

**Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů**

**Distribuce stopových prvků ve skeletech některých
devonských útesotvorných organismů: srovnání
analytických metod pro materiály s extrémně vysokým
obsahem vápníku**

The distribution of trace elements in skeletons of selected
devonian reef-builders: comparison of analytical methods
for materials with extremely high calcium content

Diplomová práce

Vladěna Drábková



**Vedoucí diplomové práce: Ladislav Strnad, PŘF UK
Jindřich Hladil, GLÚ AV ČR**

Praha 2009

ABSTRAKT

Geochemický výzkum karbonátů může v současné době při použití moderních vysoce citlivých přístrojů poskytnout řadu informací o vlastnostech mořského prostředí z období jejich vzniku. Hmotnostní spektrometrie je jednou z významných metod stanovení stopových prvků ve fosilních organismech. Problémem při stopové analýze nízkých obsahů je kalibrace přístroje, nalezení vhodných standardů a v neposlední řadě nelehká paleoenvironmentální interpretace získaných dat. Tato práce se zabývá srovnáním analytické metody LA ICP-MS (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem s laserovou ablací) a analýzy roztoku pomocí ICP-MS pro materiály s extrémně vysokým obsahem vápníku. Metodika byla otestována na standardech a poté aplikována na reálné vzorky. Vzhledem k účelu měření a možným nepřesnostem při přípravě vzorku byla metoda LA ICP-MS shledána jako vhodnější. Pro získání lepších výsledků roztokovou analýzou bylo navrženo připravovat vzorky víceetapňovou mineralizací HNO_3 / $\text{HF} + \text{HClO}_4$. Z hlediska paleoenvironmentálních interpretací poskytují data naměřená v přírůstkových zónách stromatopory *Actinostroma clathratum* záznam, který reprezentuje tři různé klimatické systémy.

ABSTRACT

At the present time using modern, highly sensitive instruments, geochemical study of carbonates can provide a great deal of information on the properties of the marine environment at the time of its formation. Mass spectrometry is an important method for the determination of trace elements in fossil organisms. Problems are encountered in analysis of low contents in relation to calibration of instruments, finding suitable standards and, last but not least, the difficult paleo-environmental interpretation of the data obtained. This work is concerned with comparison of the ICP-MS (inductively coupled plasma – mass spectrometry) analytical methods and analysis of a solution using ICP-MS for materials with extremely high calcium content. The methods were tested on standards and then applied to real samples. The LA ICP-MS (laser ablation inductively coupled plasma – mass spectrometry) method was found to be preferable in relation to the purpose of the measurement and possible imprecisions in sample preparation. To obtain better results by solution analysis, it was proposed that the samples would be prepared by multi-step mineralization ($\text{HNO}_3 / \text{HF} + \text{HClO}_4$). From the standpoint of paleo-environmental interpretation, the data measured in the growth zones of *Actinostroma clathratum* stromatoporoid provide a record that represents three different climatic systems.

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1. Korelace změn poměru Mg/Ca (a) a Sr/Ca (b) s vývojem SST během let 1977-1986 v korálech ze Sanya Bay, Hainan Island, South China Sea metodou ICP-MS z roztoku (Wei et al. 2000).
- Obr. 2. *Scoliopora denticulata* - drobný tabulární korál z devonu.
- Obr. 3. *Stromatopora Stictostroma*, stáří frasn.
- Obr. 4. *Heterodicerias* - obří jurský mlž.
- Obr. 5. Neurčený rugózní korál devonského stáří.
- Obr. 6. Třetihorní, neogenní ústřice.
- Obr. 7. Koncentrace Ba, La a Yb v části korálu z Pandor Reef naměřené metodou LA ICP-MS v porovnání s koncentracemi z analýzy roztoku pomocí ICP-MS (Windham et al., 2003).
- Obr. 8. Schématické znázornění rozložení kontinentů v období před 367 mil let. (<http://www.palaeos.com>).
- Obr. 9. Stratigrafické schéma moravskoslezského devonu (Chlupáč, 2002).
- Obr. 10. Geografické rozmístění korálových útesů v současnosti.
- Obr. 11. Fotografie pořízená při odběru vzorků.
- Obr. 12. Pohled na stěnu v jeskyni Býčí skála.
- Obr. 13. Fotografie přístroje LA ICP-MS v Laboratoři plasmové spektrometrie LGÚ PřF UK.
- Obr. 14. Příprava vzorků pro měření na LA ICP-MS.
- Obr. 15. Změny koncentrací prvků Ce, U, Ba, Fe, Sr a Mg naměřených pomocí ICP-MS z roztoku napříč stromatoporovým profilem.
- Obr. 16a. Graf odchylek koncentrací prvků Mg, Ba, Sr, Rb, Zn, Y, Th, U a vzácných zemin ve standardu NIST 1d od referenčních hodnot
- Obr. 16b. Graf odchylek koncentrací prvků Mg, Ba, Sr, Rb, Zn, Y, Th, U a vzácných zemin ve standardu CCH-1 od referenčních hodnot.
- Obr. 17. Srovnání hodnot koncentrací vybraných prvků v materiálu MACS 1 změřené z roztoku a laserovou ablací (Strnad et al., 2009).
- Obr. 18. Časově rozlišený signál laserové ablace reálného vzorku BS28.
- Obr. 19. Změny koncentrací prvků Ce, U, Ba, Fe, Sr a Mg naměřených metodou LA ICP-MS napříč stromatoporovým profilem.
- Obr. 20a. Srovnání hodnot koncentrací prvků Mg, Fe, Sr a Mn naměřených roztokovou analýzou ICP-MS (sol.) po mineralizaci HNO₃ + H₂O₂ s hodnotami získanými analýzou LA ICP-MS (LA).
- Obr. 20b. Srovnání hodnot koncentrací prvků Ba, U a Ce naměřených pomocí ICP-MS (sol.) po mineralizaci HNO₃ + H₂O₂ s hodnotami získanými analýzou LA ICP-MS (LA).
- Obr. 21. Data z měřeného úseku napříč střídajícími se tmavými a světlými přírůstkovými zónami.

SEZNAM TABULEK

- Tab. 1. Základní stratigrafické členění devonského útvaru s významnými eventy.
- Tab. 2. Navážky vzorků a standardů pro měření pomocí ICP-MS.
- Tab. 3. Analytické podmínky měření na přístroji ICP-MS.
- Tab. 4. Přehled všech prvků stanovených analýzou roztoku ICP-MS a LA ICP-MS.
- Tab. 5. Porovnání koncentrací stopových prvků ve standardech NIST 1d a CCH-1 s referenčními hodnotami.

SEZNAM PŘÍLOH

- Příloha 1. Ukázky fosilních organismů macošského souvrství Moravského krasu (Zukalová, 1971).
- Příloha 2. Koncentrace prvků v kalibračním standardu NIST 612 (Pearce et al., 1997).
- Příloha 3. Koncentrace stopových prvků ve vzorcích BS1 – BS31 naměřené metodami ICP-MS z roztoku, LA ICP-MS a INNA.
- Příloha 4. Příspěvek do Goldschmidt Conference Abstracts 2009.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

BDH	The British Drug Houses
BS	Býčí skála
CCH-1	referenční materiál, krinoidní vápenec (Université de Liege, Belgie)
cps	counts per second
DLH	referenční materiál; sklo (P&H Developments, UK)
DWA	referenční materiál; karbonát (Université de Liege, Belgie)
FAAS	flame atomic absorption spectrometry - plamenová atomová absorpční spektrometrie
FNRS	Fonds National de la Recherche Scientifique
GLÚ AV ČR	Geologický ústav Akademie věd České republiky
GRR-6	referenční materiál; karbonát (Institute of Geophysical and Geochemical Prospecting, Čína)
LA ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem s laserovou ablací
LGÚ PŘF UK	Laboratoře Geologického ústavu Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy
MACS	referenční materiál, karbonát (USGS, USA)
MS-GRS	magnetic susceptibility stratigraphy gamma-ray spectrometry
Nd:YAG	neodymium-doped yttrium aluminium garnet
NFWO	National Fonds Wetenschappelijk Onderzoek (Belgie)
NIST	National Institute of Standards and Technology (USA)
PTFE	polytetrafluoretylen
REE	rare earth elements - prvky vzácných zemin
RSD	relativní směrodatná odchylka
SRM	standardní referenční materiál (zkratka používaná v USA)
sol. ICP-MS	inductively-coupled plasma mass spectrometry - hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem – analýza roztoku
SPZ	světlé přírůstkové zóny
SST	sea surface temperature - teplota mořské hladiny
TOC	total organic carbon - celkový organický uhlík
TPZ	tmavé přírůstkové zóny
ZF JU	Zemědělská fakulta Jihočeské Univerzity
ZO ČSS	Česká speleologická společnost, základní organizace

PODĚKOVÁNÍ

Zde bych chtěla poděkovat především školiteli diplomové práce RNDr. Ladislavu Strnadovi, PhD. Cení si jeho trpělivosti a ochoty zodpovědět všechny mé dotazy a času, který mi věnoval. Stejně tak patří mé díky spoluškoliteli RNDr. Jindřichu Hladilovi, DrSc. z GLÚ AV ČR v Praze, který mi poskytl studijní materiály a cenné rady. Děkuji grantové agentuře AV ČR za finanční podporu diplomové práce. Dále bych chtěla poděkovat panu RNDr. Ladislavu Chrastnému PhD. ze ZF JU v Českých Budějovicích za provedení části vybraných analýz. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat RNDr. Ondřeji Šebkovi za pomoc při měření na FAAS a paní Marii Fayadové za pomoc při přípravě vzorků. Také děkuji svým rodičům za podporu během celého studia.

