

DIE HISTORISCHE ENTWICKLUNG DER RADIOKOHLENSTOFF-  
ALTERSBESTIMMUNGEN IN DER WELT UND BEI UNS

A. Sliepčević

Lehrkanzel für Physik der Tierärztlichen Fakultät, Zagreb

Einleitung

Die Methode der Altersbestimmung von  $^{14}\text{C}$  entwickelte sich aus dem Studium des Einflusses der kosmischen Strahlung auf die Erde und ihre Atmosphäre. Gross (1) hat schon im Jahre 1934. angenommen dass kosmische radioaktive Elemente durch Wirkung der Neutronen aus den kosmischen Strahlungen entstehen. Korff (2) war der erste der die Möglichkeit einer kontinuierten Entstehung der  $^{14}\text{C}$ -Atome mit Neutronen kosmischer Herkunft betrachtete. Libby hat in Mitarbeit mit Gross im Jahre 1946. (3) die Art der Entstehung und ihre Ausbreitung in der Atmosphäre entdeckt. Der Radiokohlenstoff  $^{14}\text{C}$  entsteht in den oberen Schichten der Atmosphäre durch Interaktion der thermischen Neutronen kosmischer Herkunft mit den Stickstoff Kernen durch Kernreaktion



Die entstandenen Kohlenstoffatome oxydieren mit atmosphärischem Sauerstoff in Kohlendioxyd und kommen durch die Assimilation in die Pflanzen und über die Nahrungsaufnahme in Tiere und Leute. Das Verhältnis der Konzentrationen einzelner Radiokohlenstoffisotopen  $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} : ^{14}\text{C}$  ist hauptsächlich das gleiche in der ganzen Atmosphäre: auf ein  $^{14}\text{C}$ -Atom kommen  $10^{12}$  Atome  $^{12}\text{C}$ , und  $10^{10}$  Atome mit der Masse 13. Unter den

natürlichen Kohlenstoff-Isotopen ist einzig das  $^{14}\text{C}$  radioaktiv. Ihre Atomkerne zerfallen. Inzwischen wird die spezifische Aktivität der Organismen unverändert, weil sich die Zerfallenen Atome aus der Atmosphäre wo ihre Produktion durch Millenia konstant ist, fortwährend erneuern.

Die Aktivität des Gewebes fängt an sich erst nach Absterben des Organismus zu verkleinern, wenn der Metabolismus beendet ist, deshalb gibt es auch kein Ersetzen der  $^{14}\text{C}$ -Atome in Gewebe. Die Aktivität verkleinert sich nach dem exponentiellen Gesetz des radioaktiven Zerfalls:

$$N = N_0 e^{-\ln 2 \frac{t}{t_{1/2}}} \quad (2)$$

wo  $N_0$  die Anzahl der  $^{14}\text{C}$ -Atome des Pflanzenmaterials der Gegenwart (moderne Probe),  $N$  die Anzahl der  $^{14}\text{C}$ -Atome der gegebenen Probe,  $t$  das Alter der Probe und  $t_{1/2}$  die Halbwertszeit der  $^{14}\text{C}$ -Atome ist. Das ist die Zeit in welcher die Quantität im Gewebe vorhandene  $^{14}\text{C}$ -Atome zur Hälfte verringert wird, und die zwar 5730 Jahre beträgt.

Das Alter der Probe, respektive die Zeit  $t$  die vom Moment da der Organismus von dynamischem Reservoir des Kohlenstoffs entfernt ist, kann man ausrechnen, und zwar mittels Messung der übrigen unzerfallenen  $^{14}\text{C}$ -Atome  $N$ , respektive der Aktivitätsprobe  $A_P$  nach der Formel:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A_0 - A_N}{A_P - A_N} \quad (3)$$

$A_0$  ist die Aktivität des Standards,  $A_P$  die Aktivität der Probe, die man durch Impulsmessungen mittels des Zählrohrs bekommt.

Bei jeder Messung misst das Zählrohr eine bestimmte kleine Aktivität

$A_N$  d.h. Nulleffekt, die von kosmischer Strahlung, der Radioaktivität des Zählrohrmaterials und der Radioaktivität der Umgebung herrührt. Diese Aktivität muss man von der Aktivität der Probe, respektive Aktivität des Standards abnehmen. Man stellt den Nulleffekt durch Messung des inaktiven  $\text{CO}_2$  fossilen Ursprungs fest. In meisten Laboratorien bekommt man dieses  $\text{CO}_2$  durch Verbrennung des Anthrazits. Seine Grösse hängt von dem Material und der Grösse des Zählrohrs, der Empfindlichkeit der elektronischen Anlage und der Lokalisation des  $^{14}\text{C}$  Laboratoriums ab. Die Tendenz jedes Laboratoriums ist den kleinsten Nulleffekt zu bekommen, und in einigen Laboratorien ist es gelungen ihn auf den sehr niedrigen Wert herabzusetzen. Der kleinste bis jetzt veröffentlichte Wert wurde im Physikalischen Institut in Bern erreicht. Pro Liter Probe des Methansproportionalzählrohr (Vol.  $1 \text{ dm}^3$ , Druck 5 at) beträgt er  $0,11 \text{ cpm}$  und pro Liter Probe des P-10 beträgt er nur  $0,05 \text{ cpm}$  (Vol.  $50 \text{ cm}^3$ , Druck 36 at) (5). Das Laboratorium ist unter Erde in der Tiefe von 70 m des Wasseräquivalents angelegt.

### Die Halbwertszeit

Von der Entdeckung des Radiokohlenstoffs im 1941 bis heute, haben verschiedene Autoren mit verschiedenen Methoden die Halbwertszeit gemessen. Man bekam eine ganze Reihe der Werte die untereinander sehr verschieden waren. Die ersten Messungen ergaben die grössten Werte der Grössenreihe  $10^5$  und waren die ungenauesten. Mit der Zeit haben sich die Messungsmethoden verbessert. Schon 1950 entschloss sich Libby (4) für den Mittelwert von den drei ähnlichsten Resultaten die man in verschiedenen Instituten bekommen hat. Er betrug 5568 respektive 5570 Jahre. Mit der Zeit entschloss man sich für die Revision dieses Wertes, da festgestellt wurde, dass er zu niedrig war. Am 5.

Cambridge Kongress im 1962 wurden drei Werte, die man in Amerika (6), England (7) und Schweden (8) bekam, diskutiert. Es wurde vereinbart dass man den Mittelwert dieser drei Messungen als realsten Wert annimmt. Dieser beträgt 5730 Jahre. Ausserdem wurde vereinbart, was auch am nächsten Kongress im 1965 bestätigt wurde, dass man den alten Wert, die sogenannte Libbysche Zeit, auch weiterhin verwenden sollte. Sonst käme es bei der Nutzung der vielen Tausenden publizierten Resultaten zu Missverständnissen. Die alte Halbwertszeit ist um 3% niedriger als der neue Wert. Will man die Resultate nach Libbyschem Wert im neuen Wert verrechnen, muss man sie mit dem Faktor 1,03 multiplizieren. Bei den Altersbestimmungsergebnissen soll man immer betonen mit welchem Wert sie gerechnet wurden. Es ist empfohlen dass man das Alter nach Libbyschem Wert gerechnet als "konventionelles  $^{14}\text{C}$ -Alter" nennen soll (9).

### Die Standards

Für die Altersbestimmungen der Proben ist es nötig die Konzentration der  $^{14}\text{C}$ -Atome in den modernen Proben zu kennen. Mehrere Autoren benutzten anfangs als moderne Probe Jahresringe verschiedener Holzstämmen aus verschiedenen Zeitabschnitten (10, 11, 12, 13). Eine der Voraussetzungen der Kohlenstoffdatierung ist die zeitliche und räumliche Konstanz der Konzentration der  $^{14}\text{C}$ -Atome in lebenden Organismen. Mit der Verfertigung der Messungsmethoden und mit Erhöhung der Messungsgenauigkeit wurde festgestellt dass diese Bedingung nicht erfüllt wurde. Deshalb wurde beschlossen dass in allen  $^{14}\text{C}$ -Laboratorien dieselbe moderne Probe d.h. Standard gebraucht wird. Als Primärstandard wurde der Eichenjahresring gewählt der am Übergang des Jahrhunderts, genau gesagt im Jahr 1890, gewachsen ist. Das war die Zeit wo die

$^{14}\text{C}$ -Konzentration in der Atmosphäre durch menschliche Tätigkeit noch nicht gestört wurde. Die Menge dieses Standards war sehr begrenzt so musste man einen neuen Standard, dessen es in genügenden Mengen gab, wählen. Das war die Oxalsäure des Amerikanischen Büros für Standards (NBS) die vor dem Krieg erzeugt wurde. 95% ihrer Aktivität entspricht der Aktivität des Primärstandards. Als internationaler Standard verwendet man heute nach der Empfehlung von Broecker und Olson (14) 95% der Aktivität der Oxalsäure aus dem Jahr 1950, auf  $\delta^{13}\text{C} = -19,0\%$  normalisiert und im Verhältnis zu PDP (15, 16).

