ DIFICULTĂȚI ÎN ATRIBUIREA VECHIMII

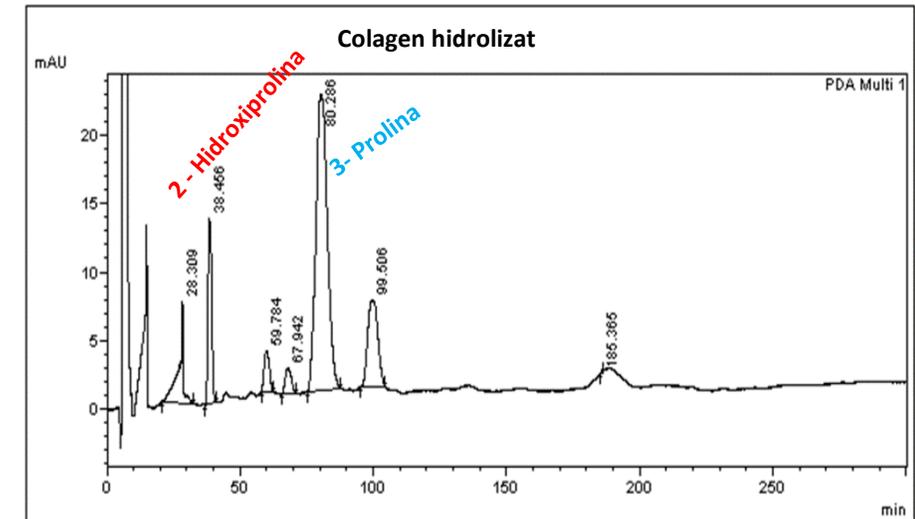


➤ Protocol de lucru pentru datarea aminoacizilor din collagen*



PDA Ch1 20.5mm 4mm

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	37.331	8304378	49713	13.990	29.424
2	51.838	8415738	18721	14.178	11.081
3	63.244	11184919	41181	18.843	24.374
4	74.521	14875460	31344	25.060	18.552
5	94.502	16578406	27993	27.929	16.569
Total		59358901	168953	100.000	100.000



PDA Ch1 19.5mm 4mm

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %	Tailing Factor
1	28.309	870518	7464	7.920	13.828	0.702
2	38.456	1291966	13508	11.754	25.024	1.259
3	59.784	418245	3058	3.805	5.664	1.172
4	67.942	292568	1878	2.662	3.479	1.114
5	80.286	6435654	21644	58.552	40.096	1.157
6	99.506	1681302	6389	15.297	11.835	1.157
7	185.365	1137	40	0.010	0.075	0.000

Descrierea probelor osoase care au prezentat dificultăți în atribuirea vechimii



- Au fost studiate patru probe de oase provenind din două situri arheologice;
- Tipul probelor analizate și vârsta estimată de arheologi pe baza artefactelor găsite în același context arheologic cu materialul osteologic, sunt prezentate în tabel.



Împungătoare din os descoperită în situl arheologic „Capul Dealului”

- Probele CDE 1 și CDE 2 au fost furnizate de către Muzeul de Istorie Națională și Arheologie Constanța și provin din situl arheologic „Capul Dealului” din comuna Oltina, Județul Constanța.



Cele două morminte din altarul bisericii paraclis de la „Curtea Domnească” din Târgoviște

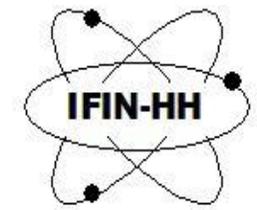
Descrierea probelor osoase care au prezentat dificultăți în atribuirea vechimii

Proba	Descrierea probei	Vârsta estimată
CDE 1	Împungătoare din os	sec. XI-XII
CDE 2	Astragal	sec. XI-XII
CDT 1	Fragment de os uman	Sec. XV
CDT 2	Fragment de os uman	Sec. XV
CDT 3	Fragment de os uman contaminat în laborator	Sec. XV

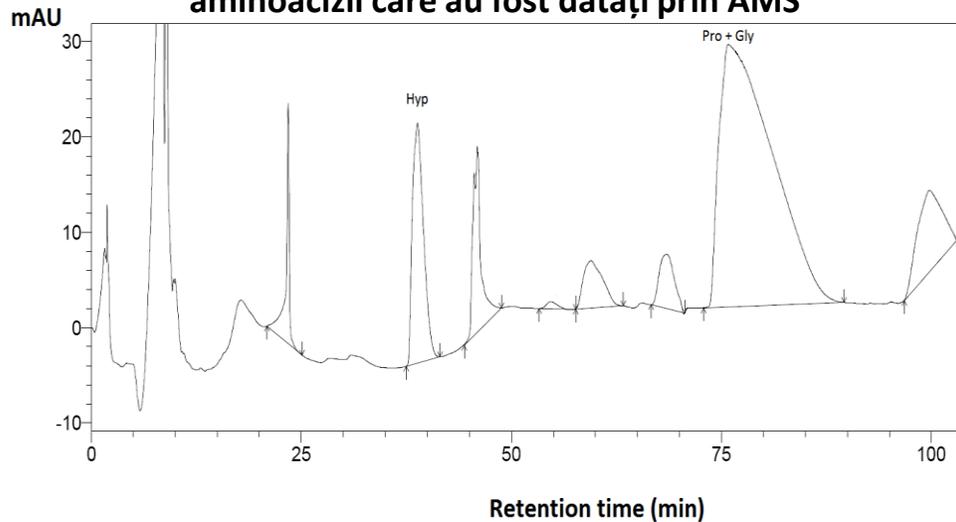
- Probele CDT 1 și CDT 2 provin de la Complexul Muzeal „Curtea Domnească” din Târgoviște;
- Două morminte plasate la adâncimi diferite, conduce la ipoteza că unul poate fi mai vechi decât celălalt;
- Probele prezentau un miros caracteristic de mir-ipoteză că ar fi fost stropite cu mir bisericesc, conform cutumelor ortodoxe;
- O parte din proba CDT 2 a fost contaminată în laborator cu mir vechi, rezultând proba CDT 3.

Rezultate și discuții

STUDIU DE CAZ 1: Împungătoare din os (proba CDE 1)



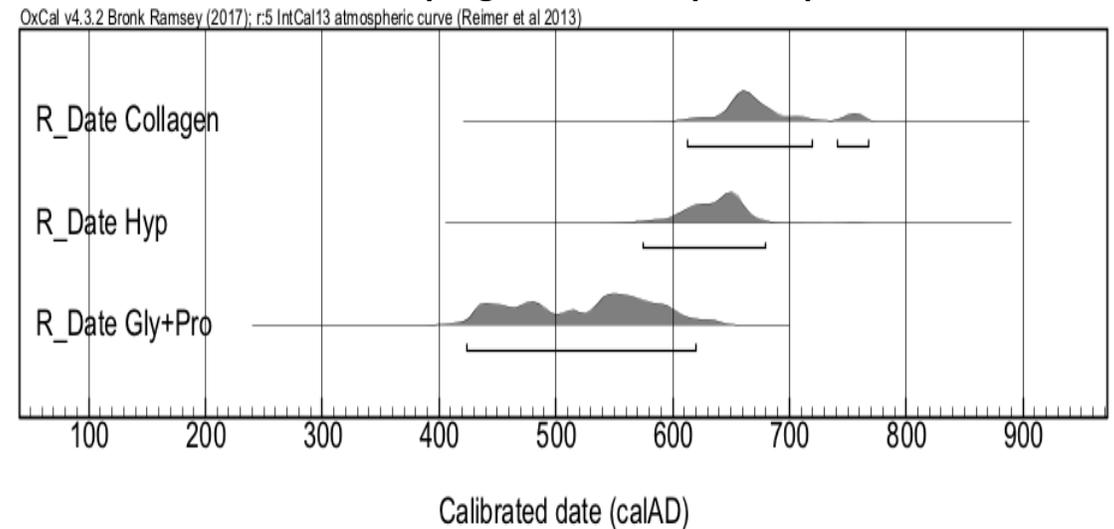
Cromatograma în care sunt indicați aminoacizii care au fost datați prin AMS



Datele experimentale obținute pentru proba CDE 1, după grafitizare și analiza AMS

Numele probei	Masa (mg)	N (%)	C (%)	C/N	Vârsta radiocarbon (ani BP)	Vârsta calibrată (cal AD)	Probabilitatea pentru $\sigma = 2$ (%)
Colagen	3,38	15,99	43,72	3,19	1354 ± 39	612 – 720 741 – 767	85,1 10,3
Hyp	10	10,19	43,87	5,02	1398 ± 39	575 – 679	95,4
Pro+Gly	7	17,10	34,34	2,35	1523 ± 44	423 – 620	95,4

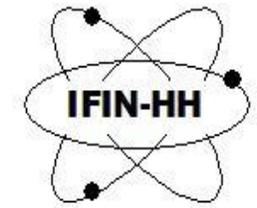
Datele ^{14}C calibrate cu programul OxCal pentru proba CDE 1



