

Anna PAZDUR, Mieczysław F. PAZDUR

POWSTANIE I ROZWÓJ CHRONOMETRII RADIOWĘGLOWEJ

Streszczenie. Artykuł przedstawia opis badań prowadzonych w latach czterdziestych na Uniwersytecie w Chicago pod kierunkiem W. F. Libby'ego, które doprowadziły do powstania chronometrii radiowęglowej. Szczegółowo omówiono rozwój nowoczesnych technik pomiarowych stosowanych w badaniach radiowęglowych, w tym techniki liczników proporcjonalnych, techniki ciekłych scyntylatorów oraz akceleratorowej spektrometrii mas.

HISTORICAL DEVELOPMENT OF THE RADIOCARBON DATING METHOD

Summary. The paper presents description of research which have been undertaken in the forties at the University of Chicago under direction of W. F. Libby which resulted in development of the radiocarbon dating. Detailed history of development of modern techniques used in radiocarbon research is also presented, including proportional counting, liquid scintillation counting and accelerator mass spectrometry.

Chronometria radiowęglowa zajmuje niewątpliwie szczególne miejsce wśród licznych odkryć dokonanych w dziedzinie badań jądrowych, zarówno podstawowych, jak i stosowanych. Niewiele bowiem odkryć, nawet wśród tych które zostały uhonorowane Nagrodą Nobla, wywarło tak wszechstronny i długotrwały wpływ na dalszy rozwój nauki. O znaczeniu badań radiowęglowych w strukturze współczesnej nauki świadczy między innymi istnienie regularnie od ponad trzydziestu lat wydawanego międzynarodowego czasopisma naukowego RADIOCARBON oraz tradycja odbywanych co trzy lata międzynarodowych konferencji radiowęglowych, organizowanych w przodujących ośrodkach naukowych świata z udziałem kilkuset uczestników. Oprócz tych konferencji o oficjalnej nazwie INTERNATIONAL RADIOCARBON CONFERENCE tematyka badań radiowęglowych znajduje swoje miejsce w formie wydzielonych sesji specjalistycznych na licznych innych konferen-

cjach naukowych (np. konferencje LIQUID SCINTILLATION COUNTING, ACCELERATOR MASS SPECTROMETRY, ARCHAEOLOGY).

Artykuł niniejszy, opracowany z okazji pięćdziesięciolecia chronometrii radiowęglowej i dwudziestopięciolecia działalności gliwickiego laboratorium radiowęglowego, ma za zadanie skrótove przedstawienie rozwoju badań radiowęglowych ze szczególnym uwzględnieniem postępu w zakresie technik pomiarowych oraz historii badań radiowęglowych w Polsce.

1. POWSTAWANIE METODY

Chronometria radiowęglowa, jak i wiele innych złożonych metod badawczych, noszących znamiona samodzielnej dyscypliny naukowej, powstała w rezultacie wieloletniej pracy kilkusobowego zespołu uczonych. Nikt nie podawał jednak nigdy w wątpliwość, że faktycznym twórcą chronometrii radiowęglowej był jeden człowiek, Willard Frank LIBBY, uhonorowany za swój wkład Nagrodą Nobla w dziedzinie chemii w roku 1960. Znacznie trudniej jest natomiast jednoznacznie określić datę, którą można by było uznać za początkową.

Izotop ^{14}C wytworzony został po raz pierwszy w reakcji $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ podczas eksperymentów prowadzonych na cyklotronie w Berkeley w 1937 roku przez M. Kamena i S. Rubena, którzy byli bliskimi współpracownikami Libby'ego. W czasie II wojny światowej byli oni zaangażowani, podobnie jak W. F. Libby, w pracach nad Projektem Manhattan. Wyniki eksperymentu z Berkeley wraz z pierwszymi ocenami czasu rozpadu nowego radioizotopu ($1,000 < t < 25,000$ lat) zostały opublikowane dopiero w 1941 roku (Ruben, Kamen, 1941). Późniejsze systematyczne badania prowadzone przez grupę pod kierunkiem Enrico Fermiego w ramach Projektu Manhattan doprowadziły do wyznaczenia przekroju czynnego na tę reakcję oraz dokładniejszych ocen czasu połowicznego zaniku izotopu ^{14}C .

Kolejnym ważnym krokiem w kierunku powstania chronometrii radiowęglowej stały się badania nad promieniowaniem kosmicznym. W wyniku szczegółowych badań zmian natężenia strumienia neutronów promieniowania kosmicznego w górnych warstwach atmosfery (Korff, Danforth, 1939) sformułowana została przez S. Korffa hipoteza, wyjaśniająca obserwowany zanik neutronów jako rezultat produkcji izotopu ^{14}C w reakcji z jądrami azotu.

W roku 1946 opublikowana została w *The Physical Review* podstawowa praca W. F. Libby'ego, w której dokonał on oszacowania strumienia neutronów w górnej warstwie atmosfery na $0.8 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, a następnie, wychodząc z prostych założeń równowagi dynamicznej i oceny całkowitej zawartości węgla w głównych rezerwarach węgla (atmosfera, biosfera, oceany, osady), ocenił aktywność względną izotopu ^{14}C w atmosferycznym CO_2 i współczesnej roślinności. Podana przez Libby'ego szacunkowa wartość (1-10 rozpadów

na minutę na gram węgla) okazała się bardzo bliska wartości $13.56 \text{ dpm g}^{-1} \text{ C}$ ustalonej na podstawie późniejszych precyzyjnych pomiarów. Jak łatwo sprawdzić, odpowiada to aktywności względnej 0.226 Bq g^{-1} (ok. $10^{-12} \text{ Ci g}^{-1}$ według cytowanego artykułu Libby'ego). W zakończeniu tej wyjątkowo zwięzłej pracy Libby stwierdza, że tak niskie radioaktywności są mierzalne przy użyciu aktualnie dostępnych detektorów promieniowania (aktualnie, tzn. pod koniec lat czterdziestych) oraz że prace zmierzające do wykonania pomiarów aktywności względnej radiowęglu w substancjach pochodzenia naturalnego są w toku i można mieć nadzieję na ich rychłe pozytywne zakończenie. Formułując te jednoznaczne tezy Libby opierał się na własnych doświadczeniach w pracy nad pomiarami niskich radioaktywności, w tym w szczególności opierał się na możliwości wykorzystania detektora promieniowania będącego jego własnym pomysłem sprzed ponad dziesięć lat, a mianowicie tzw. detektora z wewnętrznym źródłem powierzchniowym (ang. termin „screen wall counter”; Libby, 1934). Pomysł ten, sprawdzony w trakcie badań radioaktywności naturalnych izotopów samaru i neodymu, co było przedmiotem jego rozprawy doktorskiej, ukończonej w 1933 roku (Libby, 1934), był później znacznie udoskonalony i zastosowany w pracach objętych Projektem Manhattan (Libby, 1967). W przeglądowej pracy opublikowanej w *Analytical Chemistry* w 1947 roku Libby (1947) dokonał porównania możliwości detekcji trytu i radiowęglu przy użyciu detektorów różnych typów, w tym detektorów okienkowych, własnego detektora typu „screen wal” i, co wydaje się szczególnie znamienne, przewidział możliwość wykorzystania detektorów gazowych wypełnionych metanem i dwutlenkiem węgla.

Wraz z zakończeniem „Projekt Manhattan” Libby pozyskał kolejnych współpracowników, wśród których należy wymienić przede wszystkim Jamesa R. Arnolda i Ernie C. Andersona. W czasie dwóch lat eksperymentów została znacznie udoskonalona konstrukcja detektora i zmniejszone zostało jego tło przez zastosowanie czystych radioaktywnie materiałów konstrukcyjnych oraz wprowadzenie osłon materiałowych i układu antykoincydencji. Próbkę badaną w postaci czystego węgla w fazie stałej była rozmieszczona równomiernie na powierzchni wewnętrznego cylindra wsuwanego w objętość czynną detektora. Powierzchnia zajmowana przez próbkę wynosiła 400 cm^2 . Pomiary tła wykonywane były przy pokryciu powierzchni cylindra węglem uzyskanym z antracytu. W pierwszych eksperymentach po wprowadzeniu układu antykoincydencyjnego uzyskano redukcję tła z ok. 150 do 40 impulsów/minutę. Do weryfikacji hipotezy o istnieniu izotopu ^{14}C pochodzenia naturalnego Libby wykorzystał metan wytwarzany w procesie rozkładu współczesnych roślin w zakładzie miasta Baltimore. Metan „współczesny” i „kopalny” był następnie wzbogacany w procesie termodyfuzji na instalacjach zbudowanych pod kierunkiem A. V. Grossego, a stosowanych w badaniach nad izotopami stabilnymi. Wynik tego kluczowego eksperymentu został opublikowany w trzech artykułach w 1947 roku (Anderson et al, 1947a, b; Grosse, Libby, 1947). Wyznaczona doświadczalnie wartość aktywności właściwej

węgla we współczesnej biosferze wyniosła 10.5 ± 1 dpm g^{-1} C, zgodnie z wcześniejszymi ocenami teoretycznymi z artykułu opublikowanego w roku 1946.

Kolejni współpracownicy Libby'ego, Antonia Engelkemeir z Argonne National Laboratory i Mark Inghram z Uniwersytetu w Chicago pracowali nad wyznaczeniem dokładnej wartości stałej zaniku izotopu ^{14}C . W rezultacie tych prac w połowie 1948 roku określona została wartość czasu połowicznego zaniku na 5720 ± 47 lat (Engelkemeir et al, 1949).