OBSAH

1. ÚVOD.....	9
2. VÝZNAM STUDIA KARBONÁTOVÝCH HORNIN.....	10
2.2 Studium růstových zón fosilních organismů.....	15
2.3 Měření stopových prvků v karbonátech pomocí ICP-MS	16
2.4 Devon - členění, paleografie, organismy.....	19
2.5 Devon Moravského krasu.....	21
2.5.1 Organismy formující vápencové útvary devonu Moravského krasu.....	23
3. METODIKA PRÁCE.....	25
3.1 Referenční standardy pro analýzu roztoku	25
3.2 Studovaný materiál.....	25
3.3 Stanovení stopových prvků po mineralizaci vzorků	26
3.3.1 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	26
3.3.2 Plamenová atomová absorpční spektrometrie (FAAS).....	31
3.4 Přímé (in situ) metody.....	31
3.4.1 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem s laserovou ablací.....	31
3.4.2 Instrumentální neutronová aktivační analýza	33
4. VÝSLEDKY.....	34
4.1 Analýza roztoku ICP-MS.....	34
4.2 Měření in-situ pomocí LA ICP-MS.....	39
4.3 Srovnání výsledků analýzy roztoku ICP-MS a měření pomocí LA ICP-MS	42
5. DISKUZE.....	44
5.1 Data získaná z referenčních materiálů.....	44
5.2 Mineralizace vzorků pro roztokovou analýzu ICP – MS.....	44
5.3 Interference při měření pomocí ICP MS.....	44
5.2 Srovnání metod ICP-MS z roztoku a LA ICP-MS	45
5.5 Paleoenvironmentální vyhodnocení měřených dat.....	45
5.5.1 Možné ovlivnění výsledků měření fyziologií stromatopor a diagenézí.....	48
6. ZÁVĚR.....	50
7. LITERATURA.....	51

1. ÚVOD

V posledních letech se vědci zabývají studiem prvkového složení karbonátových hornin, jež poskytuje cenné paleoenvironmentální informace. V České republice jsou podobné detailní geochemické výzkumy fosilních karbonátů ojedinělé. Tato diplomová práce je zaměřena na testování postupů a metod a jejich aplikaci při stanovení stopových prvků ve stromatoporovém skeletu devonského stáří. Cílem diplomové práce je:

- srovnání analytických metod pro materiály s extrémně vysokým obsahem vápníku
- pokusit se o paleoenvironmentální interpretaci naměřených dat.

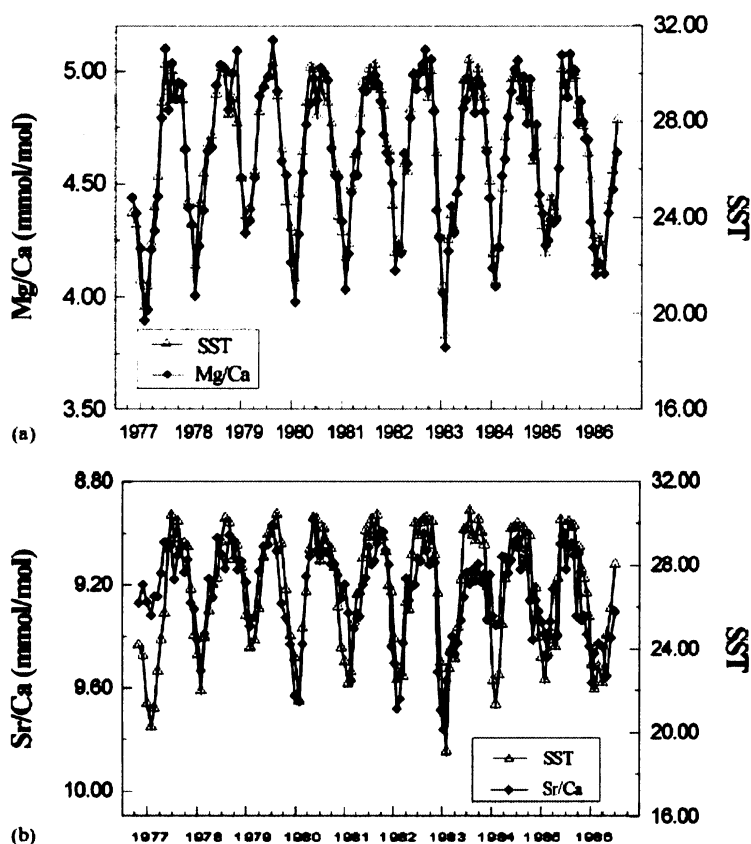
Obsah diplomové práce je rozdělen do dvou hlavních částí:

- kapitola Význam studia karbonátových hornin - zde jsou shrnuté doposud získané poznatky o geochemickém výzkumu karbonátů tvořených fosilními organismy,
- část, která začíná kapitolou Metodika práce, a která zahrnuje popis použitých postupů a metod, naměřené výsledky, diskuzi a závěr.

2. VÝZNAM STUDIA KARBONÁTOVÝCH HORNIN

Geochemický výzkum žijících organismů s vápnitými schránkami a fosilních karbonátů může v době moderních přístrojů a citlivých analýz poskytnout řadu informací o vlastnostech mořského prostředí z období jejich vzniku.

Během růstu do svých karbonátových schránek mořské organismy zabudovávají řadu stopových prvků. V současnosti se používá jakožto stopovačů pro prostředí, ve kterém organismus vyrůstal, především těchto prvků: Sr (výpočet teploty mořské hladiny), U (redoxní podmínky v oceánu), Mg (změny teploty mořské hladiny), Ba a Cd (oběh živin) a Pb a V (antropogenní znečištění).



Obr. 1. Korelace změn poměru Mg/Ca (a) a Sr/Ca (b) s vývojem SST během let 1977-1986 v korálech ze Sanya Bay, Hainan Island, South China Sea metodou ICP-MS z roztoku (Wei et al., 2000).

Teplota mořské hladiny (SST = sea surface temperature) ovlivňuje především hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O} = ((^{18}\text{O} / ^{16}\text{O})_{\text{vzorek}} / (^{18}\text{O} / ^{16}\text{O})_{\text{standard}} - 1) * 1000 \text{ ‰}$), dále poměry Sr/Ca, Mg/Ca, U/Ca a B/Ca ve skeletu korálů (Gagan et al., 1994). Na Obr. 1 je jako příklad uveden graf korelací poměrů Sr/Ca a Mg/Ca se změnami SST v korálech z Sanya Bay, Hainan Island, South China Sea (Wei et al., 2000). Srážky, výstupné proudy (upwelling) a přítékání říční vody regulují hodnoty $\delta^{18}\text{O}$, Cd/Ca, Mn/Ca a Ba/Ca (Shen et al., 1987; Lea et al., 1989). Poměry

stopových prvků jako například Pb/Ca, Cd/Ca a Cu/Ca v korálech odrážejí buď antropogenní nebo terestriální vliv na mořské prostředí (Dodge and Gilbert, 1984; Shen and Boyle, 1988). Koráli tvořící usazené karbonátové horniny nejsou jedinými mořskými živočichy, kteří zaznamenávají vývoj environmentálních parametru oceánů. Další vzorky ke karbonátové analýze poskytují mlži, foraminifery či šupiny ryb. Stejně jako je tomu u studia jiných materiálů, nemusí být ani v případě karbonátů vztah mezi environmentálním parametrem a koncentrací daného prvku jednoduchý a snadno interpretovatelný. Nicméně rekonstrukce přírodních a antropogenních vlivů je výchozím bodem pro předpovídání budoucího vývoje jednotlivých prostředí na Zemi.

Mezníkem pro studium přírůstkových zón korálů byl rok 1963, kdy Wells publikoval svou práci *Coral Growth and Geochronometry* (Wells, 1963). Wells spočítal denní přírůstky v rámci jednotlivých ročních cyklů u fosilních a žijících korálů a zjistil, že recentní živočichové vykazují přibližně 365 denních přírůstků v roce, zatímco koráli devonského stáří asi 400. Wells rozdíl opodstatnil změnou rychlosti zemské rotace. Předpokladem jeho teorie byla konstantní rychlost otáčení Země kolem Slunce. Také navrhl, že by koráli mohli sloužit jako nástroj absolutního datování. Strutton (1965) zjistil, že někteří devonští koráli vykazují rozdílné série měsíčních přírůstků. Runcorn (1964, 1966) použil vyvození počtu dnů v měsíci a roce k vypočítání změn momentu setrvačnosti Země v době od devonu do současnosti.

