



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**  
FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO  
PROSTŘEDÍ**

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL  
PROTECTION

**NÁZEV PRÁCE**

Studium geochemie bioapatitu pomocí laserové ablace ve spojení s ICP-MS

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

Bc. Vojtěch Kroupa

AUTHOR

**VEDOUCÍ PRÁCE**

doc. Mgr. Michaela Vašinová Galiová, Ph.D.

SUPERVISOR

BRNO 2022

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1679/2021 Akademický rok: 2021/22  
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Student: **Bc. Vojtěch Kroupa**  
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Vedoucí práce: **doc. Mgr. Michaela Vašinová Galiová, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Studium geochemie bioapatitu pomocí laserové ablace ve spojení s ICP–MS

### Zadání diplomové práce:

1. Zpracování literární rešerše obsahující chemické složení bioapatitu, jeho chemické alteracea modifikace, analytické techniky využívané ke studiu a uvedení souvislostí mezi obsahy prvků a paleoprostředím.
2. Vývoj metodiky pro stanovení vybraných prvků (např. REE) v bioapatitu pomocí LA–ICP–MS.
3. Analýza vybraných vzorků bioapatitu (např. konodontů) a zhodnocení výsledků.

### Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2022:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----  
Bc. Vojtěch Kroupa  
student

-----  
doc. Mgr. Michaela Vašinová  
Galiová, Ph.D.  
vedoucí práce

-----  
prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

-----  
prof. Ing. Michal Veselý, CSc.  
Děkan

## Zadání diplomové práce

1. Zpracování literární rešerše obsahující chemické složení bioapatitu, jeho chemické alterace a modifikace, analytické techniky využívané ke studiu a uvedení souvislostí mezi obsahy prvků a paleoprostředím.
2. Vývoj metodiky pro stanovení vybraných prvků (např. REE) v bioapatitu pomocí LA-ICP-MS.
3. Analýza vybraných vzorků bioapatitu (např. konodontů) a zhodnocení výsledků.

## **Abstrakt**

Tato diplomová práce se zabývá tématem zkoumání bioapatitu ze vzorků konodontů pomocí laserové ablace ve spojení s ICP-MS. Cílem je vyhodnocení vlivu diagenese na chemické složení a obsah prvků vzácných zemin (REE) ve struktuře konodontů. Bioapatit se v průběhu diagenese přeměnil na minerál frankolit a v rámci tohoto procesu do svojí krystalické struktury adsorboval prvky REE. Míra adsorpce prvků REE byla ovlivněna přítomností mořské vody, přítomností siliciklastik v okolní hornině obohacených na REE, redoxními podmínkami a také vlivy prvků, jako jsou Mn a Fe přítomné v pórové vodě. Bylo zjištěno, že skupina vzorků konodontů pocházející z Col des Tribes (Francie) prošla větší diagenetickou proměnou, pozdní rekrystalizací s desorpcí REE, a také díky zvýšené přítomnosti Mn iontů a vlivu původních suboxických podmínek obsahuje vzácnější pozitivní Ce anomálie. Zatímco skupiny vzorků konodontů z Mramorového lomu u Křtin (Česká republika) prošla menší diagenetickou změnou, obsahuje větší množství REE prvků.

**Klíčová slova:** bioapatit, laserová ablace, ICP-MS, konodont, REE, diagenese, paleoprostředí, oxidačně-redukční podmínky

## **Abstract**

This diploma thesis deals with topic of investigating bioapatite from conodont samples using laser ablation ICP-MS. The aim is to evaluate effect of diagenesis on the chemical composition and content of rare earth elements (REE) in the structure of conodonts. During diagenesis, bioapatite was transformed into mineral francolite and as part of this process, adsorbed REE into its crystalline structure. The degree of adsorption of REE was influenced by presence of seawater, presence of siliciclastics in surrounding REE-enriched rocks, redox conditions and also the effects of elements such as Mn and Fe present in the pore water. It was found that a group of conodont samples from the Col des Tribes (France) underwent a major diagenetic transformation, late recrystallization with REE desorption, and also due to the increased presence of Mn ions and influence of the original suboxic conditions contains rarer positive Ce anomalies. While groups of conodont samples from the Mramorový lom near Křtiny (Czech Republic) have undergone a minor diagenetic change, they contain a larger amount of REE elements.

**Key words:** bioapatite, laser ablation, ICP-MS, conodont, diagenesis, paleoenvironment, oxidation-reduction conditions

## **Bibliografická citace**

KROUPA, Vojtěch. *Studium geochemie bioapatitu pomocí laserové ablace ve spojení s ICP-MS* [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-05-11]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/138979>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Michaela Vašinová Galiová.

## **Čestné prohlášení**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být použita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

Vojtěch Kroupa

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval své vedoucí diplomové práce doc. Mgr. Michaela Vašinové Galiové, Ph.D. za odborné vedení, ochotu, vstřícnost a cenné rady. Dále bych rád poděkoval Mgr. Tomášovi Kumpanovi, Ph.D. za odborné konzultace v oblasti geologie a geochemie a také za poskytnutí vzorků konodontů pro tuto práci. A v poslední řadě bych chtěl poděkovat mé přítelkyni, že se mnou zvládla toto náročné období a také za její pomoc s korekturou této práce.

# Obsah

|   |    |
|---|----|
| 1. Úvod.....  | 8  |
| 2. Teoretická část.....   | 9  |
| 2.1. Konodonti .....  | 9  |
| 2.2. Bioapatit a diagenese.....   | 11 |
| 2.2.1. Diagenese bioapatitu .....   | 13 |
| 2.2.1. Prvky vzácných zemin (Rare Earth Elements).....                    | 14 |
| 2.3. Metody charakterizace apatitu .....                                  | 18 |
| 2.3.1. Rentgenová analýza.....  | 18 |
| 2.3.2. Infračervená a Ramanova spektroskopie.....                         | 20 |
| 2.4. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) ..... | 21 |
| 2.4.1. Indukčně vázané plazma (ICP).....                                  | 21 |
| 2.4.2. Hmotnostní Analyzátoři .....                                       | 24 |
| 2.4.3. Detektory .....  | 26 |
| 2.5. Laserová ablace (LA) .....   | 27 |
| 2.5.1. Interakce laseru se vzorkem .....                                  | 28 |
| 2.5.1. Parametry ovlivňující ablační děj.....                             | 29 |
| 2.5.2. Mapování distribuce .....  | 30 |
| 2.5.3. Kvantifikace .....   | 30 |
| 3. Experimentální část .....  | 31 |
| 3.1. Použité chemikálie a certifikované referenční materiály .....        | 31 |
| 3.2. Použité pomůcky a přístroje .....                                    | 31 |
| 3.3. Vzorky .....   | 33 |
| 3.4. Příprava konodontů pro analýzu pomocí LA-ICP-MS.....                 | 35 |
| 3.5. Analýza konodontů na LA-ICP-MS .....                                 | 37 |
| 3.6. Popis samotného měření .....   | 38 |

|   |    |
|---|----|
| 3.7. Metodika výpočtů .....                             | 40 |
| 3.8. Fotodokumentace vzorků .....                       | 43 |
| 4. Diskuze a výsledky .....                             | 44 |
| 4.1. Porovnání výsledků preablace a ablace .....        | 44 |
| 4.2. REE paterny a diageneze .....                      | 48 |
| 4.3. Diagenetické změny .....                           | 53 |
| 4.3.1. Vliv zdrojů REE ze sedimentů a mořské vody ..... | 53 |
| 4.3.2. Cerová a Europiová anomálie .....                | 56 |
| 4.3.3. Diagenetické procesy rané a pozdní .....         | 58 |
| 4.3.4. Závislost REE na nabožení Fe a Mn .....          | 60 |
| 5. Závěr .....  | 62 |
| 6. Zdroje .....   | 64 |
| 7. Seznam použitých zkratk .....                        | 72 |

## 1. Úvod

Bioapatit je z chemického pohledu hydroxyapatit s chemickým vzorcem  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$  a je považován za hlavní složku anorganických částí kostí, zubů, zubní skloviny a dentinu.

Specií pro skupinu bioapatiů jsou konodonti, což jsou mikrofosilie vyhynulé skupiny rybovitéch organismů, které se vyskytovaly od pozdního kambria po trias. Jsou tvořeny z největší části právě z apatitové struktury, která byla v průběhu milionů let v sedimentárních horninách chemicky přeměněna a v rámci této přeměny adsorbovala další prvky. Ve vzácných případech, kdy konodonti prošli velmi malou nebo téměř žádnou diagenetickou změnou umožňují stanovení oxidačně redukčních podmínek v tehdejšímořském prostředí ve kterém žili.

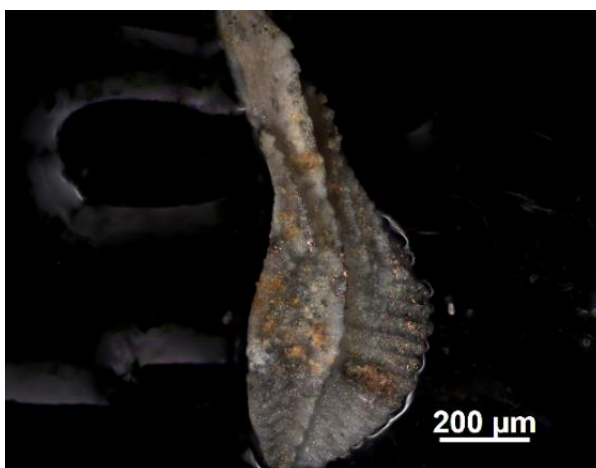
Po úmrtí organismů a jejich sedimentaci na mořské dno se při diagenetických procesech z bioapatitu stal rekrystalizací minerál frankolit s chemickým vzorcem  $((\text{Ca},\text{Mg},\text{Sr},\text{Na})_{10}(\text{PO}_4,\text{SO}_4,\text{CO}_3)_6\text{F}_{2-3})$ . V jeho krystalické struktuře jsou navázány další prvky, které se vyskytovaly v okolních horninových celcích a byly adsorbovány do jeho struktury v rámci diagenetických procesů. Adsorbované prvky mohou poukazovat na podmínky v dřívějších mořských vodách a sedimentárních horninách. Na základě toho umožňuje analýza chemického složení částečně určit míru diagenese, zda se jednalo o rannou či pozdní diagenezi nebo lze do jisté míry určit i změny podmínek za dané časové období.

Snahou této práce je prozkoumání metody LA-ICP-MS v analýze konodontů a vytvoření metodiky pro zkoumání konodontů. Analýza konodontů na LA-ICP-MS má řadu úskalí, jak ve správném zaostření na členitý povrch vzorků, tak v nastavení ablačních podmínek vzhledem ke křehkosti vzorků. Také je nutné korektní zhodnocení výsledků z hlediska diagenese pomocí geochemických indikátorů a sledování anomálií, které mohou predikovat změny paleoredoxních podmínek.

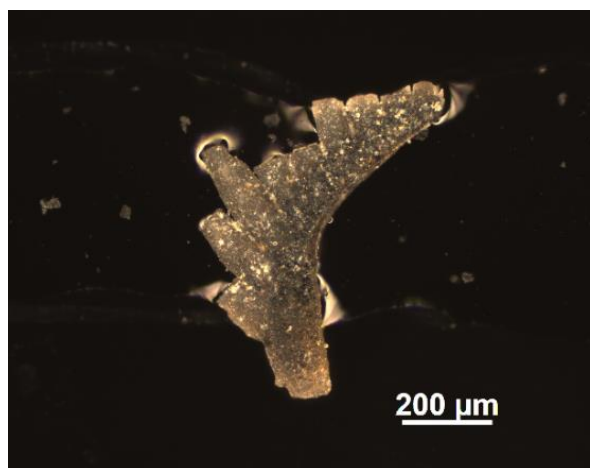
## 2. Teoretická část

### 2.1. Konodonti

Konodonti jsou mikrofosilie vyhynulé skupiny rybovitých organismů, které se vyskytovaly od pozdního kambria po trias. Dochovaly se převážně jejich zubní aparáty, zbylé části jejich těl bez kostí se rozložily. [1] Předpokládá se, že to byli malí mořští primitivní obratlovci (pravděpodobně blízcí bezčelistnatým, jako sliznatky a mihule) žijící v otevřených oceánech a pobřežních vodách v tropických a mírných oblastech. První objevy jsou datovány do roku 1856. [2] Od té doby jsou výborným nástrojem pro biostratigrafii kvůli jejich značnému rozšíření v karbonátových horninách a vysokému stratigrafickému rozlišení paleozoika. [3] Z chemického pohledu jsou elementy konodontového kousacího aparátu složeny z frankolitu  $((\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Na})_{10}(\text{PO}_4, \text{SO}_4, \text{CO}_3)_6\text{F}_{2-3})$ . Frankolit je chemicky uhličitanový-fluoroapatit. Původní zubní aparát byl složen z bioapatitu a organických látek, ale postupem času sorboval další prvky, stabilizoval se při diagenetických procesech a přeměnil se na frankolit. V této podobě jsou v dnešní době konodonti nacházeni. Konodonti jsou nejčastěji reprezentováni korunovými komponentami skládající se z hyalinního (průsvitné) a albidního (neprůhledné) materiálu. Albidní korunka je jemnozrná a porézní, hyalinní tkáň obsahuje mnohem větší krystaly (1  $\mu\text{m}$  až 30  $\mu\text{m}$ ), má lamelární strukturu a často obsahuje sekundární precipitáty indikující určitý stupeň propustnosti. Méně často jsou zachována bazální tělíska, což je nejjemnější krystalická konodontová tkáň, která může být variabilně mineralizovaná. [4] Tvary konodontů jsou běžně popisovány buď jako jednoduché kužely (Obr. 2) (ostré zuby), ramiformní (tenká lišta s jehličkovitými zuby podél jednoho okraje), čepelovité (zploštělé řady zubů různých velikostí), nebo platformní elementy (Obr. 1), které jsou masivní a z hlavní lišty vyrůstá do stran platforma. Nyní je známo více než 1000 různých druhů nebo tvarů konodontů. [5]

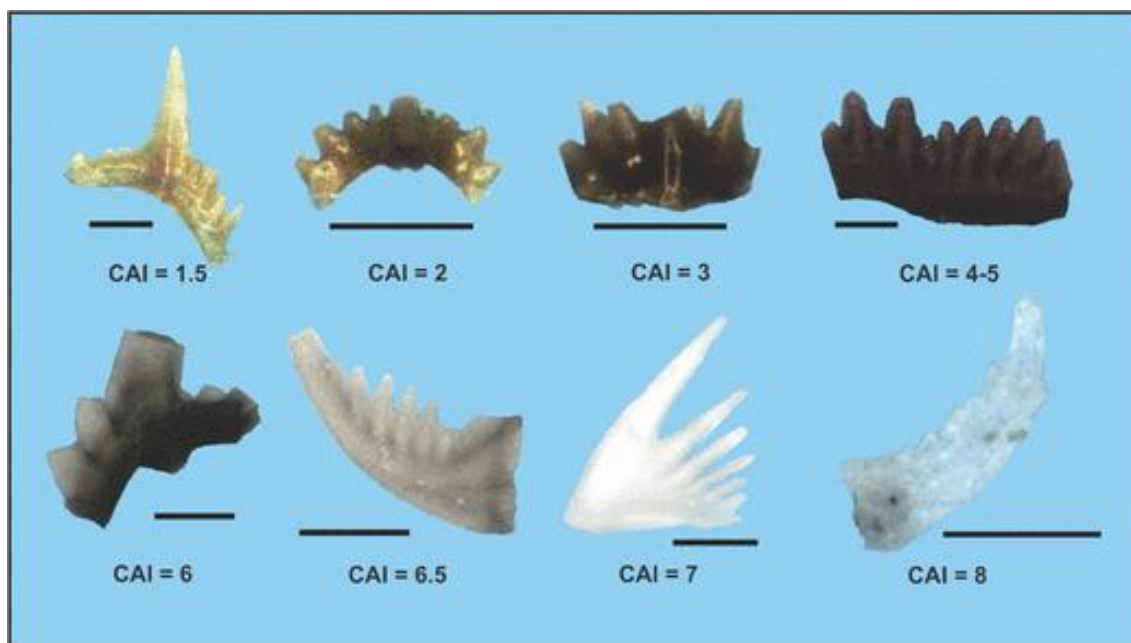


Obrázek 1 Bílý platformní konodont z *Col des Tribes* (Francie) vzorek CT 5,76-1.



Obrázek 2 Hnědý čepelovitý konodont z mramorového lomu u Křtin (Česká republika) vzorek TM 62-2.

Vzhledem k vysoké afinitě apatitu k prvkům vzácných zemin, dále jen REE – rare earth elements, byli konodonti opakovaně použiti jako archiv REE složení mořské vody a změn, ke kterým došlo během jejich diagenese. Důležitou roli v soprci prvků z okolních zemin lze vyvodit z indexu krystalinity bioapatitu, ten udává rychlost krystalizace z čehož plyne schopnost bioapatitu sorbovat prvky. Index krystalinity je obecně lineárně závislý na podmínkách, při kterých probíhal proces diagenese, hlavně tedy tlak a teplota, kterým byl bioapatit vystaven. Čím větší byl tlak a teplota během diagenetického procesu, tím větší je výsledná krystalinita. [4]

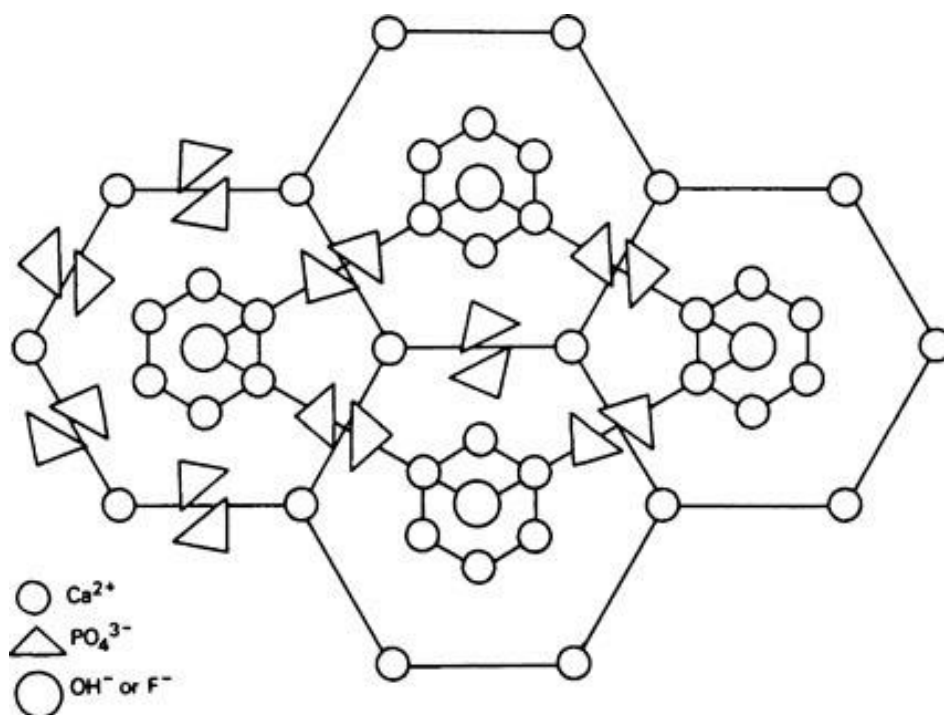


Obrázek 3 Barevné variace konodontů převzato z [6]

Konodonti se vyskytují v různých barevných variacích (Obr. 3) od žlutobílých až po černé či úplně průhledné, kteří prošli největší tepelnou přeměnou od 300 °C a více. Konodonti žlutobílí jsou dobře zachovalí, málo tepelně změněni s indexem změny barev (CAI) 1. Tito konodonti prošli tepelnou přeměnou do 80 °C. Index barevné přeměny (CAI) je mírou pyrolýzy zbytkové organické tkáně v konodontech. U konodontů s CAI 1 je velmi nízká pravděpodobnost diagenetické změny a alterace prvkového složení, ale není nevyloučena možnost nízkoteplotní chemické výměny s diagenetickými pórovými vodami. Jsou ale také nejvzácnější. Konodonti s vyšším indexem CAI prošli větší diagenetickou změnou. [4]

## 2.2. Bioapatit a diagenese

Z chemického pohledu se jedná o hydroxyapatit (OHAP)  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$  a je považován za hlavní anorganickou složku mineralizované části kostí, zubní skloviny a zubního dentinu. Jeho krystalickou formu lze vidět na Obr. 4. Po úmrtí organismu a uložení v horninovém materiálu jsou bioapatity (hydroxyapatity) nejčastěji zastoupeny např. dahllitem nacházejícím se v kostech, diageneticky stabilizovány na fluoroapatit  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$  procesem, při kterém přijímaly fluorid do své struktury. Bioapatit v kosti je chemicky složitější než koncový francolit a je také typicky bohatý na defekty a nestechiometrické složení. V kostním apatitu existují četné chemické substituce. Hlavní substitucí je záměna  $\text{PO}_4^{3-}$  a v menší míře  $\text{OH}^-$  skupiny, které podléhají substituci za  $\text{CO}_3^{2-}$ . Nerovnováha náboje je kompenzována vyčerpáním vápníku a hydroxylových iontů v minerálu, čímž vznikají volná místa pro navázání. Stechiometrie a složení kostního minerálu jsou lépe reprezentovány vzorcem  $(\text{Ca},\text{Mg},\text{Na})_{10-x}[(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x](\text{OH})_{2-x}$ , což odráží propojení mezi substitucí, nábojem a tvorbou vakancí. [7]



Obrázek 4 krystalická struktura hydroxyapatitu převzato z [8]

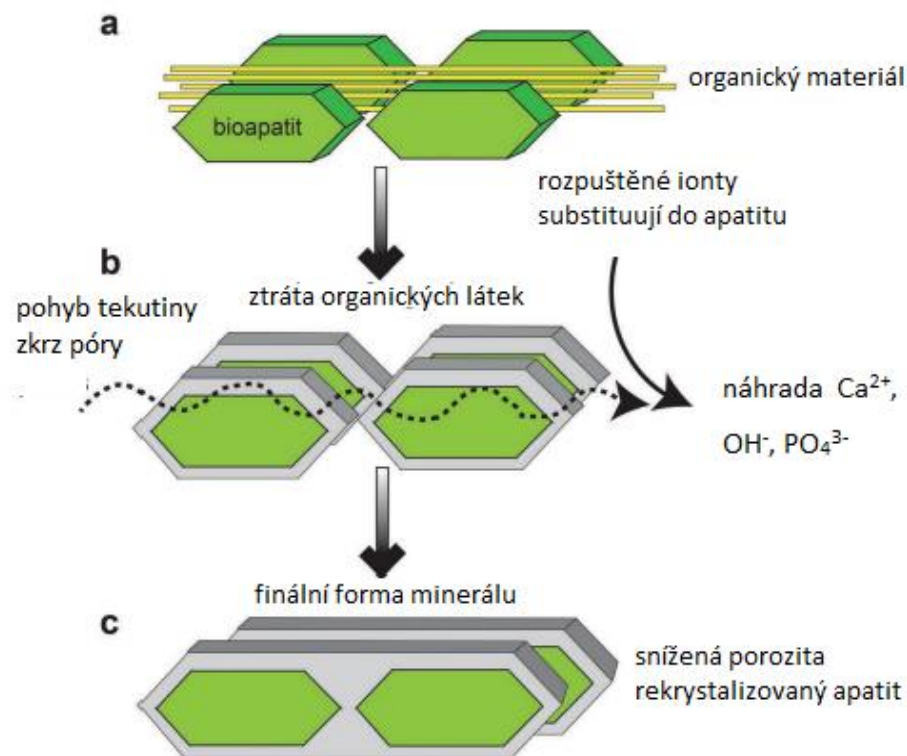
Nicméně na mořském dně je termodynamicky nejstabilnějším druhem uhličitanový fluoroapatit (francolit), který obsahuje více než 1 hm. % fluoridu i uhličitanu. Francolit vznikl částečnou substitucí  $\text{PO}_4^{3-}$  skupiny za  $\text{CO}_3^{2-}$  skupinu a částečnou substitucí  $\text{OH}^-$  skupiny za  $\text{F}^-$  skupinu apatitu až na koncový francolit  $((\text{Ca},\text{Mg},\text{Sr},\text{Na})_{10}(\text{PO}_4,\text{SO}_4,\text{CO}_3)_6\text{F}_{2-3})$ , ale lokálně se může značně lišit a obsahovat další prvky, jako například REE, ve své krystalové struktuře, které mohou výrazně ovlivnit jeho stabilitu a další vlastnosti. Francolit se velmi často nachází ve fosilních zbytcích zubní skloviny, rybích zubů a šupin. [7]

V dosavadních výzkumech bylo identifikováno více než 40 stopových prvků obsažených v mineralizovaném konodontovém apatitu. Minoritní prvky se do apatitu dostaly při samotné tvorbě bioapatitu *In vivo* ještě žijícího organismu a následně diagenézí *post mortem*. Mezi nejvýznamnější identifikované prvky jsou hořčík, hliník, křemík, mangan, železo, vápník a REE. Některé minoritní prvky např. stroncium, barium byly začleněny *In vivo* substitucí za hlavní chemické komponenty apatitu a odráží tak obsah v původní mořské vodě, za předpokladu že nebyl změněn při diagenézi. Na rozdíl od prvků jako je uran, thorium nebo REE, které byly sorbovány do apatitu převážně *post mortem*. Důkazem pro tuto teorii jsou velmi nízké koncentrace těchto prvků v tkáních žijících organismů v řádech  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Po úmrtí

organismů jsou velmi náchylné na adsorpci právě těchto prvků a násobné zvýšení původních hodnot. [9, 10]

### 2.2.1. Diagenese bioapatitu

Proces diagenese je chemická, fyzikální a biologická interakce, která vede k transformaci původní sloučeniny (Obr. 5). Proces diagenese je pro snadnější popis rozdělen do dvou intervalů fosilizace – raná a pozdní.