Inzwischen sind heute auch die Vorräte dieses Standards schon begrenzt. Ausserdem, da das Kohlendioxyd der Isotopenfraktionierung unterliegt, stellt es ein grosses Problem bei sehr präzisen Messungen. Man müsste sich bemühen neuen Standard zu finden. Polach und Krueger (17) beschlossen zu diesem Zweck Zucker zu nehmen. Er ist schwer verbrennbar, aber er hat dafür andere gute Eigenschaften die man von einem Standard verlangt: chemisch ist er inert und stabil, und die Molekularstruktur unterliegt keiner Isotopenfraktionierung im Kontakt mit atmosphärischen  $\text{CO}_2$ . Dank den Autoren und der Zuckerindustrie Australiens sind grosse Mengen sehr reinen Zuckers gelagert, und können immer die  $^{14}\text{C}$ -Laboratorien in der ganzen Welt beliefern. Um genauere Resultate zu erreichen haben Interlaboratorien komparative Messungen der Aktivitäten des Zuckers, der Oxalsäure und des Holzjahresringes organisiert (18, 19, 20). Ausgewählt wurden die Jahresringe aus der Zeit 1846-1855 um dem Industrieeffekt auszuweichen. Gleichzeitig war die Sonnenaktivität auch relativ konstant.

## Die Bestimmungsmethoden von $^{14}\text{C}$

Die Energie der Betateilchen die von  $^{14}\text{C}$ -Kerner emittiert wird ist sehr niedrig. Deshalb wurde es notwendig eine sehr empfindliche Messungstechnik zu entwickeln und dabei in Betracht zu ziehen dass das Verfahren einfacher wurde, um die Proben in Serien messen zu können.

Die erste experimentelle Methode zur Bestimmung von natürlichem Radiokohlenstoff entwickelte man in Chicago (4). Der Radiokohlenstoff war in fester Form gemessen. Die Probe wurde als feuchte Paste in einer sehr dünnen Schicht auf einen Zylinder aufgetragen, der in das Zählrohr eingelegt wurde. Das war ein GM-Zählrohr mit einem Gasgemisch von Äthan und Argon gefüllt. Wegen der Unvollkommenheit hat sich diese Methode nicht lange bewährt. Die Ausnutzung des Zählrohrs betrug nur 5% wegen der Selbstabsorption der Betastrahlungen. Die Probe war während der Vorbereitung der Luft ausgesetzt und so bestand die Angst dass sie sich mit Fissionsprodukten kontaminiert. Ausgeschlossen war auch die Isotopenfraktionierung nicht. Heute hat diese Methode nur einen historischen Wert.

Am  $^{14}\text{C}$  Kongress im Cambridge (1955) wurde beschlossen dass die Probemessungen im festen Zustand, wegen der Gefahr einer Verunreinigung des Probenkohlenstoffes mit radioaktiven Teilchen aus der Luft, nicht verlässlich sind, und mehrere Autoren haben sich für der Messung der Aktivität einer gasförmigen Kohlenstoff-Verbindung im Proportionalzählrohr entschieden.

Die Probemessungen im Gaszustand haben viele Vorzüge von der Methode der Proben im festen Zustand. Die Vorbereitung der Proben ist einfacher. Bei der Vorbereitung ist die Probe weniger der Kontamination ausgesetzt, da das ganze Verfahren im geschlossenen evakuierten System ausgeführt ist. Die Effektivität ist fast 100%.

Die Proben wurden in solche Gassorten verwandelt, dass folgende Bedingungen erfüllt werden konnten:

1. das chemische Verfahren muss einfach und für Routinearbeit vorteilhaft sein.

2. Die Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül des gewählten Gases muss um so viel grösser sein, damit die spezifische Aktivität der Probe auch um so viel grösser werden kann. Das ist besonders bei kleinen Proben wichtig.

Ohne Rücksicht welches Gas verwendet wird, wird die Probe zuerst ins  $\text{CO}_2$  verwandelt. Die organischen Proben wurden mit trockener oder nasser Verbrennung und die anorganischen Proben durch Zerstörung der Probe mit der Säure, am häufigsten mit Salzsäure, ins  $\text{CO}_2$  verwandelt.

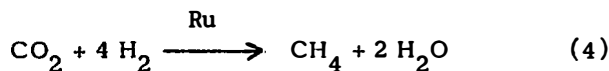
De Vries und Barendsen (21) haben die ersten  $\text{CO}_2$  als Zählrohrgas angewendet. Sie haben als erste ins Auge gefasst dass  $\text{CO}_2$  auf elektronegative Unreinigkeiten, so wie Halogeniden, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefeloxyd und Wasserdampf, empfindlich ist. Mehrere Autoren haben den Einfluss der elektronegativen Unreinigkeiten auf die Tätigkeit des  $\text{CO}_2$ -Proportionalzählrohr geprüft, und verschiedene Reinigungsmethoden ausgearbeitet (22-25) die man heute mit Erfolg anwendet.

Azetylen als Zählrohr wird seit 1953 von Crathorn und Suess (26, 27) gebraucht. Wegen der Explosionsgefahr, besonders bei den Hochdruckfüllungen, wurde es in wenigen  $^{14}\text{C}$ -Laboratorien aufgenommen. Heute bedienen sich seiner nur drei  $^{14}\text{C}$ -Laboratorien.  $\text{CO}_2$  das man aus der Probe bekommt, wird in der Lösung des Ammoniumhydroxyd absorbiert. Aus dem entstandenen Ammoniumkarbonat wird mittels Kalzium-, Strontium- oder Lithiumchlorid das entsprechende

Karbonat sedimentiert. Mit dem elementaren Magnesium werden sie in Kalzium-, Strontium- oder Lithiumkarbid reduziert und diese in Azetylen hydrolysiert.

Einige Autoren (28) empfehlen für die Kohlenstoffaktivitätsmessungen Äthan zu gebrauchen, denn in diesem Molekül befinden sich zwei Kohlenstoffatome. Es ist unexplosiv und hat gute Eigenschaften als Zählrohrgas. Fergusson (23) meinte dass auch Butan ein sehr gutes Gas hätte sein können, hätte man nur eine geeignete Verwandlungsmethode für  $\text{CO}_2$  in  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  erfinden können.

Burke und Meinschein (29) waren die ersten, die Methan als Zählrohrgas empfahlen. Er wurde durch das Hydrieren des  $\text{CO}_2$ , mittels Ruthenium als Katalysator bekommen und zwar nach der Reaktion:



Die Reaktion ist um so gänzlicher und schneller, je besser der Kontakt zwischen dem Gas und dem Katalysator ist. Dazu gelangt man durch eine starke Zirkulation die mittels einer Pumpe (29), oder durch Rotation des Reaktionsgefäßes (30) oder durch Konvektion erreicht wird (31). Das Hauptproblem dieser Methode ist die Kontamination des Wasserstoffs mit Tritium. Deshalb erzeugte man in einigen Laboratorien selbst den Wasserstoff aus sehr altem Wasser (32). Inzwischen ist der Wasserstoff der Firma "Messer Griesheim" Zufriedenstellender Qualität, und wird in allen  $^{14}\text{C}$ -Laboratorien, die mit Methan arbeiten verwendet.

Die Entdeckung und Entwicklung des Flüssigkeitsszintillationszählers ermöglichte die Entwicklung einer neuen Technik des  $^{14}\text{C}$ -Altersbestimmungen. Als erster (1954) hat ihn Arnold (33) für  $^{14}\text{C}$ -Datierung

angewendet. Er benutzte die Mischung von Hexan und Oktan, aber wegen der Schwierigkeiten bei chemischen Zubereitungen wurde die Arbeit aufgegeben. Mit den Jahren wurden die Technik der Materialvorbereitungen und die Messungstechnik immer vollkommener. Später sind Methanol, Methylborat, gelöste  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$ , Äthanol und Toluol verwendet (34) worden. Ab 1959 wird als Lösungsmittel synthetisiertes Benzol gebraucht (34). Sein Vorzug ist, dass es 6 Kohlenstoff-Atome im Molekül hat, dass es ein gutes Lösungsmittel, stabil und begünstigt für Routinevorbereitung, ist. Man bekommt es mit der Polymerisation des Azetylens mittels verschiedener Katalysatoren so wie Diboran, Vanadium, Titan, Chrom, Kobaltmolybdat (35) und Ziegler's Katalysator (36).