Důležitost Wellsovy hypotézy spočívá v tom, že nabízí jediný známý přímý způsob výpočtu rychlosti zemské rotace ve vzdálené minulosti. Paleontologická data mohou následně potvrdit či vyvrátit správnost teoretických výpočtů založených na astronomických a geofyzikálních poznacích. Fosilní a recentní organismy s akrečními skelety vykazují přírůstkové vrstvičky, považované za záznam ročních období, střídání dne a noci, lunárních cyklů, a dalších změn. Počet denních přírůstků v ročním cyklu udává počet dní za rok a tím i rychlost rotace Země v geologické minulosti (Galle 2008; ústní sdělení).

2.1 Příklady stavby karbonátových skeletů se záznamem ročních nebo sezónních růstových rytmů

Na základě konzultací poskytnutých spoluškolicíkem diplomové práce bylo vybráno pět příkladů fosilních organismů, na nichž je vidět záznam ročních nebo sezónních růstových rytmů.

Přírůstkové vrstvičky s jemnou strukturou, která zaznamenává i změny kratší než jeden rok nebo jednu sezónu, lze nalézt zejména v kompaktních stěnách tabulárních korálů. Tento materiál má navíc výhodu, že již původně byl skelet stavěn z nízkoohřečnatého kalcitu (na rozdíl od vysokohřečnatého kalcitu rugózních korálů nebo aragonitu stromatopor). Proto jsou přírůstkové vrstvičky tabulárních korálů méně rekrystalované. Nevýhodou však je, že kolonie

tabulátních korálů v Moravském krasu odumřely zpravidla již po několika letech, zatímco některé velké kolonie stromatopor mohly pokračovat v růstu až po více desítek let.



Obr. 2. *Scoliopora denticulata* - drobný tabulátní korál z devonu; cca 0,4 mm roční přírůstky (fotografie J. Hladil).

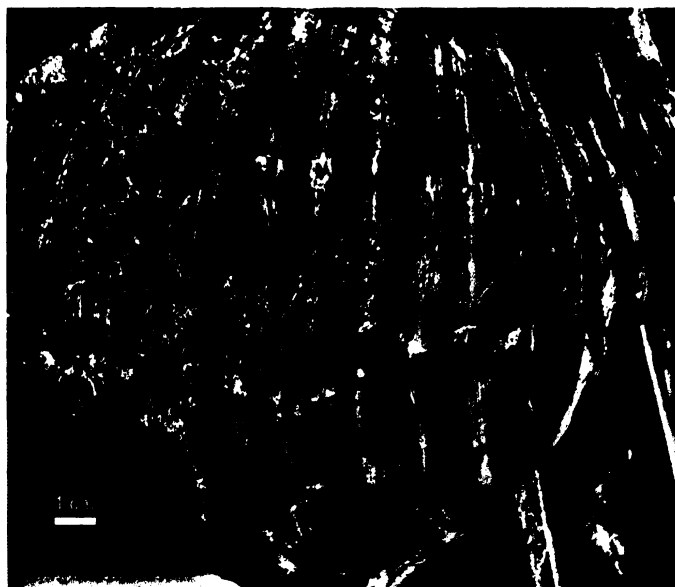
Na Obr. 2 je část podélného řezu stěnami tabulátního korála *Scoliopora denticulata* (ve výbruse). Materiál pochází ze spodnogivetských vápenců, z vrtu Slavkov-2 u Brna. Vzdálenost mezi červenými značkami na snímku (400 μm ve skutečnosti) odpovídá jednorocním přírůstkům. Další podrozdělení odpovídají změnám prostředí v průběhu roku. *Scoliopora denticulata* patřila mezi tabulátní korály s velmi pomalou tvorbou skeletu a nízkým metabolismem. Z těchto důvodů patří tyto typy tabulátních korálů k zajímavým objektům pro přímou (in situ) analýzu (například LA ICP-MS).

Stromatopory obecně poskytují delší řezy pro analýzu. Už coenostea (vápenaté kostry) střední velikosti (okolo 10-15 centimetrů v průměru) mohou zachycovat více než 10 ročních rytmů. Příklad takové stromatopory je na Obr. 3. *Stictostroma* má ještě jemnější stavbu skeletu, než v této práci analyzovaná *Actinostroma*. Dosažitelnost, nebo vyhledávání velkých stromatopor s jemnější stavbou skeletu (tangenciální laminy, vertikální pilířky, komůrky, měchýřky a pórézní mikrostruktury), má obecně tu výhodu, že stavba přírůstků není tolik narušená nebo až z části nahrazována periodicitou tvorby hrubších prvků skeletu (např. vytvoření jedné laminy a potom příliš velká mezera zaplněná následně karbonátovým tmelem). Odstup mezi tmavými přírůstkovými zónami na snímku je 5 až 7 mm. Rychlý růst těchto organismů příbuzných houbám je vykládán přítomností fotosyntetizujících symbiontů - stromatopory žily jen ve velmi mělké vodě v horní fotické zóně.



Obr. 3. Stromatopora *Stictostroma*, stáří frasn (fotografie J. Hladil)

Na Obr. 4 je zobrazena část povrchu schránky velkého mlže *Heterodicerias* ze Štramberka na severní Moravě; svrchnojurského stáří. *Heterodicerias* je přisedle žijící mlž s nesouměrnými miskami, který v tomto případě žil dlouhou dobu v mělké rozsedlině útesových vápenců. Přírůstkové vrstvičky jsou viditelné jako povrch schránky s reliéfem. Záznam obsahuje více než 20 let. Jemně strukturovaná, komplexní pásma pomalého růstu v rámci ročních rytmů jsou na snímku od sebe vzdálena 5 až 13 mm.



Obr. 4. *Heterodicerias* - obří jurský mlž (fotografie J. Hladil)

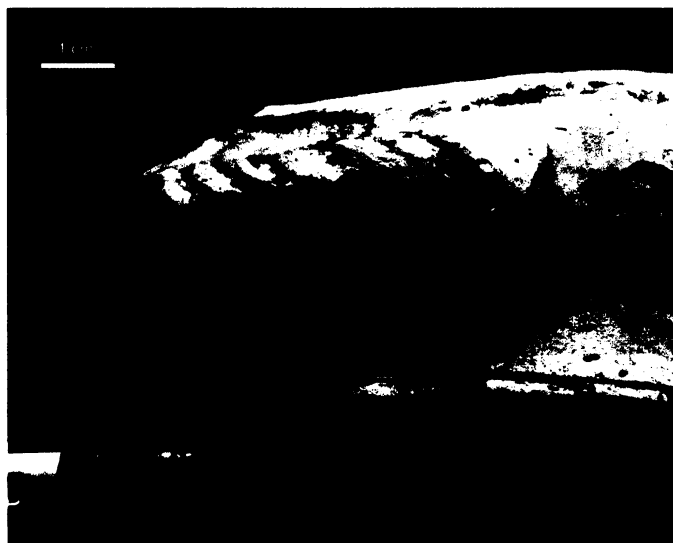
Korál na Obr. 5 pochází z moravského, čelechovického středního devonu, spodního givetu, z Růžičkova lomu. Velcí a osamocené rostoucí (solitérní) rugózní koráli jsou zajímaví tím, že vnější povrch jejich stěny je pozoruhodným záznamem přírůstkových vrstviček. Vzhledem k

pravděpodobné dietě a značné aktivitě polypa (růstové stádium) však bývají zaškrcená místa odpovídající pomalému růstu skeletu různě deformovaná, připomínající mírnou, někdy i výraznější „úhlovou diskordanci“. Dochází k tomu tehdy, pokud korál během zpomalení růstu mění svoji orientaci vůči staré a již opuštěné podložní části svého skeletu.



Obr. 5. Neurčený rugózní korál devonského stáří (fotografie J. Hladil).

Zajímavá jsou zde podrozdělení uvnitř hlavních zvlnění odpovídající ročním rytmům. Ta jsou sice velmi nepravidelná, ale místy naznačují nejen zde hojné podrozdělení na 6 celků, ale v kombinaci s tím i podrozdělení na přibližně 14 celků. Kombinovaná podrozdělení uvnitř ročního rytmu jsou interpretována jako skládání astronomických vlivů (pravděpodobně systému Země-Měsíc) s periodickým vývojem změn v mořské pánvi. Záznam je však značně rozrušen, místy až chaotizován, lokálními a zčásti nahodilými změnami v bezprostředním okolí korála, a zejména díky jeho značné aktivitě vztahované hypoteticky k příjmu stravy, odvířování sedimentu, jakož i ve spojitosti s nejrůznějšími reakcemi na bezprostřední okolí.



Obr. 6. Třetihorní, neogenní ústřice (fotografie J. Hladil).