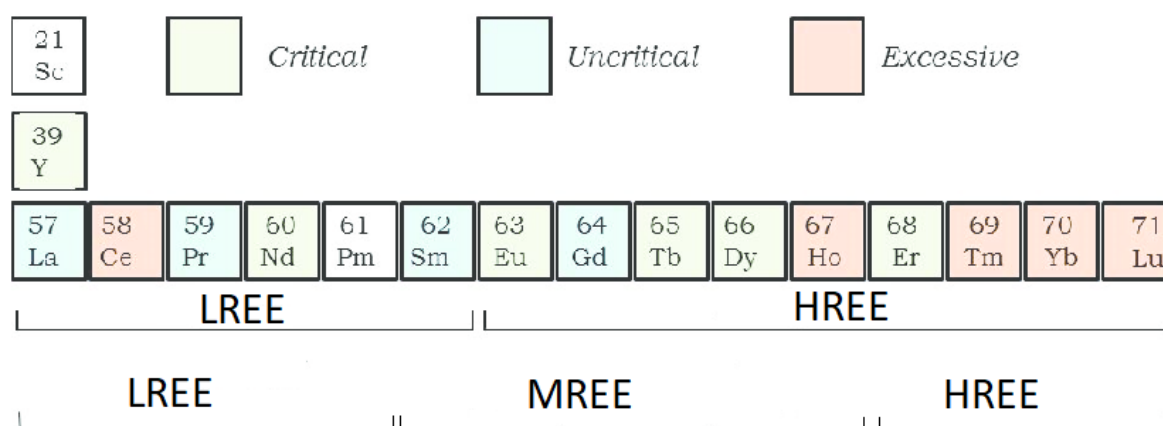
Obrázek 5 Schematický pohled na diagenezi bioapatitu převzato a upraveno z [11]

Raná fáze diagenetické přeměny zahrnuje procesy specifické pro kosti a zubní aparát, odstranění měkkých tkání (svalů a kůže), degradace kolagenu (abiotické a biotické) a počáteční chemické a strukturální změny mineralizované části kosti/zubu (bioapatitu). Nakonec výsledný rozklad nebo konzervace sloučenin, včetně kolagenu, zevnitř kosti poskytují prostředí pro otevření apatitové mřížky s následným pohybem diagenetické tekutiny. Migrace tekutiny z okolního prostředí usnadňuje substituci iontů v bioapatitu za vzniku termodynamicky stabilnější fáze. [11]

Pozdní diagenetická změna zahrnuje další strukturální a chemické modifikace apatitové mřížky, což má za následek vytvoření nové fáze apatitu a potenciálně celoplošnou náhradu původního bioapatitu, která má značně zredukovanou porézní strukturu. [11]

Během diagenese se do apatitu začleňují stopové kovy Fe, Mn, Sr a Mg a také REE, které bývají substituovány na místo vápníku  $\text{Ca}^{2+}$ . Protonace hydroxylového iontu zase usnadňuje začlenění fluoridů. A dále jsou sledovány substituce uhličitanové ionty ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) na místo fosforečnanového ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) nebo OH. Toto začleňování se děje za různých podmínek např. teplota, pH. [11]

### 2.2.1. Prvky vzácných zemin (Rare Earth Elements)

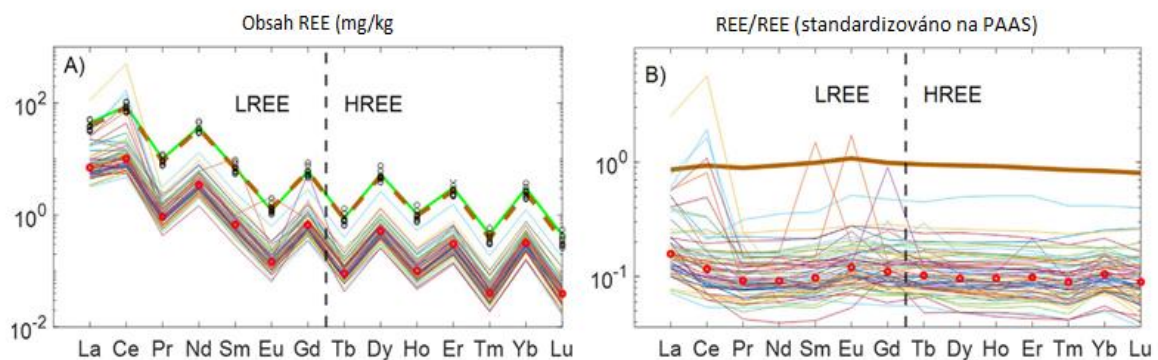


Obrázek 6 Prvky vzácných zemin (lehké, středně těžké a těžké) převzato a upraveno z [12]

Skupina REE se skládá z 15 prvků (Obr. 6), které se vyskytují od atomového čísla 57 (lanthan) do 71 (lutetium) v periodické tabulce prvků a jsou oficiálně označovány jako lanthanoidy a je k nim přidáván prvek Yttrium. Prvek promethium (atomové číslo 61) je vzácný a nestabilní povahy. Yttrium (atomové číslo 39) je běžně považováno za REE kvůli jeho chemickým a fyzikálním podobnostem a afinitám s lanthanoidy. Yttrium se typicky vyskytuje ve stejných ložiscích jako REE. Scandium (atomové číslo 21) je chemicky podobný, a proto je někdy součástí REE, ale nevyskytuje se ve větších koncentracích ve stejném geologickém prostředí jako lanthanoidy. Prvky REE jsou rozděleny do tří skupin na základě atomové hmotnosti a podobnosti vlastností: lehké REE zahrnují od lanthanu až po samarium (atomová čísla 57 až 62), středně těžké zahrnují od europia po holmium (atomová hmotnost 63 až 67) a těžké zahrnují od erbia až po lutecium (atomová čísla 68 až 71). K Některé publikace zahrnují europium, gadolinium a další MREE ve skupině těžkých REE. Yttrium, i když je to lehký prvek

(atomové číslo 39), je zahrnuto do skupiny středně těžkých REE, protože má podobné chemické a fyzikální vlastnosti. [12]

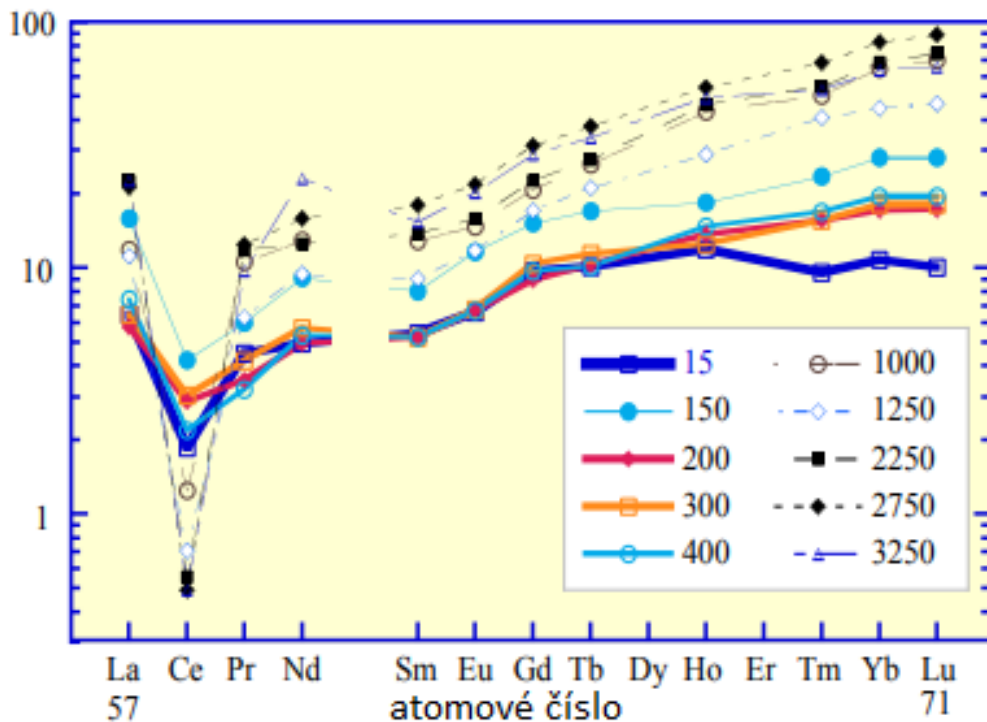
Distribuční vzory REE se často používají pro zobrazení hodnot obsahu vzácných prvků ve zkoumaném materiálu. Po analýze vzorku a vynesení koncentrací REE v grafu uvidíme patern (Obr. 7 A), ze kterého se těžko určují jemné rozdíly koncentrací REE v horninách. Tento vzor plyne z chemismu každého prvku a lze ho vysvětlit Oddo-Harkinsonovým pravidlem, které říká, že atomy se sudým atomovým číslem (Dy), jsou hojnější než atomy s lichým atomovým číslem (Tb). To značně komplikuje porovnávání malých změn obsahů v horninách. Proto se využívají paterny, tedy obsahy prvků normalizované na standard vhodný pro dané prvky. Tyto paterny u sedimentárních hornin, případně složek v nich obsažených např. konodontů, mohou být normalizované vůči standardu PAAS, což je Post-Archean Australian Shale (průměrné složení postarchaické australské břidlice). Po této normalizaci je výsledkem vyhlazený REE patern (Obr. 7 B) a porovnání frakcionačních trendů je mnohem snadnější. [13, 14]



Obrázek 7 A) distribuční vzor obsahu REE B) distribuční vzor REE normalizovaný na PAAS  
převzato a upraveno z [15]

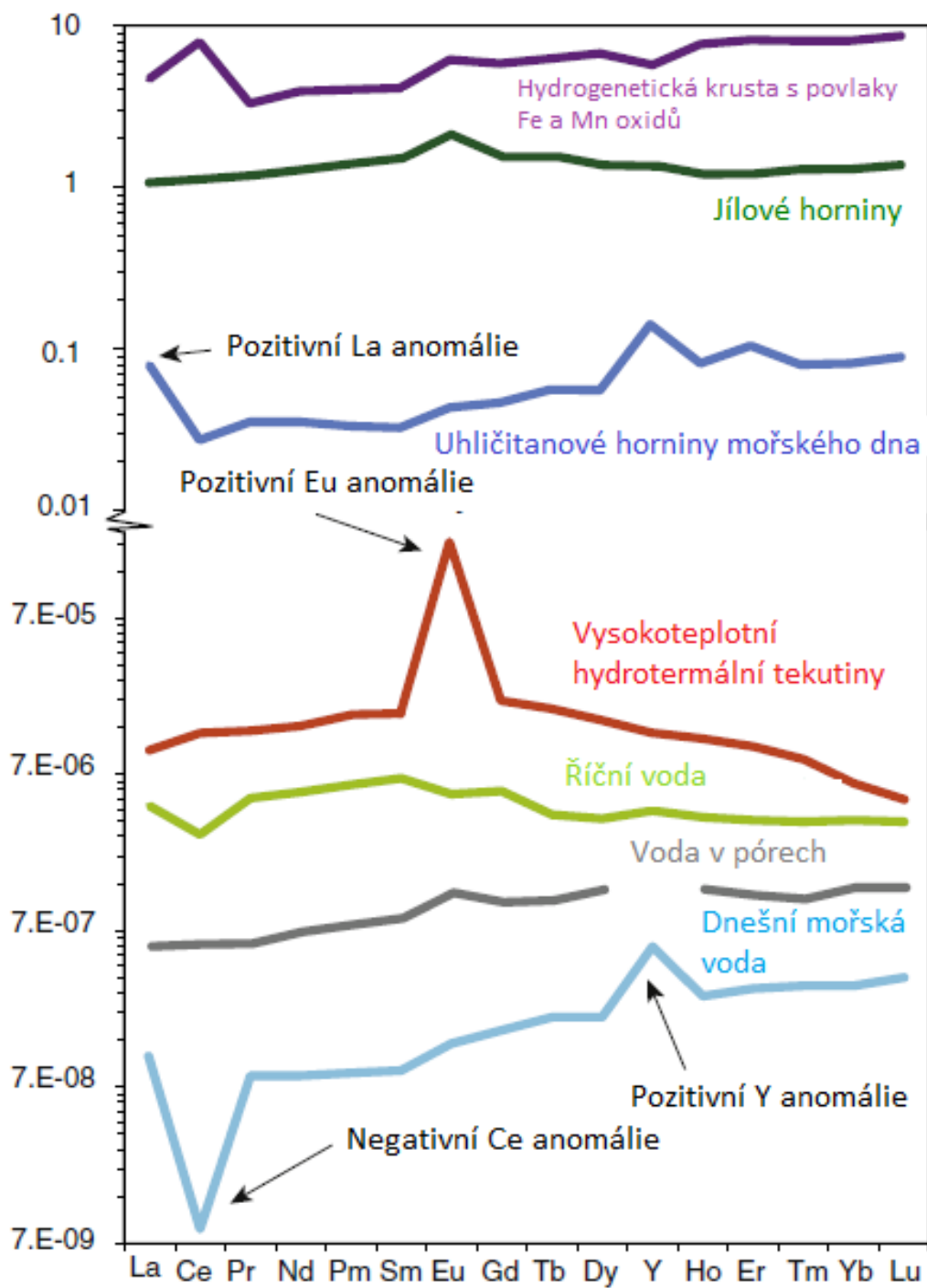
Diagenese může vést k remobilizaci a meziprvkové frakcionaci REE a tyto děje se často vyskytují ve spojení s oxidačně-redukčními procesy v pórovém prostředí ve fázích časně i pozdní diagenese jako důsledek adsorpčních a desorpčních procesů. Remobilizace REE běžně vede k meziprvkové frakcionaci, která způsobí obohacení nebo ochuzení lehkých, středních nebo těžkých frakcí REE. Tyto remobilizační procesy mohou být iniciovány změnou redoxních podmínek v daném místě např. prostřednictvím redukčního rozpouštění hostitelských fází v suboxických a anoxických pórových vodách. [16, 17]

Zajímavou součástí REE paternu jsou anomálie (Obr. 8). např. Ce, Eu. To je stav, při kterém se cer nebo europium vyskytuje oproti ostatním REE ve sníženém nebo naopak zvýšeném obsahu. Poté se jedná buď o negativní anomálii nebo o pozitivní anomálii. Cer se vyskytuje ve dvou možných oxidačních stavech  $Ce^{3+}$  a  $Ce^{4+}$ , ostatní REE jsou pouze trojmocné (kromě europia). Cer se tedy může snadno zoxidovat v přítomnosti kyslíku nebo uhličitanu za alkalických podmínek na  $Ce^{4+}$  a stane se tak nerozpustným. Tvoří tak negativní cerovou anomálii, která se projeví i na REE paternu snížením normalizované hodnoty. Podobné anomálie se vyskytují i u europia, které se může také vyskytovat v pozitivní i negativní anomálii. [18]



Obrázek 8 Schéma REE paternu mořské vody z různých hloubek Pacifického oceánu s negativní cerovou anomálií převzato a upraveno z [13]

Celkový průběh i hodnoty obsahu paternů lze velmi dobře porovnat s Obr. 9, kde jsou zobrazeny REE paterny pro hlavní přírodní prostředí např. dnešní mořskou vodu (dnešní vodou je myšlena voda za posledních přibližně 100 milionů let, která má přibližně stále stejné složení), jílové horniny (vyskytující se v místech původního mořského dna) a další. Všechna tato prostředí mohla konodont v průběhu milionů let chemicky ovlivnit. Dnešní moderní mořská voda je typická silným nabožením HREE frakce, pozitivní La anomálií, negativní Ce anomálií a vysokým poměrem Y/Ho (s poměrem až 60–70) oproti siliciklastickým sedimentárním horninám (s poměrem 25–30). [19]



Obrázek 9 Normalizované paternity pro hlavní přírodní prostředí s jejich typickými anomáliemi a nabožením. Převezato a upraveno z [20]

## **2.3. Metody charakterizace apatitu**

Základními parametry, které se stanovují, jsou struktura, index lomu, údaje o rozpustnosti, poměr  $\text{PO}_4/\text{CO}_3$ , plocha povrchu, chemické složení atd. Toto jsou důležité parametry pro charakterizaci minerálů jako je apatit. Metody používané pro charakterizaci struktury apatitů jsou RTG difrakční analýza, RTG fluorescence, skenovací mikroskopie, elektronová mikrosonda, infračervená spektroskopie nebo Ramanova spektroskopie a v neposlední řadě také laserovou ablaci ve spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem. [21]

### **2.3.1. Rentgenová analýza**

Základem analýzy pomocí rentgenového záření je elektromagnetické záření s vlnovou délkou  $10^{-2}$ – $10$  nm. Vzniká vyzařováním z radioizotopových prvků, primární ionizací proudem elektronů nebo gama zářením dopadajícím na anodu z těžkovitného kovu. Zde se jejich vysoká kinetická energie uvolní po nárazu jako energie elektromagnetického rentgenového záření o velmi krátkých vlnových délkách. Do rentgenové analýzy se řadí metody jako RTG difrakční analýza, RTG fluorescence, Rentgenová spektroskopie indukovaná částicemi a také elektronová mikroanalýza. [22]

#### **2.3.1.1. RTG difrakční analýza**

Difrakce paprsku rentgenového záření krystalickým materiálem je proces rozptylu paprsku elektrony v atomech krystalu a interferencí těchto rozptýlených rentgenových paprsků kvůli periodickému uspořádání atomů v krystalu a jeho symetrii. Rozptyl je proces, při kterém je paprsek záření nebo částic vychýlen ze své původní dráhy v důsledku nehomogenity v médiu, kterým prochází. Výhodou RTG difrakce je jednoduchost přípravy vzorku, vysoká rychlost měření, schopnost analyzovat vzorky s různorodými fázemi a zjištění struktury uvnitř vzorku. [21]

Rentgenová difrakční analýza (XRD) se používá pro stanovení mineralogického složení a kvantitativní rentgenová difrakční analýza (Rietveldova metoda) pro upřesnění struktury apatitu z naměřených dat pomocí specializovaného softwaru. Touto metodou lze zjistit jaké polohy vůči sobě zauímají jednotlivé skupiny v krystalu apatitu. [23, 24]

#### **2.3.1.2. RTG fluorescence**

Rentgenová fluorescenční analýza (XRF) je metoda umožňující stanovení složení vzorku. Původ charakteristických rentgenových spekter je založen na ozařování vzorku vysoce energetickým tokem (vysokoenergetické elektrony či rentgenové kvantum), který excituje

elektrony uvnitř atomového obalu. Aby se jednalo o RTG fluorescenční analýzu musí se jednat o absorpci RTG záření z rentgenky, radioizotopu či gama záření o specifické energii a vyzářením RTG záření o jiné energii. Atom je v excitovaném stavu a následně přebytečnou energii uvolní při seskoku elektronu na nižší hladinu v podobě charakteristického RTG záření. Toto záření je charakteristické pro atomové číslo prvku a také pro konkrétní elektronový přechod v obalu atomu. Lze tak jednoznačně identifikovat o jakou látku se jedná. Výhodou RTG fluorescenční analýzy jsou nízké nároky na přípravu vzorku, možnost simultánní víceprvkové analýzy a nedestruktivní povaha metody. [21] Rentgenová fluorescence se obvykle používá ke zkoumání složení apatitových hornin a minerálů za účelem jejich charakterizace. [25, 26]

#### **2.3.1.3. Metoda PIXE (Particle Induced X-Ray Spectroscopy)**

Rentgenová spektroskopie indukovaná částicemi (PIXE) je metoda, ve které se pro elementární analýzu využívá rentgenové emise. Vysokoenergetický protonový paprsek způsobuje ionizaci v atomovém obalu a vyzářením specifického rentgenového záření z vnitřních vrstev při deexcitaci elektronu zpět. Ionizace atomů iontovým paprskem a následná emise charakteristického rentgenového záření jsou čistě atomové elektromagnetické procesy. Výhodou je jednoduchost a výkonnost metody, nízký šum, použití pro identifikace a kvantifikaci stopových prvků od Na po U, pro vzorky kapalné i pevné. Vzorek se nemusí složitě připravovat, redukuje se tím chybovost i čas přípravy. [27] Metoda PIXE je využívána pro studium povrchových struktur apatitů. [28]

#### **2.3.1.4. Skenovací elektronová mikroskopie a elektronová mikroanalýza**

Skenovací mikroskopie (SEM) umožňuje pozorování a charakterizaci heterogenních organických a anorganických materiálů v měřítku nanometrů až mikrometrů. Zkoumaná oblast nebo analyzovaný objem se ozařují jemně zaostřeným elektronovým paprskem, který může skenovat určitou část vzorku nebo může být statický, aby bylo možné získat analýzu v dané pozici. Typ signálů produkovaných z interakce elektronového paprsku (primární elektron) se vzorkem zahrnuje sekundární elektrony (s energií větší než 50 eV), zpětně odražené elektrony ( $E > 50$  eV), Augerovy elektrony, rentgenové záření (X) a další fotony různých energií jako např. kontinuum rentgenového záření a tepla. Výhody elektronové mikroskopie jsou vysoké zvětšení a rozlišení, možnost různorodých aplikací, vysoce kvalitní fotografie s velkým rozlišením. Nevýhodou ovšem je že je to velmi drahý, velký přístroj, vyžadující kvalifikovanou obsluhu, nemožnost studovat živé vzorky kvůli nutnosti vakua. [21]

Speciálním typem rastrovacího skenovacího mikroskopu je elektronová mikrosonda. Je mnohem lépe vybavena pro analytické účely díky použití energiově disperzního spektrometru, vlnově disperzního spektrometru a UV-VIS katodoluminiscence. Výhody mikrosondy jsou rychlá a efektivní práce a snadná příprava vzorků [29]

Rastrovací elektronový mikroskop a elektronovou mikrosundu lze také použít k určení informací o složení pomocí charakteristických rentgenových snímků. Rastrovací elektronová mikroskopie se používá pro interakce zrn a bodovou analýzu, mikroanalýza elektronovou mikrosondou se využívá pro distribuci prvků v matici, zkoumání účinků nečistot na vlastnosti apatitů a zkoumání reakčních rozhraní. [30, 31]

### **2.3.2. Infračervená a Ramanova spektroskopie**

Infračervená spektroskopie funguje na principu měření interakce záření v infračervené oblasti spektra s hmotou. To se může absorbovat, emitovat nebo odrážet od povrchu vzorku a mění vibrační a rotační stavy funkčních skupin v měřeném vzorku. Infračervené záření je rozděleno na tři oblasti podle vlnové délky – blízká, střední a daleká IČ oblast. Blízká oblast má nejvyšší energii a může excitovat molekulu, měří se kombinované molekulární vibrace. Střední oblast se využívá ke studiu základních vibračních stavů a souvisejících rotačních struktur. Vzdálená oblast má nejnižší energii a využívá se pro zkoumání rotačních struktur a nízkofrekvenčních vibrací. Výhody Infračervené spektroskopie jsou možnosti kvalitativní i kvantitativní analýzy, relativně jednoduchá spektra, lze využít téměř pro všechny typy vzorků. Nevýhodou je nemožnost měřit monoatomické ionty, nutnost správné kalibrace a nastavení zařízení. [30, 32]

Principem Ramanovy spektroskopie je absorpce fotonu budícího záření, molekula je excitována z počátečního stavu do virtuálního energetického vibračního stavu. Při relaxaci pak molekula emituje foton a dostane se do koncového stavu, který není totožný s počátečním energetickým stavem molekuly. Energetický rozdíl mezi počátečním a koncovým stavem vede k posunu frekvence emitovaných fotonů dále od excitační frekvence  $\omega_0$ . Oblast nižších frekvencí se nazývá Stokesovou a oblast vyšších frekvencí anti-Stokesovou částí Ramanova spektra. V praxi se zpravidla měří spektrum Stokesovy větve Ramanova spektra, jelikož má podstatně vyšší intenzitu. Výhody této metody je nepochybně možnost měřit vzorky bez přípravy i skrz transparentní materiály, navíc se jedná nedestruktivní metodu, každá látka má svůj tzv. „otisk prstu“ což je typické spektrum, lze měřit plynné, kapalně i pevné látky. Nevýhodou je nemožnost měřit kovy, je potřeba mít kvalitní zařízení, některé látky reagují s laserem a neposkytují pak Ramanovo spektrum, měří se pouze kvalita, nikoliv kvantita. [33, 34]

Infračervená a Ramanova spektroskopie byly často používány k identifikaci a zkoumání struktury a rozsahu substituce apatitů a optimalizaci podmínek syntézy minerálů ze skupiny apatitů. Molekuly apatitu vykazují jasný vibrační i rotační signál. Proto se infračervená a Ramanova spektroskopie široce používá ke zkoumání struktury a hodnocení poměru uhličitan/fosfát ( $r_{c/p}$ ) a množství uhličitanových iontů v uhličitanových-apatitech. [30, 35]

## **2.4. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)**

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem je analytická metoda pro organickou i anorganickou chemii. Umožňuje kvalitativní i kvantitativní prvkovou a izotopovou analýzu pevných, kapalných i plyných látek. Pro studium apatitů se jedná o jednu z nejpoužívanějších metod.

Využití hmotnostní spektrometrie pro analýzu nabízí celou řadu výhod, především jednoduchá spektra, vysokou rozlišovací schopnost a nízké meze detekce. Dále také samotná rychlost analýzy, a to i v případě několika vzorků najednou/postupně. Ideální iontový zdroj by měl zaručovat kompletní disociaci vzorku s vysokým výtěžkem jednonásobně nabitých iontů a nízkým podílem vícenásobně nabitých iontů. Pro tyto účely je výhodné používání zdrojů iontů pracujících za atmosférického tlaku, jakým je např. indukčně vázané plazma (ICP). Hlavní přednosti této analytické techniky jsou

1. velmi nízké limity detekce, v řadě případů o dva i tři řády nižší než emisní spektrometrie, jsou dosažitelné pro téměř všechny prvky periodické tabulky
2. široký dynamický rozsah až 9 řádů
3. hmotnostní spektra prvků jsou relativně jednoduchá a jednoznačná; protože hmotnostní spektra prvků jsou nezaměnitelná, metoda slouží také k rychlé kvalitativní a kvantitativní analýze
4. metoda je schopna měřit izotopové poměry a umožňuje aplikaci metody izotopového zředování. [36]

Metoda ICP-MS našla využití ve všech oblastech prvkové analýzy: od rozboru vod, přes metalurgii, geologii, jaderný i jiný průmysl, analýzu vzorků životního prostředí až po biologické aplikace včetně použití v medicíně.