Die Methode der Flüssigkeitsszintillationszähler besteht in der Detektion der Blitze welche die ionisierenden Strahlungen in speziellen organischen Lösungen aktivieren. Die organischen Lösungen so wie Toluol, Xylol, 1,4-Dioxan, glitzern mit einer kleinen Zugabe des primären Szintillators (PPO oder PBD) für welchen sie eine gute Löslichkeit besitzen müssen. Als sekundäre Szintillatoren verwendet man am meisten POPOP. Die beste Kombination für Altersbestimmungen ist eine Mischung von  $3 \text{ cm}^3$  synthetisiertem Benzol und  $1 \text{ cm}^3$  von kommerziellem inaktivem Toluol mit 0,4% PPO als primärem und 0,01% Dimethyl-POPOP als sekundärem Szintillator.

Die Blitze, die organische Lösungen emittieren, werden mit dem Photovervielfacher in elektrische Impulse umgewandelt und mit halbautomatischen oder vollautomatischen Messungsanlagen gemessen, die man heute zur Gänze kommerziell (z.B. Berthold, Beckman, Packard, Tri-Carb, Philips, Intertechnique, Picker-Nuclear u.s.w.) bekommen kann. Wegen vieler guter Eigenschaften der Flüssigkeitsszintillationszähler wie: die einfache und ungefährliche chemische Zubereitung, Elimination des

Hochvakuum, ein nichtzubeachtender Isotopeneffekt bei der Benzol-Synthese, keine Probleme mit Radon, schnelles Wechseln der Proben und kurzfristige Messungen, machen diese Methode anziehend und heute sehr oft (41%) in  $^{14}\text{C}$ -Laboratorien verwendbar.

Wegen eines grossen Nulleffekts, und eines grossen Messungsfehlers haben die Flüssigkeitsszintillationszähler die Proportionalzählrohre aus  $^{14}\text{C}$ -Laboratorien nicht verdrängt. Sie werden in 59%  $^{14}\text{C}$ -Laboratorien noch immer verwendet, mit  $\text{CO}_2$  (34%),  $\text{CH}_4$  (19%),  $\text{C}_2\text{H}_2$  (3%),  $\text{C}_2\text{H}_6$  (2%) oder  $\text{C}_3\text{H}_8$  (1%) gefüllt. Besonders unentbehrlich sind sie bei Messungen sehr kleiner oder sehr alten Proben.

Mitte 1977 wurde eine neue Messungstechnik erfunden. Sie bedeutet einen Umschwung auf dem Altersbestimmungsgebiet, weil sie die direkte Messung der  $^{14}\text{C}$ -Atome ermöglicht. Sie stützt sich auf sehr empfindliche Massen- und Ladungsspektrometrie mit hochenergetischen Akzeleratoren (37, 38). Als Massenspektrometern werden zwei Typen von Akzeleratoren verwendet: Zyclotron und Tandem Van de Graaff Akzelerator (39-44). Im Zyklotron werden  $^{14}\text{C}$ -Atome von  $^{14}\text{N}$ -Atomen durch den Durchgang der Materie (Gaskammer mit Xenon gefüllt) geteilt. Dabei verlieren  $^{14}\text{N}$ -Atome die Energie schneller als  $^{14}\text{C}$ -Atome und werden zum Stehenbleiben gezwungen.  $^{14}\text{C}$ -Atome gehen durch die Kammer und werden von dem Zählrohr registriert. Im Tandem Akzelerator beschleunigen sich die negativen  $^{14}\text{C}$ -Ionen und befreien sich von negativen  $^{14}\text{N}$ -Ionen. Sie werden in positive Ionen verwandelt und nach dem Durchgang durch den Magnetanalysator von dem Zählrohr oder von der Ionisationskammer gemessen.

Die Akzeleratormethode hat den Vorzug von der konventionellen Methode besonders in Fällen wo  $^{14}\text{C}$ -Konzentration in der Probe zu niedrig ist, oder wenn die Probe gering ist. Nach dieser Methode kann man nur drei  $^{14}\text{C}$ -Atome auf  $10^{16}$   $^{12}\text{C}$ -Atome messen. Die Messungsgrenze könnte man sogar um über 70 000 Jahre erweitern. Eine Analyse dauert nur einige Stunden statt einige Tage. Die Methode wird die Datierung der archäologischen Proben von sehr begrenzten Grössen ermöglichen, z.B. Bücherproben, Kleidungsproben, Knochen- und Eisenartefakten, Bilder, Keramikfragmente, Höhlenzeichnungspigmente, einzelnen Weizenkörner u.s.w. Die Benutzung kleiner Proben werden die Altersbestimmung der Wasser- und Eisproben erleichtern. Für ihre Datierung ist für jetzt 200 l Wasser notwendig. Durch diese Methode wird man jeden Jahresring der alten Bäume datieren. So eine genaue Kalibration wird präzises Verfolgen der Konzentrationsvariation der  $^{14}\text{C}$ -Atome in der Atmosphäre ermöglichen. Diese Methode ist heute in der Experimental-Phase und wird nur auf Kerninstitute begrenzt, die die einzigen in der Möglichkeit sind so teure und zusammengesetzte Einrichtungen auszubauen. Die gegenwärtigen Akzeleratoren kann man nicht verwenden, weil sie hauptsächlich durch jetzige Anwendungen in Kernforschungen kontaminiert sind.

#### Die Anreicherung der Proben

Die kleine Konzentration der  $^{14}\text{C}$ -Atome in sehr alten Proben verlangt eine grössere Menge der Proben, langdauernde Messungen (1 bis 3 Tage) und niedrigen Nulleffekt. Es gab inzwischen Versuche neben den Empfindlichkeiten der Messungseinrichtungen auch die Konzentrationen der  $^{14}\text{C}$ -Atome in Proben zu erhöhen um die Alters-

grenze zu vergrössern.

Die erste Gas-Anreicherung (Methan) mit thermaler Diffusion findet man bei Libby schon vor 30 Jahren (45). Inzwischen ist die Anreicherung, wegen der verbesserten Konstruktion der Zählrohre unnötig geworden. Immer grössere Anwendung dieser Altersbestimmungs-methode forderte die Notwendigkeit der Altersbestimmungen vieler alter Proben, und immer mehr Wissenschaftler begannen sich mit der Thermodiffusionsanreicherung zu befassen.

Die ersten Anreicherungsversuche im Institut für Massenseparation in Amsterdam in 1956 (46) vollführt, gaben wegen der Kontamination keine richtigen Resultate. Ihre Methode vervollkommnete die Gruppe der Wissenschaftler an der Universität in Groningen (47). Es ist ihnen gelungen, die Proben 60 bis 120 g schwer, im Laufe von 5 bis 8 Wochen- 10 bis 14 mal, anzureichern. So ist es ihnen auch gelungen das Alter von 72 300 Jahre festzustellen. Eine ähnliche Einrichtung wurde an der Universität in Oxford ausgebaut (48, 49) und das Alter von 74 700 Jahre ausgemessen.

Erlenkeuser (50) hat mit theoretischen Betrachtungen am approximativen Model festgestellt, dass man mit der Verbesserung der Arbeitsbedingungen sehr kleiner Proben, im Laufe von einer Woche, mit 90% Ausnutzung die Konzentration zwölfmal vergrössern könnte.

Die Einrichtung für Thermodiffusionsanreicherung besteht gewöhnlich aus einem langen Rohr von aussen gekühlt, in dessen Zentrum sich ein heisser Methaldraht befindet. Wegen des Temperaturgradienten innerhalb des Rohrs sammeln sich die leichteren Moleküle neben dem Draht und klettern wegen der Konvektion gegen die Spitze des Gefässes. Die schwereren Moleküle sammeln sich an der Wand und lassen sich auf dem Grund des Gefässes nieder. Die neueste Anreicherungs-

methode nützt die Laserstrahlen. Aus der Kohlendioxidprobe wird das Formaldehyd vorbereitet. Die Anreicherung entsteht durch Photolyse des Formaldehyd molekuls ( $^{14}\text{CH}_2\text{O}$ ) mit Laser der auf die Frequenz eingerichtet ist, bei der die Absorption grösser im Formaldehyd als in anderen Isotopen ist. Hedges (51) an der Universität in Oxford gelang es eine um hundertmal grössere Anreicherung der  $^{14}\text{C}$ -Atome zu bekommen. Er prognostizierte dass es mit Vervollkommnung dieser Methode, mit KrF-Laser, ihm möglich sein wird, sehr kleine Proben (cca 500 mg) im Laufe einer Stunde sogar um 400 mal anzureichern. So kleine Proben werden nicht mit der Zählrohren sondern mit Akzeleratoren gemessen.