Mlži jsou obecně často používaným materiálem pro sklerochronologické studie, studie o přírůstkových rytmech a vztahu prostředí a organismu (záznamu prostředí v jeho skeletu). Například na Obr. 6 je neogenní, badenská ústřice z ústřičných slapů na severozápad od Prostějova. V levé části jsou dobře vidět tmavé a světlé přírůstkové zóny odpovídající ročním rytům.

2.2 Studium růstových zón fosilních organismů

Moderní a historicky doložitelná astronomická data ukazují, že se délka dne během posledních 3000 let zvětšovala s konstantním přírůstkem přibližně 2.50 ± 0.3 msec/rok (Müller a Stephenson 1975). Teoretické výpočty mohou extrapolovat tuto hodnotu zpět do proterozoika. Důležitým předpokladem je, že rozptýlení energie v důsledku slapového tření zpomalilo otáčení Země. Dalšími faktory, které prostřednictvím ovlivňování setrvačnosti Země mohou působit na rychlost zemské rotace, jsou přerozdělování hmoty, které provází vývoj zemského jádra, konvekční proudy v zemském nitru, a topografické, magnetické a hustotní vazby mezi zemským jádrem a pláštěm. Pečlivým porovnáním paleontologických dat s geofyzikálními a astronomickými poznatky by bylo možné zjistit důležitost faktorů, které ovlivňují rychlost zemské rotace a které nejsou spojeny s přílivem a odlivem a jejich vztah k tidálním parametrům.

Creer (1975) uvedl seznam doposud shromážděných dat udávajících počet dní v roce pro jednotlivá období: křída 375 (Pannella, 1972), nebo 370,3 (Berry a Barker, 1968); trias 371,6 (Pannella, 1972); spodní karbon 398 (Wells, 1970), nebo 398 (Wells, 1970), nebo 398 (Pannella, 1972); devon 398 (Pannella, 1972); střední devon 405,5 (Pannella, 1972); spodní devon 410 (Mazzullo, 1971); silur 400 (Wells, 1963); střední silur 419 (Mazzullo, 1971); spodní silur 421 (Mazzullo, 1971); svrchní ordovik 412 (Wells, 1970); a střední kambrium 424 (McGuan, 1967).

Fanerozoikum lze podle výše uvedených dat rozdělit na pět period, během nichž došlo ke zpomalení, a tři periody s mírným zrychlením otáčení Země (Creer, 1975). Přejechy mezi jednotlivými etapami byly ostré a jejich původ byl pravděpodobně v zemském nitru (Galle, 2008; ústní sdělení).

Wood (1999) uvádí, že kvalitní záznam klimatu a ostatních změn prostředí lze získat i z ročních a meziročních přírůstků masivních korálů. Předpokladem je ovšem spojitý nebo téměř spojitý růst korála. Přírůstky mohou být korelovány s ročními cykly teploty a světla, stejně tak jako s cyklem reprodukčním, dostupností živin, sedimentací a zakalením (Beddemeier a Kinzie, 1976; Barnes a Devereux, 1988; Druffel, 1997). Kostry korálů navíc obsahují doprovodné prvky jako Sr, Ba, Cd a izotopové složení C a O, které také vypovídají o klimatických podmínkách. Roční cyklus $\delta^{18}\text{O}$ se pojí s vývojem teploty mořské vody, $\delta^{13}\text{C}$ zaznamenává primární produkci a fotosymbiotickou aktivitu (viz též Goodwin et al., 2003). Nicméně, růst korálů vnáší do interpretace záznamů pochybnosti, tedy výsledky mohou být nepřesné a izotopických analýz

fosilního materiálu je zatím málo. Dalším matoucím faktorem je diagenese korálových koster (viz též kapitola Diskuze). Problematikou vlivu podmořské diagenese na výpočty SST a interpretaci ostatních paleoenvironmentálních parametrů se ve své studii zabývají Alison et al. (2007).

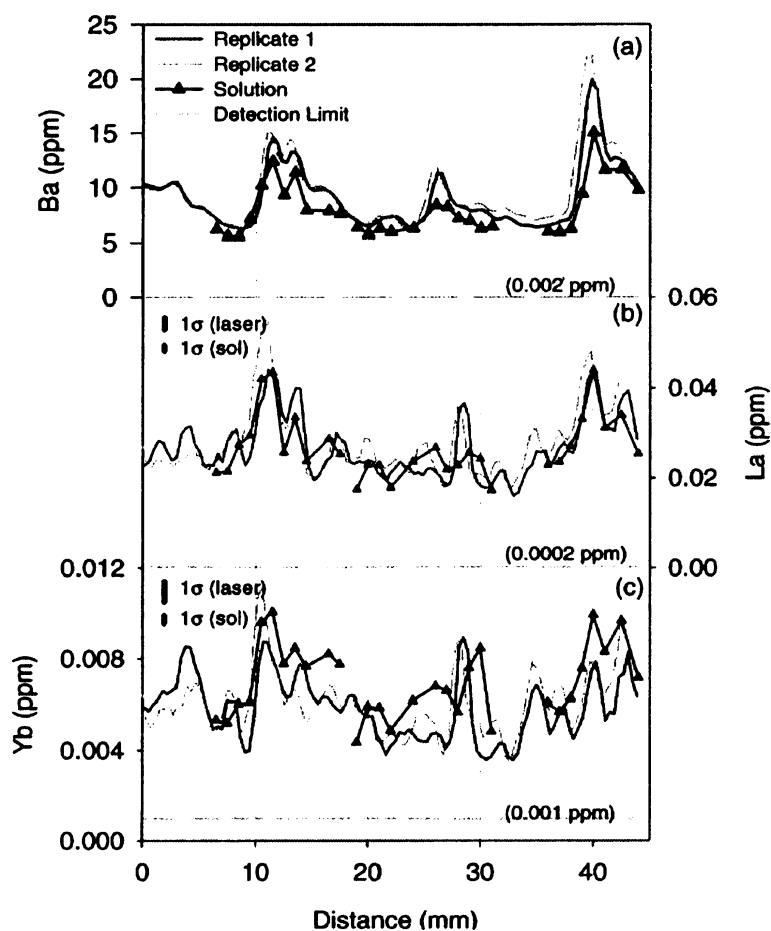
Geochemické metody zprostředkovávají nahlédnutí do prehistorických prostředí (Swart, 1981), porozumění diagenetickým pochodům (Brand, 1983) a původní mineralogii skeletů. Sorauf (1996) proměřil přírůstkové pásy rugózních korálů s vysokou přesností metodou stopování distribuce Mg a Sr pomocí elektronové mikrosondy. Růst značený střídáním pásů obohacených a ochuzených Mg umožnil odhad stupně diagenese korálů a částečně vypovídá i o chemismu mořské vody. Rosenberg a Jones (1975) použili elektronové mikrosondy ke studiu chemické distribuce v žijících a fosilních měkkýších a stromatolitech. Pravidelné výkyvy v koncentracích Ca a S u recentních mlžů mohou být korelovány se strukturou tidálních sérií. Opakující se rytmy Ca, Mg, Fe a Si byly nalezeny u stromatolitů.

Metody získávání sklereochronologických dat jsou shrnuty v pracích Le Tissier a Scrutton (1993), Sorauf (1996), Marschal et al. (2004), Runnalls a Coleman (2003), Young a Kershaw (2005). Sklereochronologii mlžů se zabývali Schone et al. (2002).

2.3 Měření stopových prvků v karbonátech pomocí ICP-MS

V České republice doposud nebylo publikováno mnoho prací zabývajících se touto problematikou. Příkladem práce, která se věnuje stanovení koncentrací stopových prvků ve fosilních karbonátech pomocí analýzy roztoku ICP-MS a LA ICP-MS je například studie Windham et al. (2003). Na Obr. 7 je graf, ve kterém jsou vyneseny křivky koncentrací Ba, La a Yb v korálu z Pandor Reef naměřené oběma metodami. Nejlépe se shodují křivky koncentrací Ba, jak je vidět v horní části grafu. Za povšimnutí stojí kopírování významějších změn koncentrací v opakovaném měření laserovou ablací i v analýze roztoku.

Hlavními problémy, které je při stanovování stopových prvků v karbonátech pomocí ICP-MS nutné vyřešit, jsou náročná kalibrace přístroje a nalezení vhodného interního standardu. Kalibrační standard při kvantitativní in-situ analýze stopových prvků v přírodních karbonátech pomocí LA ICP-MS má za úkol ustanovit vztah mezi odezvou signálu přístroje a koncentrací analytu. Pro omezení efektu matrice je vhodné ke kalibraci použít standard s podobným zastoupením hlavních prvků. Při aplikaci kalibračního standardu s podobnou maticí, jakou má zkoumaný materiál, je přístroj LA ICP-MS schopný kvantitativní analýzy, i když při měření dochází k částečné frakcionaci standardu i vzorku během ablace, transportu a ionizačního procesu. V současnosti neexistuje komerčně dostupný homogenní karbonátový standard.