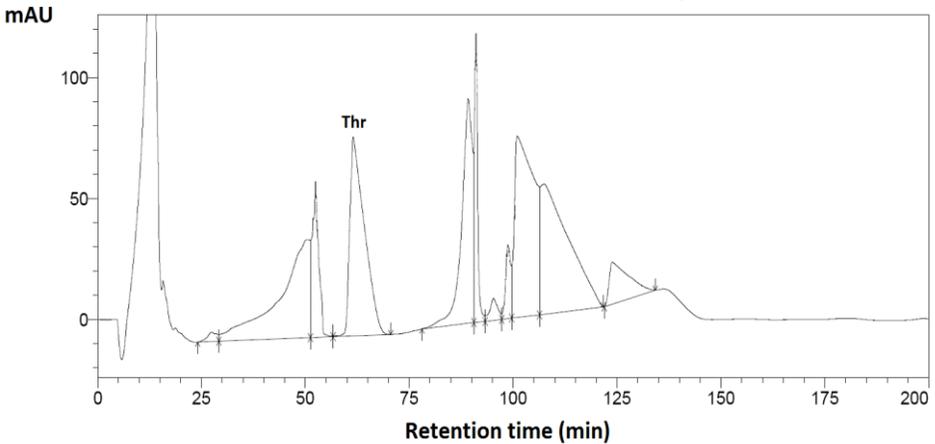
- ✓ Conținutul procentual de C, N și raportul atomic C/N, confirmă faptul că proba osoasă a fost bine conservată;
- ✓ Raportul atomic C/N pentru Hyp este aproape de valoarea teoretică de 4,99 – indică faptul că fracția Hyp este foarte pură după separare;
- ✓ Datarea fracției Hyp izolată din colagenul brut poate conduce la o vârstă mai sigură, datorită purității și caracteristicii Hyp de a fi găsit în cantități mari numai în oasele de mamifere;
- ✓ **Intervalul calendaristic 575-679 calAD, cu o probabilitate de 95,4%, se suprapune foarte bine cu cel estimat de arheologi pentru ceramica găsită în același loc.**

Rezultate și discuții

STUDIU DE CAZ 2: Astragal (proba CDE 2)



Cromatograma în care este indicat aminoacidul care a fost datat prin AMS



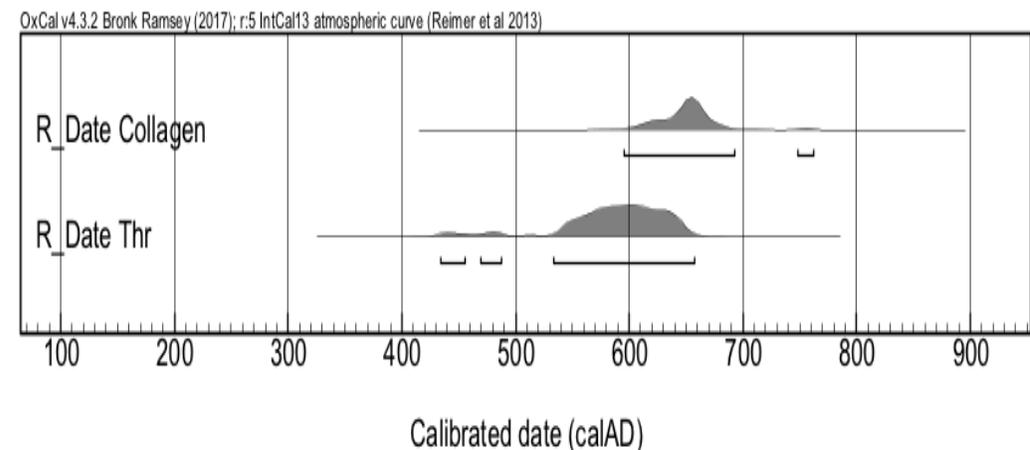
Datele experimentale obținute pentru proba CDE 2, după grafitizare și analiza AMS

Numele probei	Masa (mg)	N (%)	C (%)	C/N	Vârsta radiocarbon (ani BP)	Vârsta calibrată (cal AD)	Probabilitatea pentru $\sigma = 2$ (%)
Colagen	3,30	15,96	43,20	3,16	1378 ± 37	595 – 693 748 – 762	93,6 1,8
Thr	1,20	10,90	47,48	5,09	1467 ± 45	434 – 455 469 – 488 534 – 657	2,6 2,6 90,1

- Singurul aminoacid obținut cu o rezoluție foarte bună și într-o cantitate suficientă (1,20 mg) a fost Thr

- ✓ Valoarea 3,16 pentru raportul atomic C/N al colagenului brut este un indicator a bunei conservări a probei;
- ✓ Măsurătorile AMS pentru aminoacidul Thr nu au furnizat o vârstă de încredere – valoarea raportului atomic C/N obținut pentru acest aminoacid este mult prea mare decât valoarea teoretică, și anume 4.
- ✓ Posibilă contaminare externă de carbon ^{14}C "carbon mort"
- ✓ **Vârsta radiocarbon obținută pentru colagenul brut poate fi considerată de încredere comparând acest rezultat cu ceramica datată sec. IV-VII din același sit arheologic;**

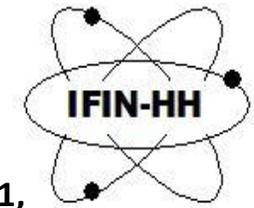
Datele ^{14}C calibrate cu programul OxCal pentru proba CDE 2



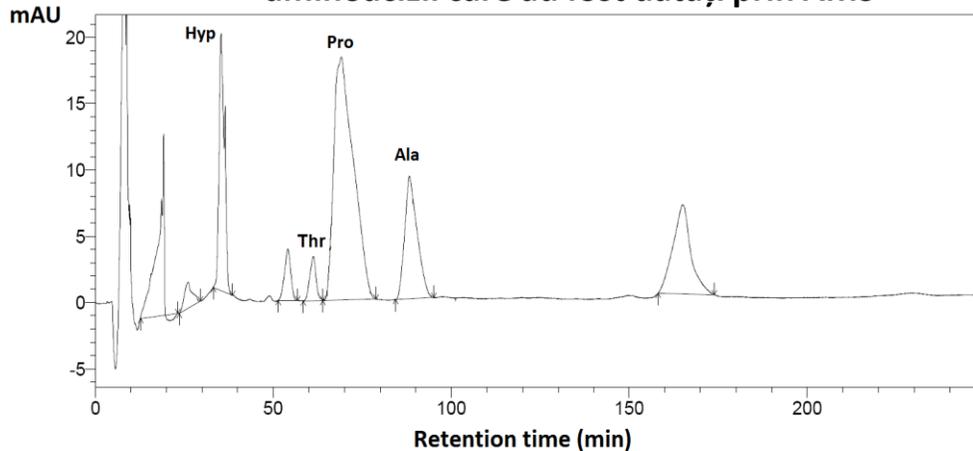


Rezultate și discuții

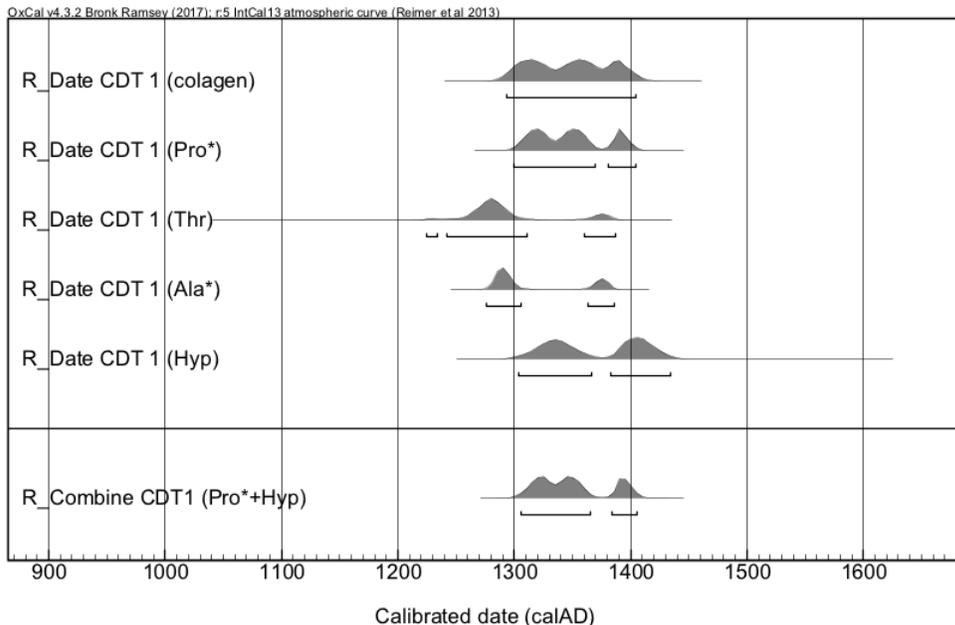
STUDIU DE CAZ 3: Proba CDT 1 - fragment osos uman



Cromatograma în care sunt indicați aminoacizii care au fost datați prin AMS



Datele ¹⁴C calibrate cu programul OxCal pentru proba CDT 1



Datele experimentale obținute pentru proba CDT 1, după grafitizare și analiza AMS

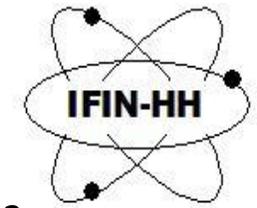
Numele probei	Masa (mg)	N (%)	C (%)	C/N	Vârsta radiocarbon (ani BP)	Vârsta calibrată (cal AD)	Probabilitatea pentru $\sigma = 2$ (%)
Colagen	3,60	13,56	37,05	3,19	614 ± 33	1293 – 1404	95,4
Pro*	1,87*	N/A	N/A	N/A	603 ± 18	1300 – 1368 1381 – 1404	74,7 20,7
Thr	3,32	18,04	39,53	2,56	713 ± 37	1225 – 1234 1242 – 1310 1360 – 1387	1,7 79,9 13,8
Ala*	0,47*	N/A	N/A	N/A	677 ± 18	1276 – 1306 1363 – 1385	66,3 29,1
Hyp	3,37	11,42	49,21	5,03	557 ± 38	1303 – 1366 1383 – 1434	49,4 46,0