Równocześnie James R. Arnold prowadził prace przygotowawcze do weryfikacji hipotezy o możliwości datowania materiałów zabytkowych na podstawie pomiaru zawartości izotopu ^{14}C . W badaniach tych wykorzystano dziesięć próbek o dobrze znanym wieku historycznym, pochodzących ze zbiorów Metropolitan Museum w Nowym Jorku, dostarczonych przez Ambrose Lansinga, kuratora działu egipskiego w tym muzeum. Poszczególne próbki dostarczone do badań pokrywały przedział wiekowy od okresu Ptolemejskiego (ok. 200 BC) do ok. 3000 BC. Jako pierwszy wykonany został pomiar koncentracji izotopu ^{14}C w próbce drewna z piramidy Zosera w Sakkara o wieku historycznym 2700 ± 75 BC. Latem 1948 roku Arnold uznał, że statystyka zliczeń jest wystarczająca - wstępna ocena szybkości zliczeń tej próbki pozwalała sądzić, że wiek tej próbki jest zbliżony do znanej już, lecz jeszcze nie opublikowanej wartości czasu połowicznego zaniku izotopu ^{14}C . Fakt ten można uznać za bezpośrednie potwierdzenie doświadczalne chronometrii radiowęglowej. W czasie następnego roku zakończone zostały pomiary radiowęglu w dalszych próbkach egipskich o znanym wieku historycznym (Arnold, Libby, 1949).

Ostatnim krokiem na drodze powstawania chronometrii radiowęglowej było udowodnienie równomiernego występowania izotopu ^{14}C w biosferze ziemskiej. Pomiary aktywności próbek współczesnych roślin pochodzących z różnych szerokości geograficznych, od 65°S do 60°N (Anderson, Libby, 1951), pozwoliły stwierdzić, że aktywność właściwa żyjącej biosfery jest stała (w granicach dokładności pomiarowej). Aktywność właściwa została oszacowana przez Andersona i Libby'ego na 15.3 ± 0.1 dpm $g^{-1}\text{C}$. Wartość ta okazała się później, po wykonaniu kolejnych pomiarów, nieco zawyżona.

Wymieniona praca Andersona i Libby'ego ważna jest jeszcze z jednego powodu - pojawia się w niej po raz pierwszy zmieniona w stosunku do publikacji Engelkemeir et al (1949) wartość czasu połowicznego zaniku izotopu ^{14}C , wynosząca 5568 lat. Wartość ta, zwana potocznie „wartością Libby'ego”, jest stosowana do chwili obecnej przy wyliczaniu dat radiowęglowych i stanowi podstawę definicji konwencjonalnej radiowęglowej skali czasu. Warto dodać, że w wyniku podjętych znacznie później prac nad wyznaczeniem wartości czasu połowicznego zaniku izotopu ^{14}C uzyskana została wartość średnia bardzo bliska pierwotnie oszacowanej w pracy Engelkemeir et al (1949) wartości 5730 lat. W wyniku ustaleń podjętych podczas V Międzynarodowej Konferencji Radiowęglowej w Cambridge w 1962 roku uznano nową wartość $T_{1/2} = 5720 \pm 30$ lat za poprawną, wprowadzając równocześnie zalecenie dalszego stosowania „wartości Libby'ego” (Godwin, 1962).

Można uznać, że w roku 1951, wraz z opublikowaniem wspomnianej wyżej pracy Andersona i Libby'ego (1951) zamknięty został okres tworzenia chronometrii radiowęglowej. W tym samym roku ukazało się pierwsze zestawienie wyników datowań, opublikowane w *Science* (Arnold, Libby, 1951). Nieco później, latem 1953 roku, Hans Suess rozpoczął serijne oznaczenia wieku w uruchomionym przez siebie laboratorium USGS w Washington, DC. W czasie dwóch lat laboratorium to wykonało serię ponad dwustu oznaczeń wieku na potrzeby służby geologicznej Stanów Zjednoczonych (Suess, 1954a,b; Rubin, Suess, 1955). W Europie rozpoczął swą działalność naukową ośrodek uniwersytetu w Groningen pod kierunkiem Hessela de Vriesa, w Polsce w Zakładzie Fizyki Doświadczalnej kierowanym przez Sz. Szczeniowskiego skonstruowana i uruchomiona została przez Włodzimierza Mościckiego aparatura pomiarowa, za pomocą której już w 1952 roku wykonany został pierwszy pomiar wieku pni „czarnych dębów” z doliny Bugu (Mościcki, 1953).

Zastosowana przez Libby'ego technika pomiarowa z węglem w postaci stałej była niezmiernie pracochłonna i wymagała niezwykle dokładnej obsługi technicznej - każdy pomiar wymagał demontażu i ponownego zmontowania detektora z umieszczonym wewnątrz cylindrem powleczonym badaną próbką. Ponadto konieczność zapewnienia dobrej powtarzalności wyników wymagała stosowania odpowiednio grubej warstwy węgla („nieskończenie grubej” w sensie pochłaniania promieniowania beta izotopu ^{14}C), co powodowało, że wydajność detekcji była mała (około 5%), a w konsekwencji dla uzyskania dostatecznie wysokiej dokładności konieczne było stosowanie próbek o dużej masie. W początkowym okresie, po ukończeniu prac przygotowawczych, do oznaczeń wieku wykonywanych w zespole Libby'ego na uniwersytecie w Chicago stosowano cztery cylindry, którym Libby nadał imiona czterech ewangelistów (Mateusz, Marek, Łukasz i Jan). Tło detektora wynosiło około 4 cpm, zaś szybkość zliczeń próbki współczesnej ok. 6 cpm. Takie parametry detekcji pozwalały na uzyskiwanie dokładności oznaczeń wieku rzędu ± 200 lat.

Technika detekcji za pomocą „screen wall counter” w laboratorium Uniwersytetu w Chicago stosowana była do 1956 roku. W tym czasie Libby opublikował jeszcze cztery kolejne zestawienia dat radiowęglowych w czasopiśmie *Science* (Libby, 1951; 1952; 1954a,b).

Postawione na początku tego rozdziału pytanie o datę powstania chronometrii radiowęglowej może mieć kilka odpowiedzi. W. F. Libby w napisanej przez siebie historii chronometrii radiowęglowej w 1967 roku stwierdził (Libby, 1967), że idea ta powstawała przez wiele lat i trudno jest określić precyzyjnie, kiedy sformułował ją w formie skonkretyzowanej hipotezy. W wywiadzie udzielonym przez Libby'ego na rok przed śmiercią znajduje się jednak stwierdzenie, że istota pomysłu dotyczącego występowania w przyrodzie naturalnie w sposób ciągły wytwarzanego radiowęglu powstała bezpośrednio po przeczytaniu artykułu Korffa i Danforth'a (1939) o wtórnych neutronach promieniowania kosmicznego. James R. Arnold, jeden z najbliższych współpracowników Libby'ego, w swym wspomnieniowym wykładzie (Arnold, 1992) stwierdza, że o skryształizowanej idei datowania zabytków archeologicznych usłyszał na jednym ze spotkań towarzyskich w domu

Libby'ego w początku 1946 roku. Ponieważ w tym właśnie roku ukazała się również fundamentalna publikacja W. F. Libby'ego w *The Physical Review*, przyjęcie roku 1946 jako daty powstania chronometrii radiowęglowej wydaje się być najbardziej uzasadnione spośród kilku innych możliwości.

2. ROZWÓJ TECHNIK POMIAROWYCH

Technika licznika z węglem w postaci stałej („screen wall counter”) wyszła z użycia wraz z likwidacją laboratorium na Uniwersytecie w Chicago w związku z przejściem Libby'ego na Uniwersytet Kalifornijski w Los Angeles. Laboratoria radiowęglowe powstające po roku 1950 w różnych częściach świata stosowały jedną z dwóch technik detekcji promieniowania beta izotopu ^{14}C : technikę liczników gazowych (gas counting – GC) lub technikę ciekłych scyntylatorów (liquid scintillation – LS). Znacznie później, bo w latach osiemdziesiątych, rozwinięta została technika akceleratorowa (AMS – Accelerator Mass Spectrometry).

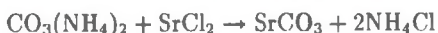
2.1. Technika detektorów gazowych

W technice pomiarowej wykorzystującej gazowe detektory promieniowania beta badana próbka organiczna przetworzona zostaje do postaci gazu, który stanowi równocześnie substancję roboczą detektora. Preparat pomiarowy staje się więc równocześnie wypełnieniem detektora gazowego, w którym cząstki beta z rozpadów jąder ^{14}C wywołują jonizację, a następnie powstanie impulsów elektrycznych wykrywanych i rejestrowanych przez odpowiednie układy elektroniczne. Podstawową zaletą stosowania detektorów gazowych jest możliwość uzyskania zbliżonej do 100% wydajności detekcji, gdyż przy odpowiedniej konstrukcji detektora prawie wszystkie rozpady beta mogą powodować jonizację i powstanie wykrywalnych impulsów elektrycznych.

Najczęściej stosowanymi gazami roboczymi w technice detektorów gazowych są: dwutlenek węgla, metan i acetylen. Każdy z wymienionych gazów wymaga pracy detektora w reżimie licznika proporcjonalnego, można zatem mówić o technice gazowych liczników proporcjonalnych w pomiarach radiowęglowych. Przeprowadzona przez Mooka (1983) ankieta i analiza nadesłanych danych wykazały, że spośród 111 laboratoriów radiowęglowych figurujących w oficjalnym spisie czasopisma *RADIOCARBON* ponad połowa stosowała liczniki proporcjonalne. W 49 laboratoriach, które nadesłały szczegółowe odpowiedzi na ankietę W. G. Mooka, pracowały w 1982 roku 174 liczniki proporcjonalne, z czego przytłaczająca większość, bo aż 115 z wypełnieniem w postaci dwutlenku węgla, 38 z wypeł-

nieniem w postaci metanu, 20 z wypełnieniem w postaci acetylenu i tylko jeden licznik wypełniany etanem (C₂H₆).