Obr. 7. Koncentrace Ba, La a Yb v části korálu z Pandor Reef naměřené metodami LA ICP-MS a ICP-MS z roztoku. Osa x - koncentrace ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), osa y - vzdálenost v rámci řezu korálem (mm). Výsledky obou metod jsou srovnatelné. Za povšimnutí stojí kopírování významnějších změn koncentrací v opakovaném měření laserovou ablací i v analýze roztoku (Windham et al., 2003).

V mnoha studiích karbonátů byly jako kalibrační standardy použity referenční materiály NIST (National Institute of Standards and Technology, USA), což jsou sodno-vápenato-hlinito-křemičitanová skla. Nevýhodou může být, že efekty matrice, například ty, které se vyskytují během ablace povrchu vzorku, mohou zapříčinit rozdíly v signálu analytu mezi jednotlivými měřeními materiály. Vhodností aplikace skleněných standardů ke kalibraci LA ICP-MS při analýze karbonátů, jež mají dosti odlišnou fyzikální strukturu a chemické složení, se zabývali ve své práci například C. Craig et al. (2000). Cílem jejich studie bylo srovnat tři kalibrační strategie pro kvantitativní měření deseti stopových prvků v přírodních vápencích. Zmíněnými postupy byly: kalibrace pomocí (1) skel DLH (P&H Developments, UK) a NIST, (2) pelety z prášku CaCO_3 o vysoké čistotě, nabohacené roztoky o známé koncentraci stopových prvků, (3) pelety z práškových geologických referenčních materiálů s převažující karbonátovou maticí CCH-1, DWA-1 (Université de Liege, Belgie), NIST-1c, NIST-1b, GSR-6 (Institute of Geophysical and Geochemical Prospecting, Čína). Jako interní standard autoři nejprve aplikovali In. In se často používá jako interní standard při měření na ICP-MS z roztoku díky své střední hmotnosti, téměř 100% zastoupení a skoro úplné ionizaci. Jeho signál vykazoval u

jednotlivých měření velké rozdíly. Druhou volbou interního standardu byl nejméně hojný izotop vápníku ^{43}Ca . Při měření s ^{43}Ca došlo ke zlepšení přesnosti na krátkých časových intervalech i dlouhodobé reprodukovatelnosti signálu a proto byl vybrán jako interní standard. V této studii vykazují lepší výsledky referenční standardy vyrobené z lisovaných prášků oproti skleněným standardům. Autoři poukazují na nutnost citlivé přípravy pelet, při které je zajištěna homogenní distribuce stopových prvků.

Perkins et al. (1991) popsali kvantitativní analýzu karbonátových vzorků za použití standardů vyrobených z 10g CaCO_3 a přidaných oxidů vylisovaných do 30 mm pelet, které analyzovali k sestrojení kalibračních křivek. Ačkoli korelační koeficienty pro kalibraci byly obecně lepší než 0,98 a výsledky pro geologický materiál přijatelné, má tato metoda tři nedostatky. Za prvé, mechanickým vmícháním práškového oxidu do práškového základu nedojde k vytvoření homogenní směsi, což vede k velkým chybám při kalibraci. Druhým problémem jsou možné nepřesnosti při vážení a vpravování oxidů do báze. Poslední překážkou je fakt, že oxidy jsou obecně více refraktorní než karbonáty téhož prvku. Přidaný oxid, který je ve formě jednotlivých zrn, může ablovat jinak než karbonátová matrice a vnést tak chybu do kalibrace (Pearce et al., 1994). Lepších výsledků bylo ve zmíněné práci dosaženo při kalibraci pomocí pelet vyrobených přidáním jednorvkových roztoků o koncentraci $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ do 10 g CaCO_3 . Směs byla usušena, nadrcena, promíchána a nakonec vylisována do pelety s přísadkou 10% polyvinylalkoholu jako pojiva. Pelety vyrobené touto cestou jsou kompaktní, mají delší životnost a při jejich ablacii nedochází k nadměrnému odštěpování materiálu do plazmatu.

Strnad et al. (2009) se ve své studii zabývali srovnáním roztokové metody ICP-MS a LA ICP-MS při analýze vzorků vápenců vysrážených ze znečištěných skládkových výluhů se zvýšeným obsahem stopových prvků. Ke kalibraci použili karbonáty MACS-1 a MACS-2 (práškové pelety, USGS, USA) a referenční sklo NIST 612. MACS-1 byl shledán velmi vhodným kalibračním materiálem pro přímou analýzu stopových prvků metodou LA ICP-MS. Nejmenších odchylek od referenčních hodnot bylo dosaženo u prvků, které jsou v karbonátech přítomné ve vyšších koncentracích ($\text{RSD} < 5 \%$ pro Mn, Ba, Sr). Hodnoty naměřené při kalibraci referenčních materiálů NIST 612 a MACS-1 se výrazně nelišily. Nicméně, autoři považují použití referenčního materiálu NIST 612 za jednodušší než kombinaci dvou kalibračních materiálů pro různá rozpětí koncentrací stopových prvků. Kromě toho, NIST 612 obsahuje širší škálu prvků.

I přes potíže, které přináší kalibrace přístroje, se autoři shodují na tom, že LA ICP-MS je vhodnou metodou pro kvantitativní a semikvantitativní stanovení stopových prvků v karbonátových horninách (Craig et al., 2000).

2.4 Devon - členění, paleografie, organismy

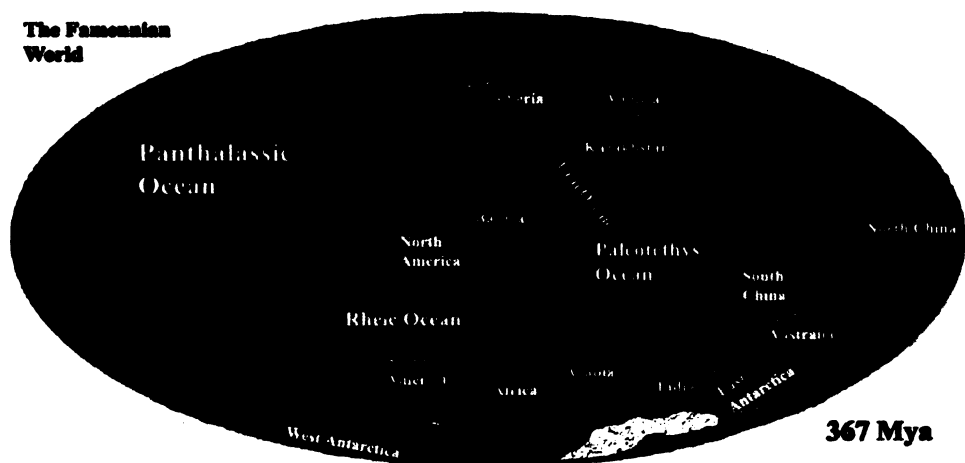
Jako devon označili roku 1839 Sir Roderick Impey Murchison a Adam Sedgwick soubor hornin mořského původu v jihozápadní Anglii. V geologické minulosti zaujímá časový úsek přibližně mezi 417 a 354 miliony let, tj. období trvající více než 60 milionů let. Podle měření přírůstků ve skeletech korálů se délka devonského roku odhaduje na 400 dní a délka tehdejšího dne na 21 hodin. Devon se dělí na tři oddělení (viz Tab. 1). Stratotypem spodní hranice (a zároveň prvním vytyčeným stratotypem na světě) je profil na Klonku u Suchomast nedaleko Berouna. Horní hranice má stratotyp v Montagne Noire v jižní Francii.

Tab 1. Základní stratigrafické členění devonského útvaru s významnými eventy.

epocha	podstupeň	stupeň	spodní hranice	významné eventy
devon	svrchní	famen	374,5 ± 2,6	kellwasserský event (transgrese); hranice frasn / famen
		frasn	385,3 ± 2,6	
				kačácký event (transgrese); eifel / givet bazální chotečský event (transgrese) dalejský event (transgrese); zlíchov / dalej bazální pražský event (regrese)

Rozložení kontinentů v devonu se ve srovnání se silurem vyznačovalo výrazným posouváním severozápadního okraje Gondwany k severu, tj. do tropického pásma jižní polokoule, což se týká i území dnešní České republiky. Podle paleomagnetického měření se nalézalo asi na 10-20° jižní zeměpisné šířky. Většina kontinentů byla rozložena v blízkosti rovníku, tedy v tropickém klimatickém pásmu. Jedno z možných schémat rozložení kontinentů v období před 367 mil let je znázorněno na Obr. 8. Tomu odpovídá obrovské, i z dnešního pohledu celosvětové, rozšíření korálových útesů v mělkých devonských mořích a aridní podmínky na větších souších v Laurasii (dnešní Severní Amerika a evropská část Ruska), Sibíři, Kazachstánii, Číně a na severu, severozápadě, severním pobřeží Gondwany (dnešní severní Afrika, střední Evropa, Austrálie). Celkové klima však nelze podle toho onačovat za velmi teplé. Velký jižní kontinent Gondwana, který zabíral značnou část polokoule včetně pólů, měl totiž ve svých různých částech klima značně různorodé. Tropický aridní i humidní vývoj byl již zmíněn, siliciklastický temperátní až chladnovodní vývoj má devon v jižní Americe, jižní Africe, Antarktidě a stopy zalednění ve svrchním devonu jsou známé z dnešní Brazílie, Bolívie a Peru. Díky tomu, že většina kontinentů byla soustředěna v teplém klimatickém pásmu, docházelo k migraci organismů podél šelfů na velké vzdálenosti. Jistou překážkou migrací byla horstva vzniklá mladokaledonskými procesy - např. při kolizi Laurencie a Baltiky - ta izolovala moře apalačské oblasti Severní Ameriky od ostatních moří teplého pásma. Je známo několik desítek devonských