### **2.4.1. Indukčně vázané plazma (ICP)**

Plazma je mnohdy považováno za další skupenství hmoty, jelikož se svými vlastnostmi významně odlišuje od kapalných i plyných látek. Hlavním rozdílem od kapalin a plynů je

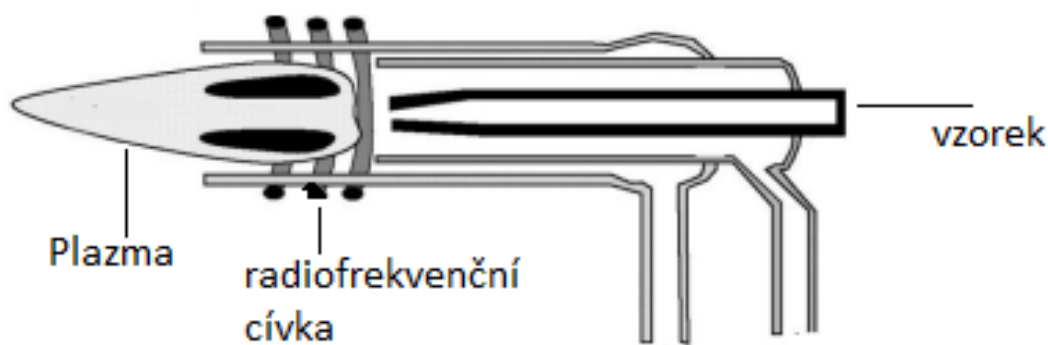
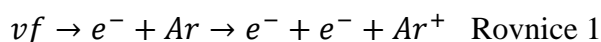
přítomnost iontů a nabitých částic, které navzájem reagují pomocí elektromagnetických interakcí. Pro plazma je typické kolektivní chování částic, které je základem jeho definice. [37]

„Plazma je kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic vykazujících kolektivní chování.“ [37]

Z definice lze soudit, že plazma je složeno z iontů, neutrálních částic, excitovaných částic a fotonů (zářivost plazmatu). Kvazineutrální plyn, je takový plyn, který má vyrovnané kladné a záporné náboje. V plazmatu se tedy vyskytují jak kladně, tak i záporně nabitě částice ale i neutrální částice. Všechny tyto částice mezi sebou interagují pomocí magnetických a elektrických sil a vzniká tak jedno velké magnetické a elektrické pole. [37]

Velkou výhodou je ionizace velkého množství prvků i při malých koncentracích. Ionizovat lze všechny prvky, které mají nižší ionizační energii než plyn tvořící plazma. Nejčastější je využíváno nosného plynu argonu, který má ionizační potenciál 15,8 eV, vyšší ionizační potenciál má už jen helium, neon a fluor. Tyto prvky tedy nelze stanovit při použití ionizačního potenciálu argonu 15,8 eV. [38]

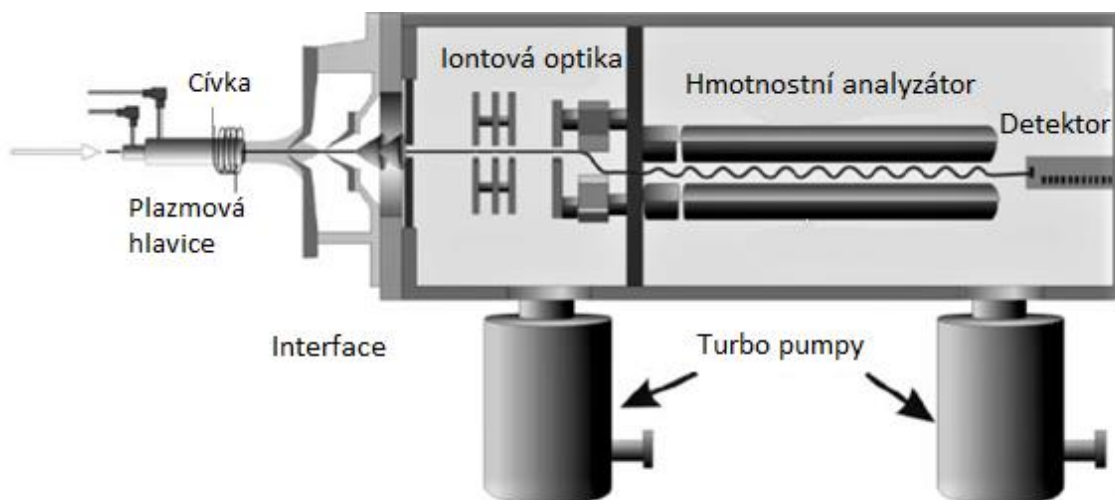
Výboj pro vznik plazmatu je iniciován jiskrovým výbojem z Teslova transformátoru. Uvolněné elektrony jsou urychlovány vysokofrekvenčním elektromagnetickým polem, které se vytváří měděnou cívkou ovinutou kolem plazmové hlavice (Obr. 10). Cívkou prochází vysokofrekvenční napětí generující magnetické pole urychlující srážecí a kolizní reakce v plazmatu a způsobující další lavinovitou ionizaci pracovního plynu podle Rovnice 1. Díky silné vodivosti se nabitě částice silně zahřívají až k teplotám 7000–8000 K (pro argon). Ionizované atomy vzorku jsou poté vysílány do iontové optiky. [39]



Obrázek 10 Plazmová hlavice převzata a upraveno z [40]

Do analytické části plazmatu (Obr. 11) je dopravován vzorek ve formě aerosolu, kde se postupně odpaří. Vzorek se poté atomizuje a ionizuje téměř se 100% účinností. Vzorek se do plazmatu zavádí přes zmlžovací systém. Zavádění vzorků do zmlžovacího systému je možné v kapalném, ale i v pevné stavu. Vše záleží na možnostech odběru. Nejčastěji se analyzují kapalně vzorky. Kapalně vzorky se odebírají a vsřikují do zmlžovacího systému zařazeného před samotnou plazmovou hlavici. Ve zmlžovacím systému dochází k frakcionaci vzorku a vzniku aerosolu. Zmlžování je poměrně málo účinné (2–5 %), může zde docházet ke krystalizaci vzorku na ústí zmlžovače. Výsledkem je umělé zvýšení koncentrace vzorku v MS systému.

Samotné převedení pevných vzorků do kapalného stavu může být v případě špatné rozpustnosti pevného vzorku problémová záležitost. Pro pevné vzorky, které je nemožné rozpustit, je možnost zavedení elektrotermickým odpařením v grafitové kyvetě či použití laserové ablace. [41]



Obrázek 11 Schéma ICP-MS převzato a upraveno z [42]

Z plazmového hořáku jsou nabitě ionty směřovány přes interface složený ze dvou kuželů (sampler a skimmer). Oba tyto kužely mají na vrchu malý otvor (průměr ~ 1 mm a druhý ~ 0,4 mm), kterou nabitě ionty prolétají do iontové optiky. Cílem tohoto rozhraní je nutnost vytvoření a udržení vakua uvnitř MS s pomocí vakuových pump. [41]

Po interface přichází na řadu iontová optika sloužící pro eliminaci emitovaného záření z plazmatu, neutrálních iontů a zbylých pevných látek. Iontová optika zakřivuje dráhu letu pomocí dodávaného napětí a tím separuje nabitě částice. [41]

Proud iontů zbavený nečistot vstupuje do hmotnostního analyzátoru. Principem celé metody je oddělení a změření rychlosti ionizovaných atomů vzorku pomocí analyzátoru. Analyzátor funguje na principu dělení podle poměru náboje iontu vzhledem k jeho hmotnosti ( $m/z$ ). V atomovém jádru jsou protony a neutrony. Elektricky neutrální částice má stejný poměr kladně nabitých protonů k záporně nabitým elektronům. Pokud je poměr vychýlen, je změněn náboj částice, který lze následně měřit pomocí hmotnostního spektrometru. Každá částice má i svou hmotnost závislou na počtu protonů a neutronů v jádře, proto lze měřit nejen nabitě částice ale i izotopy (částice s více neutrony v jádře) a také jejich izotopové poměry. Nejčastěji se využívá kvadrupólový hmotnostní analyzátor, který rychle skenuje a propouští v čase vždy jen jeden daný pár  $m/z$ . [43]

Poslední částí ICP-MS je detektor. Na multiplikátor, což je počáteční část detektoru dopadají propuštěné ionty z analyzátoru a svojí kinetickou energií přenáší na povrchu a vyráží tím elektrony, které dopadají na samotný detektor. Ten poté registruje signál a počítačový software ho identifikuje již jako iont látky s daným nábojem.

#### **2.4.2. Hmotnostní Analyzátory**

Důležitou součástí ICP-MS jsou již zmíněné hmotnostní analyzátory. Patří mezi ně kvadrupólový analyzátor, průletový analyzátor a analyzátor s dvojí fokusací.

Hmotnostní analyzátor dělí ionty vycházející z plazmatu podle jejich poměru hmotnosti a náboje ( $m/z$ ). Výsledkem je spektrum s rozdílným poměrem  $m/z$ , které je záznamem relativního počtu různých  $m/z$ , což je charakteristické pro daný analyt. Úspěšný provoz hmotnostního analyzátoru vyžaduje bezkolizní cestu pro ionty. Aby toho bylo dosaženo, je důležité mít uvnitř vakuum. Jakmile doputují ionty do analyzátoru, jsou roztříděny na konkrétní hodnoty poměru  $m/z$  v závislosti na energii, hybnosti a rychlosti iontů. Měření jakýchkoli dvou z nich umožňuje určit poměr  $m/z$ . [44]

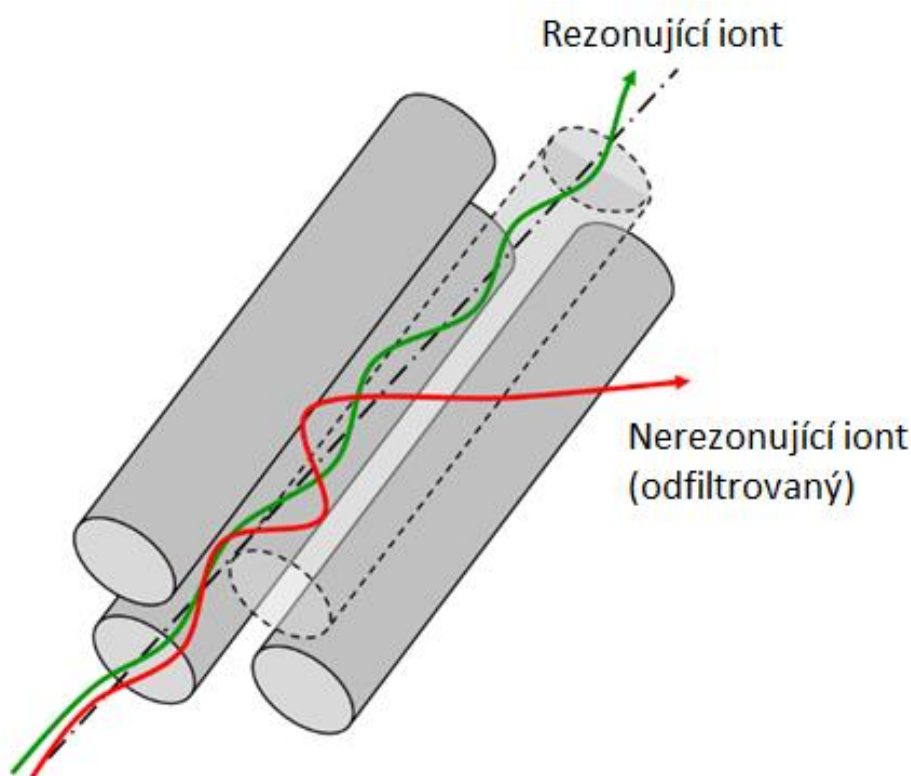
Rozdělení iontů podle  $m/z$  lze udělat na základě různých fyzikálních mechanismů:

- I. Rozdílná stabilita oscilací iontů ve dvoj nebo trojrozměrné kombinaci stejnosměrného a vysokofrekvenčního střídavého napětí (kvadrupól nebo iontová past)
- II. Rozdílná doba rychlosti letu iontů (analyzátor doby letu – TOF)

III. Změna dráhy letu iontů v magnetickém nebo elektrickém poli (magnetický, elektrostatický analyzátor, nebo jejich kombinace) [45]

Nejčastěji využívaný analyzátor pro ICP-MS je kvadrupólový analyzátor (Obr. 12). Výhodou je rychlý záznam spekter, velká selektivita iontů, nízká cena a jednoduchá konstrukce. [46]

Způsob, jakým funguje kvadrupólový analyzátor je na principu střídání napětí stejnosměrného a střídavého proudu na tyčích v analyzátoru. To způsobí, že se všechny nabitě ionty zrychlí a vzdálí od jejich původní trajektorie do stran, rychlost je přímo úměrná jejich poměru  $m/z$ . Pokud se jejich trajektorie vychýlí více od dané linie, zasáhnou kovové tyče nebo boky nádoby a náboje budou vybity. Napětí stejnosměrného proudu se tedy chová jako magnetické pole pro hmotnostní specifikace a lze jej tedy naladit na specifické poměry náboje a hmotnosti, které budou propuštěny dál. [46]



Obrázek 12 Schéma kvadrupólového analyzátoru převzato a upraveno z [47]

Dále jsou využívány analyzátorů doby letu – TOF (vhodný pro rychlou multielementární analýzu) fungující na principu měření rychlosti průletu na detektor. Ionty jsou na počátku urychleny počátečním napětím, takže mají stejnou rychlost. Ionty s nejmenším poměrem  $m/z$  dopadají na detektor dříve. [46]

Kvadrupólový analyzátor je oproti TOF analyzátoru levnější, ovšem to se také projeví na jeho rozlišovací schopnosti, která je podstatně nižší – 300–400 m/ $\Delta$ m. Analyzátor TOF má rozlišovací schopnost až 6000 m/ $\Delta$ m a také je schopen snímat celé spektrum najednou zatímco kvadrupólový dokáže propouštět pouze jeden poměr m/z najednou. [46]

### 2.4.3. Detektory

Detektor se používá k převodu signálů oddělených iontů na měřitelný signál. Používají se různé typy detektorů v závislosti na dynamickém rozsahu, uchování prostorových informací a vhodnosti pro hmotnostní analyzátor. Typy detektorů používané u ICP-MS – Elektronový násobič (EM), Faradayův kelímek (FC). [48]

Podstatou EM je sériové připojení jednotlivých kovových desek nazývaných dynody, které zesilují proud iontů faktorem  $\sim 10^8$  do měřitelného proudu elektronů. Když jeden sekundární ion vstupuje do EM, je zastaven první konverzní dynodou. Energie nárazu je částečně rozptýlena vypuzením elektronů z materiálu dynody, čímž vzniká elektrický náboj. Další elektrony jsou vypuzeny kaskádovým procesem přes následné dynody. Na poslední dynodě se nahromaděný náboj měří jako napěťový impuls. Nastavením prahové hodnoty pro odstranění šumu mohou tyto multiplikátory efektivně počítat jednotlivé ionty s dynamickým rozsahem až  $10^9$  Hz. Pokud překonáme dynamický rozsah začne detektor trpět dvěma různými jevy. Prvním je efekt „mrtvého času“, který označuje dobu, po kterou detektor v podstatě nefunguje, když zpracovává již přijaté signály. Druhý je kvazi-simultánní efekt příchodu, kdy dva ionty narazí na konverzní dynodu elektronového multiplikátoru najednou, ale je rozpoznán pouze jako jeden ion. [49]

Starším typem detektoru je Faradayův kelímek, který má velkou výhodu v jeho jednoduché konstrukci. Principem je vybití nábojů separovaných iontů po nárazu do stěny kelímku. Vzniklý proud je následně měřen a vyhodnocen. Ovšem má významně nižší citlivost a pomalejší odezvu než elektronový násobič. Může být využíván společně s elektronásobičem pro významné zlepšení detekce. [50]

## 2.5. Laserová ablace (LA)

Laserová ablace v analytické chemii zaznamenala v posledních letech velký rozvoj. V mnoha případech nahradila klasickou roztokovou analýzu a umožnila přímou analýzu pevných materiálů jako jsou apatitové horniny.

Metoda je založena na reakci zaostřeného paprsku pulsního laseru s povrchem vzorku (Obr. 13). Při výkonu zářivého toku řádově větší než  $10^9 \text{ W/cm}^2$  se materiál vzorku prudce ohřeje, a to i do určité hloubky pod povrch vzorku. Prudký nárůst tlaku uvnitř vzorku vyvolá explozi a tříštění povrchové vrstvy. Odpařený (částečně atomizovaný) materiál je transportován nosným plynem do ICP-MS. Oproti běžnějším roztokovým technikám má laserová ablace mnoho výhod. Většina analytických metod vyžaduje rozpouštění pevných vzorků, z čehož plyne velké riziko kontaminace a také možné ztráty např. těkavých látek. U špatně rozpustných materiálů je tento postup navíc velmi zdoluhavý a může vést k neúplnému převedení pevného vzorku do roztoku. Pro chemickou analýzu laserovou ablací stačí malé množství vzorku ( $\mu\text{g}$ ) ve srovnání se zmlžováním roztoků (mg). [38]

V ablačním přístroji se nachází pulzní laser (např. rubínový, granát yttrito-hlinitý dopovaný neodymem nebo excimerový), optika a ablační komora a transportní systém – hadičky, ve kterých proudí nosný plyn (např. argon, helium) [38]

LA-ICP-MS je považována za univerzální metodu stanovení kladných iontů stabilních izotopů, protože analýzy lze provádět na mnoha pevných materiálech téměř bez přípravy. V závislosti na analytickém systému měření mohou být velmi malá množství vzorků (pikogramy až femtogramy) dostačující pro vysoce citlivou analýzu průzkumu. Tradiční kapalně přístup pro ICP-MS vyžadují miligramy hmotnosti vzorku, aby bylo dosaženo této citlivosti. K dispozici je řada průměrů laserových bodů (5–200  $\mu\text{m}$ ), což umožňuje bodové a čárové vzorkovací pole. [51]

Průzkumná chemická analýza pevných látek

1. Analýza a mapování distribuce prvků nebo izotopů
2. Lokální inkluze a analýza defektů
3. Hloubkově profilační analýza

## Silné stránky

1. Přímá elementární analýza většiny pevných materiálů, nezávislá na elektrické vodivosti
2. Analýza s minimální přípravou vzorku
3. Analýza/mapování prostorového rozložení

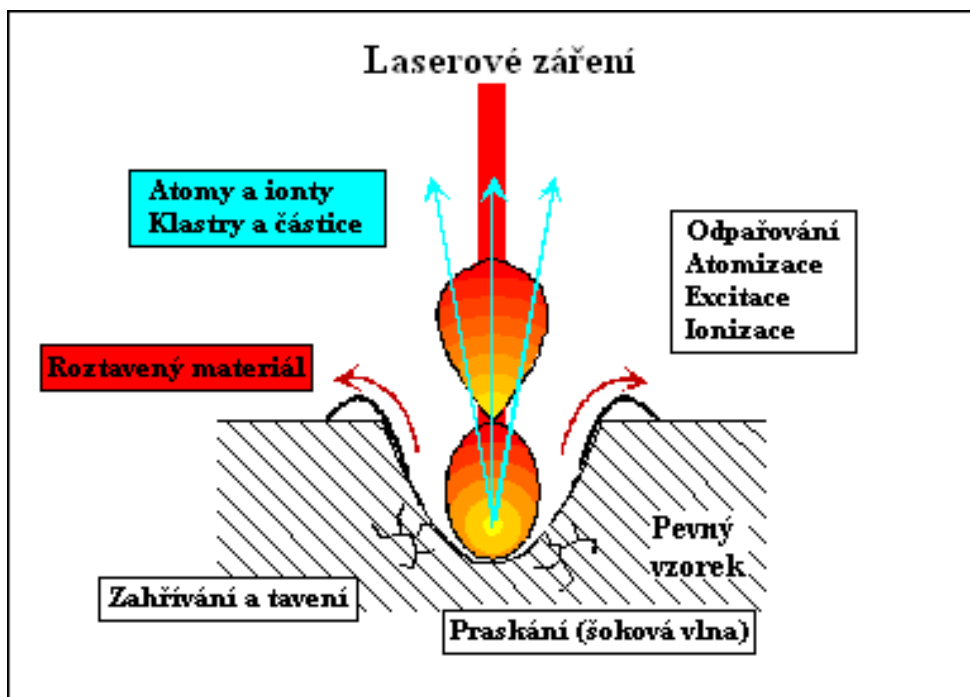
## Omezení

1. Nedostatek matricových referenčních materiálů, které musí být analyzovány společně se vzorky pro plně kvantitativní analýzu

### **2.5.1. Interakce laseru se vzorkem**

Pod tímto pojmem si lze představit samotnou ablaci (Obr. 13), tedy interakci laserového paprsku a zkoumaného materiálu. Dochází zde k přenosu energie z laserového paprsku do materiálu vzorku. Vzorek se v místě interakce odpařuje, odštěpuje atomy, ionty, molekuly za vzniku laserového mikroplazmatu. Probíhají zde obecně dva druhy interakce, a to termické odpařování a netermická ablace (vynesení vzorku nad povrch v důsledku rázové vlny. Při vyšších energiích je schopen laser vzorek rozbít až na atomy a fragmenty. Důležitá je zde i dostatečná vlnová délka záření v laserovém paprsku, při nižších vlnových délkách může docházet k efektu tzv. plazma shielding, což je interakce laseru s generovaným mikroplazmatem a jeho absorpcí či odražením. Další nevýhodou je frakcionace vzorku, která mění měřený signál izotopů v důsledku změny stechiometrických poměrů. Je tedy lepší využívat lasery o vyšších vlnových délkách záření v kombinaci s kratší dobou působení paprsku (pikosekundy). [38]

Frakcionace vzorku probíhá při samotné ablaci a následně i při transportu do ICP (kondenzace na stěnách trubice a selektivní nukleaci) i v samotném ICP. Vše se odvíjí od zkoumaného vzorku, jeho složení, jeho vlastnosti (bod tání, bod varu, poloměry iontů, velikost náboje) [38]



Obrázek 13 Laserová ablace převzato z [38]

### 2.5.1. Parametry ovlivňující ablační děj

Ablační děj může být ovlivněn řadou faktorů, nejdůležitějším jsou vlastnosti laseru a analyzovaného vzorku. U laseru je nejdůležitější jeho vlnová délka, laserové paprsky v oblasti UV jsou lepší oproti IČ z toho důvodu, že paprsky o nižších vlnových délkách způsobují přímou ablací a IČ paprsky mohou způsobovat již zmíněný plazma shielding s pohlcením paprsků laserového svazku. Další je hustota zářivé energie pulsu na danou oblast a průměr paprsku. Hodnota hustoty zářivé energie paprsku je nastavována před samotnou ablací. V rámci možností lze ovlivnit i průměr laserového svazku. Frekvence laseru ovlivňuje míru ablace materiálu a také stabilitu signálu – vyšší frekvence (100 Hz) s nižší hustotou zářivé energie laserového paprsku zlepšuje přesnost a citlivost průběhu ablace. [38]

Vliv má také samotná matrice a povrch vzorku. Důležitou se zde ukazuje tepelná vodivost a míra absorpce, tyto parametry ovlivňují uvolněné množství materiálu, velikost ablatovaných částic a geometrii samotného kráteru. [38]

A také vliv nosného plynu a jeho tlak pro transport vzorku může ovlivnit průběh ablace. Nejlepší se ukazuje nosný plyn argon či helium. [38]

### **2.5.2. Mapování distribuce**

Laserové ablační mapování distribuce, tak lze přeložit imaging, je relativně nová možnost analytického zobrazování technika, která dokáže vizualizovat rozložení prvků v pevných vzorcích ve dvou či tří rozměrném prostoru. Systém laserové ablace (LA) zavádí vzorek do analyzátoru, kterým je typicky hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Při správné synchronizaci laserového ablačního systému a analyzátoru mohou být signály prvků zaznamenávány v diskrétních polohách na vzorku za účelem generování mapy prvků na pevném vzorku. Zobrazování LA-ICP-MS se stále více uplatňuje v geologických [52], biologických[53] a lékařských studiích[54]. [55]

Mapování lze rozdělit na bodovou analýzu a liniový sken. Bodová analýza probíhá ablací jednotlivých bodů vzdálených od sebe tak, aby se neovlivňovaly např. překrytím. Další variantou bodové analýzy je hloubková analýza. To je ablace jednoho bodu několikrát po sobě do větší hloubky. Jsou tím získávány informace o možných vrstvách vzorku. [56]

Druhou variantou je liniový sken, který funguje na principu kontinuálního posunu vzorku a zároveň kontinuální ablaci. Dochází tak k vytvoření ablační linie. Důležitá je volba parametrů jako je hustota zářivé energie laseru nebo rychlost posouvání po vzorku. Čím bude pomalejší posun a silnější hustota zářivé energie, tím bude hlubší ablační kráter. Z liniových skenů lze vytvořit mapu povrchu vzorku, případně i hloubkový profil jednotlivých vrstev vzorku při opakované ablací. [56]

### **2.5.3. Kvantifikace**

Nejrozšířenější metodou kvantifikace v LA-ICP-MS je externí kalibrace pomocí standardních referenčních materiálů (SRM) skupiny NIST – National Institute of Standards and Technology. Tyto certifikované standardy jsou použity jako externí kalibrační materiál. Jsou to materiály ve formě skleněných pelet. Příklad NIST SRM 610 o složení 72 % SiO<sub>2</sub>, 14 % Na<sub>2</sub>O, 12 % CaO a 2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hmotnostního podílu). Do matrice bylo přidáno 61 stopových prvků. Následně jsou ve formě skleněných matric, které jsou zhomogenizovány a využívány pro měření na LA-ICP-MS. Nejčastější využití nalézají v oblasti geologie. [57]

### 3. Experimentální část

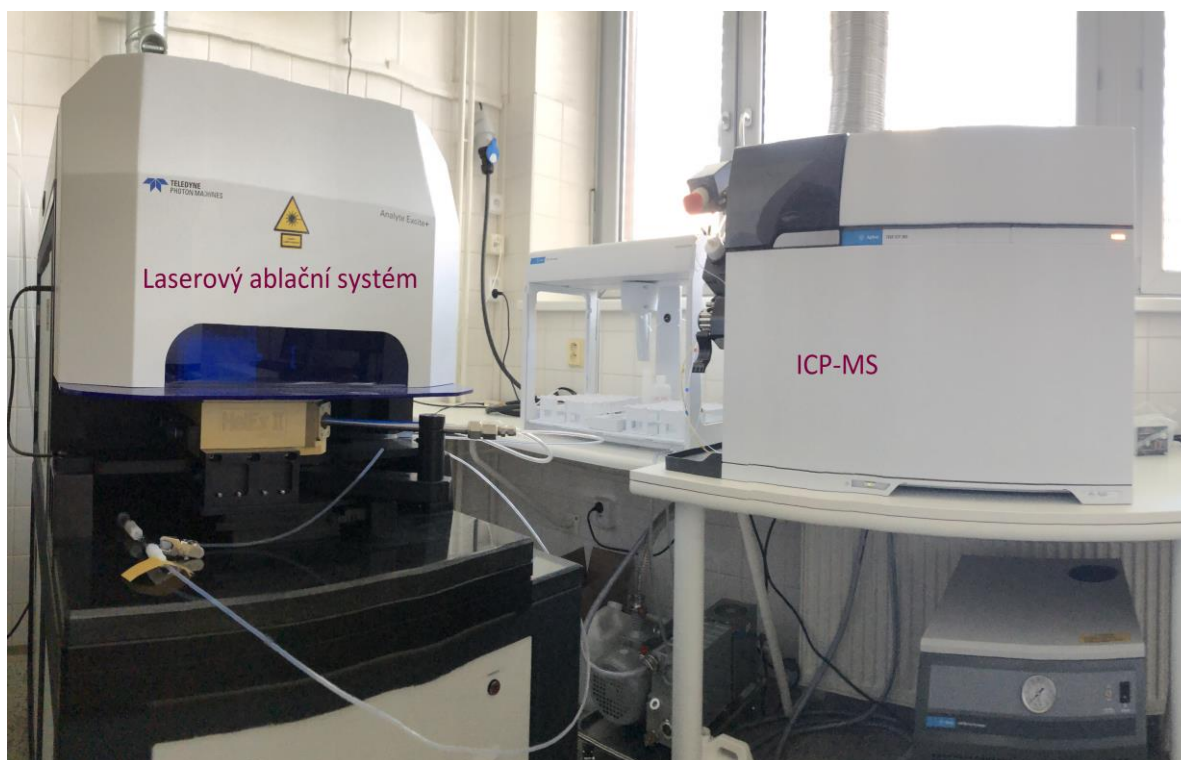
#### 3.1. Použité chemikálie a certifikované referenční materiály

- Helium (99,998 %, SIAD, Česká republika)
- Helium (99,999 %, SIAD, Česká republika)
- Argon ( $\geq 99,996$  %, SIAD, Česká republika)
- ArgonFluor ( $\geq 99,996$  %, LINDE, Německo)
- Dusík ( $\geq 99,9$  %, SIAD, Česká republika)
- Deionizovaná voda
- Cukr
- Standardní referenční materiál NIST 610 (National Institute of Standards and Technology, USA)
- Standardní referenční materiál NIST 612 (National Institute of Standards and Technology, USA)

#### 3.2. Použité pomůcky a přístroje

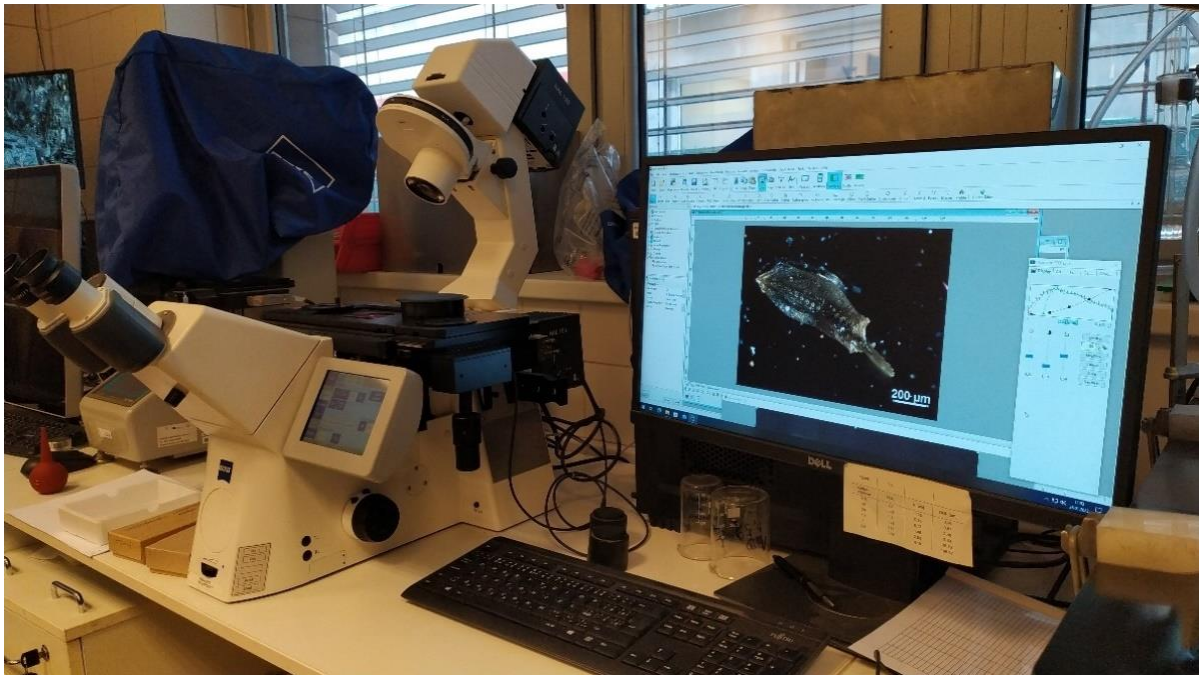
- Laboratorní vybavení – rukavice, laboratorní skříčka, kapátko
- Laserový ablační systém Analyte Excite+ (Teledyne CETAC Technologies, USA) – (Obr. 14). Součástí systému je excimerový laser využívající premix ArF (193 nm), HelEx II ablační komoru a zařízení pro automatickou výměnu plynu. Celý ablační systém lze propojit s ICP-MS Agilent 7900 pomocí polyuretanových hadiček. K ovládání se využívá počítače s programem Chromium. Systém umnožuje vzorkování s vysokou precizností pohybu vzorku a stabilitou systému, důležitou pro prostorové analýzy. Nabízí výběr rozmezí parametrů hustoty zářivé energie laseru od 1 do 15 J/cm<sup>2</sup>, standardně je umožněn výběr 64 hodnot průměrů laserového svazku od 1,0 do 245  $\mu\text{m}$  a také frekvence laserových pulzů od 1 do 300 Hz. Systém může fungovat v módu pro liniový sken, bodovou analýzu i 2D, případně 3D analýzu. [58]
- Agilent 7900 ICP-MS (Agilent Technologies, Inc., USA) – hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem (Obr. 14). Ve spojení s laserovou ablací jsou vzorky přiváděny do ICP-MS pomocí hadiček a křemenného adaptéru přímo do plazmatu. Plazma se tvoří v křemenné plazmové hlavici pomocí 27 MHz radiofrekvenčního zdroje s výkonem od 500 do 1600 W. Za plazmovou hlavici se nachází dva usměrňující kužely – sampler (průměr otvoru 1 mm) a skimmer (průměr otvoru 0,45 mm). Následuje iontová optika s dvěma čočkami – extrakční a mimoosá, zabraňující fotonům a

nenabitým částicím projít do analyzátoru. Před analyzátozem je ještě zařazena kolizní heliová cela. Jako analyzátozem je zde použit kvadrupól. Rozsah analyzátozem se pohybuje od 2 do 260 atomových hmotnostních jednotek. Detektorem je elektronásobič. Vakuum je v hmotnostním spektrometru zajištěno turbomolekulárním čerpadlem a je také umožněno díky interface sampleru a skimmeru.