W ujęciu historycznym jako pierwsze pojawiły się liczniki proporcjonalne wypełnione acetylenem. Wprowadził je H. E. Suess, organizując pierwsze poza pracownią Libby'ego laboratorium radiowęglowe pracujące na potrzeby służby geologicznej Stanów Zjednoczonych (Suess, 1954; Rubin, Suess, 1955). Liczniki proporcjonalne wypełnione acetylenem były przez wiele lat stosowane w laboratorium kierowanym przez H. E. Suessa; do chwili obecnej są stosowane w laboratorium w Hanowerze (Geyh, 1990). Opracowana przez H. E. Suessa metoda otrzymywania acetylenu polegała na przetworzeniu badanej próbki do postaci dwutlenku węgla poprzez spalanie substancji organicznej w strumieniu tlenu bądź rozkładzie węglanu w reakcji z kwasem solnym, a następnie przeprowadzeniu reakcji:



W metodzie zaproponowanej przez Barkera (1953) proces chemiczny przebiega podobnie, z tym że zamiast strontu stosowany jest lit. W wyniku późniejszych prac opisana metodyka została znacznie uproszczona przez wyeliminowanie absorpcji dwutlenku węgla i strącania węglanu strontu. W obecnie stosowanych technologiach wytwarza się węglík litu bezpośrednio na drodze reakcji stopionego litu ze zwęgloną próbką, a następnie, po schłodzeniu reaktora, otrzymuje się acetylen przez dodanie wody.

Liczniki proporcjonalne wypełnione metanem wprowadzili do praktyki chronometrii radiowęglowej Burke i Meinschein (1955); technologia wytwarzania metanu udoskonalona została później przez Fairhalla et al (1961). Procedura wytwarzania metanu jest znacznie prostsza niż opisana wyżej technologia produkcji acetylenu, i sprowadza się właściwie do reakcji dwutlenku węgla uzyskanego z badanej próbki z wodorem w obecności katalizatora rutenowego w temperaturze 375°C:



Najdłużej przebiegał proces doskonalenia techniki liczników proporcjonalnych wypełnianych dwutlenkiem węgla. Podstawową zaletą dwutlenku węgla jako preparatu pomiarowego w badaniach radiowęglowych jest oczywiście prostota jego produkcji, sprowadzająca się do zwykłego spalania substancji organicznych bądź rozkładu węglanów przez traktowanie kwasem solnym. Z drugiej strony dwutlenek węgla jako gaz roboczy licznika

proporcjonalnego stwarza poważne trudności, których źródło leży w naturze procesu jonizacyjnego. Dwutlenek węgla wymaga stosowania bardzo wysokich napięć (w porównaniu np. z metanem) dla uzyskania odpowiedniego wzmocnienia gazowego; ponieważ napięcie pracy licznika proporcjonalnego jest tym wyższe, im wyższe jest ciśnienie wypełniającego gazu, ta cecha stanowi bardzo istotne ograniczenie dla ciśnienia gazu wypełniającego licznik. Znacznie istotniejszą przeszkodą w stosowaniu dwutlenku węgla jest jednak jego wysoka czułość na obecność domieszek gazów elektroujemnych. Do najbardziej powszechnych gazów elektroujemnych powstających w procesie spalania wraz z dwutlenkiem węgla są tlen i tlenek węgla oraz para wodna, a także chlor, tlenki azotu, siarki itd.

Dla wykorzystania liczników proporcjonalnych wypełnionych dwutlenkiem węgla niezbędne było zatem opracowanie technologii oczyszczania tego gazu. Technologia taka powstała dzięki pracom prowadzonym na Uniwersytecie w Groningen (de Vries, Barendsen, 1953; de Vries, 1955), w Nowej Zelandii (Rafter, 1955) i w Stanach Zjednoczonych (Brannon et al, 1955). W późniejszym okresie istotny wkład do poznania mechanizmu wyładowań elektrycznych w licznikach proporcjonalnych wypełnionych dwutlenkiem węgla wniosły prace A. Zastawnego nad wzmocnieniem gazowym (Zastawny, 1966). Wiele uwagi poświęcano badaniu wpływu gazów elektroujemnych na pracę liczników proporcjonalnych i dokładność wyników oznaczeń radiowęglowych oraz doskonaleniu metod uzyskiwania dwutlenku węgla o najwyższej czystości (Srdoc, Slipevcic, 1963; Zastawny, 1977a,b; Pazdur et al, 1978; Mościcki, 1979; Brenninkmeier, Mook, 1979; Freundlich, Rutloh, 1972; Freundlich, Velicky, 1990).

Równoległe z doskonaleniem strony chemicznej w technice liczników proporcjonalnych następował systematyczny postęp w dziedzinie konstrukcji detektorów oraz rozwój systemów analizy i rejestracji impulsów. Pierwsze stanowiska pomiarowe z licznikami proporcjonalnymi wykonanymi z miedzi lub stali nierdzewnej, umieszczanymi wewnątrz osłony antykoincydencyjnej zbudowanej z liczników geigerowskich i osłony materiałowej z żelaza i ołowiu, posiadały tło wynoszące od 5 do 10 imp/min, co przy szybkości zliczeń próbki współczesnej zawartej w granicach od 10 do 40 cpm pozwalało na datowanie próbek o wieku sięgającym 35–40 tys. lat (Ralph, 1971). Standardowy system elektroniczny analizy i rejestracji impulsów, opracowany przez Fergussona (1955), został z nieznacznymi modyfikacjami zaadaptowany przez większość laboratoriów i jest stosowany w zasadzie do chwili obecnej.

Do ważniejszych osiągnięć początkowego okresu rozwoju techniki liczników proporcjonalnych zaliczyć można m. in. konstrukcję kwarcowego licznika proporcjonalnego z katodą w postaci napyłonej warstwy złota (de Vries et al, 1959), charakteryzującego się niskim tłem i znacznie zwiększoną objętością czynną, a w efekcie wysoką wartością parametru F (factor of merit $F = S^2/B$), oraz konstrukcję licznika proporcjonalnego z wewnętrzną osłoną antykoincydencyjną (Houtermans, Oeschger, 1955; 1958).

Istotnym nurtem rozwoju techniki liczników proporcjonalnych było dążenie do zwią-

szenia dokładności pomiarów oraz wydłużenia przedziału czasu objętego datowaniem. Prace nad osiągnięciem pierwszego z wymienionych zadań były stymulowane głównie potrzebami badań nad kalibracją radiowęglowej skali czasu, a także wymaganiami stawianymi przy datowaniu stanowisk archeologicznych. Wydłużenie zasięgu metody radiowęglowej poza typowy dla większości laboratoriów przedział 40 tysięcy lat było dyktowane potrzebami nauk przyrodniczych. Dla chronostratygrafii młodszego czwartorzędu niezwykle istotne znaczenie ma bowiem możliwość uzyskania bezwzględnej skali czasowej dla całego przedziału czasowego ostatniego zlodowacenia (vistulianu), trwającego w przybliżeniu ok. 100 tysięcy lat, w tym datowania poziomów torfowych związanych ze starszymi ociepleniemi (interstadiałami), rozpoznanymi przez geologów i paleobotaników w różnych rejonach Europy.

2.2. Wzbogacanie próbek naturalnych

Od wczesnych lat rozwoju chronometrii radiowęglowej podejmowane były w różnych ośrodkach badawczych (głównie w laboratoriach europejskich) próby wydłużenia zasięgu metody radiowęglowej przez wykorzystanie zjawiska termodyfuzji do wzbogacania datowanych próbek o śladowej zawartości izotopu ^{14}C . Idea wykorzystania zjawiska termodyfuzji jako pomocniczej techniki chronometrii radiowęglowej pochodzi oczywiście od W. F. Libby'ego. Już w 1952 roku podjęto w Amsterdamie budowę odpowiedniej do tego celu instalacji eksperymentalnej, zaś poczynając od 1956 roku rozpoczęła się systematyczna współpraca uniwersytetów w Amsterdamie i w Groningen (de Vries et al, 1956). Przygotowywane i wzbogacane w Amsterdamie próbki były transportowane do laboratorium radiowęglowego w Groningen, gdzie wykonywano oznaczenia wieku. Proces wzbogacania przeprowadzano na próbkach pod postacią tlenku węgla, uzyskiwany współczynnik wzbogacenia wynosił ok. 10. W czasie dziesięciu lat realizacji wspólnego programu badawczego wykonano liczne oznaczenia wieku (Haring et al, 1958; Vogel, Zagwijn, 1967; Vogel, Waterbolk, 1972), jednakże wkrótce okazało się, że uzyskiwane wyniki są obciążone znacznymi błędami systematycznymi, wywołanymi prawdopodobnie skażeniem próbek w czasie obróbki laboratoryjnej. W początku lat siedemdziesiątych kolumna termodyfuzyjna została zdemontowana i przeniesiona do laboratorium radiowęglowego Uniwersytetu w Groningen, gdzie jej ponowne uruchomienie, przebadanie i eksploatacja były przedmiotem pracy doktorskiej P. M. Grootesa (1977). Na instalacji w Groningen z wyjściowej masy węgla 130 g uzyskiwano po 40 dniach pracy urządzenia 3.2 g węgla wzbogaconego w izotop ^{14}C ponad 11 razy.