*probele au fost analizate la Laboratorul Hertelendi

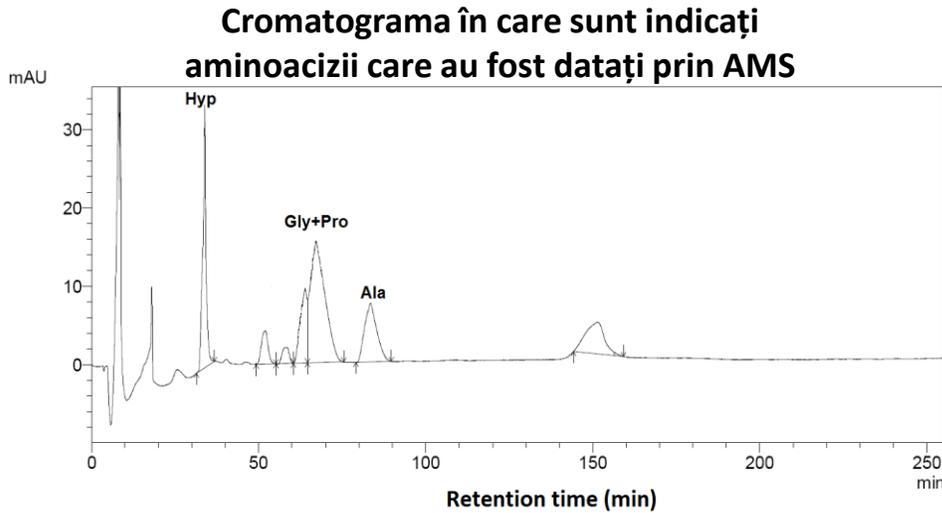
- ✓ Intervalele calendaristice pentru fiecare aminoacid sunt relativ apropiate și se încadrează în intervalul global 1225-1434 calAD aproximativ același interval obținut pentru colagen;
- ✓ Prin combinarea datelor ¹⁴C pentru aminoacizii Hyp și Pro, 2 intervale, care sunt convergente;
- ✓ **Aceste intervale nu cuprind anul 1415 dHr.** sau mijlocul secolului XV, când s-a presupus a fi construită Biserica paraclis, fie de Mircea cel Batrân, fie conform materialului arheologic colectat;
- ✓ **Rezultă că biserica a fost construită deasupra mormântului din care a fost prelevat fragmentul osos CDT 1, el fiind mai vechi decât aceasta.**

Rezultate și discuții

STUDIU DE CAZ 4: *Proba CDT 2 - fragment osos uman*



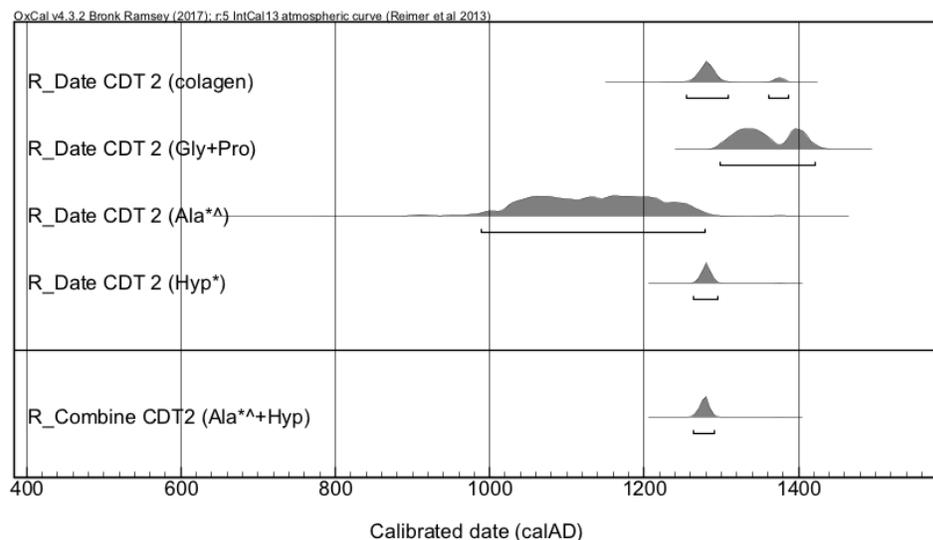
Datele experimentale obținute pentru proba CDT 2, după grafitizare și analiza AMS



Numele probei	Masa (mg)	N (%)	C (%)	C/N	Vârsta radiocarbon (ani BP)	Vârsta calibrată (cal AD)	Probabilitatea pentru $\sigma = 2$ (%)
Colagen	3,34	14,81	40,15	3,16	709 ± 31	1255 – 1308 1361 – 1387	83,2 12,2
Mix Gly+Pro	4,05	16,30	38,92	2,79	580 ± 39	1298 – 1421	95,4
Ala*^	0,11	N/A	N/A	N/A	888 ± 92	990 – 1279	95,4
Hyp*	1,11	N/A	N/A	N/A	713 ± 19	1264 – 1295	95,4

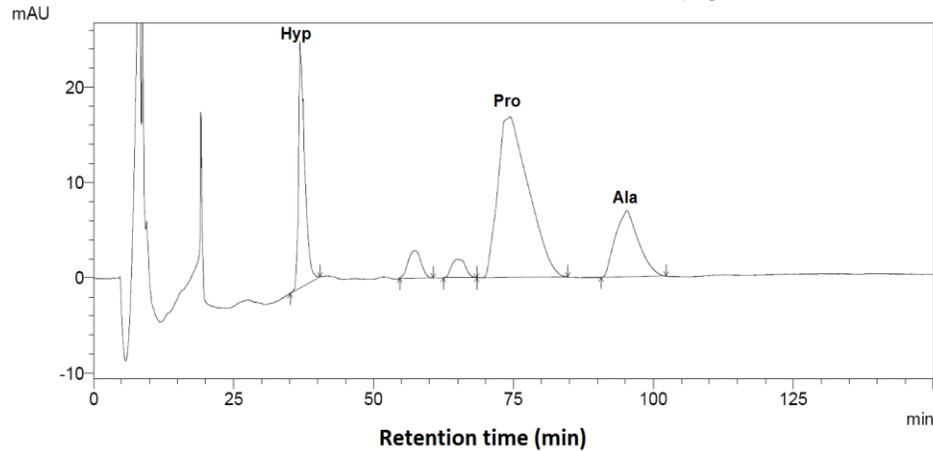
* indică că probele au fost analizate la Laboratorul Hertelendi și simbolul ^ arată că a fost folosită sursa de gaz

Datele ^{14}C calibrate cu programul OxCal v4.3.2 pentru proba CDT 2



- ✓ Din colagenul brut și Hyp, s-au obținut intervale aproape identice în ambele laboratoare, și anume 1255-1308 calAD pentru colagen și 1264-1295 calAD pentru Hyp ;
- ✓ Rezultatul pentru proba de colagen (1255-1308) este mult mai vechi decât perioada în care se presupune că s-a construit Biserica paraclis (1415 dHr.), dar și față de intervalul cronologic obținut pentru primul fragment osos uman studiat (1293-1404);
- ✓ **Rămășițele osoase din cele două morminte diferă între ele cu aproximativ 100 de ani.**

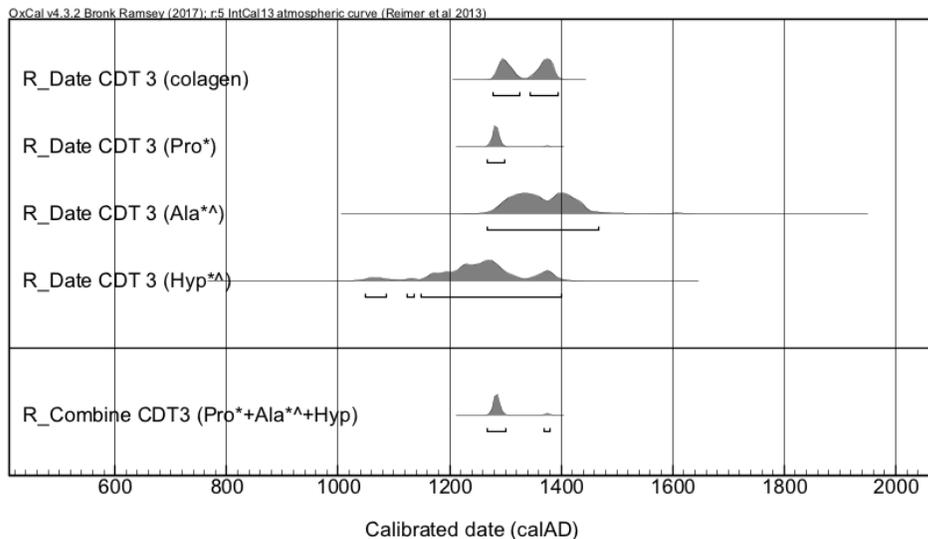
Cromatograma în care sunt indicați aminoacizii care au fost datați prin AMS



Datele experimentale obținute pentru proba CDT 3, după grafitizare și analiza AMS

Numele probei	Masa (mg)	N (%)	C (%)	C/N	Vârsta radiocarbon (ani BP)	Vârsta calibrată (cal AD)	Probabilitatea pentru $\sigma = 2$ (%)
Colagen	3,40	13,08	35,49	3,16	655±31	1278 – 1325 1344 – 1394	45,5 49,9
Pro*	2,44	N/A	N/A	N/A	704±18	1267 – 1299	95,4
Ala*^	0,55	N/A	N/A	N/A	569±84	1268 – 1468	95,4
Hyp*^	0,15	N/A	N/A	N/A	748±83	1049 – 1085	3,9
						1124 – 1137	1,2
						1150 – 1401	90,4