#### Die Arten der $^{14}\text{C}$ -Proben

Mit diese Methode kann man in erster Linie die Proben, in denen der organisch verbundene Kohlenstoff sich befindet, datieren und zwar: Holz, Holzkohle, Torf, Pech, Leder, Textil, Haar, Knochen usw. Weiterhin kann man die Substanzen mit anorganischen Kohlenstoff so wie die Schellen, die sekundären Kalkablagerungen: Sinter und Tropfsteine, so wie auch Grundwässer analysieren. Die erste Model-lvorstellung für Altersbestimmung der Grundwässer stellten Münnich und Vogel 1957 auf (52, 53), und diese wurde später von mehreren Autoren teoretisch und kritisch ausgearbeitet (54-56).

Das Regenwasser akkumuliert beim Durchgang des Bodens grosse Mengen von  $\text{CO}_2$  das von Assimilation der Pflanzenwurzeln und Mikroorganismen stammt. Deshalb ist die  $^{14}\text{C}$ -Konzentration in  $\text{CO}_2$  der Grundwässer am Umfang dieselbe wie in der Biosphere, d.h. 100%. Das Wasser, mit  $\text{CO}_2$  bereichert, löst das viele Millionen Jahre alte Kalziumkarbonat des Bodens das deshalb zur Gänze inaktiv ist. Die Anfangskonzentration der  $^{14}\text{C}$ -Atome in Grundwässern ist aus diesem

Grund niedriger als in organischen Substanzen. Diese Konzentration kann niedriger sein um 15 bis 35% abhängig von der Boden-Zusammenstellung durch die das Wasser auf ihrem Weg in den Untergrund durchgeht. Mit der Messung der spezifischen Aktivität des Kohlenstoffs in Wasser, kann man das Alter der Wässer ausrechnen d.h. die Zeit die sie in unterirdischen Reservoiren verbrachten, und dies unter der Bedingung dass die Anfangskonzentration bekannt ist (54).

Wenn das Wasser auf seinem Weg durch den Boden solche physikalische und chemische Bedingungen vorfindet dass aus ihm das  $\text{CO}_2$  ausscheidet, verwandelt sich das Hydrokarbonat ins neutrale und unlösliche Karbonat, das Tropfsteine bildet. In entstandenen Nachbildungen sind danach neben anderen Kohlenstoffatomen auch  $^{14}\text{C}$ -Atome, die aus der Atmosphäre stammen, eingebaut, was die Altersbestimmung der Tropfsteine ermöglicht. Die Idee stammt vom deutschen Geologen Franke (57).

#### Die dendrochronologischen Korrekturen

Die konventionelle Altersbestimmung wurde mit der Annahme berechnet dass die Konzentration der  $^{14}\text{C}$ -Atome in der Atmosphäre vom Diluvium bis heute konstant war. Doch vor zwanzig Jahren wurde erkannt (58) dass sich die Konzentration in der Atmosphäre durch Millenia geändert hat. Die Entdeckung von über 7000 Jahren alten Kiefern in Kalifornien ermöglichte das Verfolgen der Variationen von  $^{14}\text{C}$ -Atomen in der Atmosphäre durch eine längere Zeitspanne. Eine wichtige Rolle in diesen Untersuchungen gehörte dem Universitäts-Laboratorium für Jahresringe in Arizona (59). Die langfristigen Veränderungen der  $^{14}\text{C}$ -Konzentrationen in der Atmosphäre wurden auch an

See-Sedimenten und Varven bemerkt (60).

Um auf Grund der gemessenen Werte zu den tatsächlichen Werten des Alters zu gelangen, wurden in den letzten zehn Jahren mehrere dendrochronologische Korrektur - Tabellen und -Kurven veröffentlicht (61-64). Und wenn sie auch gegenseitig übereinstimmen, führen sie trotzdem die Nutzniesser zur Unsicherheit. Deshalb wurde am Anfang des voriges Jahres ein Arbeitskörper auf der Universität in Arizona organisiert, mit der Aufgabe, einheitliche Korrektur -Tabellen und -Kurven zu errichten. Das Internationale Komitität für die Kalibrierung der  $^{14}\text{C}$ -Zeitskale die am Zehnten  $^{14}\text{C}$ -Kongress im Jahre 1979 in Bern und Heidelberg auserwählt wurde, soll diese Tätigkeit fortsetzen, und von den Arbeitsresultaten die Fachleute durch "Radiocarbon" informieren.

#### Die Publikationen

Seit der Entdeckung dieser Datierungsmethode (1946) wuchs die Zahl der  $^{14}\text{C}$ -Laboratorien und die Zahl der Analysen von Jahr zu Jahr noch mehr. Heute gibt es in der Welt gegen 100  $^{14}\text{C}$ -Laboratorien, davon 44 in Europa.

Die ersten Resultate wurden in Zeitschriften "Science" und "Nature" veröffentlicht. Inzwischen wurde die Zahl der Analysen die für die Veröffentlichung bereit waren für diese Zeitschriften zu umfangreich, so dass auf Vorschlag von R.F. Flint und E.S. Deevey von der Yale Universität (New Haven) von 1959 eine neue Spezialzeitschrift "Radiocarbon Supplement" gegründet wurde. Diese Zeitschrift erschien im Rahmen der " American Journal of Science" (Yale University, New Haven, Connect.). Der Name wurde im 1961, in "Radiocarbon" geändert.

Wegen der immer grösseren Zahl der publizierten Analysen erschien "Radiocarbon" im 1968 zweimal, im 1973 dreimal (Winter, Frühling und Sommer). Am Ende jedes Bandes befindet sich das Verzeichnis aller weltbekannten  $^{14}\text{C}$ -Laboratorien mit dem Zeichen und dem Titel des Laboratoriumsleiters und der Adresse versehen. Seit 1969, wird im letzten Teil jedes Volumens der Index aller Proben aus dieser Publikation nach alphabetischer Reihe des Laboratoriums und mit Anführung der Seite, gedruckt.

Alle publizierten Resultate sind nach Libbyscher Halbwertszeit gerechnet. Nach dem Beschluss des Cambridgekongresses (1962) waren die Analysenresultate mit zwei Daten publiziert: mit dem Alter vom Jahr 1950 gerechnet und den Kalenderjahren, mit der Bezeichnung AD (anno Domini) oder BC (before Christ). Das Jahr 1950 ist als Referenzjahr angenommen worden, ohne Rücksicht ob die Resultate im BP (before Present) oder AD/BC System ausgedrückt worden waren. Am 9. Kongress (Los Angeles und La Jolla, 1976) ist inzwischen beschlossen worden dass man die Ergebnisse nur in Altersdaten publizieren soll (und zwar von 1950 gerechnet) und nicht in Kalenderjahren. Wenn man auch die Kalenderjahre publiziert, zum Beispiel bei archäologischen Proben, muss man angeben nach welcher Kalibrierungskurve sie bekommen wurden. Die Wissenschaftler in der UDSSR pflegen die Datierungsergebnisse in "Geohimija" zu veröffentlichen.

Seit 1954 sind die  $^{14}\text{C}$ -Kongresse mehrere internationale  $^{14}\text{C}$ -Kongresse veranstaltet worden wo die neuesten Errungenschaften referiert wurden: die Messungsmethoden, die Anwendungen dieser Methode in verschiedenen wissenschaftlichen Gebieten, so wie die Veränderungen der Konzentration des  $^{14}\text{C}$ -Atome in der Biosphäre. Seit 1956 wurden die  $^{14}\text{C}$ -Kongresse jedes dritte Jahr abgehalten, so wurde dieses Jahr der zehnte Kongress in Bern und Heidelberg

veranstaltet.

Besonders nennenswert ist der siebente Kongress der in Physikalischen Institut in Uppsala 1969 als des 12. Nobels Symposium organisiert wurde. Es war der  $^{14}\text{C}$ -Veränderungen und absoluter Chronologie gewidmet. Referate mit  $^{14}\text{C}$ -Problematik erschienen auch auf den Kongressen "Radioactive Dating" (Athen, 1962), "Radioactive Dating and Methods of Low Level Counting" (Monaco 1967), "Low-Radioactivity Measurements and Applications" (Bratislava, 1977) und zahlreichen hydrologischen Kongressen alle in Organisation des IAEA.