Wśród innych rozwiązań wymienić należy instalacje, w których w procesie termodyfuzji wzbogacaniu w izotop ^{14}C podlega metan. Instalację taką uruchomiono m.in. w Monachium (Kretner, Dickel, 1975), uzyskując po 45 dniach ze 127 g węgla w wyjściowej próbce 3.7 g węgla wzbogaconego ponad jedenastokrotnie w izotop ^{14}C . W laboratorium

radiowęglowym w Wiedniu przeprowadzono serię eksperymentów ze wzbogacaniem metanu. Skonstruowana przez Felbera i Paka (1974) kolumna termodyfuzyjna dawała po 35 dniach 2.5 g węgla wzbogaconego 23 razy w stosunku do próbki pierwotnej, przy masie wyjściowej równoważnej 90 g węgla. Podobne prace podjęte przez Erlenkeusera (1971; 1979) w laboratorium radiowęglowym w Kilonii nie zakończyły się uruchomieniem stanowiska do wzbogacania próbek przeznaczonych do datowania radiowęglowego.

2.3. Systemy pomiarowe o wysokiej precyzji

Systematyczne badania zmierzające do obniżenia tła liczników proporcjonalnych i zwiększenia dokładności oraz zasięgu datowania prowadzone były w wielu laboratoriach radiowęglowych (Oeschger, Wahlen, 1975; Nydal et al, 1977). Pod koniec lat siedemdziesiątych uruchomione zostały w Monachium (Schoch, Münnich, 1981), Seattle (Stuiver et al, 1979) i Groningen (Tans, Mook, 1978) nowoczesne stanowiska pomiarowe z licznikami proporcjonalnymi wypełnianymi dwutlenkiem węgla, umożliwiające datowanie o wysokiej precyzji, to znaczy uzyskiwanie dokładności określenia koncentracji izotopu ^{14}C w próbkach współczesnych na poziomie 1-2 promili. Przy takich parametrach stanowiska pomiarowego możliwe staje się datowanie próbek o wieku przekraczającym 50 tysięcy lat bez konieczności wzbogacania izotopowego.

Uzyskiwanie rzeczywistej dokładności pomiarów radiowęglowych na poziomie 1 promila możliwe jest pod warunkiem wyeliminowania wszystkich potencjalnych źródeł zanieczyszczenia próbki węglem obcego pochodzenia i zapewnienia doskonałej powtarzalności warunków pomiaru próbek i wzorców oraz długoterminowej stabilności pracy aparatury pomiarowej. Kontrola obejmować musi odczynniki i przyrządy stosowane przy preparatyce wstępnej próbek, wszystkie elementy linii próżniowych stosowanych przy produkcji i oczyszczaniu dwutlenku węgla, w szczególności ważne jest wyeliminowanie tzw. efektów pamięci. Szczegółową analizę warunków zapewniających uzyskanie wysokiej precyzji w pomiarach wykonywanych przy użyciu liczników proporcjonalnych z dwutlenkiem węgla zawiera wymieniona praca Tansa i Mooka (1979) oraz przeglądowy artykuł Kromera i Münnicha (1992).

2.4. Systemy pomiarowe z mikrolicznikami

Od powstania chronometrii radiowęglowej jednym z istotnych ograniczeń metody w zastosowaniach archeologicznych była konieczność zniszczenia pewnej ilości zabytkowego obiektu podczas pomiarów radiowęglowych. W badaniach geologicznych, zwłaszcza przy datowaniu rdzeni wydobywanych dużym kosztem, dostępna do prac laboratoryjnych ilość materiału organicznego często okazywała się zbyt mała do podjęcia datowania. Okoliczności te skłoniły wielu badaczy do prac nad konstrukcją systemów pomiarowych umożli-

wijających stosunkowo dokładne datowanie próbek o masie węgla rzędu setek lub nawet dziesiątków miligramów. Wyniki prac konstrukcyjnych podjętych pod koniec lat siedemdziesiątych zostały zaprezentowane przez kilka grup badawczych podczas 11 Międzynarodowej Konferencji Radiowęglowej w 1982 roku w Seattle (Srdoc et al, 1983; Sheppard et al, 1983; Hut et al, 1983; Currie et al, 1983; Otlet et al, 1983). Prosty i tani system pomiarowy z mikrolicznikami umożliwiającymi datowanie próbek o masie kilkudziesięciu miligramów węgla opracowali Jeleń i Geyh (1986).

2.5. Technika ciekłych scyntylatorów

Wykorzystanie ciekłych scyntylatorów w badaniach radiowęglowych zapoczątkowane zostało odkryciem zjawiska fluorescencji niektórych związków organicznych pod wpływem promieniowania jonizującego, dokonany w latach czterdziestych przez Brosera i Kallmanna (1947). W roku 1953 firma Packard Instruments wprowadziła do sprzedaży pierwszy komercyjny licznik scyntylacyjny, skonstruowany i opisany przez Hieberta i Watsa (1953). W konstrukcji tej wykorzystano układ dwóch ustawionych naprzeciw siebie fotopowielaczy połączonych z nanosekundowym układem koincydencyjnym, opracowanym specjalnie dla detektorów scyntylacyjnych (Reynolds et al, 1950), co pozwoliło na prawie całkowite wyeliminowanie impulsów przypadkowych i uzyskanie dobrego stosunku sygnału do szumu. Niemal równocześnie kilka grup podjęło badania nad zastosowaniem tej nowej techniki do pomiarów naturalnych koncentracji izotopu ^{14}C i datowania radiowęglowego (Hays et al, 1953; Audric, Long, 1954; Arnold, 1954). W pierwszych próbach jako nośniki aktywności izotopu ^{14}C stosowano acetylen, etanol i metanol.

Dla skutecznego wykorzystanie techniki scyntylacyjnej do datowania radiowęglowego istotne było wspomniane wyżej opracowanie przez Barkera (1953) technologii syntezy acetyleny w reakcji ze stopionym litem, jednakże przełomowym momentem stało się opracowanie przez Noakesa et al (1963; 1965) technologii syntezy benzenu poprzez trymeryzację acetyleny przy zastosowaniu katalizatora chromowo-wanadowego. Technologia ta pozwalała na syntezę odpowiednio dużych ilości benzenu i charakteryzowała się przy tym wysoką wydajnością (> 90%), co automatycznie prowadziło do zredukowania zjawisk frakcjonowania izotopowego do zaniedbywalnego poziomu. W roku 1965 uruchomione zostało w Miami na Uniwersytecie Stanu Floryda pierwsze laboratorium radiowęglowe wykorzystujące technologię ciekłych scyntylatorów (Stipp et al, 1966). Wprowadzony przez Noakesa et al (1965) system automatycznego zmieniania próbek (tło, standard i próbka o nieznannej aktywności) stał się w latach późniejszych standardowym elementem wszystkich komercyjnych stanowisk pomiarowych.

Do ważniejszych elementów na drodze doskonalenia techniki scyntylacyjnej należy zaliczyć wprowadzenie osłony antykoincydencyjnej (Pietig, Scharpenseel, 1964), rutynowe stosowanie wielokanałowych analizatorów amplitud od początku lat siedemdziesiątych,

co dało początek komercyjnym spektrometrom scyntylicyjnym, wprowadzenie w latach osiemdziesiątych analizy czasu narastania impulsów (bądź analizy kształtu impulsu — pulse shape analysis, PSA). Przegląd i krytyczna ocena różnorodnych osiągnięć technicznych w dziedzinie pomiarów scyntylicyjnych zawarte są w pracach McKlveena i McDowella (1984) i Polacha (1969; 1974; 1987; 1992). Przekonywającym dowodem ogromnych możliwości metody scyntylicyjnej stało się stworzenie przez G. W. Pearsona systemu wykorzystującego standardowe komercyjne spektrometry firmy PACKARD, pozwalającego na uzyskiwanie dokładności porównywalnej z najdokładniejszymi pomiarami wykonywanymi z wykorzystaniem liczników proporcjonalnych (Pearson, 1979). Opracowana przez G. W. Pearsona metoda zawierała precyzyjną kontrolę wszystkich uchwytnych składników procesu pomiarowego, a procedura obliczeniowa obejmowała kilkanaście precyzyjnie wyznaczanych poprawek.

W latach osiemdziesiątych technika scyntylicyjna wzbogaciła się wyraźnie poprzez pojawienie się nowej wersji komercyjnego spektrometru scyntylicyjnego o nazwie QUANTULUS, produkowanego przez firmę WALLAC, w którym zastosowano wszystkie istotne rozwiązania konstrukcyjne, włączając systemy antykoincydencji, wielokanałowej analizy amplitud impulsów i czasu narastania impulsów, osłony materiałowe ze specjalnie selekcyjonowanych materiałów o szczególnie niskiej radioaktywności (Kaiholo, 1991; Kojola et al, 1984; Oikari et al, 1987; Polach et al, 1983; 1984). Rozbudowane oprogramowanie umożliwia realizację wielu funkcji, w tym pomiary koncentracji trytu i radiowęglu (Polach et al, 1983) oraz innych izotopów naturalnych i antropogenicznych (w tym radonu, radu i innych izotopów szeregu uranowo-radowego, zob. np. Noakes, Schönhofer, Polach, 1992). Podobnie jak w technice liczników proporcjonalnych wiele uwagi poświęcono możliwości oznaczania izotopu ^{14}C w małych próbkach oraz wydłużeniu zasięgu datowania. Opracowane konstrukcje naczynek pomiarowych o pojemności poniżej jednego mililitra benzenu i niskim tle umożliwiają datowanie próbek o masach rzędu setki miligramów węgla (Hogg, 1992; Kaiholo et al, 1992). W kilku ośrodkach podjęto pomyślnie zakończone próby adaptacji komercyjnych spektrometrów scyntylicyjnych firm Wallac i Packard do datowania utworów o wieku przekraczającym 50 tysięcy lat bez wzbogacania izotopowego (Long, Kalin 1992; McCormac et al, 1992).