Obrázek 14 Laserový ablační systém Analyte Excite+(vlevo) a ICP-MS Agilent 7900 (vpravo). Autor: doc. Mgr. Michaela Vašinová Galiová, Ph.D.

- Invertovaný světelný Mikroskop ZEISS Axio Observer Z1M (Obr. 15), objektivy se zvětšením 10x a 20x. Bylo využíváno zobrazení v temném poli, které bylo zpracováno softwarem AxioVision a následně skrz program byla vytvořena fotodokumentace konodontů.



*Obrázek 15 Invertovaný světelný Mikroskop ZEISS Axio Observer Z1M*

### **3.3. Vzorky**

Všechny vzorky použité v této diplomové práci byly poskytnuty a připraveny k LA-ICP-MS analýze na Ústavu geologických věd Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity (MUNI) Mgr. Tomášem Kumpanem, Ph.D. Pro experimentální část byli použiti konodonti (tabulka 1) ze dvou lokalit obsahujících sedimentární vápencové horniny. Veškeré vzorky jsou konodonti hnědí až černí s výjimkou jednoho označeného (\*) v tabulce, který je bílé barvy. Čím větší prošli diagenetickou proměnou tím mají větší hodnotu CAI – hnědí (CAI 3–4), černí (CAI 4–5) a bílý (CAI 8).

První lokalitou je Mramorový lom ležící jihozápadně od města Křtiny (Česká republika), v centrální části Moravského krasu. Lom odkrývá hlubokomořské karbonátové horniny, usazené v prostředí svrchní části svahu karbonátového šelfu (Obr. 16), které jsou bohaté na fosilie různých živočichů, ostrakodů, radiolárií, mlžů a také konodontů. Vzorky byly odebrány z hraničního intervalu mezi devonem (nejvyšší famen) a karbonem (nejnižší tournai). [59]

Druhou lokalitou je svah označovaný Col des Tribes, nacházející se na východním úpatí vrcholu Mont Peyroux v jižní části Francie (Montagne Noire). Tato oblast je součástí vnější tektonické zóny variského pásu složeného z nemetamorfovaných karbonátových hornin, usazených v hlubších částech mořské pánve, na jejím svrchním svahu, podobně jako horniny odkryté ve Křtinách. Vzorky pocházejí ze spodního karbonu (spodní tournai). [60]

**Tabulka 1:** Souhrnný seznam všech analyzovaných vzorků konodontů

| Číslo vzorku  | Označení vzorku | Výška od spodního okraje profilu | Druh                               |
|---|-----------------|----------------------------------|------------------------------------|
| <i>Původ vzorků: Mramorový lom, Křtiny (Česká republika), svrchní famen (devon)</i> |                 |                                  |                                    |
| 1   | TM 62           | 0,62 m                           | <i>Ramiformní konodont</i>         |
| 2   | TM 62           | 0,62 m                           | <i>Ramiformní konodonti</i>        |
| 3   | TM 62           | 0,62 m                           | <i>Ramiformní konodonti</i>        |
| 4   | TM 62           | 0,62 m                           | <i>Ramiformní konodonti</i>        |
| 5   | TM 62           | 0,62 m                           | <i>Ramiformní konodonti</i>        |
| 1   | TM 70           | 0,7 m                            | <i>Palmatolepis gracilis</i>       |
| 2   | TM 70           | 0,7 m                            | <i>Palmatolepis gracilis</i>       |
| 3   | TM 70           | 0,7 m                            | <i>Palmatolepis gracilis</i>       |
| 4   | TM 70           | 0,7 m                            | <i>Palmatolepis gracilis</i>       |
| 5   | TM 80           | 0,8 m                            | <i>Palmatolepis gracilis</i>       |
| 1   | TM 80           | 0,8 m                            | <i>Polygnathus purus</i>           |
| 2   | TM 80           | 0,8 m                            | <i>Polygnathus purus</i>           |
| 3   | TM 80           | 0,8 m                            | <i>Polygnathus purus</i>           |
| 4   | TM 80           | 0,8 m                            | <i>Polygnathus purus</i>           |
| 5   | TM 80           | 0,8 m                            | <i>Polygnathus purus</i>           |
| 6   | TM 80           | 0,8 m                            | <i>Polygnathus purus</i>           |
| 7   | TM 80           | 0,8 m                            | <i>Polygnathus purus</i>           |
| <i>Původ vzorků: Col des Tribes (Francie), spodní tournai (spodní karbon)</i>       |                 |                                  |                                    |
| 1   | CT 5,76         | 5,76 m                           | <i>Siphonodella quadruplicata*</i> |
| 2   | CT 5,76         | 5,76 m                           | <i>Siphonodella jii</i>            |
| 3   | CT 5,76         | 5,76 m                           | <i>Siphonodella jii</i>            |
| 4   | CT 5,76         | 5,76 m                           | <i>Siphonodella jii</i>            |
| 5   | CT 5,76         | 5,76 m                           | <i>Siphonodella jii</i>            |
| 1   | CT 5,2          | 5,2 m                            | <i>Siphonodella jii</i>            |
| 2   | CT 5,2          | 5,2 m                            | <i>Siphonodella jii</i>            |
| 3   | CT 5,2          | 5,2 m                            | <i>Siphonodella jii</i>            |
| 4   | CT 5,2          | 5,2 m                            | <i>Siphonodella jii</i>            |
| 5   | CT 5,2          | 5,2 m                            | <i>Siphonodella jii</i>            |
| 6   | CT 5,2          | 5,2 m                            | <i>Siphonodella jii</i>            |
| 7   | CT 5,2          | 5,2 m                            | <i>Siphonodella jii</i>            |

\*barva vzorku – bílá

Horninové celky obou lokalit jsou paleozoického stáří a studované profily zaznamenávají hranici mezi devonem a karbonem. Konkrétně ve Křtinách se jedná o horniny pozdního famenu a pro Col des Tribes se jedná o horniny raného tournai. Na Obr. 16 lze pro ilustraci spatřit horninový profil ze svahu u Křtin.



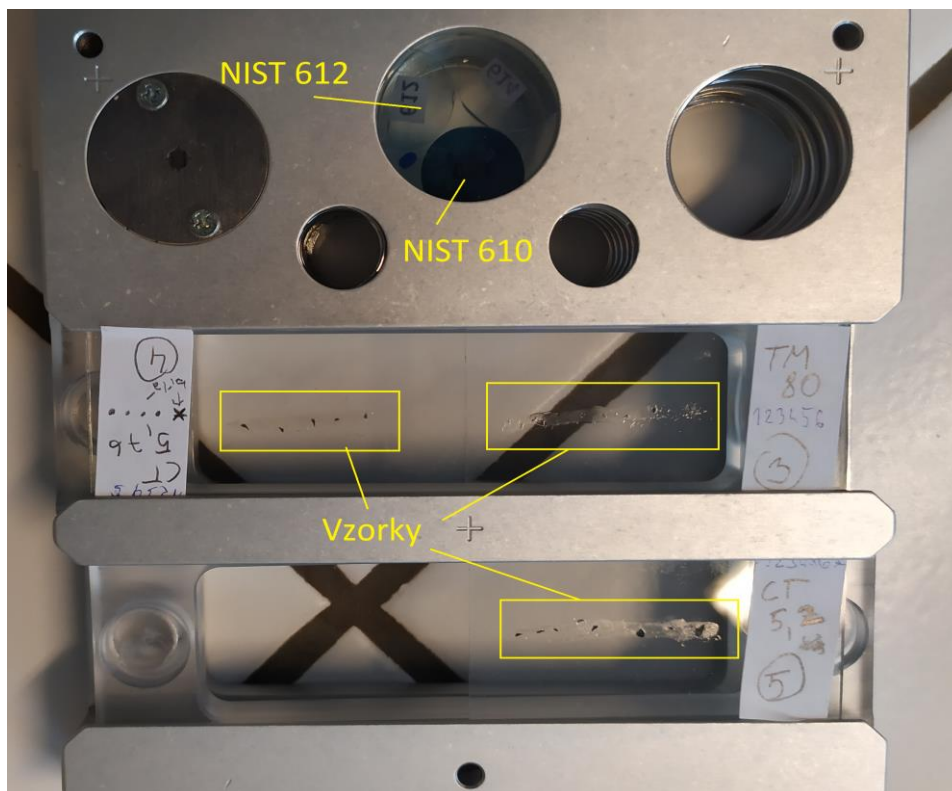
Obrázek 16 Profil vápencových hornin z lomu u Křtin, ze kterých pochází část vzorků konodontů  
Převzato z [64] se svolením konzultanta práce Mgr. Tomáše Kumpana, Ph.D.

### 3.4. Příprava konodontů pro analýzu pomocí LA-ICP-MS

Konodonti se z matečné horniny – vápenců – separují rozpouštěním vápence ve 20% kyselině octové. Po rozpouštění uhličitanových komponent horniny zůstávají materiály nerozpustné. To jsou právě mikrofosilie konodontů a další nerozpustné komponenty (křemenný prach, jíł atd.). Získaný nerozpustný zbytek byl propláchnut přes síto. Po vysušení byl zbytek materiálu

manuálně zkoumán pod binokulární lupou a byly z něj štětečkem vybírány mikrofosilie. I přes čištění kyselinou octovou se mohou na povrchu vzorku nacházet zbytky horniny a sedimenty. Z toho důvodu bylo vhodné využít preablaci o slabší intenzitě laserového svazku na odprášení povrchového znečištění, jako jsou např. nerozpustné křemičitany.

Pro laserovou ablaci jsou vzorky standardně připravovány ve formě výbrusů, tzn. zalití vzorku do epoxidové pryskyřice. Tato metoda je použitelná v případě, že vzorek nebude dále používán pro jiné účely a nevyznačuje se výraznou topografií povrchu spojenou s rozdílnou distribucí analyzovaných prvků. Proto byla zvolena technika přilepení konodontů přesycenou cukrovou vodou, která umožňuje dostatečně pevné uchycení na laboratorním sklíčku a zároveň je vzorek možné zpětně uvolnit bez jeho poškození (Obr. 17). Na laboratorní sklíčko byla nanášena tenká vrstva roztoku, do kterého byly ještě před zaschnutím umístěny vzorky konodontů ve vzdálenosti několika milimetrů od sebe. Po zaschnutí cukrové vody se vytvořila pevná vrstva, ve které jsou konodonti uchyceni dostatečně pevně, aby se dali ablatovat. Takto bylo uspořádáno všech pět sklíček se všemi měřenými vzorky. Zafixování konodontů na sklíčku bylo umístění v držáku ablační komory laseru.



Obrázek 17 Fotografie umístění vzorků na laboratorních sklíčkách v držáku ablační komory. V horní části držáku jsou umístěny standardní referenční materiály NIST 612 a NIST 610.

### 3.5. Analýza konodontů na LA-ICP-MS

Analýza konodontů byla provedena pomocí kvadrupólového ICP hmotnostního spektrometru Agilent 7900. Ladění přístroje bylo realizováno pomocí standardního referenčního materiálu NIST 612. Parametry byly zvoleny s ohledem na maximální citlivost a intenzitu vybraných prvků a zároveň minimalizaci tvorby oxidů ( $^{232}\text{Th}^+ / ^{248}\text{ThO}^+ < 1\%$ ), dvakrát nabitých iontů ( $^{70}\text{Ce}^{2+} / ^{140}\text{Ce}^+ < 5\%$ ) a poměr  $^{232}\text{Th}^+ / ^{238}\text{U}^+ \approx 1\%$ . Základní ladění systému ICP-MS pro laserovou ablaci vycházelo z dřívějšího měření testovací sady vzorků konodontů. Analyzované prvky byly vybrány na základě literární rešerše. Konečná podoba metody obsahovala izotopy:  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{44}\text{Ca}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{153}\text{Eu}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{166}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{172}\text{Yb}$ ,  $^{175}\text{Lu}$  a  $^{232}\text{Th}$ . Kompletní sada parametrů ablace se nachází v tabulce 2. Měření bylo provedeno se zapojením kolizní cely s průtokem helia 1 ml/min pro minimalizaci možných interferencí.

Tabulka 2 Nastavení parametrů ICP-MS

| Parametr                         | Hodnota  |
|----------------------------------|--|
| Analyzované izotopy              | $^{27}\text{Al}$ , $^{43}\text{Ca}$ , $^{44}\text{Ca}$ , $^{55}\text{Mn}$ , $^{56}\text{Fe}$ , $^{60}\text{Ni}$ , $^{66}\text{Zn}$ , $^{88}\text{Sr}$ , $^{89}\text{Y}$ ,<br>$^{90}\text{Zr}$ , $^{95}\text{Mo}$ , $^{137}\text{Ba}$ , $^{139}\text{La}$ , $^{140}\text{Ce}$ , $^{141}\text{Pr}$ , $^{146}\text{Nd}$ , $^{147}\text{Sm}$ ,<br>$^{153}\text{Eu}$ , $^{157}\text{Gd}$ , $^{159}\text{Tb}$ , $^{163}\text{Dy}$ , $^{165}\text{Ho}$ , $^{166}\text{Er}$ , $^{169}\text{Tm}$ ,<br>$^{172}\text{Yb}$ , $^{175}\text{Lu}$ , $^{232}\text{Th}$ |
| Integrační čas [s]               | 0,5620   |
| Příkon [W]                       | 1550   |
| Průtok zmlžovacího plynu [l/min] | ~ 0,9  |
| Vzorkovací hloubka [mm]          | 5,5  |

Ablace byla provedena pomocí bodové analýzy. Jednotlivé body byly umístěny v přesně definované vzdálenosti, a proto byl zvolen ablační mód laseru linie bodů. Vzorkování laserovým svazkem bylo realizováno ve dvou krocích – preablace a ablace.

Každý bod v linii byl tedy ablatován dvakrát. V první části se jednalo o preablaci o nižší intenzitě laserového záření, čímž byl očištěn povrch od případných nečistot a byla zkoumána spíše povrchová vrstva konodontu. Při druhé ablaci byla zvýšena hustota zářivé energie laseru

2,5krát a tím bylo dosaženo větší hloubky ablace, a tedy analyzování hlubších vrstev konodontu.

Optimalizace parametrů byla provedena podle měření první testovací sady vzorků. Kompletní seznam experimentálních parametrů laserové ablace se nachází v tabulce 3. Byla zvolena hustota zářivé energie pro preablaci  $2 \text{ J/cm}^2$  a pro ablaci  $5 \text{ J/cm}^2$ . Ve velmi vzácných případech byla hodnota hustoty zářivé energie u ablace příliš vysoká vzhledem k tloušťce vzorku a došlo tak k částečnému odlomení konodontu. Průměr laserového svazku byl zvolen s ohledem na velikost vzorků. Dalším důležitým parametrem byla dostatečná vzdálenost jednotlivých bodů tak, aby nedocházelo k překrytí ablatovaných bodů a možnosti ovlivnění složení materiálu vlivem tepelné vlny. Délka linie, a tedy počet ablatovaných bodů, byla rozdílná u každého konodontu v závislosti na jeho velikosti (od 8 bodů po 39 bodů), ale vzdálenosti středů ablatovaného kruhu byly vždy  $45 \mu\text{m}$ . Za účelem kvantifikace analyzovaných vzorků byla provedena ablace SRM NIST 610 a NIST 612 (Obr. 17) zcela identickým způsobem, jako probíhalo měření konodontů.

Tabulka 3 Nastavení parametrů ablačního procesu

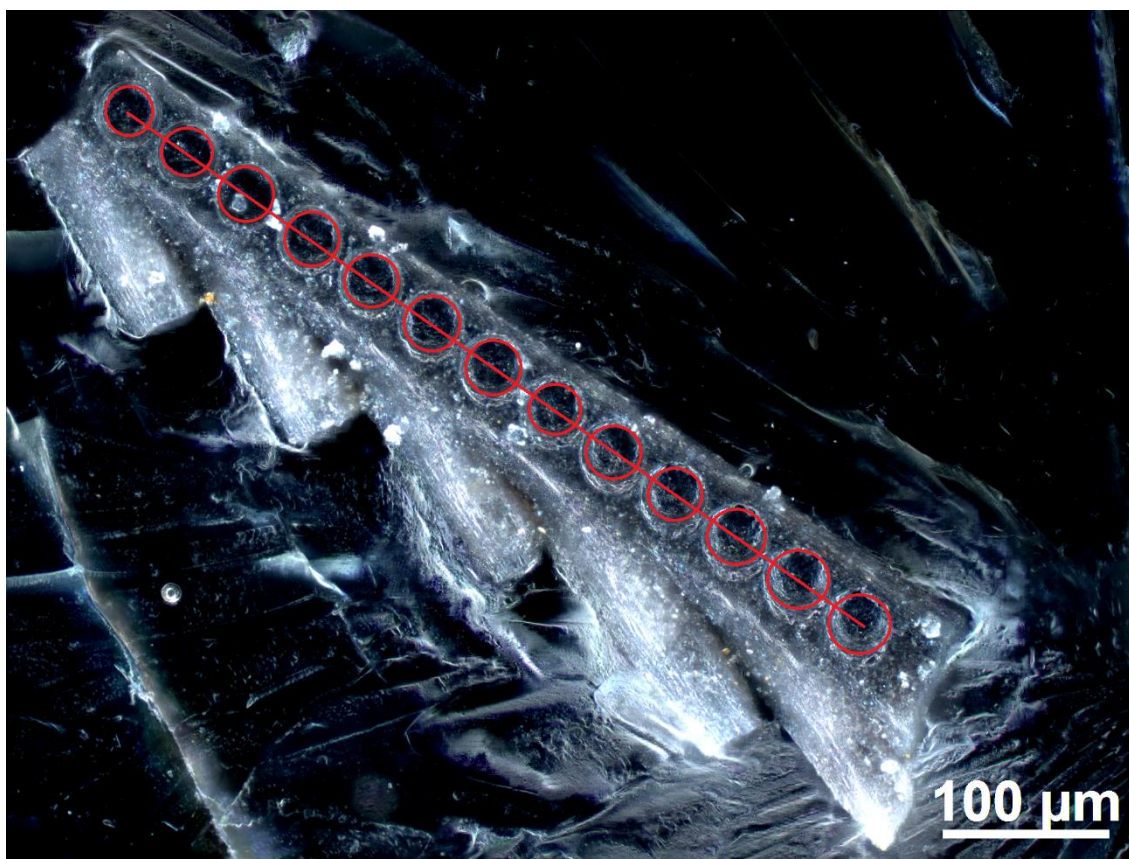
| Parametr  | Vzorky konodontů  | NIST 610       |
|---|---|----------------|
| Hustota zářivé energie preablace A<br>[ $\text{J/cm}^2$ ] | 2   | 2              |
| Hustota zářivé energie ablace B<br>[ $\text{J/cm}^2$ ]    | 5   | 5              |
| Průměr svazku [ $\mu\text{m}$ ]                           | 35 $\phi$ kruh  | 35 $\phi$ kruh |
| Vzdálenost bodů [ $\mu\text{m}$ ]                         | 45  | 45             |
| Frekvence [Hz]  | 10  | 10             |
| Mód ablace  | linie bodů  | linie bodů     |
| Průtok ablačního plynu                                    | 0,5 l He $\text{min}^{-1}$ (MC1) a 0,3 (MC2) l He $\text{min}^{-1}$ |                |

### 3.6. Popis samotného měření

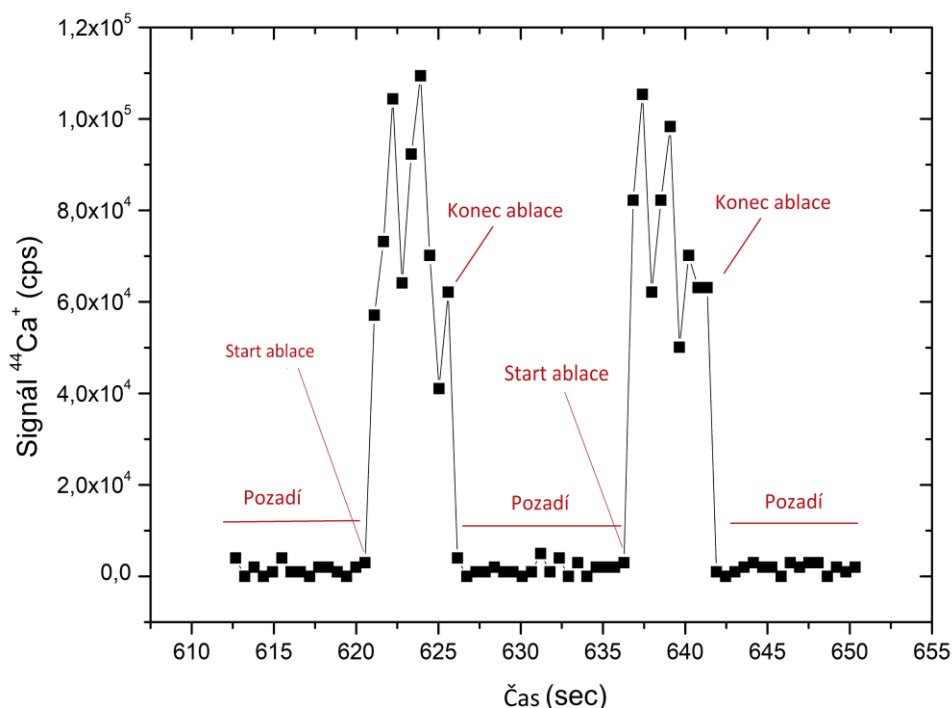
Byla vytvořena linie bodů, první byla vždy linie bodů preablace A, poté byla tato linie bodů vytvořena pro ablaci B. Linii bodů lze vidět na Obr. 18. V držáku se vzorky byly také SRM

NIST 610 a NIST 612 (Obr. 17). Po zadání ablačních linií konodontů byly umístěny linie bodů pro SRM NIST 610 a NIST 612. Tyto SRM byly měřeny průběžně mezi analyzovanými vzorky konodontů. Pořadí měření standardních referenčních materiálů bylo provedeno s ohledem na jejich složení. První byl měřen NIST 612, následoval NIST 610.

Výsledkem LA-ICP-MS měření je časově rozlišený signál, tedy závislost intenzity toku daného iontu v závislosti na čase (Obr. 19). Tyto hodnoty udávají distribuci jednotlivých prvků v ablatovaném bodě v závislosti na čase ablace. Na začátku měření byla ponechána prodleva 120 sekund, při které neprobíhala ablace, ale bylo zaznamenáváno pozadí. Tím byly zaznamenány hodnoty pozadí nosného (Ar) a ablačního plynu (He). Mezi jednotlivými ablatovanými body byla nastavena časová prodleva 10 sekund, sloužící pro dostatečné vymytí ablační cely. K vyhodnocení signálu byl použit systém HDIP 1.6 (Teledyne Cetac Technologies), pomocí něhož bylo odečteno pozadí a integrována plocha pod píkem. Výsledné hodnoty byly využity k dalšímu zpracování.



*Obrázek 18 Ukázka umístění linie bodů na povrchu vzorku ramiformního konodonta.*



Obrázek 19 Časově rozlišený signál izotopu  $^{44}\text{Ca}^+$  v průběhu ablace dvou konodontů.