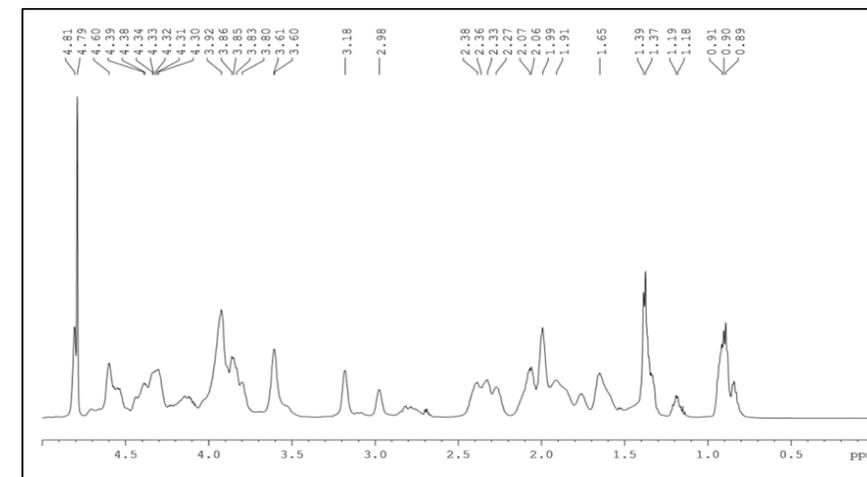
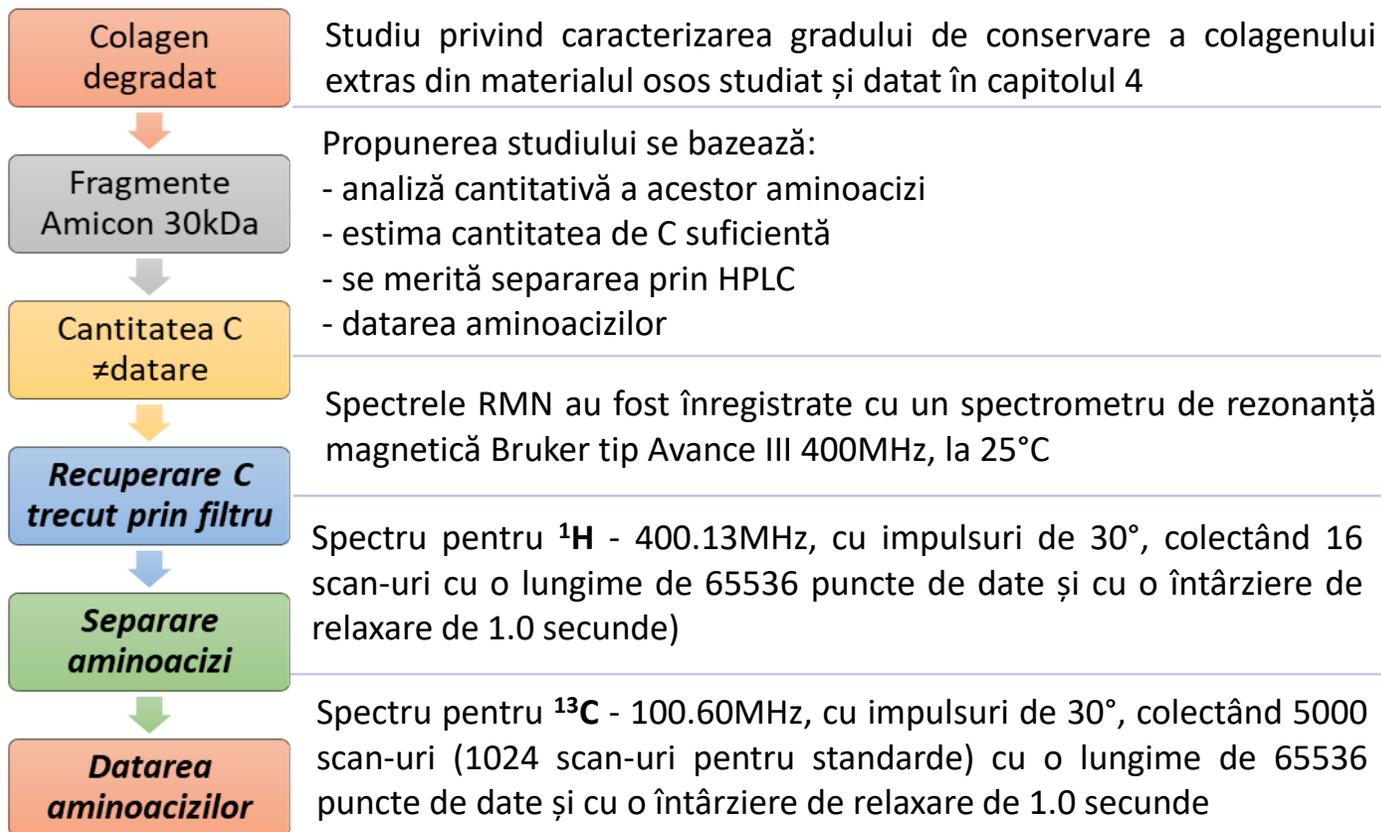
Datele ^{14}C calibrate cu programul OxCal pentru proba CDT 3



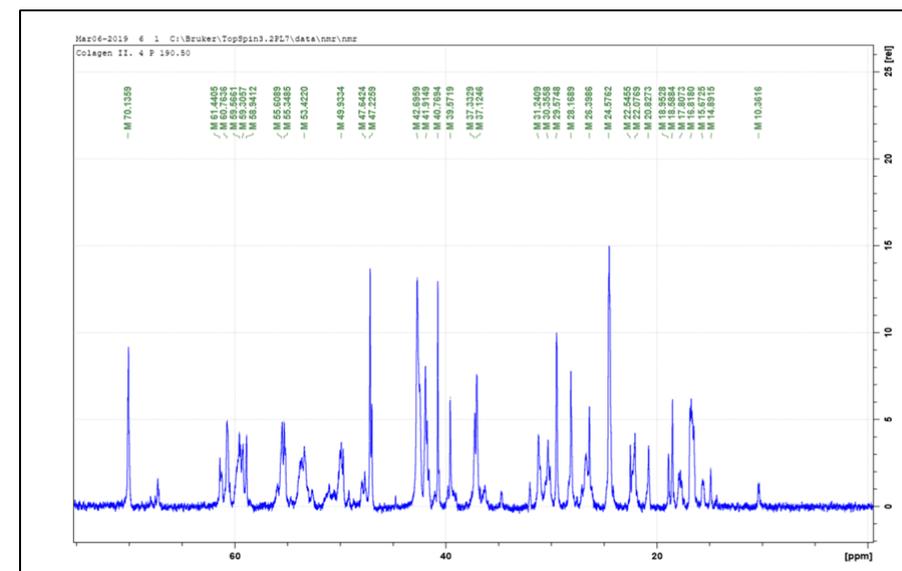
*indică că probele au fost analizate la Laboratorul Hertelendi și simbolul ^ arată că a fost folosită sursa de gaz

- ✓ Calibrarea vârstei radiocarbon pentru colagen a condus la două intervale calendaristice;
- ✓ Datarea Ala și Hyp a condus la perioade mai lungi calendaristice, datorită erorilor statistice mai mari rezulte ca o consecință a cantității foarte mici de probă;
- ✓ Folosind funcția R_Combine a programului OxCal, s-a obținut că valorile ^{14}C pentru toți aminoacizii datați (Pro*, Ala*^ și Hyp*^) sunt convergente;
- ✓ **Comparând intervalele obținute pentru colagenul brut și aminoacizii constituenți ele sunt foarte apropiate, ceea arată că contaminarea cu mir a fost eliminată cu succes.**

Aceste studii au fost prezentate în lucrarea intitulată “Comparative radiocarbon dating study of individual amino acids isolated from archaeological bone collagen towards bulk collagen” publicat revista Romanian Report in Physics, vol.71, no.3, 2019



Spectrul ^1H RMN obținut pentru o probă de colagen



Spectrul ^{13}C RMN obținut pentru o probă de colagen

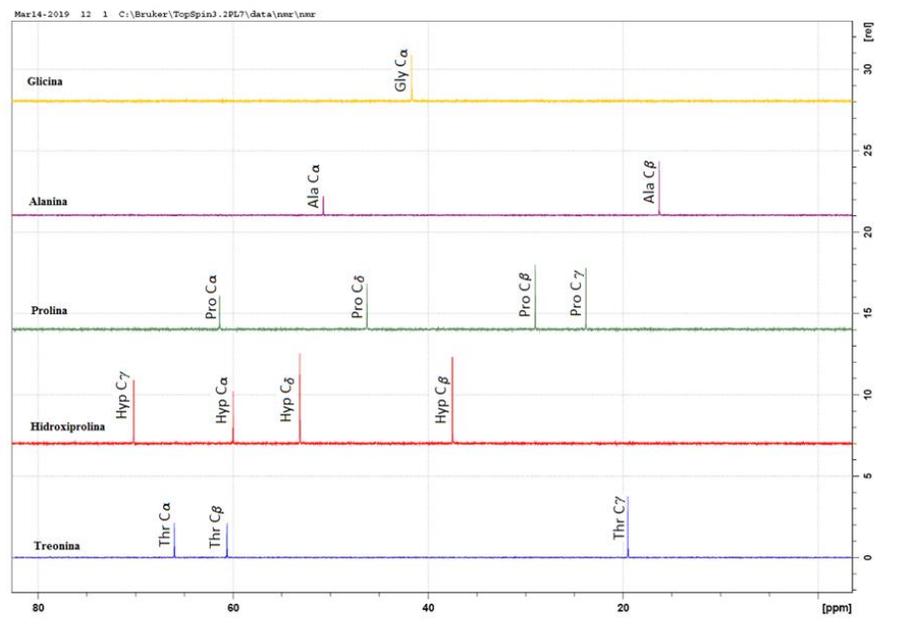
- Analizând cele două tipuri de spectre a rezultat că **spectrul de ^{13}C** prezintă picurile aminoacizilor cu o **rezoluție mai bună decât cel de ^1H** ;
- Alegerea spectrului ^{13}C RMN a fost justificată și prin faptul că rezonanțele carbonului corespunzătoare $\text{C}\alpha$ și $\text{C}\beta$ sunt specifice fiecărui aminoacid, putându-se astfel realiza o identificare preliminară a tipului de aminoacid prezent în colagen.