#### $^{14}\text{C}$ -Laboratorium des "Rudjer Bošković" Institutes

Die ersten Forschungen auf dem Gebiet der Altersbestimmungen begannen schon im Jahre 1960 und bezogen sich auf Untersuchungen der Eigenschaften des Kohlendioxydes als Arbeitsgas des Proportionalzählrohrs. Das Kohlendioxyd hat vor den übrigen Gasen den Vorzug, dass man es mit einem einfachen Verfahren der Trockenverbrennung der Probe bekommt. Sein Mangel ist nur dass er negative Ionen durch Einfangen der freien Elektronen bildet, die bei der Gasionisation im Zählrohr entstehen. Zu diesem Zweck ist die Apparatur zur Verbrennung (Abb. 1) der Proben ausgebaut, und der Einfluss der negativen Unreinlichkeiten, die während der Verbrennung der Proben und der weiteren Verarbeitung entstanden sind, geprüft. Erfunden ist eine sehr günstige Methode für die Reinigung des Kohlendioxyds (24). Trotzdem, wird für weitere Analysen der Methan als Arbeitsgas des Zählrohrs erwählt. Er ist auf elektronegative Unreinlichkeiten unempfindlich und die Konversion des Kohlendioxyds im Methan ist schnell und quantitativ. Das Verfahren der Methan-Synthese mittels Ruthenium als Katalysator ist ausgearbeitet (65). Konstruiert

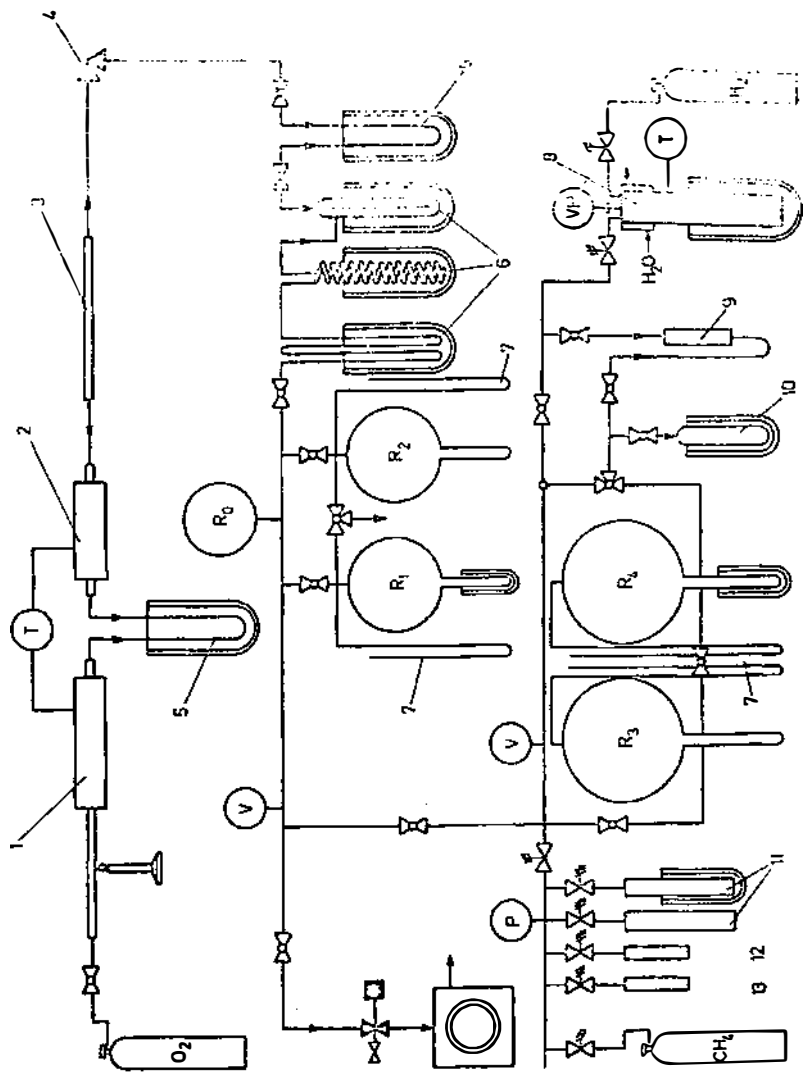


Abb. 1 Apparat für Verbrennung der Proben, für  $CO_2$ -Hydrierung und für die  $CH_4$ -Reinigung.

1-Elektrische Ofen für Probenverbrennung; 2,3- $CO_2$ -Reinigung; 4-Nadelventil; 5-Kühlfalle ( $-80^\circ C$ ); 6-Kühlfalle ( $-196^\circ C$ ); 7-Hg-Manometer; 8-Reaktionsgefäß für  $CO_2$ -Hydrierung; 9- $CH_4$ -Reinigung; 10-Silikagel ( $-196^\circ C$ ); 11, 12, 13-Stahlzylinder für  $CH_4$ -Aufbewahrung;  $R_0, R_1, R_2, R_3, R_4$ -Glaskolben für Gasaufbewahrung; T-Thermoelement; P-Manometer; V-Vakuummeter.

sind verschiedene Typen der Zählrohre und geprüft ist auch die Abhängigkeit der Anfangsspannung und die Platoslänge von der Art des Kathodenmaterials und vom Gasdruck im Zählrohr (66).

Nach allen diesen theoretischen und experimentellen Untersuchungen der charakteristischen Parameter des Zählrohrgases, ist das Zählrohr ausgebaut. Es wurden die Verteilung der Impulsamplituden, Gasauflösung, der Einfluss der elektronegativen Ionen auf die Form der charakteristischen Kurve des Zählrohrs und Multiplikationsfaktor untersucht (66-69). Ein Jahresdurchschnitt des Korrelationskoeffizients zwischen Nulleffekt und atmosphärischem Druck wurde festgestellt (70). Dieses Zählrohr (Abb. 2) besitzt alle Eigenschaften die zum Messen der niederen spezifischen Aktivitäten notwendig sind. Das ist ein aus Stahl gebautes Proportionalzählrohr in zylindrischer Form, dessen Volumen 1,1 l ist, und Methanfüllung von 3 atm hat. Die Arbeitsspannung beträgt 4500 V. Zur Eliminierung durchdringender Komponente kosmischer Strahlung ist ein ringförmiges Antikoinzidenz- GM- Zählrohr ausgebaut. Es ist aus zwei koaxialen Eisenrohren gefertigt, die mit Kupferlamellen in 18 Zählleinheiten geteilt sind. Seine Arbeitsspannung beträgt 1400 V im Geiger-Spannungsgebiet. Es ist mit einem Gasgemisch von Argon und Butan im Verhältnis 14:1 gefüllt mit dem Druck von 1,2 atm. Wegen des Schutzes von kosmischer Strahlung sind die Zählrohre in einem massiven Schild von 3 t inaktivem Blei verstaut (Mežice, Slowenien). Durch Panzern der Zählrohre mit 7 cm dicker Schicht der Paraffin- und Borsäuremischung, werden die Zählrohre von schnellen Neutronen aus kosmischer Strahlung geschützt. Im Paraffin werden sie thermalisiert und in der Borsäure absorbiert (Abb. 3).

Die intensiven Forschungen resultierten in der Ausbaugang des ganzen Datierungssystems mit allen Hilfs- und Kontrolleinrichtungen, so dass man Ende 1968 mit der serienmässigen Altersbestimmungen beginnen konnte.