### 3.7. Metodika výpočtů

Pro stanovení obsahu prvku daného izotopu byl využit následující vzorec:

$$c_i = \frac{I_i \times c_{pp}}{I_{pp}} \times \frac{c_{i_{SRM}} \times I_{pp_{SRM}}}{c_{pp_{SRM}} \times I_{i_{SRM}}}$$

$c_i$  = obsah prvku ve vzorku vypočtený pomocí signálu izotopu  $I_i$

$I_i$  = intenzita izotopu stanovovaného prvku ve vzorku, naměřená metodou LA-ICP-MS

$c_{pp}$  = obsah porovnávacího prvku ve vzorku, zjištěný nezávislou metodou

$I_{pp}$  = intenzita izotopu porovnávacího prvku ve vzorku, naměřená metodou LA-ICP-MS

$c_{i_{SRM}}$  = certifikovaná hodnota obsahu stanovovaného prvku ve SRM NIST 610

$c_{pp_{SRM}}$  = obsah porovnávacího prvku ve SRM NIST 610

$I_{pp_{SRM}}$  = intenzita izotopu porovnávacího prvku ve SRM NIST 610, naměřená metodou LA-ICP-MS

$I_{iSRM}$  = intenzita izotopu analyzovaného prvku ve SRM NIST 610, naměřená metodou LA-ICP-MS

Porovnávací prvek by měl být ve vzorku homogenně distribuován a měl by mít minimální variabilitu obsahu. Z toho důvodu byl zvolen matriční prvek konodontů, tedy vápník s konstantní hodnotou obsahu 36 hm. %.

**REE paternity vznikly přepočtem hodnot vypočtených v předchozím kroku pomocí normalizačních hodnot PAAS.**

Tabulka 4 Obsahy REE v postarchaické australské břidlici (PAAS) v mg/kg

| La   | Ce   | Pr   | Nd   | Sm   | Eu   | Gd   | Tb   | Dy   | Ho   | Er   | Tm   | Yb   | Lu   |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 38,2 | 79,6 | 8,83 | 33,9 | 5,55 | 1,08 | 4,66 | 0,77 | 4,68 | 0,99 | 2,85 | 0,41 | 2,82 | 0,43 |

Přepočet byl proveden pro každý prvek z tabulky u všech bodů každého vzorku pomocí následující rovnice:

$$X_N = \frac{c_i}{c_{PAAS}}$$

$X_N$  = normalizovaný obsah prvku pomocí PAAS

$c_i$  = obsah prvku ve vzorku

$c_{PAAS}$  = normalizovaný obsah prvku

**Výpočet limitu detekce (LOD) stanovených prvků podle rovnice:**

$$LOD = \frac{3 \times SD}{\frac{I}{c_{NIST\ 610}}}$$

$SD$  = směrodatná odchylka pozadí

$I$  = průměrná hodnota intenzity izotopu sledovaného prvku po korekci pozadí

$c_{NIST\ 610}$  = obsah prvku v SRM NIST 610

**Výpočet cerové anomálie byl proveden podle rovnice převzaté z [61]:**

$$\frac{c_{Ce_N}}{c_{Ce^*}}$$

$c_{Ce_N}$  = normalizovaný obsah Ce

Kde  $c_{Ce^*}$  bylo vypočteno podle rovnice:

$$c_{Ce^*} = c_{Pr_N} \times \frac{c_{Pr_N}}{c_{Nd_N}}$$

$c_{Pr_N}$  = normalizovaný obsah Pr

$c_{Nd_N}$  = normalizovaný obsah Nd

**Výpočet europiové anomálie vypočtené podle rovnice převzaté z [61]:**

$$\frac{c_{Eu_N}}{c_{Eu^*}}$$

$c_{Eu_N}$  = normalizovaný obsah Eu

Kde  $c_{Eu^*}$  bylo vypočteno podle rovnice:

$$c_{Eu^*} = c_{Sm_N} \times \left( \frac{c_{Sm_N}}{c_{Nd_N}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$c_{Sm_N}$  = normalizovaný obsah Sm

$c_{Nd_N}$  = normalizovaný obsah Nd

**Výpočet obohacení středních zemin podle rovnice převzaté z [19]:**

$$\frac{C_{MREE}}{C_{MREE^*}} = \frac{2 \times C_{MREE_N}}{C_{LREE_N} + C_{HREE_N}}$$

$C_{MREE_N}$  = průměrný normalizovaný obsah středních REE

$C_{LREE_N}$  = průměrný normalizovaný obsah lehkých REE

$C_{HREE_N}$  = průměrný normalizovaný obsah těžkých REE

**Výpočet ytřiové anomálie podle rovnice převzaté z [62]:**

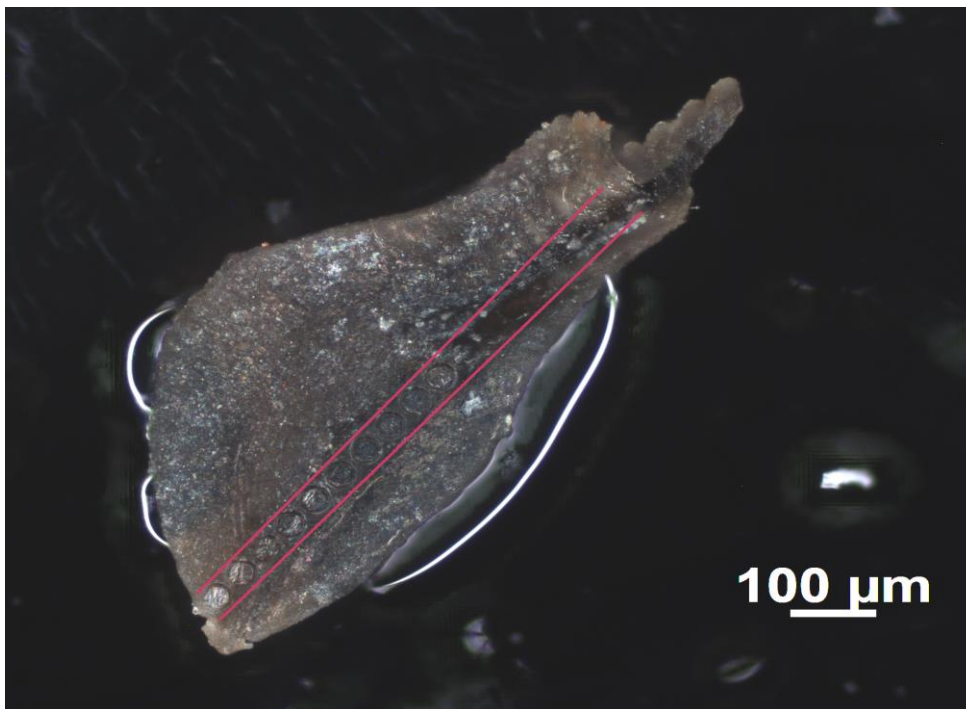
$$\frac{Y}{Y^*} = \frac{2 \times c_{Y_N}}{c_{Ho_N} + c_{Dy_N}}$$

$c_{Ho_N}$  = normalizovaný obsah Ho

$c_{Dy_N}$  = normalizovaný obsah Dy

### **3.8. Fotodokumentace vzorků**

Pro všechny měřené vzorky konodontů byla pořízena fotografie pod mikroskopem z důvodu kvalitnějšího zhodnocení finálních výsledků, např. tvar ablačních kráterů, sledování vlivu rozostření při ablaci a rozdílná výška profilu konodontu. V programu AxioVision byly vybrány nejlepší možné barevné vlastnosti a konodonti byli vyfoceni v závislosti na jejich velikosti buď pod 20x objektivem pro menší konodonty, nebo 10x objektivem pro větší konodonty. Fotografie jsou z mikroskopie s temným polem, což je technika světelné mikroskopie, ve které se využívá pouze světla difraktovaného, refraktovaného nebo odraženého objektem. Takto byly vyfotografovány konodontové vzorky před samotnou ablací a také po ablaci. Výsledkem jsou fotografie s ablačními krátery (Obr. 20).



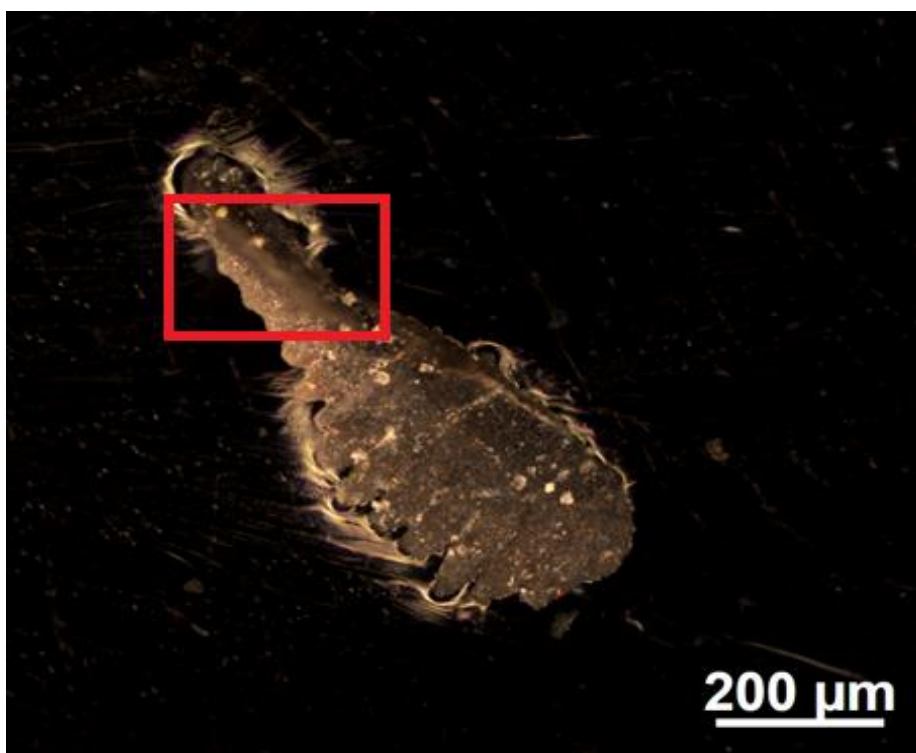
*Obrázek 20 Fotografie konodontu po ablaci (označená linie ablačních bodů) získané pomocí mikroskopu ZEISS Axio Observer ZIM, 100x zvětšeno*

## 4. Diskuze a výsledky

Poskytnuté vzorky konodontů (tabulka 1), pocházející z lokalit z Francie a České republiky, byly nejprve vyfotografovány pomocí světelného mikroskopu a následně byly podrobeny analýze pomocí laserové ablace ve spojení s ICP-MS a zhodnocení z hlediska geochemie. Na počátku byla provedena analýza preablace a ablace, následně bylo porovnáváno např. nabožení, REE paternů nebo cerová anomálie.

### 4.1. Porovnání výsledků preablace a ablace

Ablace byla provedena pomocí bodové analýzy, kdy jednotlivé body byly umístěny v přesně definované vzdálenosti. A proto byl zvolen ablační mód laseru linie bodů. Vzorkování laserovým svazkem bylo realizováno ve dvou krocích – preablace a ablace. Jelikož jsou konodonti značně členití ve svém povrchu, byl velký problém správně zaostřit laserový svazek na povrch vzorku, a to i pomocí kamery mikroskopu (Obr. 21), která má lepší vlastnosti než kamera laseru. Zaostření ovlivňuje proces samotné ablace a ablatované množství vzorku. Na fotografii lze vidět nezaostřený kousek hřbetu konodonta s vystupujícím profilem (okraj platformy).

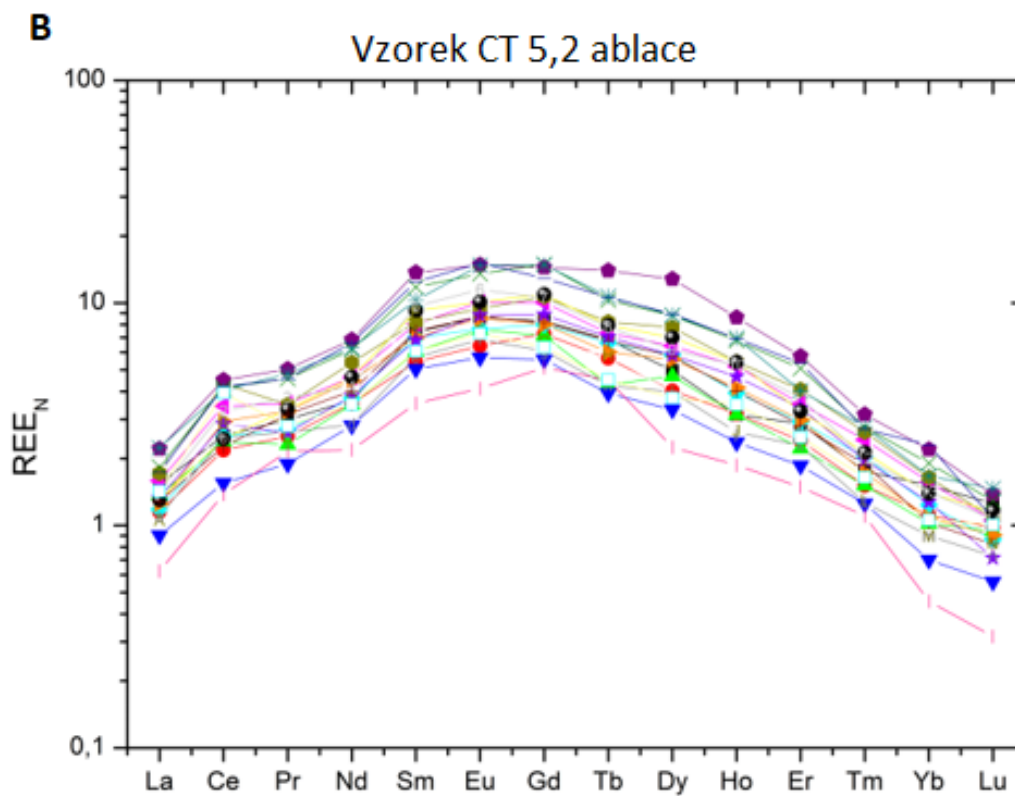
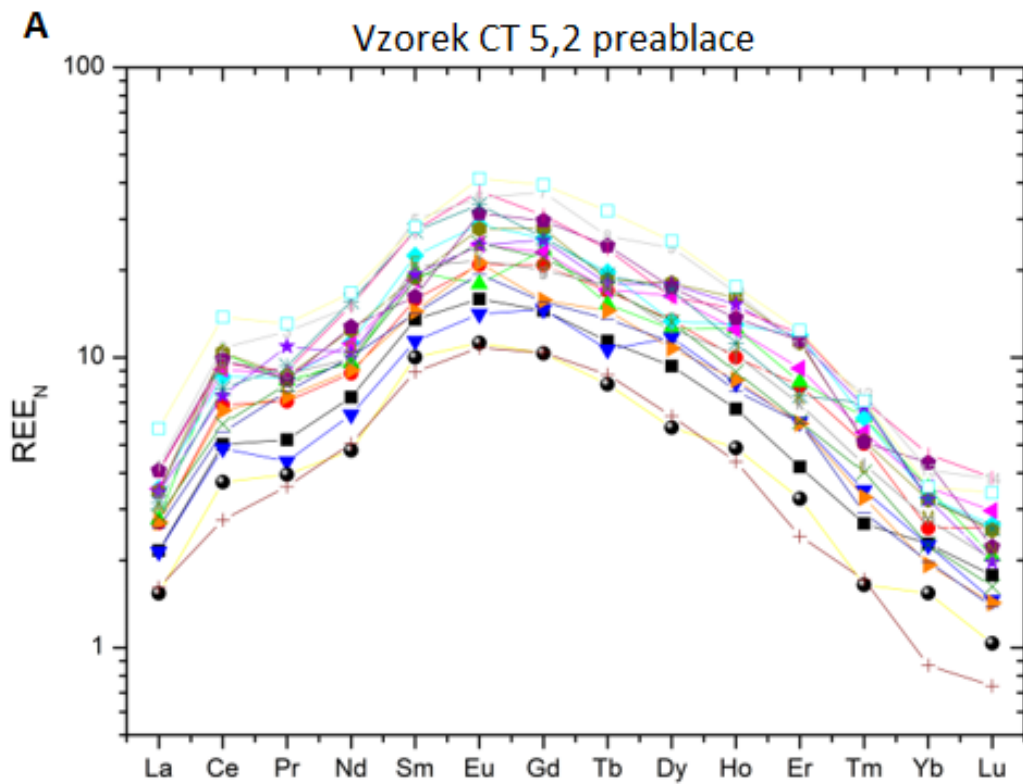


Obrázek 21 Fotografie konodontu TM 80 s členitým povrchem

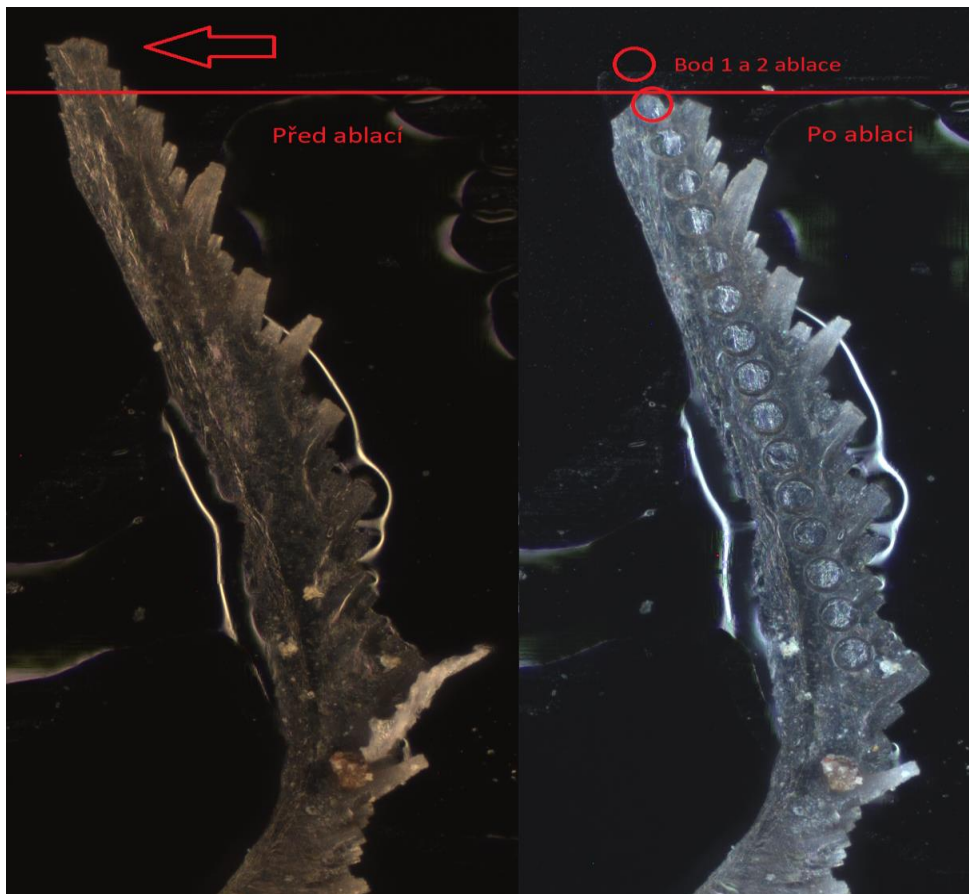
Důležitost preablace lze pozorovat na Obr. 22. První graf (Obr. 22 a) obsahuje REE paterny při preablaci, dosahující hodnot až 45 mg/kg. Konkrétně se jedná o prvek gadolinium. Druhý graf (Obr. 22 b) obsahuje REE paterny získané ablací v hlubších vrstvách konodontu, kde stejný prvek dosahuje hodnot blízkých 15 mg/kg. Je zde značně patrný rozdíl při preablaci a ablaci v některých bodech analyzovaného konodontu. To lze vysvětlit vysokou adsorpcí REE na povrchu konodonta. Preablací je získán nejen signál samotného frankolitu, ale i směsný signál odpovídající vzorkování nečistot na povrchu konodonta a frankolitu. Trend REE paternů je podobný, avšak lišící se rozptylem REE hodnot při porovnání jednotlivých ablatovaných bodů. Menší rozptyl linií je patrný při ablaci oproti preablaci. Preablací byly tyto nečistoty odstraněny. Díky tomu byl v ablaci měřen čistý frankolit zevnitř konodontové struktury. Tyto vnitřní struktury mohou pravděpodobně poskytovat velké množství informací o podmínkách, ve kterých byli konodonti v průběhu milionů let uloženi, a bude tak zjištěno na základě interpretace dat. [19]

Ve výjimečných případech byla síla energie laseru příliš vysoká. Po ablaci bylo zjištěno, že některé části konodontů (Obr. 23) byly tenké a laserové záření způsobilo odlomení části konodontu, což vede k falešnému nadhodnocení výsledných hodnot obsahu prvků (Obr. 23). V grafu jsou vidět několikanásobně zvýšené hodnoty REE prvních dvou bodů vůči ostatním měřeným hodnotám.

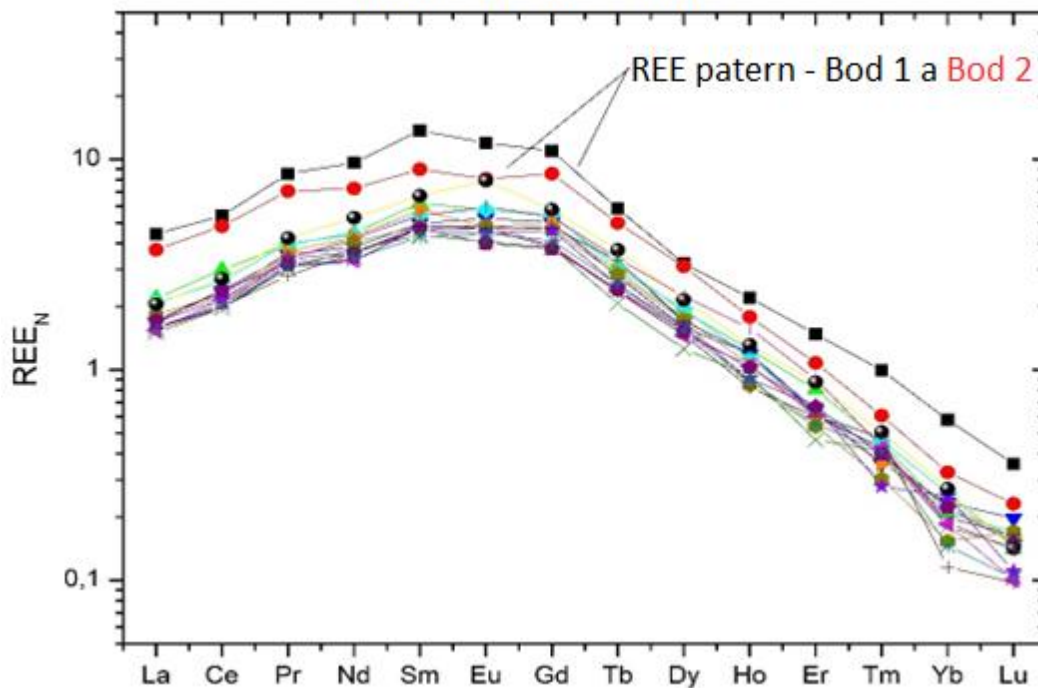
V rámci této části práce byla vytvořena a ověřena metodika pro stanovení prvků v konodontech pomocí LA-ICP-MS. Metody preablace a ablace jsou dobře nastaveny pro oprášení a následné vzorkování čistého materiálu. Bylo zjištěno, že i v případě nedokonalého očištění povrchu vzorků, je možné tyto archivy paleoprostředí analyzovat díky preablaci s následnou ablací. I přes členitost vzorků byl zjištěn minimální vliv zaostření laserového paprsku pro rovnoměrné uvolňování ablatovaného materiálu.



Obrázek 22 Normalizovaný REE patern získaný analýzou 21 bodů na vzorku CT 5,2 ablance A) a graf preablance B)



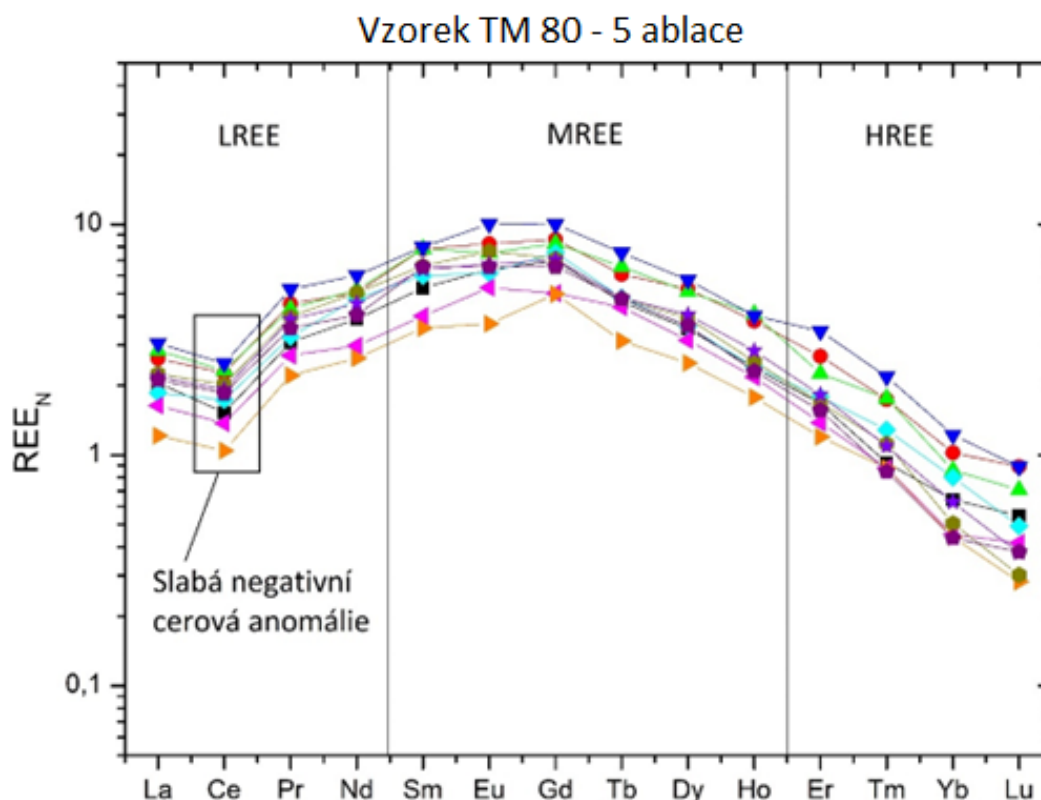
Vzorek TM 62 - 5 ablaci



Obrázek 23 Fotografie ramiformního konodonta před a po ablaci s vyznačenou odlomenou částí vzorku a ablatovanými krátery v horní části. Ve spodní části REE patern vzorku TM 62 ablaci jednotlivých bodů.

## 4.2.REE paterny a diagenese

Obsahové hodnoty získané ablací frankolitu byly použity pro vytvoření REE paternů (Obr. 24) s cílem zhodnotit nabohacení jednotlivých skupin prvků a posoudit míru diagenese.



Obrázek 23 Normalizovaný REE patern (lehké REE – LREE, středně těžké – MREE a těžké prvky vzácných zemin – HREE)

Obr. 24 ukazuje průběh paternu REE získaný ablací konodontu z období famenu. Vyznačuje se vlastnostmi, jako jsou nižší obsahy ceru ve srovnání s lanthanem a praseodynem, což poukazuje na negativní cerovou anomálii, nabohacení středních REE a pokles těžkých REE. Všechny tyto projevy jsou v různé míře typické pro konodontové vzorky z České lokality studované v této práci a nacházené v karbonátových horninách.