Determinarea parametrilor instalației RMN folosind standardele de aminoacizi

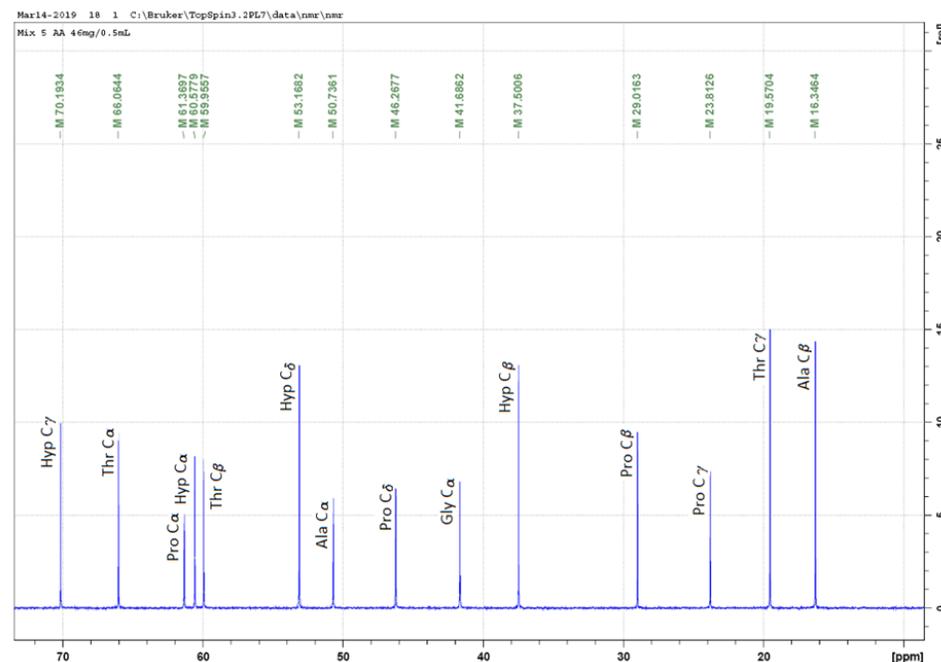
- Pentru soluții au fost utilizate cinci tipuri de standarde de aminoacizi: Glicină, Alanină, Prolină, Hidroxiprolină și Treonină, furnizate de firma Sigma-Aldrich folosind D₂O/H₂O (1:9)
- În scopul de a obține spectre mai simple dar prezentând informații suficiente pentru studiul realizat, s-a adoptat metoda C13DEPT45 de obținere a spectrelor de ¹³C pentru a selecta doar semnalele CH, CH₂ și CH₃.

Poziția picurilor din spectrul ¹³C pentru fiecare standard de aminoacizi folosit

Nr.Crt.	Standard aminoacid	C α	C β	C γ	C δ
1	Glicină	41,69	-	-	-
2	Alanină	50,74	16,35	-	-
3	Prolină	61,37	29,02	23,81	46,27
4	Hidroxiprolină	60,58	37,50	70,19	53,17
5	Treonină	66,06	59,96	19,57	



Spectrele ¹³C RMN individuale a standardelor de aminoacizi studiați

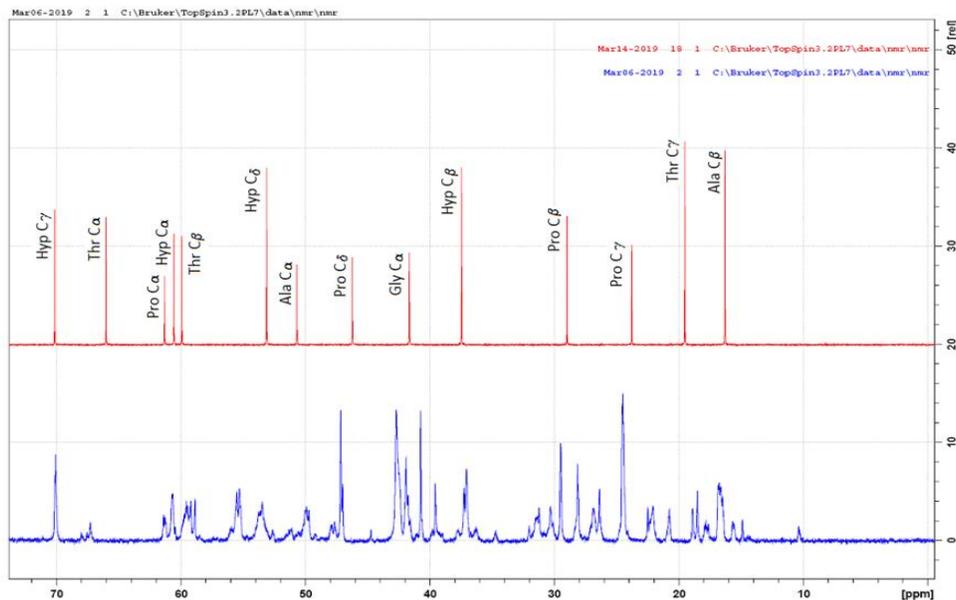


Spectrul ¹³C RMN a mixtului de standarde de aminoacizi.

- ✓ Poziția picurilor obținute este în concordanță cu datele din literatură;
- ✓ Pentru glicină, deplasarea chimică a carbonului ¹³C alfa este în intervalul uzual de la 43 la 47 ppm;
- ✓ Pentru alanină
 - deplasarea chimică a carbonului ¹³C alfa se află în intervalul uzual între 50 și 53 ppm
 - carbonul ¹³C beta se află de regulă la poziția de aproximativ 20 ppm

Etapa 1 – Deplasarea chimică a aminoacizilor

- Determina cantitatea de aminoacizi care au trecut prin filtru este necesar să determini cantitatea de aminoacizi din colagenul extras în filtru;
- Prima etapă a studiului a fost cea privitoare la deplasarea picurilor aminoacizilor de interes pentru o probă reală de colagen contemporan (material de referință);



Sus: mixul de standarde de aminoacizi,
Jos: colagenul din os contemporan

- S-au obținut 35 de picuri cuprinzând aminoacizii de interes în dată, dar și ceilalți;
- S-a făcut integrala picurilor de interes și s-a determinat deplasarea acestora față de standarde;
- Dispersia deplasării chimice este foarte mică, sub 1% rezultat ce confirmă că pozițiile aminoacizilor din colagen sunt corect identificate.

Descrierea probelor, masa de colagen folosită în spectrometria RMN și volumul de apă deuterată în care s-au dizolvat probele

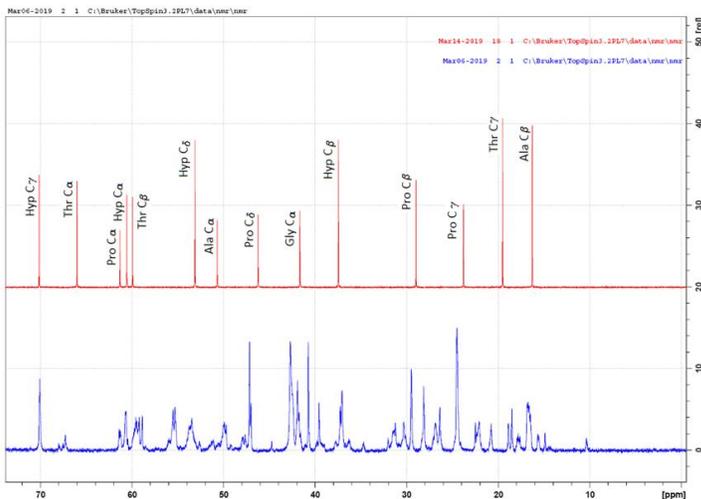
Proba	Descrierea probei	Masă colagen extrasă (mg)	Masă colagen utilizată (mg)	Volum D ₂ O/H ₂ O (mL)
CC	Colagen animal contemporan	46,90	46,90	0,5
CDE 1	Împungătoare din os	116,90	53,15	0,5
CDE 2	Astragal	137,46	44,35	0,5
CDT 1	Fragment de os uman (M4)	68,86	66,85	1,0
CDT 2	Fragment de os uman (M2)	106,82	46,03	0,5

Aminoacidul	Intervalul de integrare (ppm)	Deplasarea chimică standarde aminoacizi (ppm)	Dispersia deplasării chimice față de standarde (%)	Poziția deplasărilor chimice
Gly Cα	41,34-43,07	41,93	-	centrat
Ala Cα	50,81-51,54	49,96	-	centrat
Ala Cβ	16,17-16,98	16,81	-	centrat
Pro Cα	60,94-61,55	61,34	-0,03	stanga
Pro Cβ	29,14-29,76	29,47	0,35	dreapta
Pro Cγ	24,06-24,83	24,51	0,41	dreapta
Pro Cδ	46,77-48,08	47,17	0,89	dreapta
Hyp Cα	60,39-60,93	59,59	0,36	dreapta
Hyp Cβ	36,70-37,47	37,07	-0,36	stanga
Hyp Cγ	69,75-70,31	70,08	-	centrat
Hyp Cδ	52,88-54,13	53,46	-	centrat
Thr Cα	66,98-67,66	67,29	1,37	dreapta
Thr Cβ	58,66-60,07	60,59	-	centrat
Thr Cγ	20,46-20,98	18,89	4,35	dreapta