Podsumowując przedstawiony pobieżny opis rozwoju techniki ciekłych scyntylicyjatorów w zastosowaniu do badań radiowęglowych, można stwierdzić, że dostępne aktualnie na rynku światowym komercyjne spektrometry scyntylicyjne firm CANBERRA-PACKARD i WALLAC pozwalają uzyskiwać w dziedzinie datowania radiowęglowego rezultaty porównywalne pod względem dokładności i możliwości pomiarowych ze stanowiskami pomiarowymi wyposażonymi w liczniki proporcjonalne.

3. Technika akceleratorowa (AMS)

Idea bezpośredniego zliczania atomów ^{14}C zamiast zliczania cząstek beta pochodzących z rozpadów tego izotopu została sformułowana przez Oeschgera et al (1970) i już w tym samym roku M. Anbar i R. Schnitzer podjęli próbę praktycznej realizacji z wykorzystaniem klasycznego spektrometru masowego (Anbar, 1974). Próba ta zakończyła się niepowodzeniem ze względu na interferencję otrzymywanego widma węgla z innymi pierwiastkami. Kilka lat później Müller (1978) przy okazji badań nad naładowanymi kwarzami podjął próbę detekcji ^{14}C w cyklotronie w Berkeley stosując przyspieszanie jonów $^{14}\text{C}^+$. W eksperymencie tym uzyskano wyraźny sygnał pochodzący od izotopu ^{14}C jednakże jakiegokolwiek oceny ilościowej okazały się niemożliwe ze względu na tło wywoływane izotopem azotu ^{14}N (Müller et al, 1978).

Drogę do pomyślnego wykorzystania elektrostatycznych akceleratorów typu tandem w bezpośredniej detekcji izotopu ^{14}C otworzyło odkrycie Pursera z 1976 roku, wykorzystane w późniejszym patencie (Purser, 1977), polegające na eliminacji wpływu jonów o tej samej masie poprzez przeladowanie jonów ujemnych o jednostkowym ładunku na wielokrotnie naładowane jony dodatnie. W 1977 roku równocześnie dwie grupy badawcze wykazały skuteczność tego podejścia. W połowie maja tego roku wieloosobowy zespół, w skład którego wchodził fizycy jądrowi z General Ionex Corporation pod kierownictwem K. H. Pursera, z Uniwersytetu w Toronto pod kierunkiem E. A. Litherlanda i z Uniwersytetu w Rochester pod kierunkiem H. E. Gove'a, uzyskał wyraźny pik ^{14}C z próbki współczesnego węgla (w próbach wykorzystano zwykły węgiel drzewny z sobotniego ogniska), wolny od wpływu izobaru ^{14}N (Purser et al, 1977; Bennett et al, 1977). Około trzy tygodnie później Nelson, Korteling i Stott (1977) z Uniwersytetu Simona Fräsera doprowadzili do detekcji izotopu ^{14}C w próbce drewna z lat 1880–1890, wykorzystując akcelerator typu tandem w McMaster University. W czasie roku po pionierskim eksperymencie zespół z Rochester przeprowadził serię datowań mających na celu ilościowe zweryfikowanie opracowanej metody. Wykorzystano w tych testach serię próbek dostarczonych przez M. Rubina z laboratorium radiowęglowego US Geological Survey, datowanych metodą konwencjonalną. Opublikowane w Science wyniki porównania (Bennett et al, 1978) dowiodły poprawności metody AMS i jej przydatności jako narzędzia umożliwiającego datowanie próbek zawierających miligram węgla. Badania nad bezpośrednią detekcją izotopu ^{14}C , a także innych izotopów (beryl-10, chlor-36, jod-129) niemal natychmiast zostały podjęte w kilku innych ośrodkach naukowych Europy i Ameryki. W roku 1978 w Rochester odbyła się pierwsza specjalistyczna konferencja naukowa poświęcona wyłącznie problemom datowania z wykorzystaniem akceleratorowej spektrometrii masowej (Gove, 1978). Tym samym został zainicjowany cykl konferencji AMS; następne odbywały się w Argonne National Laboratory w 1981 roku (Kutschera, 1981), w ETH w Zurichu w 1984 roku (Wölflfi, Polach,

Anderson, 1984), w Niagara-on-the-Lake w Kanadzie w 1987 roku (Gove, Litherland, Elmore, 1987), w Paryżu w 1990 (Yiou, Raisbeck, 1990), w Canberra w Australii w 1993 roku. Podczas X Międzynarodowej Konferencji Radiowęglowej w Bernie/Heidelbergu w 1979 roku wydzielona została specjalna sesja poświęcona zagadnieniom techniki akceleratorowej, na której przedstawiono siedem referatów. Purser et al (1980) przedstawili prace prowadzone w General Ionex Corporation, zmierzające do zbudowania małego wyspecjalizowanego akceleratora elektrostatycznego typu tandem przeznaczonego do zainstalowania w uniwersytetach w Tucson (Arizona, USA), Toronto i Oksfordzie.

W latach osiemdziesiątych firma General Ionex Corporation zbudowała i uruchomiła jeszcze kilka dalszych jednostek (m.in. w Gif-sur-Yvette, Groningen, Utrechcie). Według oceny pod koniec 1990 roku w różnych ośrodkach naukowych świata pracowało 41 akceleratorów wykorzystywanych do celów detekcji radioizotopów. Z tej liczby 10 jednostek to akceleratory typu tandem skonstruowane i przeznaczone wyłącznie do pomiarów radiowęglowych, kolejne 22 akceleratory typu tandem zostały zaadaptowane do potrzeb AMS, zaś 9 jednostek to urządzenia innych typów, na których równocześnie prowadzone są pomiary radioizotopowe, jak i prace badawcze w dziedzinie fizyki jądrowej (Suter, 1990). W kilku ośrodkach (Tucson, Groningen, Gif-sur-Yvette, Uppsala) w badaniach radiowęglowych wykorzystywane są równocześnie klasyczne stanowiska pomiarowe z licznikami proporcjonalnymi bądź scyntylicyjnymi i stanowiska akceleratorowe. Wyniki międzynarodowego programu kontroli dokładności z udziałem większości laboratoriów „klasycznych” i akceleratorowych dowodzą pełnej porównywalności rezultatów stosowania techniki AMS i technik klasycznych. Metoda AMS ma niewątpliwą przewagę nad technikami klasycznymi. Podstawową zaletą są niezwykle niskie wymagania dotyczące masy próbki (poniżej 1 mg węgla). Pozwala to na datowanie znaczącej klasy obiektów, których datowanie metodami konwencjonalnymi nie było dotychczas możliwe lub przynajmniej bardzo utrudnione. Powszechnie znanym przykładem jest datowanie Całunu Turyńskiego z zastosowaniem techniki AMS (Damon et al, 1988). Drugą ważną zaletą techniki AMS jest wysoka wydajność laboratorium akceleratorowego, określana liczbą analizowanych próbek. W sprawnie działającym urządzeniu typowy czas pracy potrzebny do uzyskania dokładności 1% w określeniu względnej koncentracji ^{14}C (co przy pomiarze wieku radiowęglowego jest równoważne błędowi standardowemu ± 80 lat) wynosi 30–50 minut; pozwala to na datowanie od 10 do 25 próbek na dobę, prowadząc do rocznej produkcji od 3 do 5 tysięcy analiz.

Podstawowym ograniczeniem w upowszechnianiu techniki akceleratorowej jest koszt samego urządzenia pomiarowego, jak też koszt jego eksploatacji. Przewidywany początkowo przez Pursera koszt wyspecjalizowanego akceleratora przeznaczonego do pomiarów radiowęglowych, wynoszący ok. pół miliona dolarów USA, okazał się zdecydowanie zaniżony. Według nieoficjalnych informacji aktualny koszt inwestycji polegającej na zainstalowaniu kompletnego akceleratora typu tandem przystosowanego do pomiarów radiowęglowych wynosi ok. 5 mln USD.

4. BADANIA RADIOWĘGŁOWE W POLSCE

Znaczenie hipotezy Libby'ego zostało niemal natychmiast zauważone w Polsce zarówno w środowisku fizyków, jak i przez potencjalnych odbiorców i użytkowników chronometrii radiowęglowej (Mościcki, 1949; Halicki, 1952). Jak wspomniano wyżej, bezpośrednio po zakończeniu działań wojennych rozpoczęte zostały w Zakładzie Fizyki Doświadczalnej UAM w Poznaniu prace nad jej doświadczalnym potwierdzeniem. Skonstruowana przez Włodzimierza Mościckiego aparatura (Mościcki, 1953a) pozwoliła na wykonanie pierwszego w Europie oznaczenia wieku (Mościcki, 1953b). Prace w ośrodku poznańskim zostały niestety przerwane na wiele lat, i ponownie podjęte dopiero w latach sześćdziesiątych w Gdańsku. Pionierska na swoje czasy idea Mościckiego wykorzystania detektora gazowego wypełnionego $\text{CO}_2 + \text{CS}_2$ pracującego w reżimie licznika geigerowskiego (Mościcki, 1953a; 1958; Crane, 1961) została zarzucona ze względów technicznych (wysoka aktywność chemiczna dwusiarczku węgla i występowanie zjawiska opóźnień impulsów).