Celkový průběh i hodnoty paternu (Obr. 24) lze velmi dobře porovnat s Obr. 9, kde jsou zobrazeny REE paterny různých přírodních materiálů, vznikající různými frakcionačními procesy REE, např. vzor dnešní mořské vody, jílové horniny a další. Dnešní moderní mořská voda je typická silným obohacením HREE frakce, pozitivní La anomálií, negativní Ce anomálií a vysokým poměrem Y/Ho (s poměrem až 60–70) oproti siliciklastickým sedimentárním

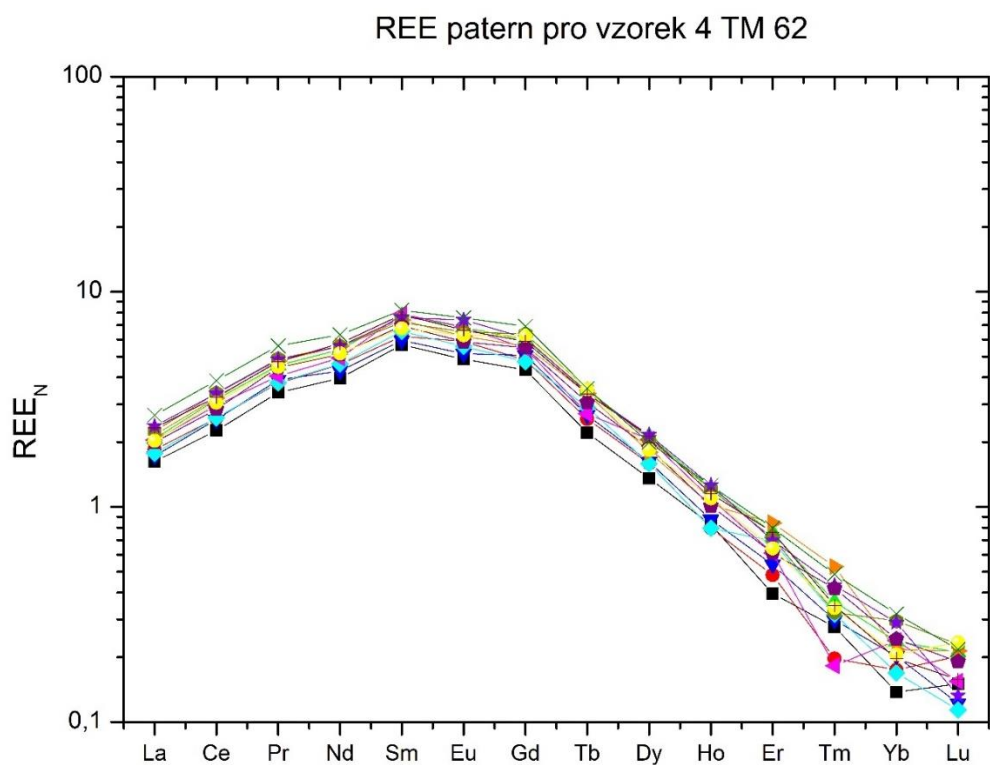
horninám (s poměrem 25–30). Všechna tato prostředí mohla konodontové elementy v průběhu milionů let chemicky ovlivnit. [19]

Na Obr. 24 je patrné silné nabohacení MREE frakce. Důvodů je více. Prvním možným důvodem jsou vysoké koncentrace rozpuštěného železa a manganu v pórových vodách uvnitř sedimentů. [19, 63] MREE interagovaly s rozpuštěnými oxohydroxidy železa a manganu a byly na ně adsorbovány. Poté s nimi difundovaly pórovou vodu až do míst s redukčními a suboxickými podmínkami, kde došlo k redukci oxohydroxidů a zároveň desorpci MREE. Tím vzniklo lokální nabohacení v daném místě (např. v konodontovi) přesunem z okolních hornin. Druhým možným důvodem je preferenční adsorpce LREE a HREE na oxohydroxidy. [19] LREE se preferenčně sorbují na Mn-oxohydroxidy a HREE se sorbují na Fe-oxohydroxidy, a poté dohromady difundují z místa pryč. Tím se v konodontu zvýší obsah MREE oproti LREE a HREE. Případně se může jednat o kombinaci těchto efektů. Vedle hornin obsahujících hodně železa a manganu jsou například fosfátové minerály velmi bohaté na MREE a odtud mohou být desorbovány a inkorporovány do struktury frankolitu. [19, 62, 63]

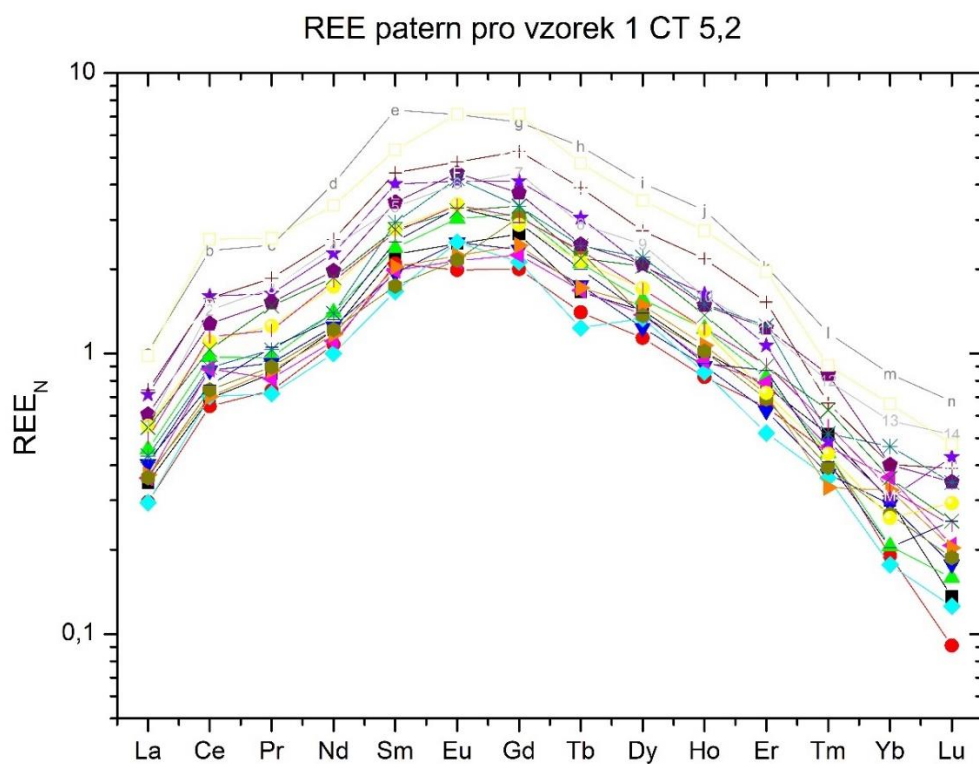
V oblasti s LREE na Obr. 24 je patrná slabší negativní cerová anomálie, která se vyskytuje v měřených vzorcích poměrně často hlavně u skupiny TM. Cerové anomálie jsou běžně užívány jako ukazatelé redoxního prostředí, a tedy i pro indentifikaci oxidačních podmínek v mořském prostředí jak v prekambriu, tak fanerozoiku a mohou odkazovat na původní signál mořské vody. Navíc cer se při výskytu vyšších koncentrací kyslíku v mořské i pórové vodě oxiduje z  $Ce^{3+}$  na  $Ce^{4+}$ . [19, 62, 63]

Dle literatury bývá větší nabohacení HREE oproti MREE a LREE v mořské vodě, což postupně vede k nabohacení HREE v sedimentech v místech s blízkým kontaktem s mořskou vodou. Porovnáním oblasti grafu HREE na Obr. 24 s grafem mořské vody (Obr. 9), kde je patrná navýšená HREE frakce a konodontech kde je snížený signál HREE poukazuje na změnu od primárního složení mořské vody při diagenézi. [19]

Při porovnání grafů REE paternů (Obr. 25 a 26) lze pozorovat, že jsou paterny z obou konodontů průběhově podobné, ale ne totožné. Grafy jsou z konodontů ze dvou různých míst i různých stratigrafických profilů. Na Obr. 25 je REE patern konodonta odebraného z české lokality, přesněji z Mramorového lomu u Křtin. Na Obr. 26 je REE patern vzorku z Francie ze svahu Col des Tribes.



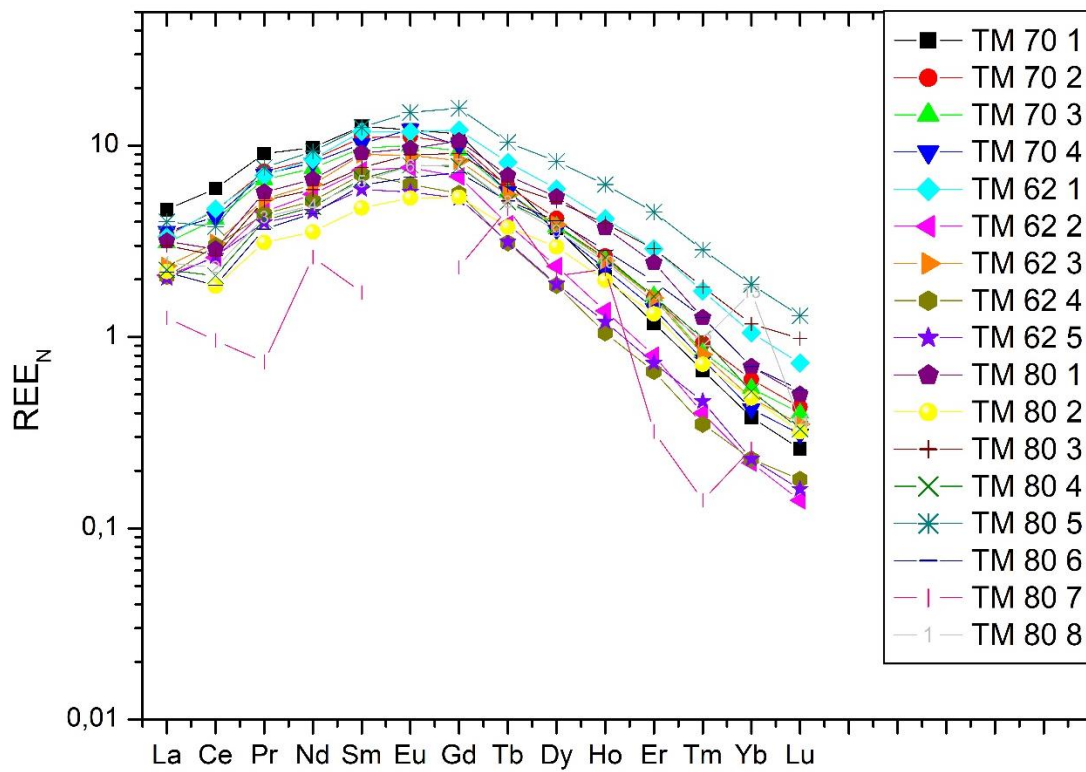
Obrázek 24 Normalizovaný REE patern 21 bodů konodontu z lomu u Křtin.



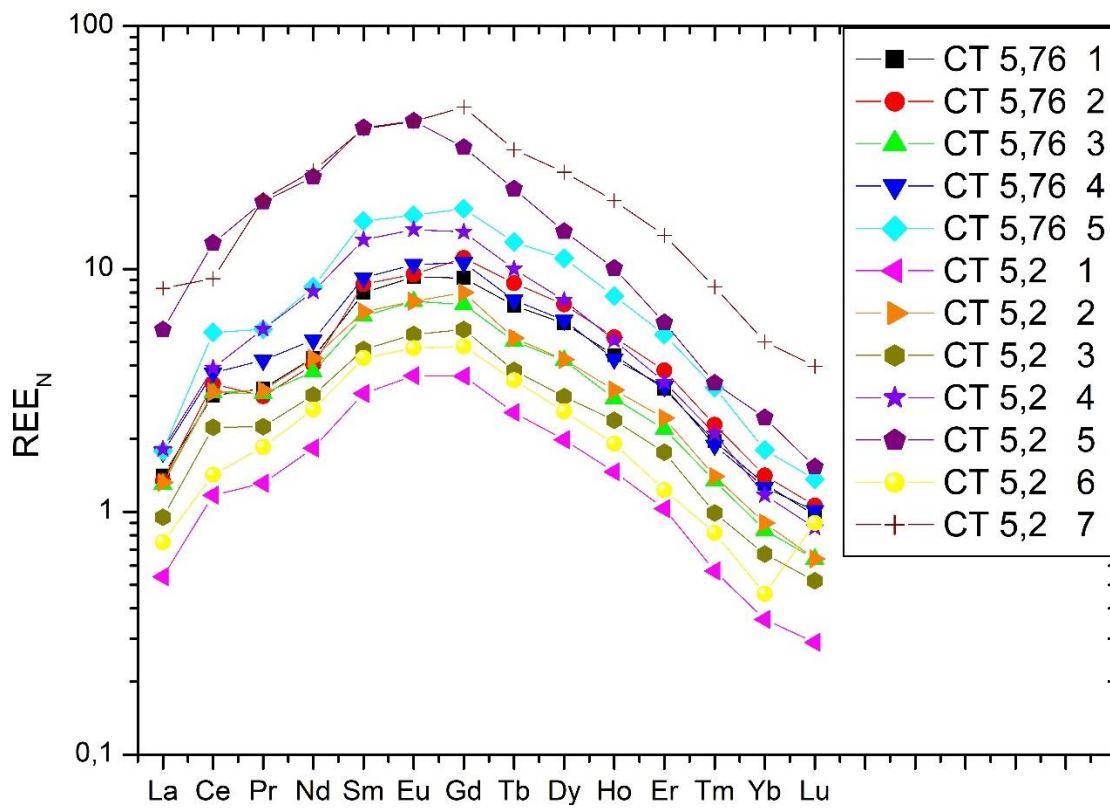
Obrázek 25 Normalizovaný REE patern 20 bodů konodontu ze svahu Col des Tribes ve Francii.

Prvním patrným rozdílem (Obr. 25 a 26) je porovnání normalizovaného obsahu REE. Při porovnání lehké frakce REE je vidět větší nabožení v konodontu TM 62. Také je patrné nabožení ceru na konodontu CT 5,2 oproti ostatním LREE, tvořící vzácnější a slabší pozitivní Ce anomálii ( $1,24 \pm 0,17$ ), která se u konodonta TM 62 nevyskytuje. U něj jsou nabožené i ostatní LREE (Pr a Nd). Pozitivní Ce anomálie se vyskytují v mělkých vodách v blízkosti mořského dna s anoxickými podmínkami a také v místech s redoxní změnou na manganu ( $Mn^{4+/2+}$ ). [19] Velmi zřetelné nabožení středních zemin, tzv. MREE bulge (Obr. 25 a 26), je patrné na obou grafech konodontů. Obsahově jsou větší hodnoty u konodonta TM 62. Rozdíly jsou patrné i v oblasti HREE frakce (Obr. 25 a 26), kde u konodonta č. 1 CT 5,2 hodnoty normalizovaného obsahu HREE dosahují lehce zvýšených hodnot vůči konodontovi č. 4 TM 62. [19]

Zajímavé je také porovnání celkových průměrných hodnot z obou lokalit (Obr. 27 a 28). Konodonty z České republiky (Obr. 27) mají téměř totožné linie paternu a rozptyl naměřených hodnot nemá tak patrné rozpětí mezi jednotlivými vzorky. U vzorku TM 70 na Obr. 27 vybočuje graf ze série ze zatím neznámých důvodů. Abláční krátery vypadají shodně s ostatními ablacemi konodontů, avšak se zcela odlišným výsledkem. U téměř všech vzorků jsou patrné menší negativní cerové anomálie a typické nabožení MREE frakce a pokles HREE frakce. U konodontů z lokality Col des Tribes ve Francii (Obr. 28) jsou vidět linie podobného charakteru, ovšem je zde poměrně velký rozptyl linií. Změny mohou být způsobeny vlivem rozdílného složení okolního sedimentu mezi lokalitami. Také jsou zde patrné slabé pozitivní cerové anomálie, které jsou značným rozdílem oproti konodontům z České republiky (Obr. 27). Na druhém grafu (Obr. 28) se nachází mimo jiné i bílý konodont (CT 5,76 1). Ten prošel větší diagenetickou změnou za vyšších teplot a tlaků, ale není u něho patrný odlišný patern od celé skupiny z daného místa. Nevybočuje ani obsahovými hodnotami REE. Mezi oběma lokalitami jsou patrné rozdíly a lze tedy usuzovat, že zde byl značný rozdíl v chemismu při redoxních podmínkách, kdy docházelo k tvorbě hornin a krystalizaci frankolitu a celkové diagenézi.



Obrázek 26 Souhrnný graf normalizovaných paternů všech konodontů z lokality v České republice.



Obrázek 27 Souhrnný graf normalizovaných paternů všech konodontů z lokality ve Francii.

Z celkového pohledu na posuzované grafy z této kapitoly (Obr. 25, 26, 27, 28 a 29), jde téměř s jistotou říci, že chemické složení obou konodontů bylo ovlivněno dalšími faktory, jelikož jsou grafy podobné mořské vodě pouze cerovou anomálií (konodonti TM), ale celkový průběh grafů s průběhem mořské vody (Obr. 9) neseďí, tudíž lze soudit, že byli diageneticky ovlivněni dalšími procesy.

### **4.3. Diagenetické změny**

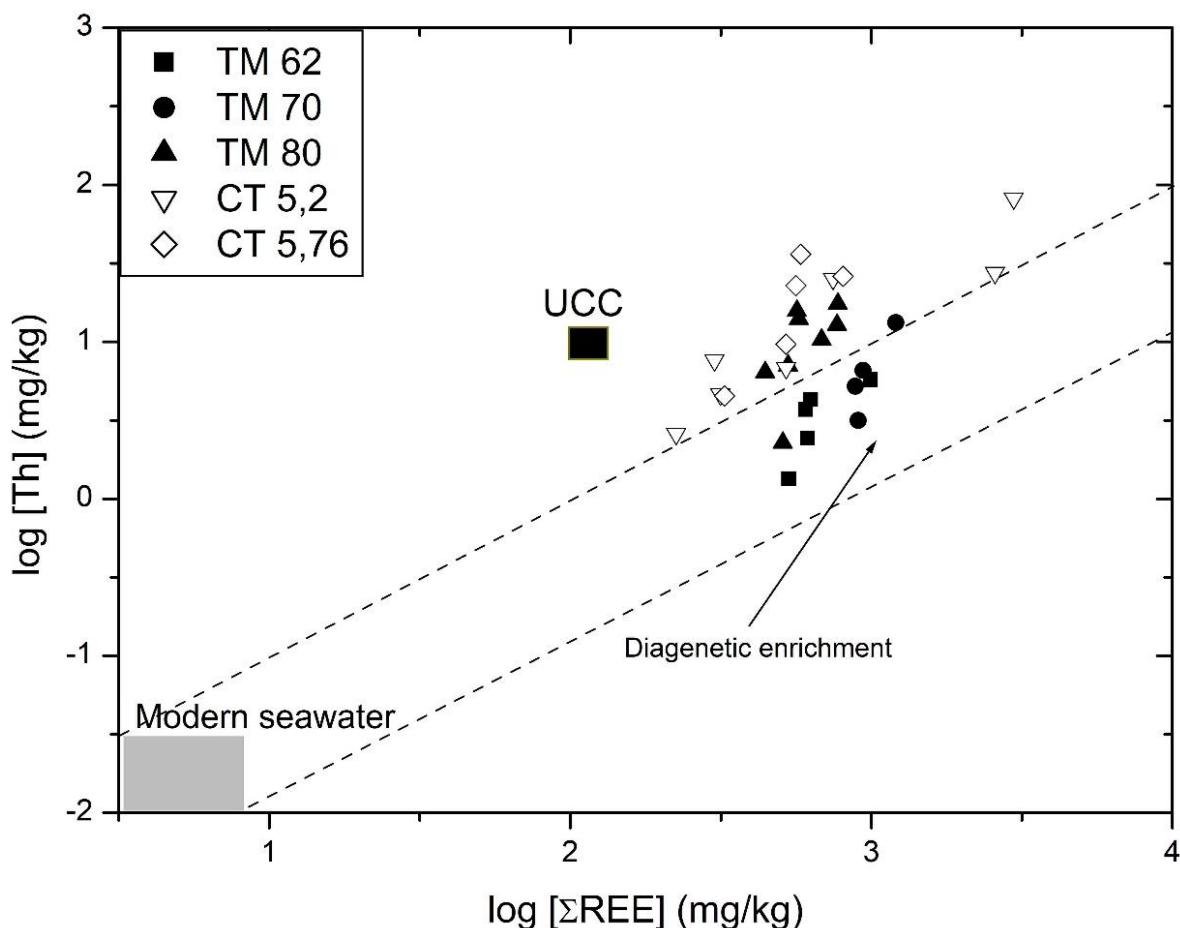
Diagenetické změny představují změny ve struktuře konodontů v průběhu milionů let, kdy na ně působily vlivy chemické, teplotní a tlakové. Do konodontů se adsorbovaly prvky z okolí a rekrystalizovaly se vzhledem k podmínkám. [19, 61–63]

#### **4.3.1. Vliv zdrojů REE ze sedimentů a mořské vody**

Jedním z nejvýznamnějších zdrojů REE prvků pro konodonty je sediment, ve kterém byli uloženi, a lze zkoumat jejich vliv na základě vztahů celkových obsahů REE s Th. [19] Ve vzorcích obsahujících detritický (nebo také klastický = úlomkovitý) materiál většinou silikátového složení (ve vápencích zejména jílovité minerály) existuje velká pravděpodobnost, že REE frakce v pórové vodě pochází z těchto zdrojů. Možností, jak zjistit ovlivnění, je již zmíněný poměr  $\text{Th}/\Sigma\text{REE}$  v logaritmické formě (Obr. 29). Dle grafu jsou konodontové vzorky obecně velmi bohaté na  $\Sigma\text{REE}$  a na thorium, pro porovnání s hodnotami svrchní zemské kůry (UCC), která má velmi blízké hodnoty PAAS normě s průměrnými zlogaritmovanými hodnotami 2,16  $\Sigma\text{REE}$  a 1,03 Th. Silná pozitivní korelace mezi  $\Sigma\text{REE}$  a Th u všech vzorků (v případě CT 5,2 velmi silná korelace) (tabulka 5) naznačuje, že významná část REE je pravděpodobně derivovaná z detritické siliciklastické frakce, hojně obsažené v matečné hornině. [60, 64] Data jsou korelována graficky na Obr. 29, kde lze pozorovat úsek vlivu dnešní moderní mořské vody, do které spadají konodonti z české lokality TM 62 a TM 70 a částečně i TM 80, zatímco konodonti z francouzské lokality jsou více ovlivněni sedimentárními horninami a hodnotově se blíží UCC. To je důkazem, že případný signál původní mořské vody s velmi nízkým obsahem Th a REE byl přetištěn při diagenetických procesech složkami z okolní horniny. Výsledkem zhodnocení tohoto zjištění tedy je, že konodonti a REE v nich pravděpodobně byli ovlivněni prostřednictvím časných diagenetických a adsorpčních/desorpčních procesů z okolních sedimentů a okolní mořské vody. Další zhodnocení raných a pozdních diagenetických procesů bude v kapitole 4.3.3. [19]

Tabulka 5 Korelační koeficient REE

| Vzorek   | TM 62  | TM 70  | TM 80  | CT 5,2 | CT 5,72 |
|--|--------|--------|--------|--------|---------|
| Korelační koeficient<br>Th/ $\Sigma$ REE (mg/kg) | 0,7746 | 0,8836 | 0,6204 | 0,9238 | 0,8407  |



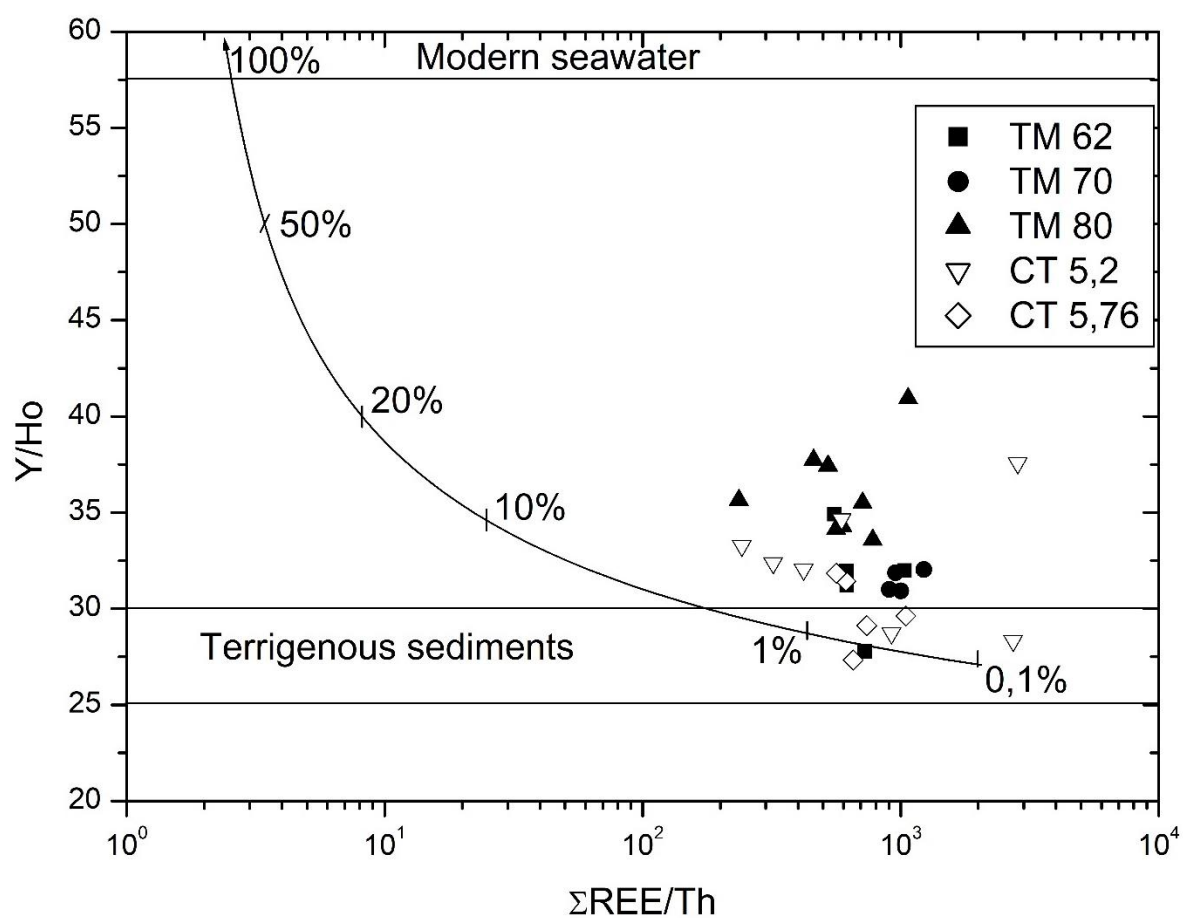
Obrázek 28 Závislost thoria v konodontech na obohacení REE frakce

Další metodou, jak rozlišit míru ovlivnění konodontů horninovým prostředím nebo mořskou vodou, je sledování poměru Y/Ho. Sedimentární siliciklastické frakce mají poměr Y/Ho v rozmezí ~ 20–30 a moderní mořská voda ~ 60. Důvodem vyššího poměru mořské vody je preferenční sorpce na částice uvnitř mořské vody. [19] Při porovnání dat na Obr. 30 a v tabulce 6 je patrný velmi silný vliv detritické frakce na základě nízkého Y/Ho. Data na grafu lze srovnat s oběma hodnotami pro detritické siliciklastické frakce a moderní mořskou vodu, kde je velmi patrný vliv detritické složky. Na základě dat s poměry Y/Ho pro horninové frakce a pro mořskou vodu lze že vztah Y/Ho vůči  $\Sigma$ REE poskytuje důkazy o diagenetickém