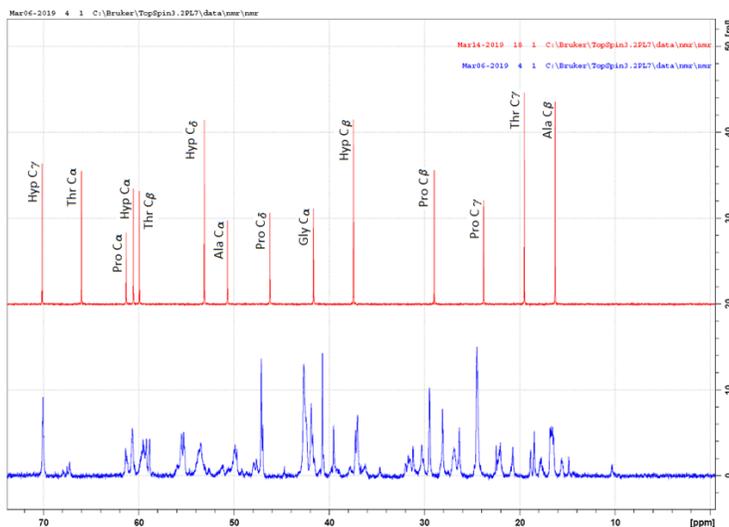
Datele spectrale pentru mixul de standarde de aminoacizi și colagenul contemporan. 36

I. Probele de la situl arheologic – Capul Dealului (CDE1, CDE2)

Poziția și masa corespunzătoare picurilor din spectrul ¹³C obținut pentru colagenul extras din probele de la Capul Dealului



Sus: Spectrul ¹³C RMN al mixtului de standarde de aminoacizi
Jos: Spectrul ¹³C RMN obținut pentru colagenul extras din proba CDE1



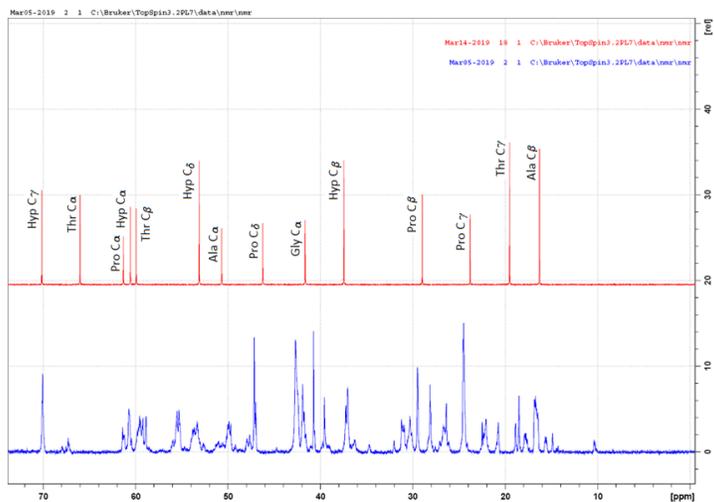
Sus: Spectrul ¹³C RMN al mixtului de standarde de aminoacizi
Jos: Spectrul ¹³C RMN obținut pentru colagenul extras din proba CDE2

Aminoacid	Proba CDE1			Proba CDE2		CDE1/CDE2	
	Deplasarea chimică (ppm)	Deplasarea chimică (ppm)	Masă pic (mg)	Deplasarea chimică (ppm)	Masă pic (mg)	Deviere poziție pic (%)	Raport mase*
Gly Cα	41,69	41,93	1,41	41,87	1,21	0,14	0,97
Ala Cα	50,74	49,96	0,31	49,92	0,26	0,08	1,01
Ala Cβ	16,35	16,81	0,50	16,66	0,45	0,89	0,92
Pro Cα	61,37	61,34	0,83	61,42	0,74	-0,13	0,93
Pro Cβ	29,02	29,47	1,64	29,48	1,34	-0,03	1,03
Pro Cγ	23,81	24,51	1,73	24,47	1,43	0,16	1,01
Pro Cδ	46,27	47,17	3,13	47,12	2,65	0,11	0,98
Hyp Cα	60,58	59,59	1,42	59,60	1,28	-0,02	0,93
Hyp Cβ	37,50	37,07	2,53	37,05	2,03	0,05	1,04
Hyp Cγ	70,19	70,08	1,66	70,07	1,40	0,01	0,99
Hyp Cδ	53,17	53,46	2,58	53,51	2,21	-0,09	0,97
Thr Cα	66,06	67,29	0,42	67,32	0,32	-0,04	1,09
Thr Cβ	59,96	60,59	3,23	60,73	2,73	-0,23	0,99
Thr Cγ	19,57	18,89	0,53	18,92	0,37	-0,16	1,18

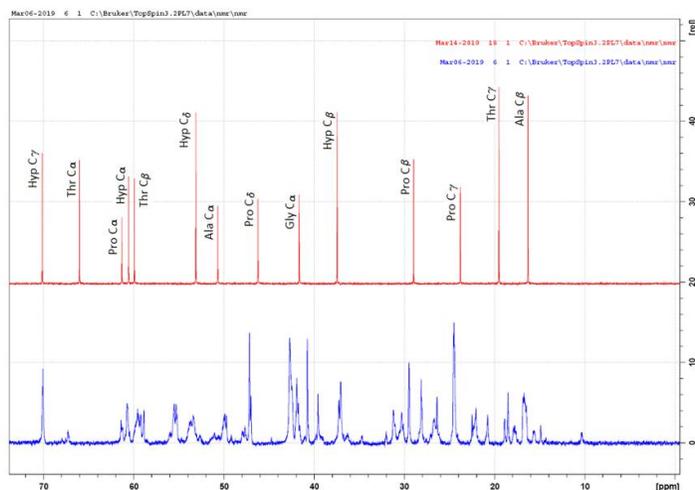
- în spectrele obținute pentru colagenul extras din probele CDE1 și CDE2, sunt prezente toate picurile corespunzătoare pentru standardele de aminoacizi;
- deplasarea pozițiilor picurilor obținute pentru colagen față de a celor obținute pentru standarde este mică (<0,89%);
- s-a realizat integrala picurilor și suma lor a dat masa de colagen folosită; (evaluarea conținutului de aminoacizi din colagenul extras din aceste probe, s-a calculat raportul maselor picurilor corespunzătoare aminoacizilor);
- în tabel s-au trecut masele corespunzătoare picurilor de interes pentru date.

II. Probele de la situl arheologic – Curtea Domnească Târgoviște (CDT1, CDT2)

Poziția și masa corespunzătoare picurilor din spectrul ¹³C obținut pentru collagenul extras din probele de la Curtea Domnească Târgoviște



Sus: Spectrul ¹³C RMN al mixtului de standarde de aminoacizi
Jos: Spectrul ¹³C RMN obținut pentru collagenul extras din proba CDT1



Sus: Spectrul ¹³C RMN al mixtului de standarde de aminoacizi
Jos: Spectrul ¹³C RMN obținut pentru collagenul extras din proba CDT2

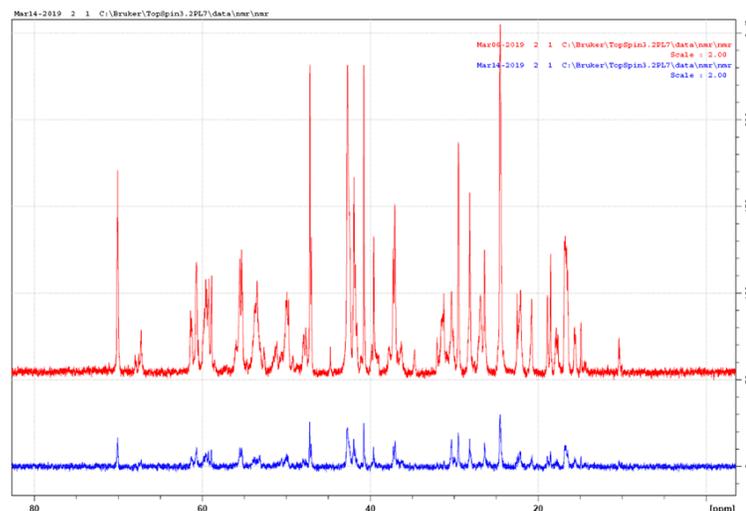
Aminoacid	Standard		Proba CDT1		Proba CDT2		CDT1/CDT2	
	Deplasarea chimică (ppm)	Deplasarea chimică (ppm)	Masă pic (mg)	Deplasarea chimică (ppm)	Masă pic (mg)	Deviere pic de la standard (%)	Raport mase*	
Gly Cα	41,69	41,935	1,76	41,91	1,17	0,06	0,48	
Ala Cα	50,74	49,948	0,42	49,93	0,26	0,04	0,43	
Ala Cβ	16,35	16,774	0,54	16,82	0,40	-0,27	0,55	
Pro Cα	61,37	61,380	0,98	61,44	0,72	-0,10	0,74	
Pro Cβ	29,02	29,488	2,00	29,57	1,40	-0,28	1,72	
Pro Cγ	23,81	24,520	2,16	24,58	1,50	-0,24	0,54	
Pro Cδ	46,27	47,170	3,77	47,64	2,63	-1,00	3,65	
Hyp Cα	60,58	59,617	1,81	59,57	1,29	0,08	0,34	
Hyp Cβ	37,50	37,074	3,36	37,33	2,28	-0,69	1,22	
Hyp Cγ	70,19	70,088	2,04	70,14	1,43	-0,07	0,46	
Hyp Cδ	53,17	53,367	3,30	53,42	2,25	-0,10	0,49	
Thr Cα	66,06	67,310	0,42	67,28	0,29	0,04	0,50	
Thr Cβ	59,96	60,739	4,08	59,31	2,87	2,35	0,90	
Thr Cγ	19,57	18,911	0,60	18,95	0,39	-0,21	1,78	

- în spectrele obținute pentru collagenul extras din probele CDT1 și CDT2, sunt prezente toate picurile corespunzătoare pentru standardele de aminoacizi;
- deplasarea pozițiilor picurilor obținute pentru collagen față de a celor obținute pentru standarde este mică (<1%);
- s-a realizat integrala picurilor și suma lor a dat masa de collagen folosită; (evaluarea conținutului de aminoacizi din collagenul extras din aceste probe, s-a calculat raportul maselor picurilor corespunzătoare aminoacizilor);
- în tabel s-au trecut masele corespunzătoare picurilor de interes pentru datare și devierea deplasărilor chimice.