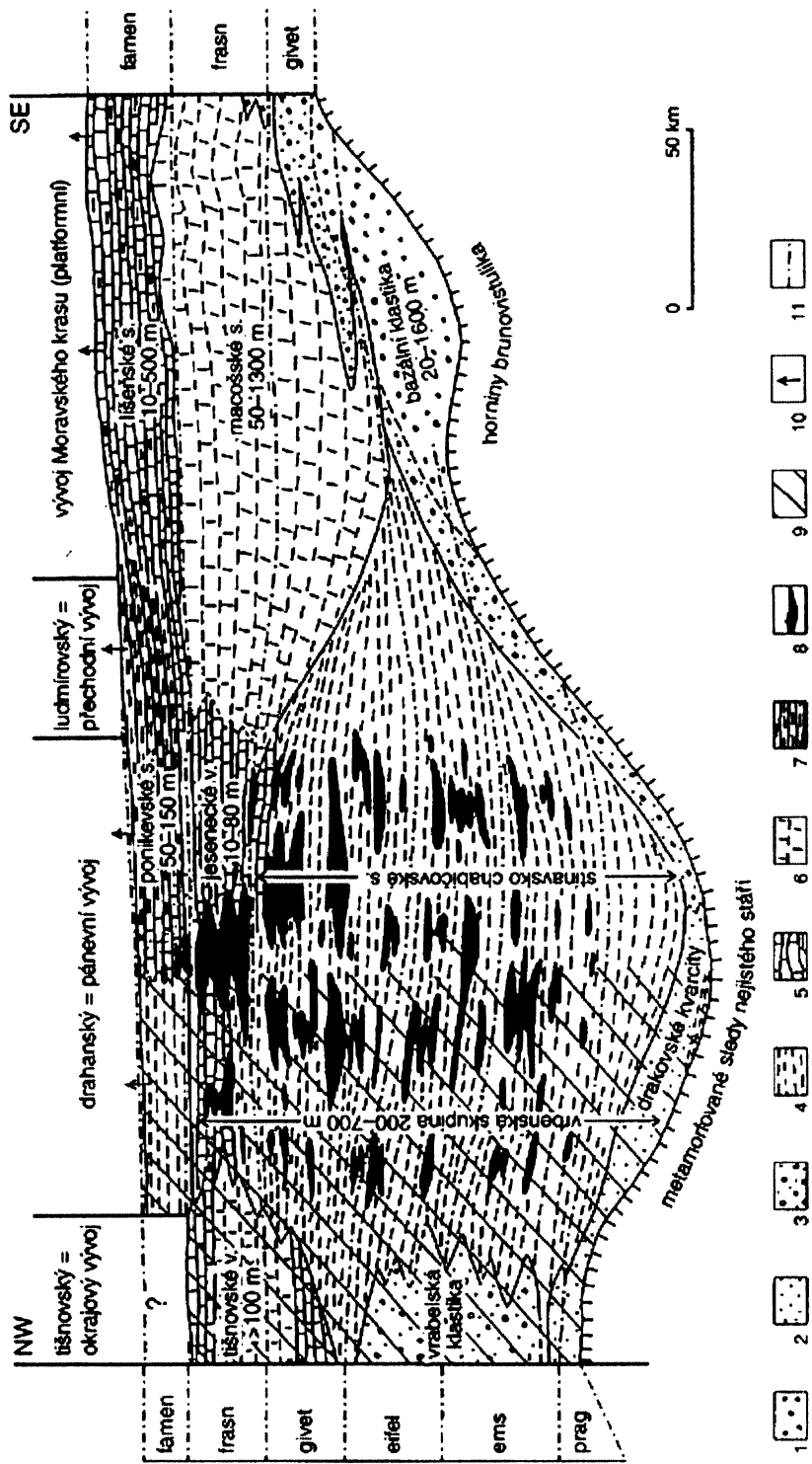
korálových druhů s celosvětovým rozšířením, od Malajsie nebo Kolymy přes Asii a Evropu až do Kanady. Oproti tomu dnes se tři čtvrtiny z 900 běžných korálových druhů drží v nepříliš navzájem podobných provinciích Indického a Tichého oceánu, jako by sledovaly spojitosti nejstaršího dochovaného oceánského dna na Zemi, které dosud nezaniklo subdukcí zemského pláště (druhohorní oceánské dno na jihozápadě Tichého oceánu) (Hladil, 1999). Posunem Gondwany k severozápadu se postupně značně redukovala šíře oceánských oblastí mezi Gondwanou a Severoatlanským kontinentem (Laurasií). Proto postupně mizely rozdíly ve faunách teplého pásma podmíněné paleogeografickou pozicí, ráz společenstev však silně ovlivňovaly místní podmínky, například přínos pevninského materiálu. Vývoj devonských uloženin ovlivňovaly globální události (eventy), zejména eustatické změny mořské hladiny podmíněné klimatickými výkyvy. Z těch byl významný například regresní event lochkov-prag, transgresní eventy dalejský, chotečský a kačácký ve spodním a středním devonu a zvláště nápadný kellwasserský event při hranici frasnú a famenu, který patrně odráží prudké ochlazení a znamenal jedno z největších vymírání v dějinách Země. Nejvyšší stav hladiny světového oceánu v devonu spadá do období givetu a frasnú, kdy dochází k velkým mořským transgresím. Zvětšují se plochy šelfů s podmínkami příznivými pro vznik karbonátových platform a korálovo-stromatoporových útesů. Růst útesů však byl náhle ukončen kellwasserským eventem. Někteří autoři zde předpokládají i mimozemský zásah – impakt nebeského tělesa. Z hlediska horotvorných procesů byl devon velmi neklidným obdobím: ve spodním devonu doznívaly účinky mladokaledonského vrásnění (kolize Laurentie a Baltiky), od středního devonu nastupují procesy vrásnění variského při kolizi Laurassie a Gondwany, které však vrcholí až v následujícím karbonském útvaru.



Obr. 8. Schématické znázornění rozložení kontinentů v období před 367 mil let. Na jižní polokouli se rozkládal prakontinent Gondwana, severně od něj kontinent Laurásie (<http://www.palaeos.com>).

2.5 Devon Moravského krasu

Vápence Moravského krasu se svým vzhledem a faunou na první pohled odlišují od ostatních karbonátových sedimentů České republiky. Byly uloženy v období, v němž převažovala tvorba a depozice kalcitu nad aragonitem. Analogické období je známo pouze z jury-křídly a zcela se liší od aragonitových období v nejmladším proterozoiku a kambriu, karbonu a permu nebo v třetihorách přes čtvrtohory až po dnešek. Mimo jiné je zajímavé, že tato období lze dobře srovnávat s nejvíce vyhlazenou křivkou změn výšky mořské hladiny v historii Země, a to tak, že kalcitová období se vyznačují dlouhodobě vysokou hladinou moří, aragonitová naopak (Hladil, 1999). V moravsko-slezské oblasti jsou devonské horniny mnohem více rozšířené než v Čechách. Jsou faciálně složité a lze zde rozeznat čtyři hlavní vývoje: drahanský (pánevní), vývoj Moravského krasu (prahový, platformní), ludmírovský (přechodní) a tišnovský (okrajový), jak je znázorněno na Obr. 9. Ve vývoji Moravského krasu převládá karbonátová sedimentace. Krystalinickým podkladem Moravského krasu je intruzivní těleso brněnského masivu proterozoického stáří, složené především z granitoidních hornin. Vlastní geologický vývoj Moravského krasu začal v paleozoiku, ve středním devonu. Tehdy došlo k poklesu východního okraje brněnského masivu a k vytvoření mořské sedimentační pánve. Nejstaršími horninami, které se začaly usazovat na novém mořském dně, jsou pestře zbarvené pískovce, arkózy a slepence. Tyto horniny jsou označovány jako bazální klastika devonu. Vznikly splachováním horninového materiálu z okolní pevniny v období teplého klimatu. Lemují celé území Moravského krasu na jeho západním okraji. Na transgresní klastika nasedají mocná souvrství (obecně macošská souvrství) často organodetritických vápenců (například tmavě šedé ramenonožcové josefovské souvrství, stromatoporové lažánecké, světle šedé korálové vilémovické). Vznikaly na mělkovodní karbonátové platformě s korálovými útesy a mezirifovými plošinami, jsou silně zkrasovělé a většina jeskyní Moravského krasu se nachází právě v nich. Jen malou část moravských devonských vápenců můžeme vidět na povrchu. Severně od Brna, v Moravském krasu nebo na Hané a u Hranic na Moravě vystupují rozlehlejší celky hornin a tvoří unikátní muzeum devonských vápenců s krasovými žleby a rozsáhlými jeskynními trakty. K vývoji Moravského krasu patří zajímavý výskyt devonu u Čelechovic s korálovým útesem givetsko-eifelského stáří a bohatou faunou (Chlupáč et al., 2002).