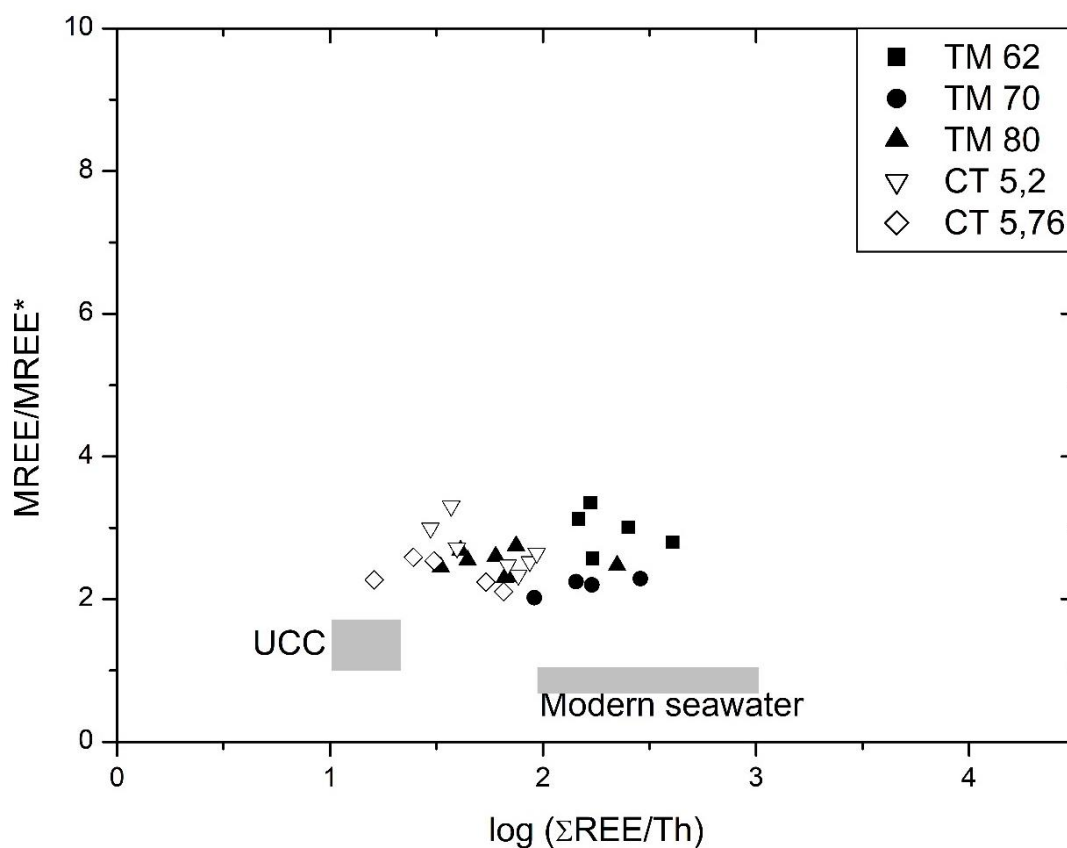
vychytávání REE z větší části ze sedimentů než z mořské vody pro všechny konodontové vzorky v rozmezí ~ 80–100 % v závislosti na vzorku, ovlivnění mořskou vodou je odečtená hodnota z grafu od ~ 1–20 %. [19]

Tabulka 6 Průměrné obsahy Y/Ho v (mg/kg).

| Vzorek              | TM 62 | TM 70 | TM 80 | CT 5,2 | CT 5,72 |
|---------------------|-------|-------|-------|--------|---------|
| Průměr Y/Ho (mg/kg) | 31,5  | 31,6  | 36,2  | 32,4   | 29,9    |
| SD Y/Ho (mg/kg)     | 2,3   | 0,49  | 2,3   | 3,0    | 1,6     |



Obrázek 30 Vliv sedimentární frakce vzhledem k závislosti Y/Ho na  $\Sigma\text{REE}$  pro všechny konodontové vzorky



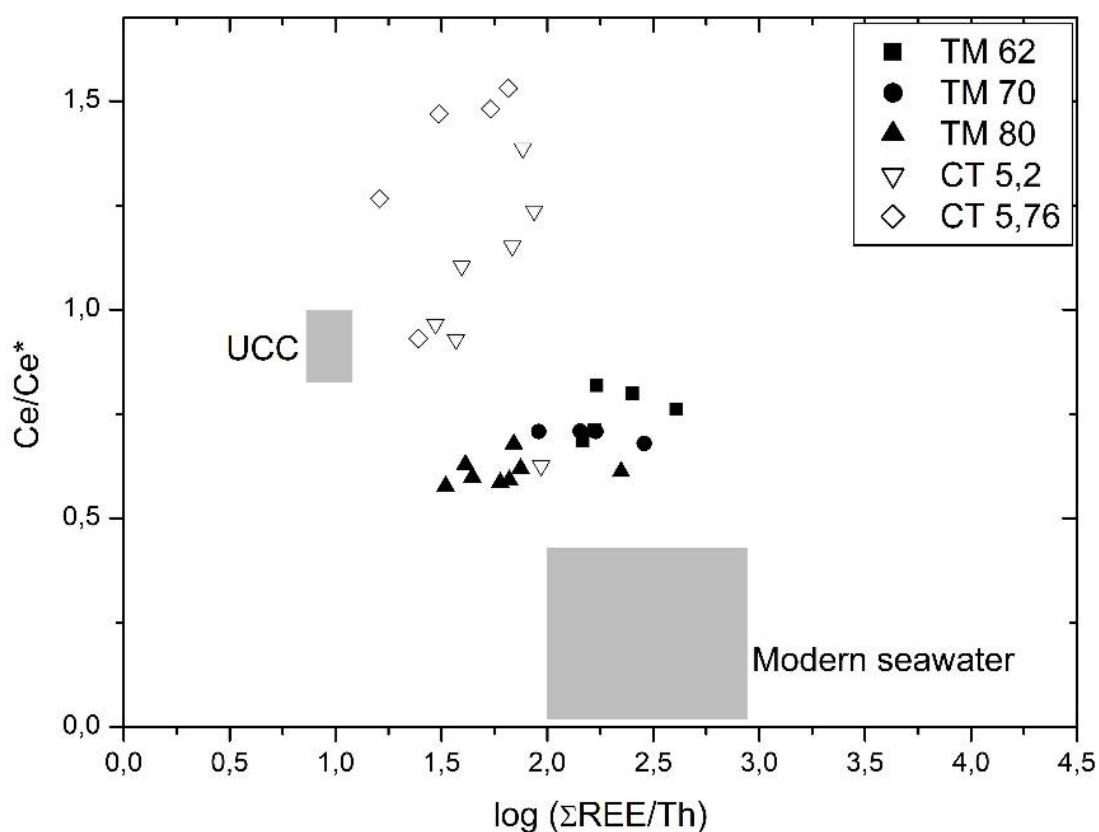
Obrázek 29 Závislost  $MREE/MREE^*$  na  $\log \Sigma REE/Th$

Z grafu na Obr. 31 je patrná závislost mezi anomálií středních REE ( $MREE/MREE^*$ ) vůči  $\log \Sigma REE/Th$ . Hodnoty  $MREE/MREE^*$  konodontů se pohybují v rozmezí od  $\sim 2,0$ – $3,5$ . Tyto hodnoty nespádají do oblasti pro moderní mořskou vodu  $\sim 0,7$ – $0,8$  a ani pro hodnoty kolem  $\sim 1$ – $2$  patřící hodnotám UCC. Je tedy zřejmé, že nabožení bylo ovlivněno horninami, ve kterých se konodonti vyskytovali. Lze z toho vyvodit že ovlivnění z hornin bylo způsobeno vodou v pórech obsahující rozpuštěné oxohydroxidy manganu-železa a také fosfátové minerály, které ovlivnily celkový obsah MREE. [19]

#### 4.3.2. Cerová a Europiová anomálie

Anomálie ceru a europia ve vzorcích bývají ovlivněny původním signálem mořské vody nebo rozpuštěnými minerály v horninovém prostředí, popisované v předchozích kapitolách. Pro signál mořské vody bývají hodnoty negativní cerové anomálie v rozmezí  $\sim 0,1$ – $0,5$  a pro vzorky ovlivněné horninovým prostředím bývají hodnoty vyšší. Pozitivní cerové anomálie se nachází v rozmezí od  $\sim 0,8$ – $2$ . [19] Pro europiovou anomálii jsou hodnoty poměru  $Eu/Eu^*$  pro signál mořské vody  $\sim 1,5$  a pro detritální ovlivnění bývají typické hodnoty  $\sim 1,0$ . [19] Dle grafu na Obr. 32 je patrné, že ve vzorcích se vyskytovaly jak negativní cerové anomálie, tak i pozitivní

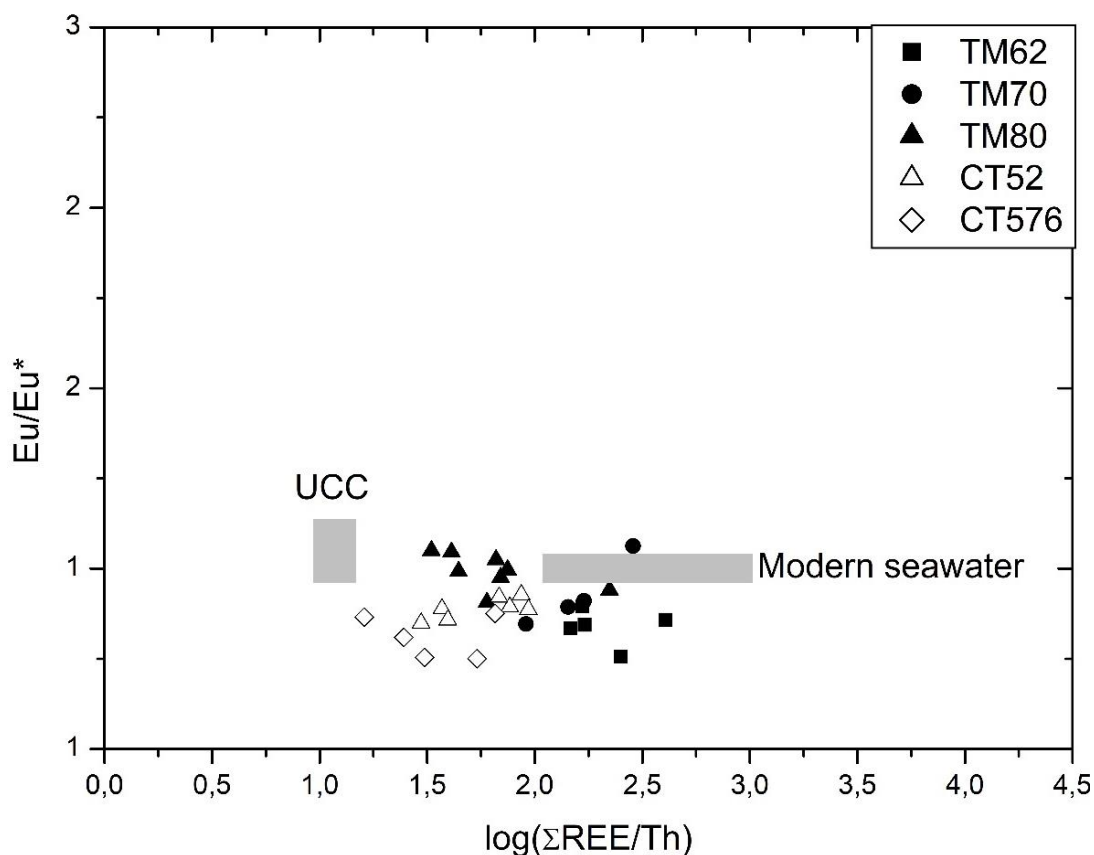
cérové anomálie. Signálu mořské vody, tedy víceméně původnímu složení mořské vody, se blížila sada vzorků pocházejících z naleziště v České republice, konkrétně se jedná o vzorky TM skupiny. U všech se projevila slabá negativní cérová anomálie s hodnotami poměru v rozmezí ~ 0,6–0,8, ukazující na možný vliv mořské vody a původních redoxních vlastností v daném místě, nebo také na ovlivnění oxohydroxidy železa a manganu, které mohly způsobit při redukčních podmínkách uvolnění Ce do pórové vody a jeho odtok. Vzorky skupiny CT se nachází s hodnotami poměrů (až na jednu výjimku konodontu CT 5,2 7) v rozmezí od ~ 0,9–1,5, což nasvědčuje silnému ovlivnění detritální složkou sedimentů a anoxickou pórovou vodou. [19, 61–63]



Obrázek 30 Graf Ce/Ce\* anomálie pro všechny zkoumané skupiny vzorků

Dle grafu na Obr. 33 lze soudit, že se hodnoty poměru europiové anomálie Eu/Eu\* pohybují v rozmezích ~ 0,75–1,1. To poukazuje na ovlivnění mořskou vodou i detritální složkou sedimentů a UCC. Nejsou zde patrné velké rozdíly mezi vzorky samotnými ani mezi konodontovými vzorky ze dvou lokalit. Lze tedy tvrdit, že byli konodonti ovlivněni jak signálem z mořské vody, tak horninovým prostředím a pórovou vodou v jejich okolí [63], a nejsou ve svém původním stavu. Také lze tvrdit, že při diagenězi prošli interprvkovým

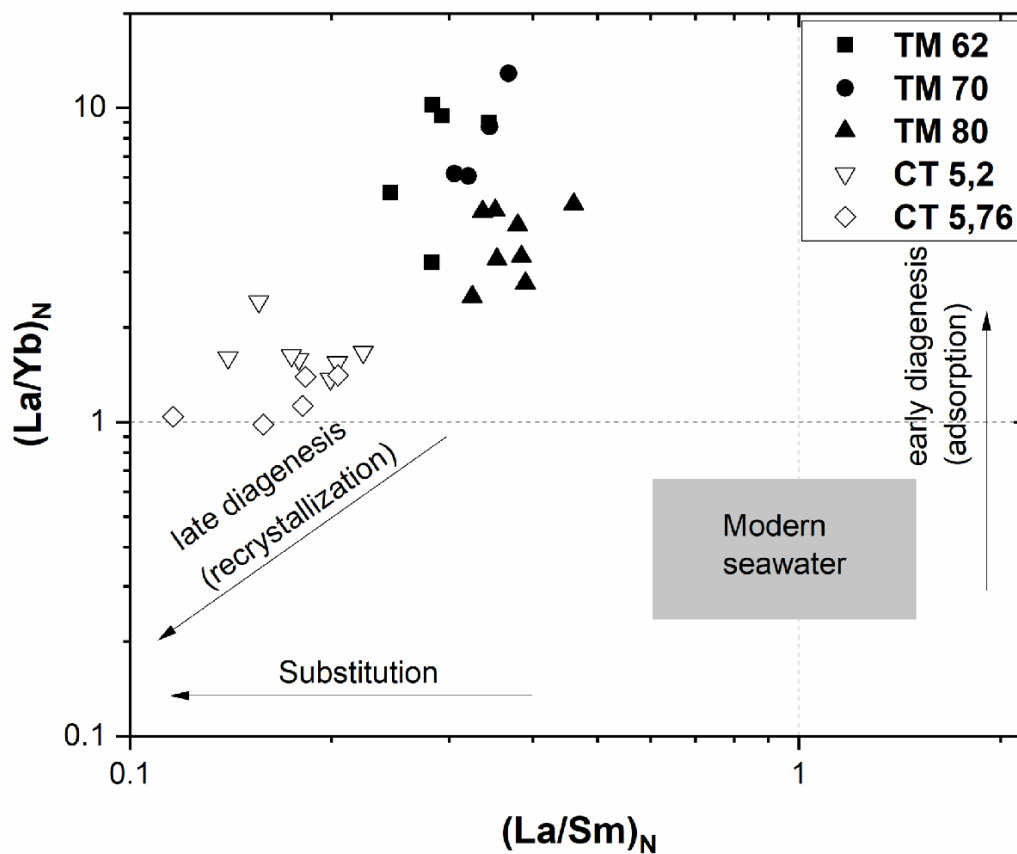
přeskupováním v důsledku redoxních podmínek, ovlivnění detritickou siciklastickou složkou z okolí a také částečně mořskou vodou. [19]



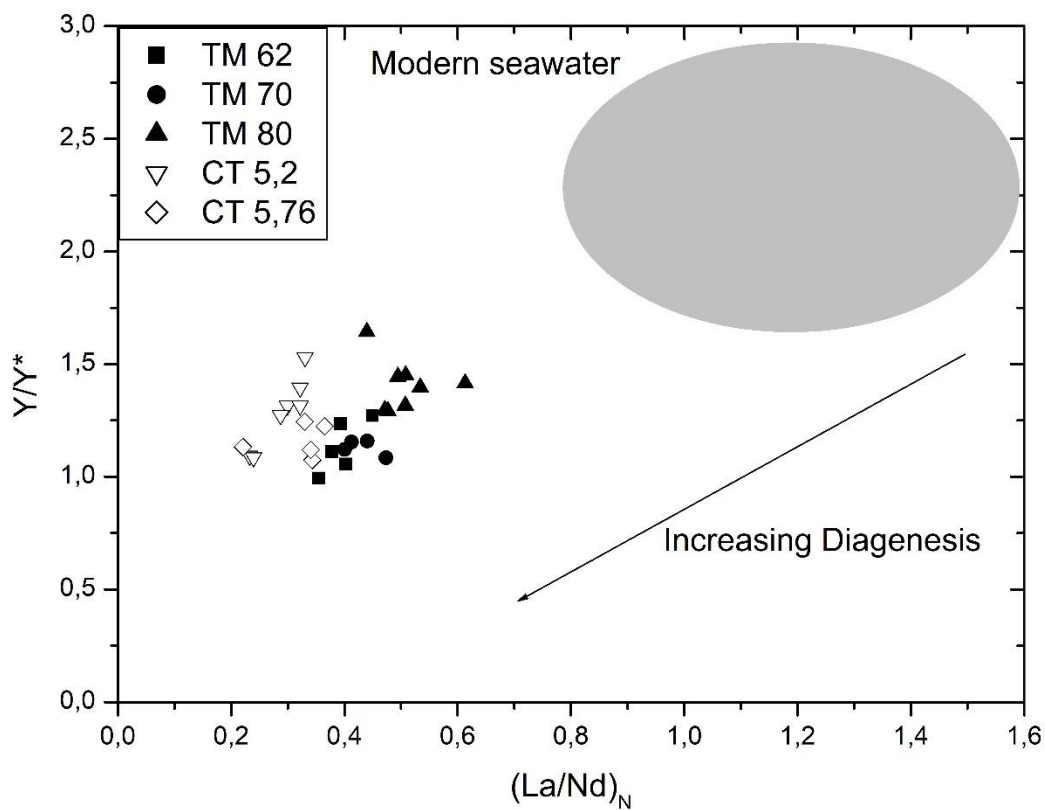
Obrázek 31 Graf  $Eu/Eu^*$  anomálie pro všechny zkoumané skupiny vzorků

#### 4.3.3. Diagenetické procesy rané a pozdní

Porovnání vlivu diagenetické změny (ranné adsorpce, pozdní rekrystalizaci) lze provést na základě poměrů  $(La/Yb)_N$  a  $(La/Sm)_N$  a také porovnáním poměru  $(Y/Y^*)/(La/Nd)_N$ . Na Obr. 34 je graf poměru pro porovnání vlivu rané a pozdní diagenetické změny. Je zde značně patrný rozdíl mezi jednotlivými lokalitami. Konodonti ze skupiny TM z České republiky mají významnější podíl rané adsorpce prvků REE do krystalické struktury frankolitu, zvýhodňující LREE oproti HREE frakci a také tvorbu autigenní fáze ve spojení s Fe oxohydroxidy, [62] ale také uvolňování během pozdější rekrystalizace, což může mít za vliv snížené hodnoty HREE frakce. Vzorky z Col des Tribes se hodnotami blíží více pozdní rekrystalizaci a substituci v minerálu oproti ranné adsorpci REE prvků do minerálu rannou adsorpcí. [62] To nám dává zajímavý pohled na dvě různá místa s různým chemismem a také diagenézí. Je tedy patrné, že se všechny vzorky diageneticky přeměnily oproti hodnotám z mořské vody. Prošly diagenézí v závislosti na chemismu okolních sedimentů. [62]



Obrázek 32 Diagenetické porovnání ranné adsorpce a pozdní rekrystalizace na vzorcích konodontů.



Obrázek 33 Porovnání míry diagenetické změny na poměru  $(Y/Y^*)/(La/Nd)_N$

Na Obr. 35 je závislost  $Y/Y^*$  a  $La/Nd$ , kde lze pozorovat zvýšenou míru diagenese oproti signálu mořské vody pro všechny konodontové vzorky. To nám poskytuje další důkazy pro tvrzení, že konodontové vzorky byly ovlivněny diagenézí a chemismem matečné horniny. Hodnoty jsou postavené do poměru s moderní mořskou vodou, která, jak z grafu vyplývá, má vyšší hodnoty  $Y$  anomálie, tak poměru  $La$  a  $Nd$ . Rozdíl mezi vzorky a místy zde není tolik patrný jako na předchozím grafu s ranou adsorpcí a pozdní rekrystalizací. Všechny vzorky prošly významnou diagenetickou změnou. [62]

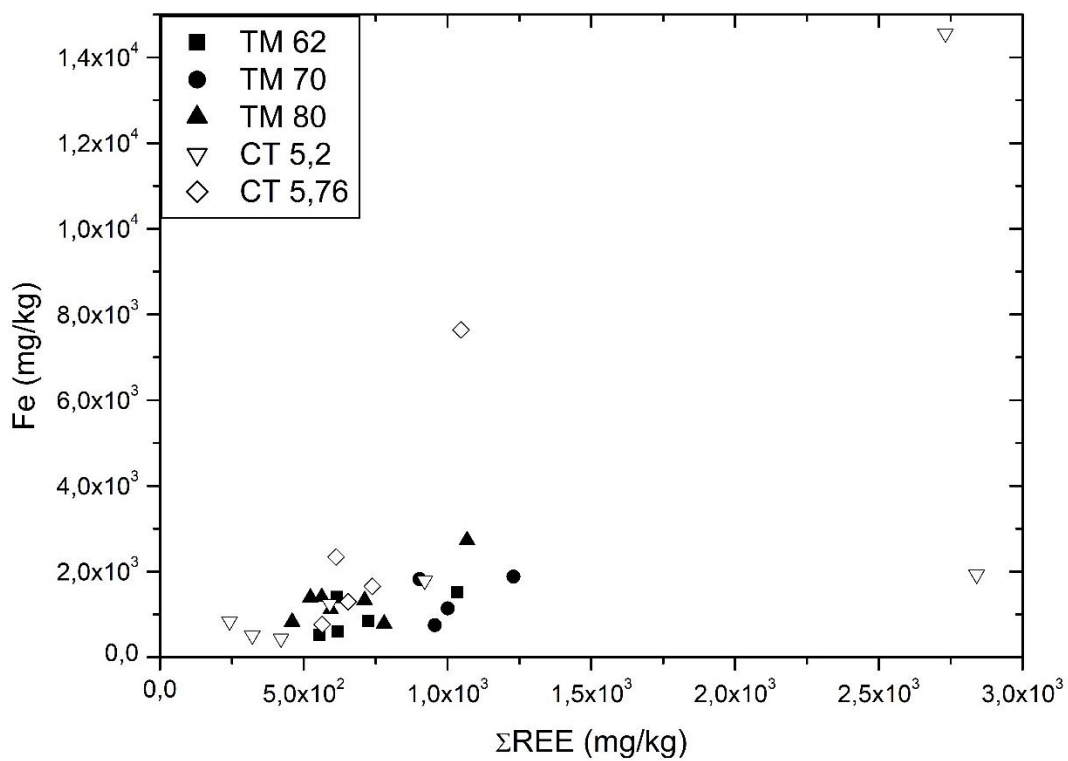
#### 4.3.4. Závislost REE na nabohacení Fe a Mn

Posledním popisovaným vztahem budou závislosti obsahu  $Fe$  a  $Mn$  na  $\Sigma REE$ , což nám může pomoci odhalit důvod některých předcházejících skutečností, jako je anomálie  $Ce$  či obohacení  $MREE$ .

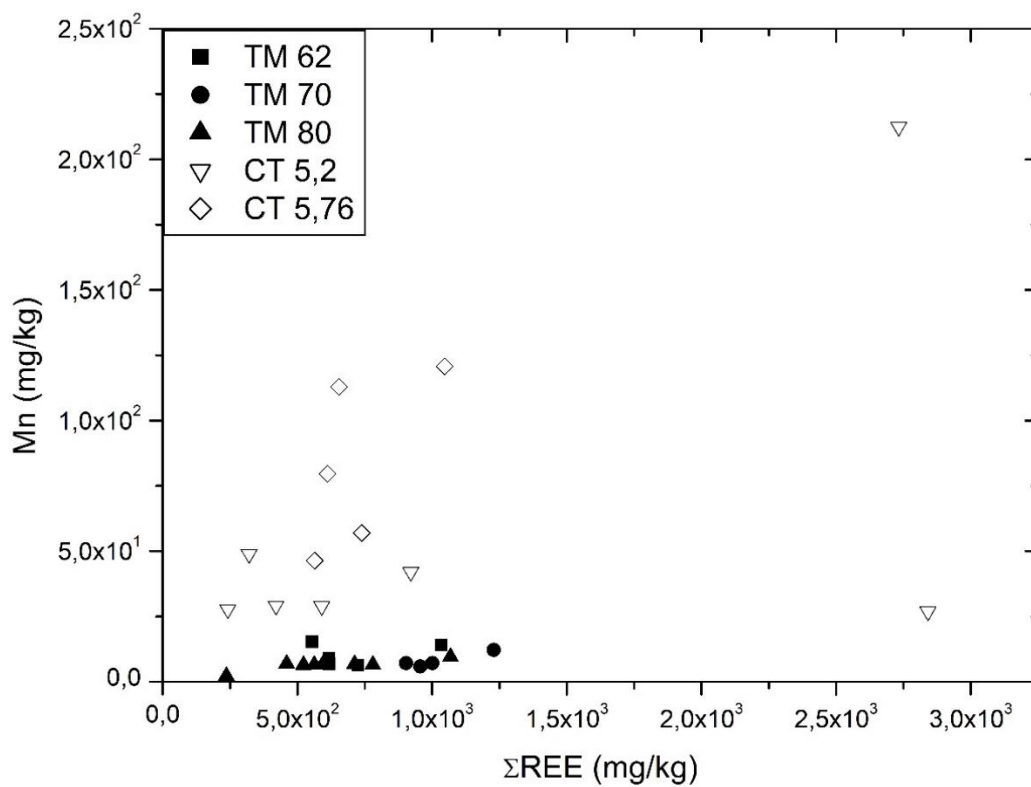
Tabulka 7 korelační koeficienty pro závislosti  $Fe$  a  $Mn$  k  $\Sigma REE$

| Vzorek  | TM 62  | TM 70  | TM 80  | CT 5,2 | CT 5,72 |
|---|--------|--------|--------|--------|---------|
| <b>Korelační koeficient Fe/<br/><math>\Sigma REE</math> (mg/kg)</b> | 0,6758 | 0,4145 | 0,8170 | 0,6771 | 0,9433  |
| <b>Korelační koeficient Mn/<br/><math>\Sigma REE</math> (mg/kg)</b> | 0,2611 | 0,9349 | 0,8638 | 0,5169 | 0,6304  |

Z grafů na Obr. 36 a 37 a tabulky 7 lze vidět korelace a poměrně vyšší nabohacení hlavně  $Mn$ , ale také  $Fe$  pro vzorky skupiny z lokality Col des Tribes se středně pozitivní až vysokou pozitivní korelací pro obě sady vzorků. U těchto vzorků se také vyskytuje pozitivní  $Ce$  anomálie a zvýšené hodnoty  $HREE$  frakce oproti vzorkům z lokality Křtiny. Lze soudit, že (oxy)hydroxidy manganu a železa mohly hrát roli v obohacení těchto frakcí oproti vzorkům  $TM$  a také pravděpodobně přispěly k pozitivní  $Ce$  anomálii spadající do  $LREE$  frakce.[19] Za slabou negativní cerovou anomálií vyskytující se u vzorků  $TM$  by pravděpodobně mohl být pozůstatek signálu mořské vody, který byl patrný také na biplotu  $Th/\Sigma REE$ . Vzniklá negativní cerová anomálie je tedy ovlivněna horninovou frakcí jen částečně. Díky výskytu obou prvků v konodontech lze dalším porovnáním  $Fe$  a  $Mn$  vůči  $REE$  soudit, že tyto prvky a jejich sloučeniny sehrály roli při diagenetickém procesu. S největší pravděpodobností stojí za pozitivní cerovou anomálií, navýšením  $MREE$  frakce a snížením  $HREE$  frakce díky jejich vazbě na  $Fe/Mn$ -oxohydroxidy v pórové vodě.[19]



Obrázek 34 Graf závislosti železa na celkovém obsahu REE



Obrázek 35 Graf závislosti manganu na obsahu REE

## 5. Závěr

V této diplomové práci byl prováděn výzkum bioapatitu pomocí LA-ICP-MS na vzorcích mikrofosílií konodontů ze dvou lokalit devonských a karbonských vápenců. První lokalitou, ze které pocházely tři druhy konodontů pozdně devonských (famenských) (*Palmatolepis gracilis*, *Polygnathus purus* a *Ramiformní konodonti.*), byl Mramorový lom u Křtin v Moravském krasu (Česká republika). Druhou lokalitou, ze které pocházely dva druhy raně karbonských (tournaiských) konodontů (*Siphonodella quadruplicata*, *Siphonodella jii*), bylo úbočí Col des Tribes (Francie) v Montagne Noire (Francie). Cílem bylo zjistit, zda studování konodonti mohou odrážet složení mořské vody, ve které žili, a využít je pro rekonstrukci paleoprostředí, s důrazem na redoxní podmínky.