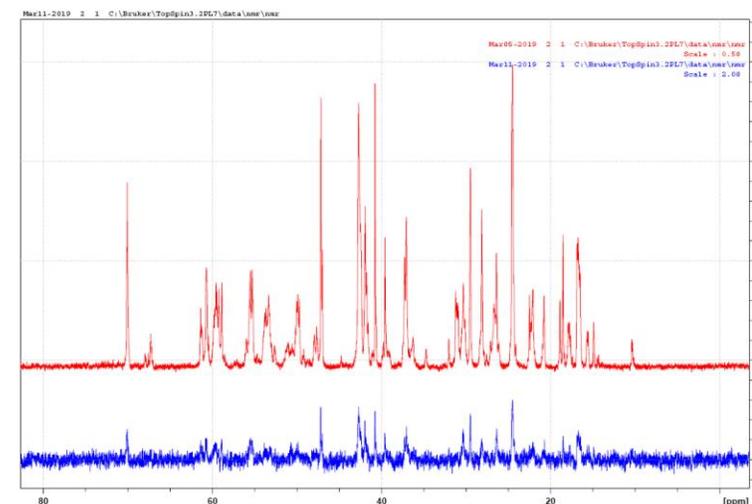
Etapa 3 – Stabilirea gradului de conservare a colagenului

Determinarea cantității de aminoacid trecută prin filtrul Amicon 30kDa

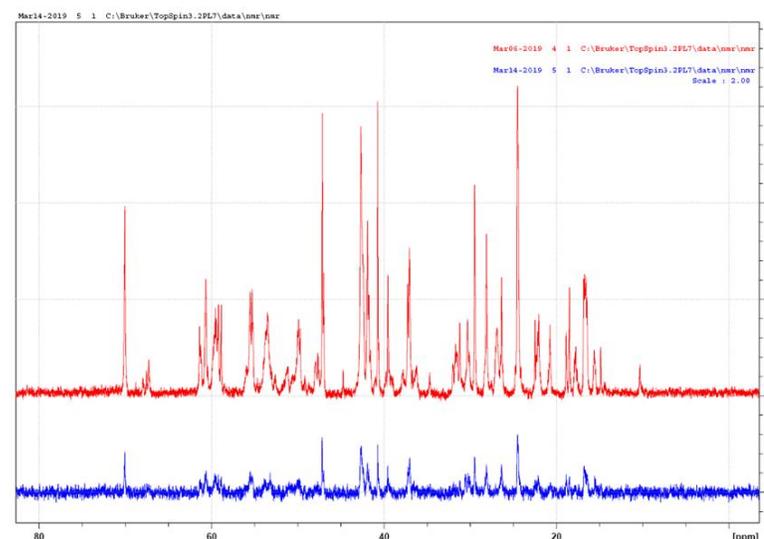
- Raportarea cantității de aminoacid trecută prin filtru la cantitatea de colagen rămasă în filtrul Amicon 30kDa
 - se poate face o comparație calitativă a fracției de colagen care s-a pierdut prin filtru
- Valoare mare raport indică număr foarte mare de lanțuri de colagen rupte;
 - conservare proastă;
- Analizare soluție rămasă după filtrare pentru cele 4 probe;
- Spectrele obținute sunt prezentate în imaginea alăturată;
- Au fost integrate toate picurile și raportate la cele obținute pentru colagenul extras din filtru.



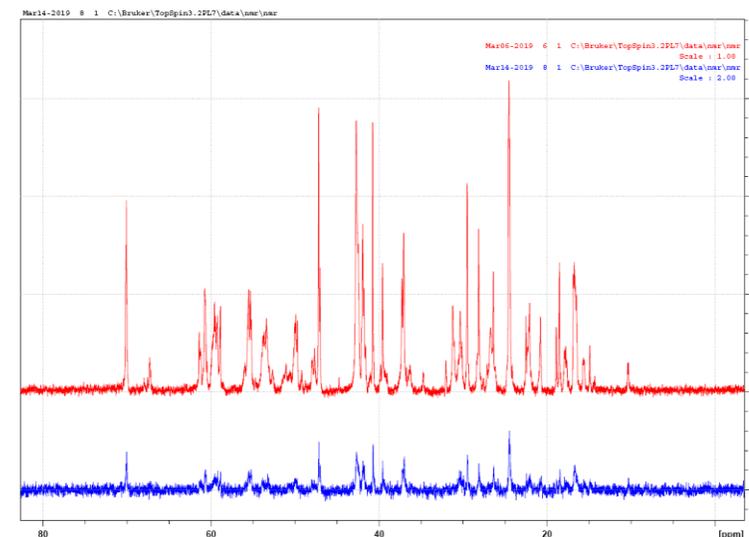
Spectrul ^{13}C RMN – colagenul extras din proba CDE1 (sus)
fragmente de colagen rămase în reziduu după filtrare (jos)



Spectrul ^{13}C RMN - colagenul extras din proba CDT1 (sus)
fragmente de colagen rămase în reziduu după filtrare (jos)



Spectrul ^{13}C RMN - colagenul extras din proba CDE2 (sus)
fragmente de colagen rămase în reziduu după filtrare (jos)

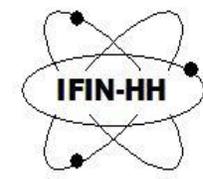


Spectrul ^{13}C RMN - colagenul extras din proba CDT2 (sus)
fragmente de colagen rămase în reziduu după filtrare (jos)



Etapa 3 – Stabilirea gradului de conservare a colagenului

Rezultate și discuții



- Pentru a vedea dacă putem folosi aminoacizii din soluția trecută prin filtru, au fost calculate masele aminoacizilor pentru cele 4 probe;
- Aceste cantități sunt prezentate în tabel pentru fiecare aminoacid și probă;
- Pentru datarea aminoacizilor separați din fragmentele de colagen care au trecut prin filtru sunt necesare cel puțin 2 mg.
- Din tabelul rezultă că doar din proba CDE1 se pot separa doi aminoacizi ce pot da o cantitate suficientă de grafit pentru a putea fi datată prin AMS;
- Ceilalți aminoacizi ar putea fi măsurați la Laboratorul Hertelendi, Debrecen.

Cantitățile aminoacizilor databili conținuți în colagenul și fragmentele de colagen extrase din probele studiate

	Colagen				Fragmente colagen			
	(mg)				(mg)			
	CDE1	CDE2	CDT1	CDT2	CDE1	CDE2	CDT1	CDT2
Gly	1.411	1.213	1.755	1.170	0.439	0.219	0.181	0.239
Ala	0.810	0.708	0.960	0.659	0.348	0.160	0.094	0.110
Pro	7.333	6.159	8.917	6.254	2.164	1.051	0.756	0.952
Hyp	8.192	6.925	10.514	7.236	2.196	1.241	0.825	1.092
Thr	4.173	3.422	5.096	3.552	1.154	0.564	0.309	0.469

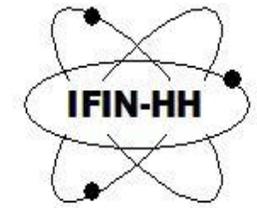
DISEMINARE REZULTATE

Studiul a fost publicat în articolul „ NMR characterization of bone collagen used for 14C dating of osteological material”, apărut în revista Romanian Reports in Physics, Vol.71, no. 4, 2019



CONCLUZII

C1 - CONCLUZII GENERALE

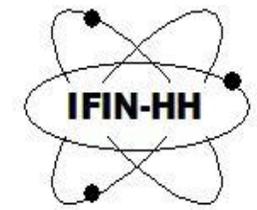


- ✓ Înființarea Centrului de datare prin radiocarbon RoAMS, de la IFIN-HH a deschis orizontul spre noi aplicații ale Fizicii nucleare, printre care, datarea prin radiocarbon este una dintre cele mai utilizate;
- ✓ Au fost elaborate protocoalele de pre-tratare chimică a probelor, specifice pentru fiecare material și stare de degradare;
- ✓ Pentru o verificare preliminară a protocoalelor de pre-tratarea a probelor, a performanțelor instalației AMS și a calculelor și corecțiilor aplicate pentru determinarea vârstelor, s-a făcut un studiu de inter-comparare a rezultatelor obținute în centrul RoAMS cu cele obținute într-un centru AMS certificat, cel de la Poznan, Polonia;
- ✓ Centrul AMS de la Debrecen, Ungaria ne-a sprijinit în cazul măsurătorilor AMS a probelor cu conținut foarte scăzut de carbon, ei dispunând de o instalație AMS echipată cu o sursă de ioni în care este introdus direct gazul CO₂ rezultat din combustia probelor în analizorul elemental;
- ✓ Procedeele chimice elaborate și parametrii stabiliți pentru echipamentele tehnice folosite au fost validate prin datarea cu succes a 13 fragmente osoase, 2 obiecte din lemn și 4 probe sub formă de cărbune. Prin datarea lor s-au obținut informații valoroase pentru arheologii și istoricii care ni le-au furnizat;
- ✓ Pentru probele osoase care au prezentat dificultăți în atribuirea vârstei, s-a folosit separarea și datarea individuală a aminoacizilor din colagenul constituent;
- ✓ Rezultatele obținute folosind ¹³C RMN pentru analiza conținutului de aminoacizi prezenți în reziduu după filtrarea cu Amicon, au arătat că această tehnică nucleară este utilă în estimarea cantității de aminoacizi din colagenul alterat și este utilă pentru a decide dacă acesta merită să fie separat prin HPLC și apoi fiecare aminoacid individual rezultat să fie datat cu ¹⁴C;
- ✓ Studiu a fost realizat în premieră și reprezintă un pas important în caracterizarea gradului de conservare a colagenului osos folosind RMN, în cazul când prelucrarea uzuală a condus la o cantitate mică de carbon databil;