W ośrodku gdańskim W. Mościcki wraz ze współpracownikami kontynuował badania własności detektora gazowego wypełnionego $\text{CO}_2 + \text{CS}_2$ (Mościcki, 1961), podjął badania detektora z dwutlenkiem węgla z dodatkiem heksanu (Kopiczyński et al, 1966), jednakże najistotniejsze znaczenie miały prowadzone wraz z A. Zastawnym prace, których rezultatem było uruchomienie w roku 1960 sprawnego i kompletnie wyposażonego laboratorium datowań radiowęglowych, stosującego liczniki proporcjonalne wypełnione dwutlenkiem węgla (Mościcki, Zastawny, 1961). W laboratorium gdańskim w czasie jego kilkuletniej działalności wykonanych zostało 60 oznaczeń wieku próbek osadów oraz 20 analiz koncentracji izotopu ^{14}C w próbkach atmosferycznego dwutlenku węgla oraz wód podziemnych (Mościcki, Zastawny, 1962; Mościcki et al, 1967).

Pod koniec lat sześćdziesiątych aparatura pomiarowa została przeniesiona z Gdańska do Politechniki Śląskiej w Gliwicach, gdzie po kilkuletnim rozruchu rozpoczęte zostały systematyczne prace pomiarowe. Stopniowa rozbudowa laboratorium doprowadziła do uruchomienia pięciu nowych stanowisk pomiarowych (Mościcki, Zastawny, 1977; Pazdur, Pazdur, 1986; Pazdur, Walanus, 1986; Pazdur et al, 1986; Goslar et al, 1990) ze skomputeryzowanym systemem rejestracji wyników pomiarów (Walanus, 1986). Prowadzono systematyczne prace zmierzające do doskonalenia metod preparatyki wstępnej próbek oraz technologii oczyszczania dwutlenku węgla.

W czasie dwudziestoletniej działalności Laboratorium ^{14}C w Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach wykonanych zostało ponad pięć tysięcy oznaczeń koncentracji izotopu ^{14}C w próbkach naturalnych. Większość oznaczeń to pomiary wieku utworów organicznych, wykonywanych na potrzeby prowadzonych w kraju badań nad zmianami środowiska przyrodniczego. Ponad tysiąc oznaczeń wieku wykonano na potrzeby badań archeologicznych. Skrótową charakterystykę tych pomiarów przedstawiono w opublikowanym ostatnio podsumowaniu (Pazdur, Pazdur, 1994).

Począwszy od 1983 roku organizowane są w Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach systematycznie w trzyletnich odstępach ogólnopolskie konferencje naukowe pod nazwą „Metody Chronologii Bezwzględnej” (w latach 1983, 1986, 1989, 1992, 1995), na których dominuje tematyka związana z chronometrią radiowęglową. W konferencjach tych biorą udział przedstawiciele praktycznie wszystkich ośrodków naukowych w Polsce, reprezentujący liczne dyscypliny i specjalności naukowe, w których znajdują zastosowanie badania radiowęglowe. Od 1986 roku w Wydawnictwie Politechniki Śląskiej wydawana jest seria GEOCHRONOMETRIA, w której publikowane są materiały wymienionych konferencji oraz opracowania monograficzne.

Literatura

- Anbar M., 1978, The limitations of mass spectrometric radiocarbon dating using CN^- ions. [w:] Gove H. E., Red., 152-155.
- Anderson E. C., Arnold J. R., Libby W. F., 1951, Measurement of low level radiocarbon. *Rev. Sci. Instrum.* 22, 225-230.
- Anderson E. C., Libby W. F., Weinhouse S., Reid A. F., Kirschenbaum A., Grosse A. V., 1947a, Natural radiocarbon from cosmic radiation. *Phys. Review* 72, 931-936.
- Anderson E. C., Libby W. F., Weinhouse S., Reid A. F., Kirschenbaum A., Grosse A. V., 1947b, Radiocarbon from cosmic radiation. *Science* 105, 576.
- Anderson E. C., 1953, The production and distribution of natural radiocarbon. *Ann. Rev. Nucl. Sci.* 2, 63-89.
- Arnold J. R., Libby W. F., 1951, Radiocarbon dates. *Science* 113, 111-120.
- Arnold J. R., 1954, Scintillation counting of natural radiocarbon. 1. The counting method. *Science* 119, 155-157.
- Arnold J. R., 1992, The early years with Libby at Chicago: A retrospective. [w:] R. E. Taylor, A. Long, R. S. Kra, Red., *Radiocarbon After Four Decades. An Interdisciplinary Perspective*. Springer, New York, 3-10.
- Audric B. N., Long J. V. P., 1954, Use of dissolved acetylene in liquid scintillation counters for the measurements of carbon-14 for low specific activity. *Nature* 173, 992-993.
- Barker H., 1953, Radiocarbon dating: Large scale production of acetylene from organic material. *Nature* 172, 631-632.

Bennett C. L., Beukens R. P., Clover M. R., Elmore D., Gove H. E., Kilius L., Litherland A. E., Purser K. H., 1978, Radiocarbon dating with electrostatic accelerators: Dating of milligram samples. *Science* 201, 345–347.

Bennett C. L., Beukens R. P., Clover M. R., Gove H. E., Liebert R. B., Litherland A. E., Purser K. H., Sondheim W. E., 1977, Radiocarbon dating with electrostatic accelerators: Negative ions provide the key. *Science* 198, 508–509.

Brannon H. R., Taggart M. S., Jr., Williams M., 1955, Proportional counting of carbon dioxide for radiocarbon dating. *Rev. Sci. Instrum.* 26, 269–273.

Brennkmeijer C. A. M., Mook W. G., 1979, The effect of electronegative impurities on CO₂ proportional counting: An on-line purity test counter, [w:] Berger R., Suess H. E., Red., *Radiocarbon Dating. Proc. 9th International Radiocarbon Conference. Los Angeles, Univ. of California Press*, 185–196.

Broser I., Kallmann H., 1947, Über die Anregung von Leuchtstoffen durch schnelle Korpuskularteilchen. *Z. Naturforsch.* 2, 439–440.

Burke W. H., Meinschein W. G., 1955, ¹⁴C dating with a methane proportional counter. *Rev. Sci. Instrum.* 26, 1137–1140.

Crane H. R., 1961, CO₂—CS₂ Geiger counter. *Rev. Sci. Instrum.* 32, 953.

Currie L. A., Gerlach R. W., Klouda G. A., Ruegg F. C., Tompkins G. B., 1983, Miniature signals and miniature counters: Accuracy assurance via microprocessors and multiparameter control techniques. *Radiocarbon* 25, 553–564.

Doucas G., Garmon E. F., Hyder H. R. M., Sinclair D., Hedges R. E. M., White N. R., 1978, Detection of ¹⁴C using a small van de Graaff accelerator. *Nature* 276, 253–255.

Engelkemeir A. G., Hamill W. H., Inghram M. G., Libby W. F., 1949, The half-life of radiocarbon. *Phys. Review* 75, 1825–1833.

Erlenkeuser H., 1971, Predictable low enrichment of methane isotopes by Clusius–Dickel thermal-diffusion columns for use in radiocarbon dating technique. *Z. Naturforsch.* 26A, 1365.

Erlenkeuser H., 1979, A thermal diffusion plant for radiocarbon isotope enrichment from natural samples, [w:] Berger R., Suess H. E., Red., *Radiocarbon Dating. Proc. 9th International Conference on Radiocarbon Dating. Los Angeles, Univ. of California Press*.

- Fairhall A. W., Schell W. R., Takashima Y., 1961, Apparatus for methane synthesis for radiocarbon dating. *Rev. Sci. Instrum.* 32, 323-325.
- Felber H., Pak E., 1974, Quantitative isotope enrichment in a thermal diffusion arrangement. *Appl. Phys.* 5, 147.
- Fergusson G. J., 1955, Radiocarbon dating system. *Nucleonics* 13, 18-23.
- Freundlich J. C., Rutloh M., 1972, Radiocarbon dating by carbon dioxide method: Influence and removal of known impurities, [w:] Grant-Taylor T., Rafter T. A., Red., *Proc. 8th International Conference on Radiocarbon Dating*, Wellington, New Zealand, Roy. Soc. New Zealand, vol. 1, 133-144.
- Freundlich J. C., Velicky P., 1990, Radiocarbon dating by the carbon dioxide II: Chlorine as a contaminant in dating bone, [w:] Mook W. G., Waterbolk H. T., Red., ^{14}C and Archaeology. *Proc. Second International Symposium. PACT* 29, 239-242.
- Geyh M. A., 1990, Radiocarbon dating problems using acetylene as counting gas. *Radiocarbon* 32, 321-324.
- Godwin H., 1962, Half-life of radiocarbon. *Nature* 195, 984.
- Goslar T., Pazdur A., Pazdur M. F., Walanus A., Zastawny A., 1990, Stanowisko licznika L2 używane w pomiarach ^{14}C o podwyższonej dokładności. *ZNPŚl., Geochrometria* Nr 6, 81-89.
- Gove H. E., Red., 1978, *Proceedings of the 1st Conference on Radiocarbon Dating with Accelerators*. Univ. of Rochester.
- Gove H. E., Litherland A. E., Elmore D., Red., 1987, *Proceedings of the 4th International Symposium on Accelerator Mass Spectrometry*. *Nucl. Instrum. Meth.* B29
- Grootes P. M., 1977, Thermal diffusion isotopic enrichment and radiocarbon dating beyond 50 000 years BP. Groningen, 1-221.
- Grosse A. V., Libby W. F., 1947, Cosmic radiation and natural radioactivity of living matter. *Science* 106, 88.
- Halicki B., 1952, Datowanie zjawisk geologicznych radiowęglem. *Wiad. Muzeum Ziemi* 6.
- Haring A., de Vries A. E., de Vries H., 1958, Radiocarbon dating up to 70 000 years by isotopic enrichment. *Science* 128, 472.