Obr. 9. Stratigrafické schéma moravoslezského devonu. 1 - bazální klastika, 2 - pískovce, kvarcity, 3 - pískovce a slepence, 4 - břidličné facie (v metamorfovaných sledech fylity, svory aj.); 5 - vápence různých typů; 6 - mělkvodní korálo-stromatorové karbonátové facie; 7 - břidlice s lydity; 8 - vulkanity; 9 - projevy regionální metamorfózy; 10 - sedimentace pokračuje do karbonu; 11 - chronostartigrafické hranice stupňů; v. - vrstvy; s. - souvrství. Délkové měřítko vyjadřuje předpokládanou vzdálenost mezi tektonickými deformacemi (Chlupáč a kol., 2002).

2.5.1 Organismy formující vápencové útvary devonu Moravského krasu

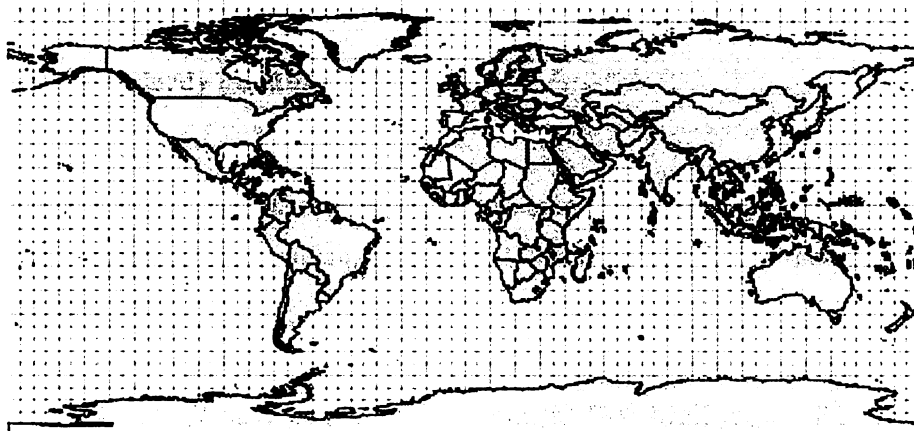
V devonských vápencích Moravského krasu můžeme pozorovat celé polohy s velmi bohatým zastoupením zkamenělin prvohorní mořské fauny. K hlavním zástupcům zkamenělin ve vápencích patří stromatopory, ramenonožci, konodonti, trilobiti a koráli. Stromatopory jsou vyhynulou skupinou výlučně mořských živočichů, kteří si vytvářeli masivní kostry z uhličitánu vápenatého zvané coenosteum. Systematické postavení je nejasné. Bývají kladeny do příbuznosti k žahavcům nebo k houbám, jmenovitě k třídě *Demospongea*, s níž mají řadu společných znaků. Stromatopory jsou známé od kambria do křídy, s maximálním rozkvětem v siluru a devonu, kdy byla jejich coenostea typickým stavebním kamenem korálových útesů. Stromatopory žily přisedle na dně teplých mělkých moří. V příznivých podmínkách se stromatopory stávaly skupinou na útesech převažující. Jednotlivé trsy jsou většinou masivní, válcovité, bočníkovité, destičkovité či rozvětvené a dosahují velikosti od několika milimetrů do několika metrů. Povrch trsu bývá hladký, granulovaný nebo bradavčitý. Trsy jsou tvořeny tenkými vodorovnými vrstvičkami zvanými pláty (*laminae*), které mohou být nahloučeny do makroskopicky rozeznatelných vrstev (*latilaminae*). Latilaminy jsou navzájem spojeny vertikálními sloupky (*pilae*); mohou buď spojovat dvě sousední latilaminy nebo mohou procházet větším počtem latilamin. K nejtypičtějším stromatoporám Moravského krasu patří zástupci rodu *Amhipora* (viz Příloha 1) a *Idiostroma* s větevnatými formami a *Actinostroma* (viz Obr. 3 v kapitole 2.1 a Příloha 1) s bočníkovými a plátovými trsy se zřetelnou síťovitou stavbou. Zkameněliny stromatopor jsou charakteristické pro lažánecké vápence.

Ramenonožci (*Brachiopoda*) jsou skupinou mořských živočichů, žijících přisedle na mořském dně. Vápnité schránky jsou podobné ulitám mlžů. Vyskytují se především v josefovských vápencích.

K významným vůdčím fosiliím pro mikrostratigrafické zařazení vápenců svrchního devonu a spodního karbonu patří tzv. konodonti. Jde o kuželovité a ploténkovité útvary se zoubky mikroskopických velikostí, u nichž není bezpečně známo jejich systematické postavení.

Koráli jsou typickou zkamenělinou vilémovických vápenců. Jsou zastoupeni řádem drsnatých korálů (*Rugosa*) a řádem korálů tabulátních (*Tabulata*). K typickým zástupcům rugosních korálů patří například koráli rodu *Acanthophyllum*. Z tabulátních korálů můžeme jmenovat např. *Caliopora* nebo *Scoliopora*. Koráli jsou mořští bentózní živočichové třídy *Anthozoa* (korálnatci) z kmenu *Coelenterata* (láčkovci). Devonští koráli Moravského krasu byli dříve považováni pouze za prvohorní evoluční záležitost, která neměla pokračování. Koráli žijí v mnohačetných koloniích identických polypů podobných sasankám. Horninotvorný význam láčkovců je velký, především těch, kteří se podíleli na složení korálových útesů a klastických sedimentů v jejich okolí (složených z korálového písku až bahna) – útesy, biohermy. Život těchto živočichů závisí na dostupnosti slunečního světla. Koráli udávají ráz fyzikální struktury korálových útesů, které

vznikají v tropických a subtropických mořích, jako například Velký bariérový útes na pobřeží Queenslandu v Austrálii. Na Obr. 10 je vidět geografický výskyt korálových útesů v současném oceánu.



Obr. 10. Geografické rozmístění korálových útesů v současnosti (www.afcd.gov.hk).

3. METODIKA PRÁCE

Analýza roztoku pomocí ICP-MS byla nejdříve provedena na referenčních standardech a poté aplikována na vzorky stromatopory z Býčí skály. Druhou použitou metodou pro stanovení stopových prvků byla LA ICP-MS.

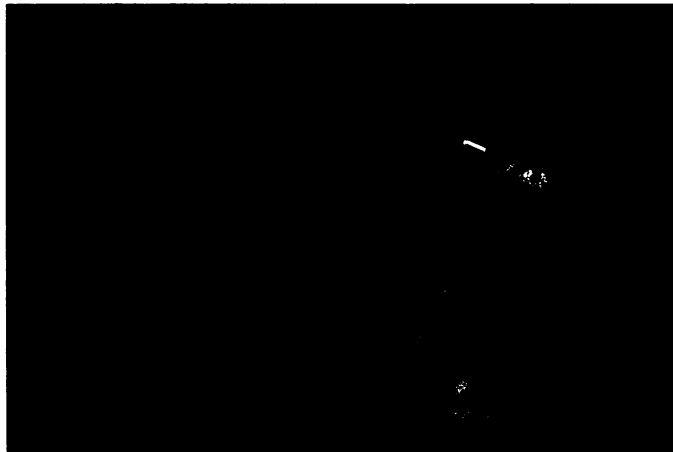
3.1 Referenční standardy pro analýzu roztoku

Pro měření byly použity dva referenční standardy:

- materiál NIST 1d; skládá se z jílovitého vápence (52,85 % CaO) odebraného v Putnam County, Indiana, USA, zakoupeno od NIST (Gaithersburg, USA), hodnoty uvedeny na www.nist.gov,
- materiál CCH-1 je krinoidní vápenec (52,12 % CaO), pochází z Ourthe Valley, Belgie; zakoupeno od Contact Group of Instrumental Geochemistry, FNRS-NFO, hodnoty převzaty z Roelandts a Duchesne (1994).