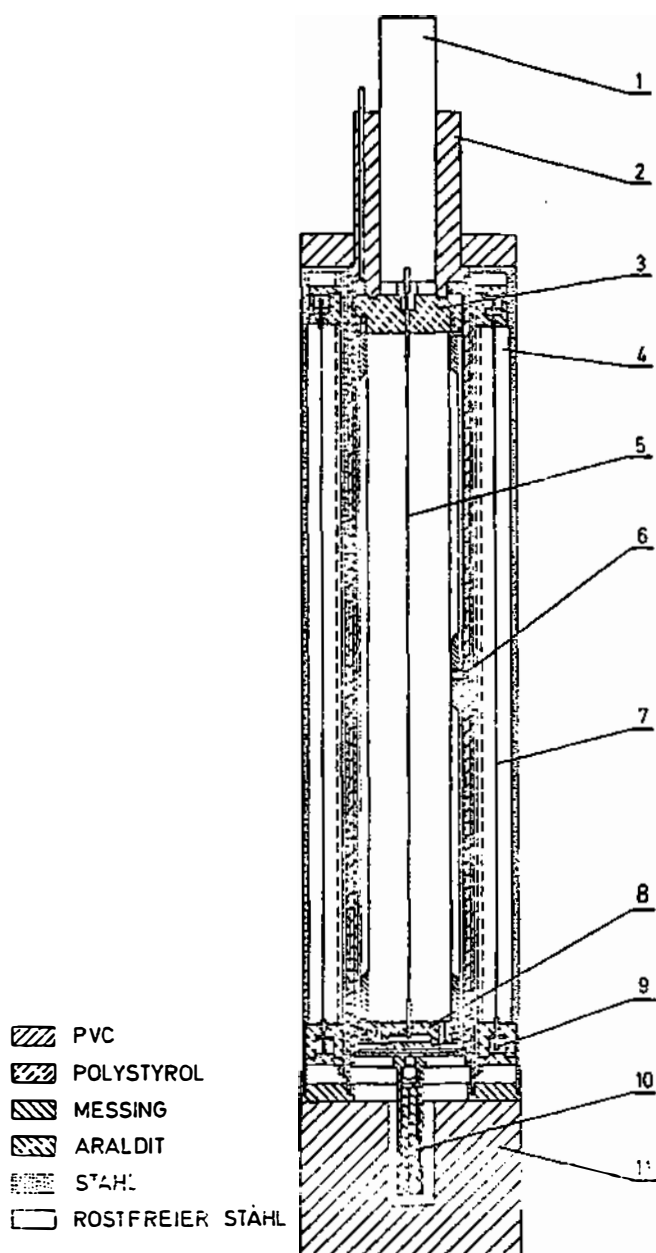


Abb. 2. Proportionalzählrohr mit Antikoinzidenzzählrohrkranz.  
 1-Vorverstärker; 2,11 - PVC Isolator; 3,8 - Isolator  
 (Araldit CT 200); 4- Ringförmiges Antikoinzidenzzählrohr;  
 5-Proportionalzählrohanode; 6- Berylliumfenster;  
 7- Antikoinzidenzzählrohanode; 9- Anodenfeder;  
 10- Ventil.

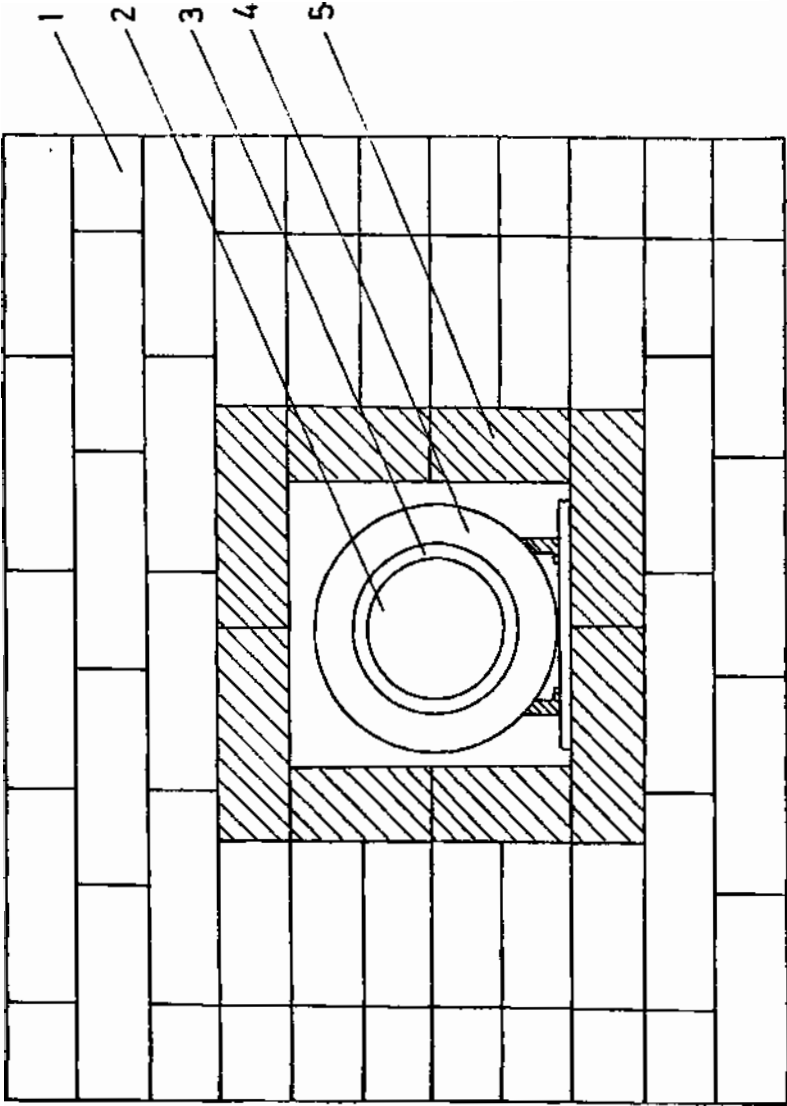


Abb. 3. Querschnitt durch die Zählrohrabschirmung. 1 - Bleiziegeln;  
2 - Proportionalzählrohr; 3 - PVC-Isolator; 4 - Ringförmiges  
Antikoinzidenzzählrohr, 5 - Paraffin mit Borsäure.

Es ist ein elektronisches System (Abb. 4) mit stabiler Schwelle und Verstärkung und mit niedrigem elektronischem Geräusch, ausgebaut (71, 72). Beide Zählrohre, proportional und antikonzident, werden aus einer stabilisierten Spannung gespeichert. Die Spannungen werden mit elektrostatischen Voltmetern gemessen. Die Signale aus dem Proportionalzählrohr werden in linearem Verstärker verstärkt, im RC Filter geformt und in einen Einkanal-Analysator, der die Amplitudengrösse bestimmt, geführt.

Die Impulse die in beiden Zählrohren konzident sind, wurden mittels einer Antikonzidenzschaltung gemessen. Antikonzidente Impulse d.h. die Impulse die durch den Zerfall der  $^{14}\text{C}$ -Atome im Zentralzählrohr entstehen, zählt man mit elektromechanischem Zähler: gleichzeitig werden sie in zwanzigminuten Intervallen auf das Papierband des elektrischen Schreibers abgedruckt. Im Laufe jedes zehnten Intervalls wird das Antikoinzidenz-Zählrohr ausgeschaltet, und auf dem Band werden die Impulse die von der Probe stammen, wie auch die Impulse von kosmischen Strahlungen gemessen. Die Messungsergebnisse werden auf einem elektronischen Rechner Typ UNIVAC 1110 berechnet und statistisch verarbeitet (73) (Abb. 5).

Das  $^{14}\text{C}$ -Laboratorium des "Rudjer Bošković" Institutes is ein Teil des Laboratoriums zur Messung der niedrigen Aktivitäten und niederenergetischen Bestrahlungen, und gehört der Abteilung für Physik, Energetik und Anwendung. Es ist im Betrieb volle 11 Jahre und ist in die Liste der anderen weltbekannten  $^{14}\text{C}$  Laboratorien eingegliedert. Die Bezeichnung des Laboratoriums is Z (am häufigsten ist das der Anfangsbuchstabe der Stadt wo sich das Laboratorium befindet). Die fach- und wissenschaftliche Problematik, die sich auf die Entwicklung und die Tätigkeit des Laboratoriums bezieht, wurde in Diplomarbeiten, Nachdiplomstudiumsarbeiten und Dissertationen veröffentlicht. Zahlreiche Resultate