Podle navrhnuté metodiky byli konodonti podrobeni měření a výsledky byly porovnány s ohledem na vliv zaostření, preablance a ablance a jejich podmínky. Zaostření bylo provedeno korektně a téměř u všech vzorků jsme se setkali s hodnotami, které nijak nevybočovaly od celé linie bodů, celé sady ani od celého měření. Paterny pro preablance v téměř všech případech dosahovaly násobně (až 5x) vyšších hodnot než samotná ablance. Důvodem je zvýšená adsorpce REE prvků v povrchové vrstvě frankolitu a také výskyt nečistot na povrchu konodontů, které nebyly mechanicky ani chemicky odstraněny před měřením. Zvolení preablance s následnou ablací byl velmi dobrý krok pro získání korektních hodnot uvnitř konodontů. V jednom výjimečném případě byl konodont silou laseru při ablaci částečně rozlomen v prvních dvou bodech ablance.

Na vzorcích skupiny TM z famenu Moravského krasu byla patrná slabší negativní Ce anomálie, nabohacení MREE frakce a snížené hodnoty HREE frakce. Oproti tomu konodonti CT z Col des Tribes měli všichni pozitivní cerovou anomálii, nabohacení MREE frakce a snížené hodnoty frakce HREE. Obsahové hodnoty se také lišily. Konodonti skupiny TM měli patrně vyšší průměrné hodnoty LREE, MREE i HREE frakcí.

Chemický prvek Th ve vztahu s REE nám poskytl informace o vlivu detritického siliciklastického materiálu, který dokládá pozitivní korelace s thoriem. Zároveň však z poměru Th/REE vyplývá, že REE složení konodontů z lokality Křtiny částečně odpovídá složení mořské vody, ačkoli jsou REE obohaceny. Poměr Th/REE u konodontů z Col des Tribes je blízký poměrům v průměrné svrchní zemské kůře. Porovnáním poměru Y/Ho a REE jsme získali informace, že konodonti ze všech lokalit byli ovlivněni diagenézí. Ovšem ve větší míře

byly ovlivněny vzorky CT, což lze spatřit na porovnání MREE/MREE\* vůči REE/Th. Hodnoty jsou pro vzorky CT blíže hodnotám UCC a dále od složení mořské vody. Oproti tomu vzorky TM mají poměrově blíže hodnotám se signálem mořské vody, ovšem nejsou totožné, takže je zde patrná diagenetická změna v menší míře než vzorky CT. Ce anomálie vzorků CT jsou pozitivní a hodnotově velmi vysoké (0,9–1,6). Poukazují tak na ovlivnění při diagenезi a na interprvkové přesuny v důsledku interakce s okolními sedimenty a pórovou vodou. Vzorky TM se blíží více hodnotám mezi mořskou vodou a UCC, což značí menší ovlivnění a možný pozůstatek signálu mořské vody. Díky porovnání poměrů La/Yb vůči La/Sm jsme získali další potvrzení míry diagenезe. Vzorky skupiny CT prošly větší pozdní rekrystalizací což je patrné na sníženém poměru La/Yb i La/Sm oproti vzorkům skupiny TM. Důsledky zvýšené pozdní rekrystalizace jsou snížené hodnoty REE prvků v důsledku desorpce REE z minerálu, což koreluje s daty obsahů REE prvků pro sadu CT. Hodnoty pro sadu konodontů skupiny TM poskytují informace, že také prošly pozdní rekrystalizací, ale ne v takové míře jako vzorky CT. Zároveň v rané diagenetické adsorpci vážali větší množství REE. Podobná data poskytuje i poměrový vztah Y anomálie s La/Nd, poukazující na větší vliv diagenetické změny od signálu mořské vody u vzorků skupiny CT. Také vzorky skupiny TM byly diageneticky pozměněny. Ve vzorcích byly zvýšené hodnoty obsahů hlavně Mn u vzorků CT, což může do jisté míry vysvětlovat pozitivní Ce anomálii. Mn preferenčně adsorbuje LREE prvky, a tedy i Ce. Takto zvýšené hodnoty obsahu Mn tedy korelují se zvýšenými hodnotami Ce a i Ce anomálií.

Cíle práce byly splněny, byla vytvořena metodika pro analýzu konodontů a byla vyhodnocena získaná data z konodontů. Proběhlo vyhodnocení vzorků s ohledem na geochemismus a na vliv mořské vody, siliciklastického materiálu z okolních sedimentů a diagenезe na alteraci bioapatitu konodontů. Vzorky skupiny CT z Francie prošly větší diagenetickou změnou, rekrystalizací a interprvkovými přesuny oproti původnímu signálu a hodnotám z mořské vody a také díky větším obsahům Mn ve své krystalické struktuře mají přítomnou vzácnější pozitivní Ce anomálii, tvořící se v suboxických podmínkách v přítomnosti Mn iontů. Neodráží tedy složení původní mořské vody. Vzorky ze skupiny TM ze Křtin mají hodnoty potvrzující menší diagenetickou přeměnu, větší adsorpci prvků v rané fázi diagenезe, menší pozdní rekrystalizaci se ztrátou REE a pravděpodobně jako pozůstatek signálu mořské vody negativní Ce anomálii. Práce vybízí k dalšímu rozpracování této problematiky. Lze navíc ještě zjišťovat vliv dalších prvků na chemismus a porovnávat data s jinými metodami výzkumu. Nabízí se možné využití konodontů pro rekonstrukci paleoprostředí s důrazem na redoxní podmínky.

## 6. Zdroje

- [1] GIRARD, Catherine and Sabrina RENAUD. Le concept d'espèce chez un groupe d'organismes exclusivement fossiles, les conodontes. *Comptes Rendus - Palevol* [online]. 2011, **10**(2–3), 107–115 [accessed. 2022-04-21]. ISSN 16310683. Available at: doi:10.1016/J.CRPV.2010.10.009
- [2] MÄRSS, Tiiu and Valentina KARATAJUTE-TALIMAA. Late Silurian-Early Devonian tessellated heterostracan *Oniscolepis* Pander, 1856 from the East Baltic and North Timan. *Estonian Journal of Earth Sciences* [online]. 2009, **58**(1), 43–62 [accessed. 2022-03-27]. ISSN 17364728. Available at: doi:10.3176/EARTH.2009.1.05
- [3] (PDF) *Strontium isotopes in conodonts: Devonian–Carboniferous transition, the northern Rhenish Slate mountains, Germany* [online]. [accessed. 2022-03-27]. Available at: [https://www.researchgate.net/publication/304011867\\_Strontium\\_isotopes\\_in\\_conodonts\\_Devonian-Carboniferous\\_transition\\_the\\_northern\\_Rhenish\\_Slate\\_mountains\\_Germany](https://www.researchgate.net/publication/304011867_Strontium_isotopes_in_conodonts_Devonian-Carboniferous_transition_the_northern_Rhenish_Slate_mountains_Germany)
- [4] TROTTER, Julie A. and Stephen M. EGGINS. Chemical systematics of conodont apatite determined by laser ablation ICPMS. *Chemical Geology* [online]. 2006, **233**(3–4), 196–216. ISSN 00092541. Available at: doi:10.1016/j.chemgeo.2006.03.004
- [5] *conodont | microfossil | Britannica* [online]. [accessed. 2022-01-09]. Available at: <https://www.britannica.com/science/conodont>
- [6] *Images illustrating the range of colors for conodonts recovered from... | Download Scientific Diagram* [online]. [accessed. 2022-03-27]. Available at: [https://www.researchgate.net/figure/Images-illustrating-the-range-of-colors-for-conodonts-recovered-from-carbonate-xenoliths\\_fig4\\_323914518](https://www.researchgate.net/figure/Images-illustrating-the-range-of-colors-for-conodonts-recovered-from-carbonate-xenoliths_fig4_323914518)
- [7] LI, Zhen and Jill D. PASTERIS. Chemistry of bone mineral, based on the hypermineralized rostrum of the beaked whale *Mesoplodon densirostris*. *American Mineralogist* [online]. 2014, **99**(4), 645–653 [accessed. 2021-12-12]. ISSN 19453027. Available at: doi:10.2138/AM.2014.4571
- [8] *Biological mineral | Pocket Dentistry* [online]. [accessed. 2022-04-03]. Available at: <https://pocketdentistry.com/biological-mineral/>

- [9] TROTTER, Julie A. and Stephen M. EGGINS. Chemical systematics of conodont apatite determined by laser ablation ICPMS. *Chemical Geology* [online]. 2006, **233**(3–4), 196–216. ISSN 00092541. Available at: doi:10.1016/j.chemgeo.2006.03.004
- [10] ŽIGAITĚ, Živilė, Martin QVARNSTRÖM, Alyssa BANCROFT, Alberto PÉREZ-HUERTA, Henning BLOM and Per Erik AHLBERG. Trace and rare earth element compositions of Silurian conodonts from the Vesiku Bone Bed: Histological and palaeoenvironmental implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* [online]. 2020, **549** [accessed. 2022-04-21]. ISSN 00310182. Available at: doi:10.1016/J.PALAEO.2019.109449
- [11] KEENAN, Sarah W. From bone to fossil: A review of the diagenesis of bioapatite. *American Mineralogist* [online]. 2016, **101**(9), 1943–1951 [accessed. 2022-03-27]. ISSN 19453027. Available at: doi:10.2138/AM-2016-5737
- [12] How Do We Use the Rare-Earth Elements? [online]. no date [accessed. 2022-01-05]. Available at: doi:10.3133/fs20143078
- [13] PIPER, David Z. and Michael BAU. Normalized Rare Earth Elements in Water, Sediments, and Wine: Identifying Sources and Environmental Redox Conditions. *American Journal of Analytical Chemistry* [online]. 2013, **04**(10), 69–83 [accessed. 2022-04-21]. ISSN 2156-8251. Available at: doi:10.4236/AJAC.2013.410A1009
- [14] ANENBURG, Michael. Rare earth mineral diversity controlled by REE pattern shapes. *Mineralogical Magazine* [online]. 2020, **84**(5), 629–639 [accessed. 2022-04-21]. ISSN 0026-461X. Available at: doi:10.1180/MGM.2020.70
- [15] KAEGI, Ralf, Alexander GOGOS, Andreas VOEGELIN, Stephan J. HUG, Lenny H.E. WINKEL, Andreas M. BUSER and Michael BERG. Quantification of individual Rare Earth Elements from industrial sources in sewage sludge. *Water Research X* [online]. 2021, **11** [accessed. 2022-04-21]. ISSN 25899147. Available at: doi:10.1016/J.WROA.2021.100092
- [16] DUDDY, Lan R. Redistribution and fractionation of rare-earth and other elements in a weathering profile. *Chemical Geology* [online]. 1980, **30**(4), 363–381 [accessed. 2022-04-21]. ISSN 00092541. Available at: doi:10.1016/0009-2541(80)90102-3

- [17] ZHANG, Lei, Thomas J ALGEO, Ling CAO, Laishi ZHAO, Zhong-Qiang CHEN and Zhihong LI. Diagenetic uptake of rare earth elements by conodont apatite [online]. 2015 [accessed. 2022-04-21]. Available at: <http://www.elsevier.com/open-access/userlicense/1.0/>
- [18] MÖLLER, Peter and Michael BAU. Rare-earth patterns with positive cerium anomaly in alkaline waters from Lake Van, Turkey. *Earth and Planetary Science Letters* [online]. 1993, **117**(3–4), 671–676 [accessed. 2022-04-21]. ISSN 0012821X. Available at: doi:10.1016/0012-821X(93)90110-U
- [19] CHEN, Jianbo, Thomas J. ALGEO, Laishi ZHAO, Zhong Qiang CHEN, Ling CAO, Lei ZHANG and Yang LI. *Diagenetic uptake of rare earth elements by bioapatite, with an example from Lower Triassic conodonts of South China* [online]. B.m.: Elsevier. 1. October 2015. ISSN 00128252. Available at: doi:10.1016/j.earscirev.2015.01.013
- [20] TOSTEVIN, Rosalie, Graham A. SHIELDS, Gary M. TARBUCK, Tianchen HE, Matthew O. CLARKSON and Rachel A. WOOD. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chemical Geology* [online]. 2016, **438**, 146–162. ISSN 00092541. Available at: doi:10.1016/j.chemgeo.2016.06.027
- [21] PTÁČEK, Petr. Identification, Characterization and Properties of Apatites. In: *Apatites and their Synthetic Analogues - Synthesis, Structure, Properties and Applications* [online]. B.m.: InTech, 2016. Available at: doi:10.5772/62211
- [22] J. WAŇKOVÁ. *Rengenová spektroskopiem, Nové směry v analytické chemii, svazek II*. 2nd ed. 1984.
- [23] COMODI, P., Y. LIU, P. F. ZANAZZI and M. MONTAGNOLI. Structural and vibrational behaviour of fluorapatite with pressure. Part I: In situ single-crystal X-ray diffraction investigation. *Physics and Chemistry of Minerals* [online]. 2001, **28**(4), 219–224 [accessed. 2022-04-22]. ISSN 03421791. Available at: doi:10.1007/S002690100154
- [24] WILSON, Rory M., James C. ELLIOTT, Stephanie E.P. DOWKER and Ron I. SMITH. Rietveld structure refinement of precipitated carbonate apatite using neutron diffraction data. *Biomaterials* [online]. 2004, **25**(11), 2205–2213 [accessed. 2022-04-22]. ISSN 01429612. Available at: doi:10.1016/J.BIOMATERIALS.2003.08.057

- [25] NUTMAN, A. P. and C. R.L. FRIEND. Petrography and geochemistry of apatites in banded iron formation, Akilia, W. Greenland: Consequences for oldest life evidence. *Precambrian Research* [online]. 2006, **147**(1–2), 100–106 [accessed. 2022-04-22]. ISSN 03019268. Available at: doi:10.1016/J.PRECAMRES.2006.02.005
- [26] PARAT, Fleurice, Michael A. DUNGAN and Martin J. STRECK. Anhydrite, pyrrhotite, and sulfur-rich apatite: Tracing the sulfur evolution of an Oligocene andesite (Eagle Mountain, CO, USA). *Lithos* [online]. 2002, **64**(3–4), 63–75 [accessed. 2022-04-22]. ISSN 00244937. Available at: doi:10.1016/S0024-4937(02)00155-X
- [27] *PIXE - Particle Induced X-Ray Spectroscopy - Ústav jaderné fyziky AV ČR* [online]. [accessed. 2022-04-03]. Available at: [http://www.ujf.cas.cz/cs/oddeleni/oddeleni-neutronove-fyziky/historie/methods/methods\\_pixe.html](http://www.ujf.cas.cz/cs/oddeleni/oddeleni-neutronove-fyziky/historie/methods/methods_pixe.html)
- [28] JALLOT, Edouard and Ph MORETTO. Characterisation, by the PIXE method, of trace elements during physicochemical reactions at the periphery of bioactive glass pastilles in contact with biological fluids. *Instrumentation Science and Technology* [online]. 2006, **34**(4), 405–416 [accessed. 2022-04-22]. ISSN 10739149. Available at: doi:10.1080/10739140600648803
- [29] LLOVET, Xavier. Microscopy | Electron probe microanalysis. *Encyclopedia of Analytical Science* [online]. 2019, 30–38 [accessed. 2022-04-22]. Available at: doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.14369-0
- [30] YU, Huaguang, Hailu ZHANG, Xiaomin WANG, Zhongwei GU, Xudong LI and Feng DENG. Local structure of hydroxy-peroxy apatite: A combined XRD, FT-IR, Raman, SEM, and solid-state NMR study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [online]. 2007, **68**(10), 1863–1871 [accessed. 2022-04-22]. ISSN 00223697. Available at: doi:10.1016/J.JPCS.2007.05.020
- [31] ROMAN-LOPEZ, J., V. CORRECHER, J. GARCIA-GUINEA, P. PRADO-HERRERO, T. RIVERA and I. B. LOZANO. Effect of the chemical impurities on the luminescence emission of natural apatites. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* [online]. 2014, **126**, 142–147 [accessed. 2022-04-22]. ISSN 13861425. Available at: doi:10.1016/J.SAA.2014.01.128
- [32] KANIA, Patrik. INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE. no date.

- [33] *Ramanova spektroskopie / OptiXs* [online]. [accessed. 2022-04-08]. Available at: <https://www.optixs.cz/aplikace-53/spektroskopie-145/ramanova-spektroskopie-198>
- [34] INFRACERVENÁ A RAMANOVA SPEKTROSKOPIE. no date.
- [35] FLEET, Michael E. Infrared spectra of carbonate apatites: v2-Region bands. *Biomaterials* [online]. 2009, **30**(8), 1473–1481 [accessed. 2022-04-22]. ISSN 01429612. Available at: doi:10.1016/J.BIOMATERIALS.2008.12.007
- [36] MESTEK, Oto. ÚSTAV ANALYTICKÉ CHEMIE Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem pracovní text pro Podzemní výukové středisko JOSEF. 2010.
- [37] V, Otruba and Kanický V. Sborník ICP-OES a ICP-MS. *Spektroskopická společnost Jana Marka Marci*. 2009.
- [38] VÍTĚZSLAV OTRUBA. *Spektrometrie indukčně s vázaným plazmatem, Sborník přednášek 2015, SSJMM, ed. V. Otruba*. no date.
- [39] TWYMAN, R. M. ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY | Principles and Instrumentation. *Encyclopedia of Analytical Science: Second Edition* [online]. 2005, 190–198 [accessed. 2021-07-19]. Available at: doi:10.1016/B012-369397-7/00029-7
- [40] FAKULTA CHEMICKÁ ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ FACULTY OF CHEMISTRY INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY PROBLEMATIKA ANALÝZY MLÉKA POMOCÍ TECHNIKY ICP-OES BAKALÁŘSKÁ PRÁCE. no date.
- [41] WILSCHEFSKI, Scott C. and Matthew R. BAXTER. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. *The Clinical Biochemist Reviews* [online]. 2019, **40**(3), 115 [accessed. 2022-04-22]. ISSN 18380212. Available at: doi:10.33176/AACB-19-00024
- [42] WILSCHEFSKI, Scott C. and Matthew R. BAXTER. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. *Clinical Biochemist Reviews* [online]. 2019, **40**(3), 115–133 [accessed. 2022-04-23]. ISSN 18380212. Available at: doi:10.33176/AACB-19-00024
- [43] BECKER, Johanna Sabine. *Spectrometry*. no date. ISBN 9780470012000.

- [44] HILL, Steve J. *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*. no date.
- [45] *Hmotnostní spektrometrie*. no date.
- [46] MILDE, David. Hmotnostní Hmotnostní spektrometrie spektrometrie Mass Spectrometry (MS). 2003.
- [47] *Quadrupole Mass Filters – The Velasquez Group* [online]. [accessed. 2022-04-23]. Available at: <https://multiplexed.mit.edu/research/miniaturized-analytical-components-and-systems/quadrupole-mass-filters>
- [48] *mass spectrometry - Electrostatic field analysis | Britannica* [online]. [accessed. 2021-10-14]. Available at: <https://www.britannica.com/science/mass-spectrometry/Electrostatic-field-analysis>
- [49] L'ANNUNZIATA, Michael F. Solid Scintillation Analysis. *Handbook of Radioactivity Analysis* [online]. 2003, 845–987 [accessed. 2021-10-14]. Available at: doi:10.1016/B978-012436603-9/50016-8
- [50] *Faraday Cup | Mass Spec Pro* [online]. [accessed. 2022-04-10]. Available at: <http://www.massspecpro.com/detectors/faraday-cup>
- [51] *Laser Ablation ICP-MS Services| LA-ICP-MS | EAG Laboratories* [online]. [accessed. 2022-01-09]. Available at: <https://www.eag.com/techniques/mass-spec/la-icp-ms/>
- [52] UBIDE, Teresa, Cora A. MCKENNA, David M. CHEW and Balz S. KAMBER. High-resolution LA-ICP-MS trace element mapping of igneous minerals: In search of magma histories. *Chemical Geology* [online]. 2015, **409**, 157–168 [accessed. 2022-04-29]. ISSN 00092541. Available at: doi:10.1016/J.CHEMGEO.2015.05.020
- [53] BECKER, J. Sabine, Miroslav ZORIY, Andreas MATUSCH, Bei WU, Dagmar SALBER, Christoph PALM and J. Susanne BECKER. Bioimaging of metals by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Mass Spectrometry Reviews* [online]. 2010, **29**(1), 156–175 [accessed. 2022-04-29]. ISSN 02777037. Available at: doi:10.1002/MAS.20239
- [54] HARE, Dominic J., Kai KYSENIUS, Bence PAUL, Beate KNAUER, Robert W. HUTCHINSON, Ciaran O'CONNOR, Fred FRYER, Tom P. HENNESSEY, Ashley I. BUSH, Peter J. CROUCH and Philip A. DOBLE. Imaging metals in brain tissue by laser

- ablation - Inductively coupled plasma - Mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Journal of Visualized Experiments* [online]. 2017, **2017**(119) [accessed. 2022-04-29]. ISSN 1940087X. Available at: doi:10.3791/55042
- [55] *What is Laser Ablation ICP-MS Imaging? - TOFWERK* [online]. [accessed. 2022-04-10]. Available at: <https://www.tofwerk.com/laser-ablation-icp-ms-imaging/>
- [56] *Zobrazit Lateral Mapping of Metallic Materials Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* [online]. [accessed. 2022-04-23]. Available at: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/971/971>
- [57] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, Standards Reference Material 610. NIST 610 paper. *Certificate of Analysis*. no date.
- [58] *Analyte Excite+* [online]. [accessed. 2022-05-05]. Available at: <https://www.teledynecetac.com/products/laser-ablation/analyte-excite+>
- [59] MALÁ, Tereza. *REVISION OF THE CONODONT FAUNA FROM THE DEVONIAN/CARBONIFEROUS BOUNDARY INTERVAL IN THE MARBLE QUARRY AT KŘTINY 2*. no date.
- [60] GEOLOGICKÝCH VĚD, Ústav. *MASARYKOVA UNIVERZITA PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA Vysoce rozlišující stratigrafie spodního tournai Moravského krasu a Montagne Noire (Francie) Diplomová práce Vojtěch Cígler*. no date.
- [61] LAWRENCE, Michael G., Alan GREIG, Kenneth D. COLLERSON and Balz S. KAMBER. Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways. *Aquatic Geochemistry* [online]. 2006, **12**(1), 39–72. ISSN 13806165. Available at: doi:10.1007/s10498-005-4471-8
- [62] KALVODA, Jiří, Tomáš KUMPAN, Markéta HOLÁ, Ondřej BÁBEK, Viktor KANICKÝ and Radek ŠKODA. Fine-scale LA-ICP-MS study of redox oscillations and REEY cycling during the latest Devonian Hangenberg Crisis (Moravian Karst, Czech Republic). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* [online]. 2018, **493**, 30–43. ISSN 00310182. Available at: doi:10.1016/j.palaeo.2017.12.034
- [63] HALEY, Brian A., Gary P. KLINKHAMMER and James MCMANUS. Rare earth elements in pore waters of marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*

[online]. 2004, **68**(6), 1265–1279. ISSN 00167037. Available at: doi:10.1016/j.gca.2003.09.012

- [64] GEOLOGICKÝCH VĚD, Ústav, Disertační PRÁCE and Tomáš KUMPAN. *MASARYKOVA UNIVERZITA PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA VYSOCE ROZLIŠUJÍCÍ STRATIGRAFIE HRANIČNÍHO ÚSEKU DEVONU A KARBONU*. no date.

## 7. Seznam použitých zkratek

|          |   |
|----------|---|
| ICP-MS   | hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem                               |
| LA       | laserová ablace   |
| PAAS     | Post-Archean Australian Shale (průměrné složení postarchaické australské břidlice). |
| UCC      | Upper continental crust (průměrné složení svrchní zemské kůry)                      |
| SRM      | standardní referenční materiál  |
| NIST 610 | standardní referenční materiál skupiny National Institute of standards č. 610       |
| NIST 612 | standardní referenční materiál skupiny National Institute of standards č. 612       |
| REE      | Rare earth elements (prvky vzácných zemin)  |
| LREE     | Light rare earth elements (lehké prvky vzácných zemin)                              |
| MREE     | Medium heavy rare earth elements (středně těžké prvky vzácných zemin)               |
| HREE     | Heavy rare earth elements (těžké prvky vzácných zemin)                              |
| RTG      | Roentgen  |
| XRD      | X-Ray diffraction – Rentgenová difrakční analýza                                    |
| XRF      | X-Ray fluorescence analysis – Rentgenová fluorescenční analýza                      |
| PIXE     | Particle Induced X-Ray Spectroscopy – Rentgenová spektroskopie indukovaná částicemi |
| SEM      | Scanning electron microscopy – skenovací elektronová mikroskopie                    |
| IČ       | infračervené spektrum záření  |