- Hays F. N., Williams D. L., Rogers B., 1953, Liquid scintillation counting of natural ^{14}C . *Phys. Review* 92, 512–513.
- Hiebert R. D., Watts R. J., 1953, Fast coincidence circuits for ^3H and ^{14}C measurements. *Nucleonics* 11, 38–41.
- Hogg A. G., 1992, Assessment of 0.3-ml minivials for radiocarbon dating by liquid scintillation. *Radiocarbon* 34, 389–393.
- Hüt G., Keyser J., Wijma S., 1983, A multiple proportional ^{14}C counter system for milligram-sized samples. *Radiocarbon* 25, 547–552.
- Jeleń K., Geyh M. A., 1986, A low-cost miniature counter system for radiocarbon dating. *Radiocarbon* 28, 578–585.
- Kaiholo L., 1991, Liquid scintillation counting performance using glass vials with the Wallac 1220 QuantulusTM, [w:] Ross H., Noakes J., Spaulding J., Red., *New Trends in Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators*, Chelsea, Mich., Lewis Publ., 211–218.
- Kaiholo L., Kojola H., Heinonen A., 1992, A minivial for small-sample ^{14}C dating. *Radiocarbon* 34, 402–405.
- Kaiholo L., Kojola H., Polach H. A., Soini E., Otlet R. L., 1983, An evaluation of shielding characteristics applicable to mini-gas proportional counter based ^{14}C dating system. *Radiocarbon* 25, 577–580.
- Kojola H., Polach H. A., Nurmi J., Oikari T., Soini E., 1984, High resolution low-level liquid scintillation beta-spectrometer. *Int. Journ. Appl. Radiation Isotopes* 35, 949–952.
- Korff S. A., Danforth W. E., 1939, Neutron measurements with boron trifluoride counters. *Phys. Review* 55, 980.
- Kretner R., Dickel G., 1975, Enrichment of $^{14}\text{CH}_4$ by thermal diffusion for use in radiocarbon dating. *Z. Naturforsch.* 30A, 554.
- Kromer B., Münnich K. O., 1992, CO_2 gas proportional counting in C dating, [w:] R. E. Taylor, A. Long, R. S. Kra, Red., *Radiocarbon After Four Decades. An Interdisciplinary Perspective*. Springer, New York, 184–197.
- Kutschera W., Red., 1981, *Proceedings of the Symposium on Accelerator Mass Spectrometry*. Springfield, National Techn. Inf. Service.

- Libby W. F., 1934, Radioactivity of neodymium and samarium. *Phys. Review* 46, 196-204.
- Libby W. F., 1946, Atmospheric helium three and radiocarbon from cosmic radiation. *Phys. Review* 69, 671-672.
- Libby W. F., 1947, Measurements of radioactive tracers. Particularly ^{14}C , ^{35}S , T and other longer-lived low-energy activities. *Analytical Chem.* 19, 2-6.
- Libby W. F., 1951, Radiocarbon dates II. *Science* 114, 291-296.
- Libby W. F., 1952, Radiocarbon dates III. *Science* 116, 673-681.
- Libby W. F., 1954a, Radiocarbon dates IV. *Science* 119, 135-140.
- Libby W. F., 1954b, Radiocarbon dates V. *Science* 120, 733-742.
- Libby W. F., 1967, History of radiocarbon dating; [w:] *Radioactive Dating and Methods of Low Level Counting*. IAEA, Vienna, 745-751.
- Libby W. F., Anderson E. C., Arnold J. R., 1949, Age determination by radiocarbon contents: World wide assay of natural radiocarbon. *Science* 109, 227-228.
- Long A., Kalin R. M., 1992, High-sensitivity radiocarbon dating in the 50,000 to 70,000 BP range without isotopic enrichment. *Radiocarbon* 34, 351-359.
- McCormac F. G., Kalin R. M., Long A., 1992, Radiocarbon dating beyond 50,000 years by liquid scintillation counting, [w:] Noakes J. E., Schönhofer F., Polach H. A., Red., *Liquid Scintillation Spectrometry 1992*. Radiocarbon/Univ. of Arizona, Tucson, Arizona, 125-134.
- McKlveen J. W., McDowell W. J., 1984, Liquid scintillation alpha spectrometry techniques. *Nuclear Instruments and Methods* 223, 372-376.
- Mook W. G., 1983 International comparison of proportional gas counters for ^{14}C activity measurements. *Radiocarbon* 25, 475-484.
- Mościcki W., 1949, Określanie wieku zabytków organicznych z pomiaru natężenia beta izotopu węgla ^{14}C . *Postępy Fizyki* 1, 54.
- Mościcki W., 1953a, First results of age determination of fossil wood in Poland by the ^{14}C method. *Acta Geol. Polon.* 3, 187-188.
- Mościcki W., 1953b, On the use of $\text{CO}_2 + \text{CS}_2$ filled GM counters for age determinations. *Acta Phys. Polon.* 12, 238-240.

- Mościcki W., 1958, On the use of GM counters filled with mixture of $\text{CO}_2 + \text{CS}_2$ for the measurements of the activity of natural carbon. *Acta Phys. Polon.* 17, 327–343.
- Mościcki W., 1961, Note on the effects due to pulse-delay phenomena in $\text{CO}_2 + \text{CS}_2$ GM counters. *Acta Phys. Polon.* 20, 59–65.
- Mościcki W., 1979, Examination of counting efficiency during measurements of natural ^{14}C , [w:] Berger R., Suess H. E., Red., Radiocarbon Dating. Proc. 9th International Conference on Radiocarbon Dating. Los Angeles, Univ. of California Press, 197–201.
- Mościcki W., Bujko A., Dudkiewicz J., Zastawny A., 1967, Gdańsk ^{14}C dating laboratory measurements (List nr 2). *Acta Phys. Polon.* 32, 39–43.
- Mościcki W., Zastawny A., 1961, The ^{14}C dating laboratory in Gdańsk. *Acta Phys. Polon.* 20, 941–942.
- Mościcki W., Zastawny A., 1962, Gdańsk ^{14}C dating laboratory measurements. *Acta Phys. Polon.* 22, 189–193.
- Mościcki W., Zastawny A., 1976, Gliwice (Gdańsk) radiocarbon dates III. *Radiocarbon* 18, 50–59.
- Mościcki W., Zastawny A., 1977, New proportional counter assembly in Gliwice ^{14}C laboratory, [w:] Povinec P., Usacev S., Red., Low-Radioactivity Measurements and Applications. Proc. Int. Conf., Slov. Pedagog. Nakl., Bratislava, 91–92.
- Müller R. A., 1978, Radioisotope dating with the LBL 88" cyclotron [w:] Gove H. E., Red., Proceedings of the 1st Conference on Radiocarbon Dating with Accelerators. Univ. of Rochester, 33–37.
- Müller R. A., Stephenson E. J., Mast T. J., 1978, Radioisotope dating with an accelerator: A blind measurement. *Science* 201, 347–348.
- Nelson D. E., Korteling R. G., Stott W. R., 1977, Carbon-14: Direct detection at natural concentrations. *Science* 198, 507–508.
- Noakes J. E., Isbell A. F., Stipp J. J., Hood D. W., 1963, Benzene synthesis by low temperature catalysis for radiocarbon dating. *Geochim. Cosmochim. Acta* 27, 797–804.
- Noakes J. E., Kim S. M., Stipp J. J., 1965, Chemical and counting advances of liquid scintillation counting. [w:] Chatters R. M., Olson E. A., Red., Proc. 6th International Conf. on Radiocarbon and Tritium Dating, 68–92.
- Noakes J. E., Schönhofer F., Polach H. A., Red., 1992, Liquid Scintillation Spectrometry 1992. *Radiocarbon/Univ. of Arizona, Tucson, Arizona.*

- Nowaczyk B., Pazdur M. F., 1990, Problems concerning the ^{14}C dating of fossil dune soils. *Quaestiones Geographicae* 11, 135–151.
- Nydal R., Gulliksen S., Lövseth K., 1977, Proportional counters and shielding for low level gas counting, [w:] Povinec P., Usacev S., Red., *Low-Radioactivity Measurements and Applications. Proc. Int. Conf., Slov. Pedagog. Nakl., Bratislava*, 77–84.
- Oeschger H., Houtermans J., Loosli H., Wahlen M., 1970, The constancy of cosmic radiation from isotope studies in meteorites and on the Earth, [w:] Olsson I. U., Red., *Radiocarbon Variations and Absolute Chronology. Proc. 12th Nobel Symposium. Wiley, New York*, 471–498.
- Oeschger H., Wahlen M., 1975, Low level counting techniques. *Ann. Rev. Nucl. Sci.* 25, 423–430.
- Oikari T., Kojola H., Nurmi J., Kaihola L., 1987, Simultaneous counting of low alpha- and beta-particle with liquid scintillation spectrometry and pulse-shape analysis. *Internat. Journ. Applied Radiation Isotopes* 38, 875–878.
- Otlet R. L., Huxtable G., Evans G. V., Humphreys D. G., Short T. D., Conchie S. J., 1983, Development and operation of the Harwell small counter facility for the measurement of ^{14}C in very small samples. *Radiocarbon* 25, 565–575.
- Pazdur A., Pazdur M. F., 1986, Aparatura pomiarowa Laboratorium ^{14}C w Gliwicach. Doświadczenia konstrukcyjne i eksploatacyjne. *ZNPSi, Geochronometria* Nr 1, 55–69.
- Pazdur A., Pazdur M. F., 1994, Chronometria radiowęglowa w badaniach archeologicznych w Polsce. Proba podsumowania. *ZNPSi, Geochronometria* Nr 9.
- Pazdur A., Walanus A., 1986, Trójlicznikowy zestaw pomiarowy w Laboratorium ^{14}C w Gliwicach. *ZNPSi, Geochronometria* Nr 2, 133–147.
- Pazdur M. F., Walanus A., Mościcki W., 1978, A method of continuous examination of counting efficiency during measurements of natural radiocarbon by a CO_2 filled proportional counter. *Nucl. Instrum. Methods* 151, 541–547.
- Pearson G. W., 1979, Precise measurement by liquid scintillation counting. *Radiocarbon* 21, 1–21.
- Pietig F., Scharpenseel H. W., 1964, Alterbestimmung mit Flüssigkeits-Scintillations-Spektrometer, über die Wirksamkeit von Abschirmungsabnahmen. *Atompraxis* 7, 1–3.