CONCLUZII

C2 – CONTRIBUȚII ORIGINALE



- ✓ Prezenta lucrare prezintă o premieră științifică pentru țara noastră, fiind prima care abordează datarea cu radiocarbon prin AMS;
 - *nu este o noutate pe plan mondial punct și folosirea acestei metode aduce contribuții importante și originale la cunoașterea științifică în arheologie și istorie în general;*
- ✓ Am participat la testele și încercările de pre-tratări ale probelor realizate pentru elaborarea în final, a protocoalelor care se folosesc azi în mod curent.
 - *aceste teste au înglobat atât tratamentele chimice din laborator, cât și prelucrarea automată folosind analizorul elemental, sistemul de grafitizare și sistemul HPLC;*
- ✓ Studiile legate de separarea aminoacizilor din colagen au fost realizate exclusiv de mine, dar am fost sprijinită de colectiv în etapele privind determinarea conținutului de izotopi ai carbonului la instalația AMS.
 - *în urma acestui studiu a reieșit că separarea aminoacizilor individuali din colagen aduce o contribuție importantă la datarea osului, în cazul când colagenul din acesta este deteriorat sau contaminat;*
- ✓ Pentru prima dată, la inițiativa mea, s-a făcut o corelare între vârsta aminoacizilor standard și procedura de obținere a acestora, sinteză sau fermentație;
- ✓ Am participat, contribuind la partea de prelucrare chimică a probelor, la studii privind performanțele instalației AMS din centrul nostru, nu numai privind măsurători ale concentrațiilor de carbon, dar și de ^{26}Al , ^{10}Be și actinide (^{236}U , ^{239}Pu , ^{240}Pu etc.);
- ✓ Rezultatele studiilor obținute în această lucrare, precum și studii ulterioare au fost prezentate la 38 de conferințe și simpozioane naționale și internaționale;
- ✓ Am contribuit la partea de prelucrare chimică a probelor care au făcut obiectul celor 7 articole publicate în reviste de specialitate cotate ISI, și celor 6 capitole de cărți de specialitate;



CONCLUZII

C3 – PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ

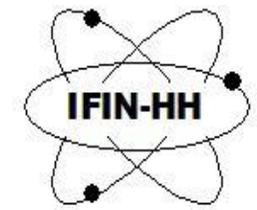


- ✓ Materialul osteologic de natură animală sau umană se prezintă adeseori în grade diferite de degradare și/sau contaminare, devenind probe care prezintă dificultăți în atribuirea vechimii. Rezolvarea acestor probleme o reprezintă folosirea separării aminoacizilor individuali din colagen și reprezintă pentru mine un subiect important pe care doresc să îl dezvolt în continuare.
- ✓ Pe baza primelor studii și a rezultatelor obținute doresc să continui studiul folosirii procedurii de izolare a aminoacizilor constituenți colagenului osos, în vederea obținerii unei eficiențe crescute dar și o separare mai bună, astfel încât datarea să poată să se facă pe baza mai multor aminoacizi;
- ✓ De asemenea îmi doresc un studiu prin care să determin fondul de ^{14}C , contemporan sau vechi, introdus prin folosirea separării prin HPLC. Acest lucru va fi posibil doar prin datarea unor probe de os cu o vechime foarte mare și pentru care există informații foarte exacte privind vârsta lor. Aceste probe sunt foarte rare și scumpe, astfel că aceste determinări nu le-am putut realiza în studiile prezentate în această lucrare de doctorat;
- ✓ Studiile pe care mi le-am propus să le abordez sunt importante prin faptul că un număr semnificativ de probe, care nu pot fi datate folosind protocoalele chimice curente, vor putea fi datate prin datarea aminoacizilor constituenți;
- ✓ Voi continua studiul folosind ^{13}C RMN direct pe materialului osteologic solid pentru determinarea cantității aminoacizilor de interes în datarea prin radiocarbon, punând accent pe hidroxipolină. Această analiză îmi va fi utilă să aleg fracțiunea de os care să asigure o cantitate de carbon suficientă pentru datarea lui cu o precizie ridicată;



BIBLIOGRAFIE - PUBLICAȚII

ARTICOLE ȘTIINȚIFICE

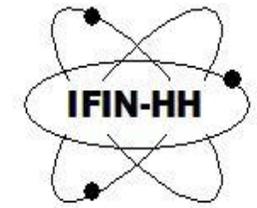


1. Verifying the influence of the HPLC method on carbon isotopic fractionation of amino acids standards for radiocarbon dating, **Oana Gâza**, Tiberiu B. Sava, Catalin S. Tuta, Corina A. Simion, Doru Ghe. Pacesila, Dan G. Ghita, Horia Iovu, U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 80, Iss., 2, 2018.
2. Comparative radiocarbon dating study of individual amino acids isolated from archaeological bone collagen towards bulk collagen, **O. Gâza**, C.S. Tuță, C.A. Simion, T.B. Sava, G.O. Sava, M. Molnar, H. Iovu, Romanian Reports in Physics, vol.71, no.3, 2019.
3. NMR characterization of bone collagen used for ¹⁴C dating of osteological material, **O. Gâza**, M. Enachescu, C.S. Tuță, C.Stavarache, H. Iovu, Romanian Reports in Physics, vol.71, no.4, 2019.
4. Ion beam optic simulations at the 1 MV tandetron™ from IFIN-HH Bucharest, D. Păceșilă, D. Ghiță, T. Sava, M. Straticiuc, V. Moșu, A. Rotaru, A. State, **O. Gâza**, G. Căta-Danil, Romanian Reports in Physics, vol. 71, no. 2, 2019.
5. Status report on the sample preparation laboratory for radiocarbon dating at the new Bucharest ROAMS center, Tiberiu B. Sava, Corina A. Simion, **Oana Gâza**, Iuliana M. Stanciu, Doru G. Păceșilă, Gabriela O. Sava, Lukas Wacker, Bianca Ștefan, Vasile D. Moșu, Dan G. Ghiță, Alexandru Vasiliu, Radiocarbon, vol 61, no. 2, 2019, pp 649 – 658.
6. Using radiometric and non radiometric methods for a complex characterization of a historical monument ensemble; Otetelesanu ex-mansion from Măgurele town, Romania, Case Study, C.A. Simion, T.B. Sava, **O. Gâza**, D.Pacesila, N.M. Florea, D.G. Ghita, M.M. Manea, M. Straticiuc, R.F. Andrei, M.R. Calin, I. Radulescu, A. Lukacs, D.D. Ionescu, R. Nemteanu, E.E. Sabo, Romanian Journal of Physics 64, 904 (2019)
7. Holocene fluvial history of Romanian Carpathian rivers based on dated alluvial archives, Maria Rădoane, Ioana Perșoiu, Francisca Chiriloaei, Tiberiu Sava, Constantin Nechita, Nicolae Rădoane, **Oana Gâza**, Quaternary International, <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2018.11.014>



BIBLIOGRAFIE - PUBLICAȚII

CAPITOLE ÎN CĂRȚI



1. Radiocarbon Data for Level III form Tărtăria-Gura Luncii (Preventive Researches from 2014-2015), Sabin Adrian Luca, Tiberiu Bogdan Sava, Doru Pacesila, Iuliana Stanciu, **Oana Gaza**, Gabriela Sava, Bianca Stefan, Brukenthal Acta Musei XI.1, Sibiu / Hermannstadt, 2016, Editura Muzeului Național Brukenthal, ISSN: 1842-2691
2. Influence of Thermal Treatments on Radiocarbon Dating of Groundwater Samples, Iuliana Madalina Stanciu, Tiberiu Bogdan Sava, Doru Gheorghe Pacesila, **Oana Gaza**, Corina Anca Simion, Bianca Maria Stefan, Gabriela Odilia Sava, Dan Gabriel Ghita and Vasile Mosu, AIP Conference Proceedings 1852, 080010, (2017); <https://doi.org/10.1063/1.4984884>
3. Radiocarbon Dating of Single Amino Acids Isolated by HPLC Method from Archaeological Bones Samples, **O. Gaza**, T. B. Sava, C. A. Simion, C. S. Tuta, D. G. Pacesila, and D. V. Mosu, AIP Conference Proceedings 2076, 060003 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5091646>
4. Radiocarbon dating of mortar based on hydraulic lime. Advantages, disadvantages, limitations, Corina Simion, Iuliana Stanciu, Oana Gaza, Tiberiu Sava, Doru Pacesila, Maria Ilie, Cristian Manaiescu and Andrei Robu, AIP Conference Proceedings 2076, 050003 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5091642>
5. Radiocarbon dating and object biography: the case of a medieval cemetery and church from the argeș county (Southern Romania), Corina Anca Simion, Nona Palincaș, Gabriela Odilia Sava, **Oana Gâza**, Tiberiu Bogdan Sava, Doru Gheorghe Pacesilă, Bogdan Constantinescu, Daniela Stan, Mihaela Maria Manea, Laurențiu Dragomir, Spiridon Cristoccea, Marius Păduraru, Ion Dumitrescu, Acte 5 BSA: "Bridging Heritage and Science in the Balkans. Proceedings of the 5th Balkan Symposium of Archaeometry", (2018) Archaeopress (Oxford, UK).
6. Analiza antropologică, arheozoologică și datarea radiocarbon a unor materiale osteologice din Sud-Vestul Transilvaniei, Andrei Dorian Soficaru, Adrian Balasescu, **Oana Gaza**, Tiberiu Bogdan Sava, Corina Anca Simion, Mihaela Culea, Maria Ilie, Cristian Manaiescu, Doru Pacesila, Gabriela Sava, Andrei Robu, Catalin Cristescu, Ioan Alexandru Barbat, Sargetia. Acta Musei Devensis IX, 2018, pp 9 – 47.