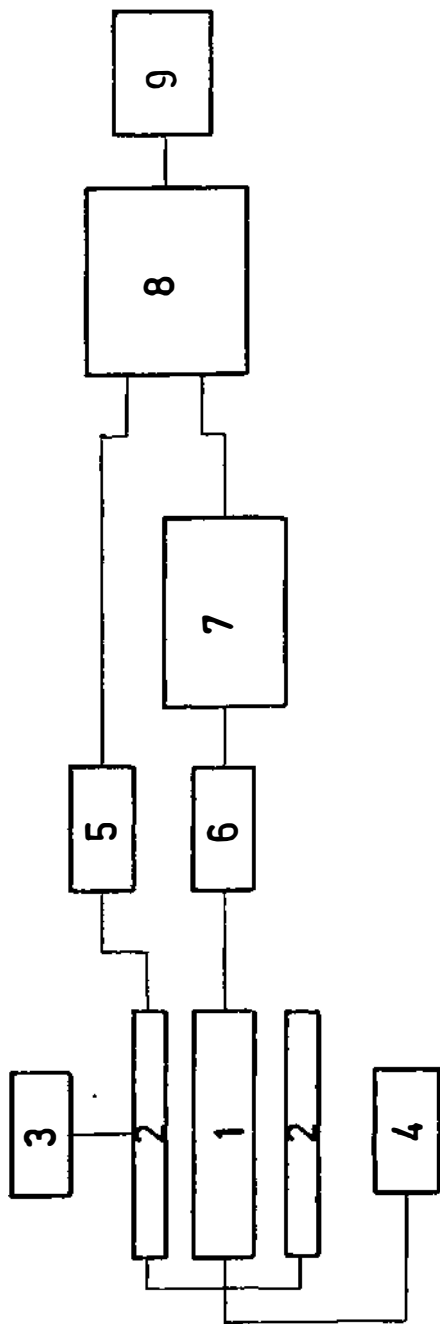


Abb. 4. Blockdiagram der Elektronik. 1 - Proportionalzählrohr; 2 - Antikoinzidenzzählrohr; 3- Hochspannung 4500 V; 4- Hochspannung 1400 V; 5- Emissionsfolger; 6- Vorverstärker; 7-Verstärker und Einkanal-Analysator; 8- Impulszähler mit Antikoinzidenzschaltung; 9- Schreiber.

Z-712 ZPRELO MITOPOLIJA MEASUREMENT: 17.APR 1980 CO2: 18.JAN 1980 760. PM  
 START: 11.25 END: 11.25 + CH4: 21.JAN 1980 500. MM

MEASURED OXALIC ACID BACKGROUND REFERENCE FILLING REFERENCE MEAN BAR. COUNTER PRESSURE REL.HUM. \*\*\*FINAL\*\*\*  
 DURATION (hr) CFM TEMPERATURE TEMPERATURE PRESSURE PRESSURE RATIO PRESSURE RATIO  
 24h COMIN 27.021+- .145 5.8E6+- .062 76.0 CELLS. 20.0 CELLS. 748.0 MM 741.0 MM 2.06 ATP 1.00C 44.0

RADIUM CPM - [EPOFE: 1490 1514 1492 1459 1566 PEAN=1504.2  
 AFTER: 1250 1274 1401 1425 1453 MEAN=1400.6 RA TEST: -----> + \*\*REMARK\*\*\*

COUNTS IN ARTICOINCIDENCE ( 71): 1 REJECTED: 642

474	471	478	502	510	515	481	492	511	4541.0	.55
477	470	504	468	502	474	515	457	472	4502.0	-.23
507	510	448	482	516	501	463	521	499	4528.0	.40
475	470	470	515	525	478	475	460	468	4558.0	-1.14
533	501	506	460	476	483	454	510	471	4504.0	-.21
473	510	520	469	502	462	483	527	515	4977.0	1.22
468	514	490	511	406	453	480	468	510	4879.0	-.72
466									456.0	

-----  
 34895.0 MEAN: 491.48 INTERCEPT SLOPE COREL-COEF.  
 .492+003 -.250+000 -.133+000 +  
 COUNTS PER INTERVAL: 491.479 +- 2.621 SAMPLE DEV.: +- 2.427  
 COUNTS PER MINUTE : 24.574 +- .122 SAMPLE DEV.: +- .122  
 CPM (S.T.P. CORR.): 24.607 +- .132

AGE (HALF LIFE 5730) : 672.1 +- 75.2 YEARS YLAR A.D. 1071.9  
 AGE (S.T.P. CORRECTED) : 663.0 +- 75.2 YEARS YEAR A.D. 1086.2  
 AGE (HALF LIFE 5300) : 659.7 +- 87.7 YEARS YEAR A.D. 1060.3  
 AGE (ENDROCHRON-CORR.) : 650.0 +- 97.7 YEARS YEAR A.D. 1100.0 MASCA CURVE: 1103.8 YEARS

COUNTS BELOW 447.14 : ---  
 COUNTS ABOVE 525.82 : ---  
 A.C. COUNTS OUT OF 2\*SIGMA : BELOW .00 ABOVE= .00 TOTAL= .00 %  
 COUNTS BELOW 424.97 : ---  
 COUNTS ABOVE 557.99 : ---  
 A.C. COUNTS OUT OF 3\*SIGMA : BELOW .00 ABOVE= .00 TOTAL= .00 %

LAST DIGITS %: 1=12.08 % 2= 9.86 % 3= 0.86 % 4= 7.04 % 5= 9.86 % 6= 7.04 % 7= 7.04 % 8=15.49 % 9= 9.86 % 0=11.27  
 CHI SQUARE: 4.63  
 P(9,C.05): 16.92

COMMENT :

Abb. 5. Ausgangsliste der elektronischen Rechenmaschine mit Datenverarbeitungen und mit Resultaten .

der Arbeiten wurden auf inländischen und ausländischen Kongressen vorgetragen und in Fach und Wissenschaft-Literatur veröffentlicht (74 - 87). Im Laboratorium sind 2 Physiker, 2 Chemiker und 2 Techniker beschäftigt. Das Laboratorium arbeitet mit verschiedenen wissenschaftlichen Mitarbeitern im In - und Ausland: Archäologen, Geologen, Paläonthologen, Hydrogeologen, Anthropologen und Restaurationsarbeiter. Am Anfang wurde nur die Altersbestimmung der organischen Proben ausgeführt. Danach (1971) wurden die Methoden der Datierung der Sintere und der Tropfsteine wie auch der Wasserproben ausgearbeitet (1974). Bis jetzt sind in unserem Laboratorium über 600 Proben datiert, davon 38% geologische, 37% archäologische, 11% hydrogeologische und 5% von übrigen Arten. Die Resultate der Analysen wurden in "Radiocarbon" publiziert (88-92), und somit der wissenschaftlichen Welt zur Verfügung gestellt.

#### Zusammenfassung

Es ist das Prinzip der Radiokohlenstoff-Altersbestimmung beschrieben, so wie die Entwicklung der Messtechnik in der Welt seit der Entdeckung der Methode bis heute. Es wurde eine umfangreiche Darstellung der Entwicklung und elfjährigen Arbeit des  $^{14}\text{C}$ -Laboratoriums im Institut "Rudjer Bošković" gegeben.

## Literatur

- (1) A.V. Grosse, J.Am.Chem.Soc. 56 (1934) 1922.
- (2) S.A.Korff, Terr.Magn. and Atm.Elec. 45 (1940) 133.
- (3) W.F. Libby, Phys.Rev. 69 (1946) 671.
- (4) W.F. Libby, Radiocarbon Dating, The Univ. of Chicago Press, 2nd Ed., Chicago 1955.
- (5) H.H. Loosli et al., Tenth Int.Radioc.Conf., Berne and Heidelberg 1979 und Radiocarbon 22/3 (1980)(im Druck)
- (6) W.B. Mann, W.F. Marlow, E.E. Hughes, JARI 11 (1961) 57.
- (7) D.E. Watt, D. Ramsden, H.W. Wilson, JARI 11 (1961) 68,
- (8) I.U. Olsson, I. Karlen, Radioactive Dating, IAEA, Vienna (1963) 1.
- (9) I.U. Olsson, Radiocarbon Variations and Absolute Chronology, Nobel Symposium 12, Almquist and Wiksell, Stockholm and John Wiley and Sons, New York (1970) 17.
- (10) E.E. Bray, W.H. Burke Jr., Am.J.Sci.Radioc. Supp. 2 (1960) 97.
- (11) R. Nydal, Am.Jour.Radioc. Supp. 2 (1960) 82.
- (12) E.H. Willis, H. Tauber, K.O. Münnich, Am.J.Sci.Radioc. Supp. 2 (1960) 1.
- (13) E.Hyypää, V. Hoffren, A. Isola, Radiocarbon 4 (1962) 81.
- (14) W.S. Broecker, E.A. Olson, Radiocarbon 1 (1959) 111.
- (15) H. Craig, Radiocarbon 3 (1961) 1.
- (16) W.S. Broecker, E.A. Olson, Radiocarbon 3 (1961) 1976.
- (17) H.A. Polach, H.A. Krueger, Proc. of 8<sup>th</sup> Int.Conf. on Radiocarbon Dating, Lower Hutt, New Zealand (1972) H121