- Polach H. A., 1969, Optimization of liquid scintillation radiocarbon age determination and reporting of ages. *Atomic Energy in Australia* 12, 21–28.
- Polach H. A., 1974, Application of liquid scintillation spectrometers to radiocarbon dating, [w:] Stanley P. E., Scoggins B., Red., *Liquid Scintillation Counting: Recent Developments*. New York, Academic Press, 153–171.
- Polach H. A., 1987, Evaluation and status of liquid scintillation counting for radiocarbon dating. *Radiocarbon* 29, 1–11.
- Polach H. A., 1992, Four decades of LS counting and spectrometry, [w:] R. E. Taylor, A. Long, R. S. Kra, Red., *Radiocarbon After Four Decades. An Interdisciplinary Perspective*. Springer, New York, 198–213.
- Polach H. A., Kaihola L., Robertson S., Haas H., 1988, Small sample ^{14}C dating by liquid scintillation spectrometry. *Radiocarbon* 30, 153–155.
- Polach H. A., Kojola H., Nurmi J., Soini E., 1984, Multiparameter liquid scintillation spectrometry. *Nucl. Instrum. Meth.* 233, 439–442.
- Polach H. A., Nurmi J., Kojola H., Soini E., 1983, Electronic optimization of scintillation counters for detection of low-level ^3H and ^{14}C , [w:] McQuarrie S. A., Ediss C., Wiebe L. I., Red., *Advances in Liquid Scintillation Counting*, Alberta, Univ. Alberta Press, 420–441.
- Purser K. H., 1977, US Patent 4037100.
- Purser K. H., Liebert R. B., Litherland A. E., Beukens R. P., Gove H. E., Bennett C. L., Clover M. R., Sondheim W. E., 1977, An attempt to detect stable N^- ions from a sputter ion source and some implications of the results for the design of tandems for ultra-sensitive carbon analysis. *Revue de Physique Appliquee* 12, 1487–1492.
- Purser K. H., Liebert R. B., Russo C. J., 1980, An accelerator-based radioisotope measuring system. *Radiocarbon* 22, 794–805.
- Rafter T. A., 1955, Carbon dioxide as a substitute for solid carbon in ^{14}C age measurements. *New Zealand Journ. Sci. Technol.* B36, 363–370.
- Ralph E. K., 1971, Carbon-14 dating, [w:] Michael H. N., Ralph E. K., Red., *Dating Techniques for the Archaeologists*, Cambridge, Mass., MIT Press, 1–48.
- Reynolds G. T., Harrison F. B., Salvini G., 1950, Liquid scintillation counters. *Phys. Rev.* 78, 488–493.

- Rubin M., Suess H. E., 1955, US Geological Survey radiocarbon dates II. *Science* 121, 481-488.
- Rubin S., Kamen M. D., 1941, Long-lived radioactive carbon ^{14}C . *Phys. Review* 59, 349-354.
- Schnitzer R., Aberth W. A., Brown H. L., Anbar M., 1974, Proceedings of the 22nd Annual Conference. ASMS, Philadelphia, 64.
- Schoch H., Münnich K. O., 1981, Routine performance of a new multicounter system for high-precision dating, [w:] *Methods of Low Level Counting and Spectrometry*, IAEA, Vienna, 361-370.
- Sheppard J. C., Hopper J. F., Welter Y., 1983, Radiocarbon dating archaeological and environmental samples containing 10 to 120 milligrams of carbon. *Radiocarbon* 25, 493-500.
- Srdoc D., Obelic B., Horvatincic N., 1983, Radiocarbon dating of millimole-sized gaseous samples. *Radiocarbon* 25, 485-492.
- Srdoc F., Sliepcevic A., 1963, Carbon dioxide proportional counters: Effects of gaseous impurities and gas purification methods. *Int. Journ. Applied Radiation Isotopes* 14, 481-488.
- Stipp J. J., Knauer G. A., Godell H. G., 1966, Florida State University radiocarbon dates I. *Radiocarbon* 8, 46-53.
- Stuiver M., Robinson S. W., Yang I., 1979, ^{14}C dating up to 60,000 years with high efficiency proportional counter, [w:] Berger R., Suess H. E., Red., *Radiocarbon Dating. Proc. 9th International Conference on Radiocarbon Dating*. Los Angeles, Univ. of California Press, 202-215.
- Suess H. E., 1954a, Natural radiocarbon measurements by acetylene counting. *Science* 120, 5-7.
- Suess H. E., 1954b, US Geological Survey radiocarbon dates II. *Science* 120, 467-473.
- Suess H. E., 1992, The early radiocarbon years: Personal reflections, [w:] R. E. Taylor, A. Long, R. S. Kra, Red., *Radiocarbon After Four Decades. An Interdisciplinary Perspective*. Springer, New York, 11-18.
- Suter M., 1990, Accelerator mass spectrometry: State of the art in 1990. *Nucl. Instrum. Methods B52*, 211-223.

- Tans P. P., Mook W. G., 1979, Design, construction and calibration of a high accuracy carbon-14 counting set up. *Radiocarbon* 21, 22-40.
- Vogel J. C., Zagwijn W. H., 1967, Groningen radiocarbon dates VI. *Radiocarbon* 9, 63.
- Vogel J. C., Waterbolk H. T., 1972, Groningen radiocarbon dates X. *Radiocarbon* 14, 6.
- de Vries A. E., Haring A., Slots W., 1956, Separation of $^{14}\text{C}^{16}\text{O}$ and $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ by thermal diffusion. *Physica* 22, 247.
- de Vries H., 1955, Purification of CO_2 for use in a proportional counter. *Appl. Sci. Res.* 5, 387-400.
- de Vries H., Barendsen G. W., 1953, Radio-carbon dating by a proportional counter filled with carbon dioxide. *Physica* 19, 987-1003.
- Walanus A., 1986, ^{14}C electronic measurement system with a microcomputer. *Radiocarbon* 28, 569-570.
- Wölflí W., Polach H. A., Anderson H. H., Red., 1984, Proceedings of the 3rd International Symposium on Accelerator Mass Spectrometry. *Nucl. Instrum. Meth. B5*, 91-448.
- Yiou F., Raisbeck G. M., Red., 1990, Proceedings of the 5th International Symposium on Accelerator Mass Spectrometry. *Nucl. Instrum. Meth. B52*, 211-630.
- Zastawny A., 1966, Gas amplification in a proportional counter with carbon dioxide. *Journ. Sci. Instrum.* 43, 179-181.
- Zastawny A., 1973, Measurement of the attachment of thermal electrons to oxygen molecules in the proportional counter with mixture $\text{CO}_2 + \text{O}_2$. *Acta Phys. Polon.* A46, 39-45.
- Zastawny A., 1977a, Some remarks about the formulae for the gas amplification in proportional counter, [w:] Povinec P., Usacev S., Red., *Low-Radioactivity Measurements and Applications. Proc. Int. Conf., Slov. Pedagog. Nakl., Bratislava*, 99-100
- Zastawny A., 1977b, Electronegative molecules effect in proportional counter, [w:] Povinec P., Usacev S., Red., *Low-Radioactivity Measurements and Applications. Proc. Int. Conf., Slov. Pedagog. Nakl., Bratislava*, 101-103

Abstract

The method of radiocarbon dating has been based on results of research in the field of nuclear physics and chemistry, undertaken in forties at the University of Chicago under direction of W. F. Libby. The first step in this direction was the discovery of the artificial carbon radioactivity following nuclear reactions of thermal neutrons with nitrogen nuclei. The major steps in establishing the method have included discovery of decrease of neutron flux in the upper atmosphere, followed by fundamental hypothesis of W. F. Libby, and then by experimental work intended to: 1) check the presence of natural radiocarbon in biosphere and atmosphere, 2) development of appropriate methods of counting low radioactivities of natural samples, 3) accurate determination of the half-life of radiocarbon, 4) verification of uniform distribution of natural radiocarbon in contemporary biosphere, and finally, 5) radiocarbon dating of selected known-age archaeological samples to test the method of radiocarbon dating. Detailed history of development of modern techniques used in radiocarbon research is presented. Three methods of counting are used in routine radiocarbon dating. The first and till now the most widely applied classical counting method is based on application of proportional counters filled with carbon dioxide, methane or acetylene. The second classical counting method based on liquid scintillation counting has been significantly improved in recent time with the advent of modern commercially available low-level and high-performance liquid scintillations spectrometers, incorporating passive active and shielding and computer-controlled electronics with pulse-shape discrimination. The most important development of recent years is however associated with introducing of the technique of accelerator mass spectrometry, which makes possible measurements of milligram-sized samples with the accuracy available in conventional techniques.