- (18) H.A. Polach et al., Proc. 8<sup>th</sup> Int.Conf. on Radiocarbon Dating Lower Hutt, New Zealand (1972) 686.
- (19) H.A. Polach, in Berger, R. and Suess, H. eds Proc. 9<sup>th</sup> Internat. Radiocarbon Dating Conf. Univ. of California, Los Angeles and San Diego, 1976. (im Druck)
- (20) D. Srdoč et al., Radiocarbon 21/3 (1979) 321.
- (21) Hl. De Vries, G.W. Barendsen, Physica 18 (1952) 652,
- (22) Hl. De Vries, G.W. Barendsen, Physica 19 (1953) 987.
- (23) G.J. Fergusson, Nucleonics 13 (1955) 18.
- (24) D. Srdoč, A. Šliepčević, JARI 14 (1963) 481.
- (25) J.C. Freundlich, M. Ruthloh, Int.Conf. on Radiocarbon Dating, Wellington, New Zealand (1972) B25
- (26) A.R. Crathorn, Nature 172 (1953) 632.
- (27) H.E. Suess, Science 122 (1955) 415.
- (28) V. Faltings, Naturwiss. 39 (1952) 378.
- (29) W.H. Burke Jr., W.G. Meinschein, Rev.Sci.Instr. 26 (1955) 1137.
- (30) A.W. Fairhall et al., Rev.Sci.Instr. 32 (1961) 323.
- (31) D. Srdoč, B. Breyer, A. Šliepčević, Radiocarbon 13 (1971) 135.
- (32) R. Stuckenrath, Jr., Radiocarbon 5 (1963) 82.
- (33) J.R. Arnold, Science 119 (1954) 115.
- (34) M.A. Tamers, Proc. 6<sup>th</sup> Int.Conf. Radiocarbon and Tritium Dat. Pullman Washington, Rpt. CONF-650652 (1965) 53.
- (35) J.E. Noakes, S.M. Kim, J.J. Stipp. Proc. 6<sup>th</sup> Int.Conf. Radiocarbon and Tritium Dat. Pullman Washington, Rpt. CONF-650652 (1965) 68.

- (36) S. Ikedo, A. Tamaki, *Radioisotopes* 12 (1963) 368.
- (37) P.J.S.B., Barratt et al., Proc. 1<sup>st</sup> Conf. on Radiocarbon Dating with Accelerators, Univ. of Rochester, Ed Gove (1978) 127.
- (38) C.L. Bennett, *Americ. Sci.* 67 (1979) 450.
- (39) H.E. Gove, Proc. Tenth Inter.Radiocarbon Conf. Berne and Heidelberg, August (1979), *Radiocarbon* 22/3 (1980) (im Druck)
- (40) K.H. Pruser, *ibid.*
- (41) W. Kutschera et al., *ibid.*
- (42) H.R. Andrews, *ibid.*
- (43) J.H. Shea et al., *ibid.*
- (44) G.W. Farwell et al., *ibid.*
- (45) W.F. Libby, *Interim,Proc., Geol.Soc.Amer.Pt. 2* (1951) 5.
- (46) A.E. De Vries, A. Haring, W. Slots, *Physica* 22 (1956) 247.
- (47) P.M. Grootes, *Science* 200 (1978) 11.
- (48) M. Stuiver, C.J. Heusser, I.C. Yang, *Science* 200 (1978) 16.
- (49) P.M. Grootes, M. Stuiver, *Radiocarbon* 21 (1979) 139.
- (50) E.Erlenkeuser, *Radiocarbon* 20/3 (1978) 313.
- (51) R.E.M. Hedges, C.B. Moore, *Nature* 276 (1978) 257.
- (52) K.O. Münnich, *Naturwissenschaften* 44 (1957) 32.
- (53) K.O. Münnich, J.C. Vogel, *Naturwissenschaften* 46 (1959) 10.
- (54) M.E. Geyh, I. Wendt, *Radioc. and Tritium Dating*, R. Chatters, Pullman/Washington (1965) 597.
- (55) M.A. Geyh, XXIV Int.Geol.Congr. Montreal Canada Section 11 (1972) 227.

- (56) M.A. Geyh, G. Backhaus, *Isotope Hydrology II*, IAEA, Vienna (1978) 631.
- (57) H.W. Franke, *Naturwissenschaften* 38 (1951) 527.
- (58) Hl. De Vries, Koninkl. Nederl. Akademie van Wetenschappen, Amsterdam: Proceedings, Ser. B, 61 (1958) 2, 1.
- (59) C.W. Ferguson, In Olsson, I.U. (ed.), *Radiocarbon Variations and Absolute Chronology*, Twelfth Nobel Symposium, Uppsala, Aug. 11-15, 1969, Almqvist and Wiksell, Stockholm and John Wiley and Sons, New York, 237.
- (60) I.U. Olsson, In Y. Vasari et al. (ed.), *Acta Univ. Oul. A* 3, Geol. 1 (1972) 9.
- (61) H.E. Sues, In Olsson, I.U. (ed.), *Radiocarbon Variations and Absolute Chronology*, Twelfth Nobel Symposium, Uppsala. Aug. 11-15, 1969, Almqvist and Wiksell, Stockholm and John Wiley and Sons, New York, 303.
- (62) P.E. Damon, A. Long, D.C. Grey, *ibid.* 615.
- (63) E.K. Ralph, H.N. Michael, *ibid.* 619.
- (64) R.M. Clark, *Antiquity* 49 (1975) 251.
- (65) D. Srdoč, Adica Šliepčević, B. Breyer, *Rad JAZU*, 349 (1971) 109.
- (66) Adica Šliepčević, *Doktorska disertacija*, Elektrotehnički fakultet, 1965.
- (67) J. Planinić, *Magistarski rad*, Farmaceutsko-biokemijski fakultet Zagreb, 1971.
- (68) J. Planinić, *Doktorska disertacija*, Elektrotehnički fakultet, Zagreb, 1974.
- (69) J. Planinić, *Nucl. Instr. Methods* 140 (1977) 93.
- (70) J. Planinić, *Canad. J. Phys.* 56, 1 (1978) 45.

- (71) B.Breyer, Magistarski rad, Elektrotehnički fakultet, Zagreb, 1967.
- (72) B.Breyer, Doktorska disertacija, Elektrotehnički fakultet, Zagreb, 1971.
- (73) B.Obelić, J.Planinić, In P.Povinec and S. Usačev (Ed.), Low-Radioactivity Measurements and Applications, Proc. Internat. Conf., High Tatras, CSSR 6-10 Oct. 1975, Slovenské Pedagogické Nakladateľstvo, Bratislava 1977.
- (74) B.Obelić, Fizika (1980) (im Druck).
- (75) D.Srdoč, Adela Sliepčević, In P. Povinec and S.Usačev (Ed.), Low-Radioactivity Measurements and Applications, Proc. Internat. Conf., High Tatras, CSSR 6-10 Oct. 1975, Slovenské Pedagogické Nakladateľstvo, Bratislava 1977.
- (76) Adela Sliepčević, Krapina 1899-1969, Zagreb 1970, 141.
- (77) R.Longin, These, A la faculte des sciences de l'universite de Lyon, 1970.
- (78) Adica Sliepčević, J.Planinić, Naše jame, 15(1973)71.
- (79) M.Malez, Adica Sliepčević, D.Srdoč, Rad JAZU, 383(1979)227.
- (80). D.Srdoč et al., Radiocarbon 22/3 (1980) (im Druck).
- (81) Adica Sliepčević et al., Int.Conf. on Exploitation and Investigations of Underground Waters, Zagreb 1977, 233 B.
- (82) Nada Horvatinčić, Fizika (1980)(im Druck).
- (83) M.Malez, Adica Sliepčević, Bull.Sci.Cons.Acad.Yougosl. (A), 21/10-12(1976)200.
- (84) D.Srdoč, Fizika (1980) (im Druck).
- (85) D.Srdoč, Adela Sliepčević, B.Obelić, Peristil 16/17, Zagreb 1973/1974, 17.

- (86) B.Obelić et al., Int.Conf. on Exploitation and Investigations of Underground Waters, Zagreb 1977, 259 B.
- (87) D.Srdoč, et al., Proc. of Advisory Group Meeting on the Application of Isotope Techniques to Arid Zones Hydrology, IAEA, Vienna 1979, (im Druck).
- (88) D.Srdoč, B.Breyer, Adela Sliepčević, Radiocarbon, 13/1, (1971)135.
- (89) D.Srdoč, et al., Radiocarbon 15/2 (1973)435.
- (90) D.Srdoč, Adela Sliepčević, J.Planinić, Radiocarbon, 17/1(1975)149.
- (91) D.Srdoč, et al., Radiocarbon 19/3(1977)465.
- (92) D.Srdoč, et al., Radiocarbon 21/1 (1979)131.