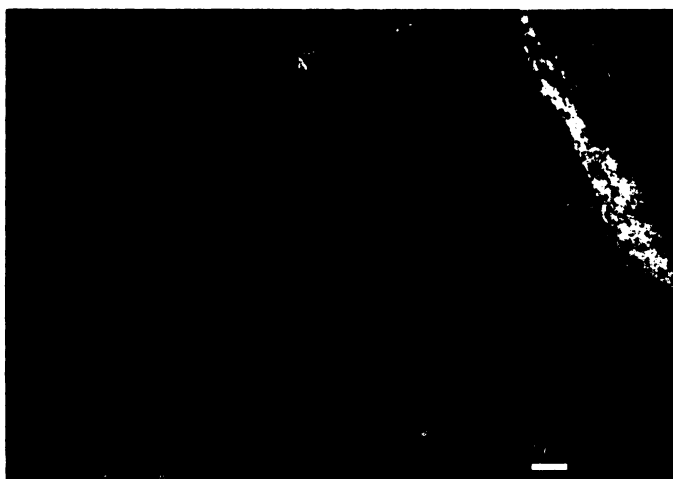
3.2 Studovaný materiál

Vzorky tvoří skelet (coenosteum) stromatopory *Actinostroma clathratum*. Skelet byl poměrně záhy vyplněn kalcitovým tmelem a spolu s ním později překrystaloval v podmínkách hlubšího pohřbení hornin. Profil skeletem poskytlo orientovaně vrtané horninové jádro (odvrtáno 2007



Obr. 11. Fotografie pořízená při odběru vzorků v jeskyni Býčí skála (fotografie J. Svozil).

J. Svozilem, ZO ČSS 6-01, dokumentární fotografie viz Obr. 11), z jeskyně Býčí skála nedaleko Josefova v údolí Křtinského potoka (poloha v jeskyni - Rozvodí za Šenkovým sifonem, pravá stěna naproti Mořskému oku, 309 m n.m). Na Obr. 12 vidíme stěnu jeskyně Býčí skála tvořenou stromatoporovými coenostey nacházející se nedaleko místa odběru vzorku. Materiál pochází ze středního devonu, a to ze střední části stupně givet (stratigrafická úroveň okolo 125 m na standardním MS-GRS (gamaspektrometrie v kombinaci s měřením magnetické susceptibility) profilu (Hladil et al. 2006); stáří ~ 389 +/- 3 Ma (Ogg et al., 2008). Litostratigrafické zařazení: vápence vývoje Moravského krasu, macošské souvrství, lažánecké vápence, jejich svrchní část.



Obr. 12. Pohled na stěnu se znatelným skeletem stromatopory v jeskyni Býčí skála (fotografie J. Svozil).

3.3 Stanovení stopových prvků po mineralizaci vzorků

Část vzorků stromatoporového profilu Býčí Skály byla mineralizována a koncentrace prvků z mineralizovaných vzorků byly analyzovány na přístroji ICP-MS. Pouze Fe bylo stanoveno přístrojem FAAS.

3.3.1 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

ICP MS je analytická spektrální technika, která kombinuje indukčně vázané plazma jakožto zdroj kladně nabitých částic, s hmotnostní spektrometrií, jež tyto částice detekuje. Vznik přístroje byl umožněn až po vyřešení problému, který představovalo propojení obou hlavních částí. Bylo potřeba zajistit pohyb nabitých iontů z prostředí atmosférického tlaku, ve kterém se nachází plazmový hořák, do prostředí s vysokým vakuem, ve kterém je umístěn detektor iontů. Výhodou této metody je značná produktivita a výkon přístroje, velmi nízká spotřeba vzorku a nízké detekční limity (Mihaljevič et al., 2004). Na Obr. 13 je fotografie přístroje ICP-MS s laserovou sondou v Laboratoři plasmové spektrometrie LGÚ PřF UK, na němž byly provedeny analýzy pro tuto práci.

Důležitou součástí měření pomocí ICP-MS jsou standardy. Externí standard zajišťuje stejné podmínky při měření standardu a vzorku. Interní standard slouží jak ke korekci výchylek změřených koncentrací analytu vzniklých náhodnou nestabilitou přístroje, tak k opravě případné ztráty citlivosti signálu. Jeho správná volba je proto důležitá pro kvantitativní stanovení. (Mihaljevič et al. 2004). Interní standard musí být dobře ionizovatelný prvek, který se v měřeném vzorku nevyskytuje. Obecně mají dobrou správnost měření s takovým interním standardem, který má dobrou frakcionaci jako stanovované prvky. Je obtížné zvolit takový interní standard, který je schopný pokrýt škálu prvků s rozdílnými chemickými vlastnostmi (chalkofilní, alkalické, litofilní prvky) (Zhongxing, 1999). ICP-MS je rychlou analytickou metodou, při níž je kalibrační křivka sestrojena pomocí jediného víceprvkového standardu. Tuto

křivku lze aplikovat pro rozsah hmot 5-256. Většina přírodních karbonátů (vápence, mramory, vápenaté schránky organismů, karbonatity a skupina vyvřelých hornin bohatých na CaCO_3) jsou si velmi blízké v celkovém složení, zatímco obsahy stopových prvků v nich se mohou významně lišit. Díky přibližně stejné matici lze ke kalibraci různých přírodních karbonátů aplikovat stejný standard (Pearce et al., 1994).



Obr. 13. Fotografie přístroje ICP-MS v Laboratoři plasmové spektrometrie LGÚ PŘF UK (fotografie C. Cuevas).

Analýza roztoků pomocí ICP-MS

Výchozím materiálem byl stromatorporový profil (viz Obr. 15) nařezaný po jednotlivých přírůstkových zónách na 31 částí (BS1 až BS31) a dva práškové referenční standardy NIST 1d a CCH-1. Nejprve byla provedena mineralizace $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ podle níže uvedeného postupu. Všechny použité kyseliny (HNO_3) byly o čistotě p.p. (Penta Chrudim, ČR) a byly dvakrát destilovány v křemenné destilační aparatuře. Použitá voda byla demineralizovaná (Milipore®, USA). Všechny použité zásobní lahvičky byly z materiálu HDPE (Nalgene®, USA).

Kyselinový rozklad $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$

- Jednotlivé pevné vzorky (BS 1 až BS 31) o přibližné hmotnosti 0,2 g byly vloženy do kádinky s 1 % (v/v) HNO_3 na dobu 5 minut a poté opláchnuty destilovanou vodou.
- Po usušení a zvážení (viz Tab. 2) bylo k pevným vzorkům a přidáno 4 ml HNO_3 a 1 ml demineralizované H_2O v PTFE nádobkách (Savillex®, Minentonka, USA). Totéž bylo provedeno s dvěma práškovými standardy CCH-1 a NIST 1d.
- Po skončení prudké reakce byly roztoky zahřívány na topné desce při 60°C do úplné

mineralizace vzorků.

- Dále byl přidán 1 ml konc. HNO_3 , nádobky uzavřeny a na topné desce zahřívány při teplotě 130 °C po dobu 2,5 hodiny.
- Po otevření PTFE nádobek byly jejich stěny včetně víčka opláchnuty destilovanou vodou a odpařovány na topné desce při 150°C do kapky o objemu přibližně 0.5 ml.
- Po zchlazení byly přidány dvě kapky konc. H_2O_2 . Vzorky byly spláchnuty 2% (v/v) HNO_3 a doplněny v odměrné baňce na 50 ml, protřepány a přelity do zásobní nádobky.
- Roztoky a blanky byly pro snížení efektu matrice desetkrát naředěny 2 % (v/v) HNO_3 .

Tab. 2. Navážky vzorků a standardů pro měření pomocí ICP-MS.

vzorek	hmotnost (g)	vzorek	hmotnost (g)
BS 1	0.2282	BS 17	0.3325
BS 2	0.2449	BS 18	0.3049
BS 3	0.5072	BS 19	0.3261
BS 4	0.3234	BS 20	0.3300
BS 5	0.3028	BS 21	0.4237
BS 6	0.2208	BS 22	0.4882
BS 7	0.1719	BS 23	0.1876
BS 8	0.3058	BS 24	0.1949
BS 9	0.2096	BS 25	0.3918
BS 10	0.3661	BS 26	0.2625
BS 11	0.3826	BS 27	0.1901
BS 12	0.2753	BS 28	0.2773
BS 13	0.1791	BS 29	0.3119
BS 14	0.2231	BS 30	0.3110
BS 15	0.3645	BS 31	0.3064
BS 16	0.3063	CCH-1	0.1997
		NIST 1d	0.1996

Postup při měření na ICP MS byl proveden podle Strnad et al. (2009). K analýze byl použit hmotnostní spektrometr X SERIES II (Thermo, Bremen, fotografie na Obr. 11). Podmínky analýzy jsou uvedeny v Tab. 3. Byly zkonstruovány tříbodové kalibrační křivky z kyselinových blanků a víceprvkového zásobního standardu (BDH Laboratory Supplies, UK), který byl naředěn na koncentraci 20 a 2 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Izotopy měřených prvků (přehled viz Tab. 4) byly zvoleny s ohledem na jejich zastoupení, aby byly prosté od isobarických překryvů a s minimálním ovlivněním interferencemi. Pro kontrolu tvorby oxidů ($\text{MeO}^+ / \text{Me}^+$) byl přidán roztok Ce (10 $\mu\text{g.l}^{-1}$ v 2 % HNO_3). Postup při analýze sestával z měření kyselinového blanku, kalibračního standardu, kyselinového blanku, procedurálního blanku, vzorků, procedurálního blanku, kontroly kalibrace a kontrolních standardů (Merck®, SRN). Data byla zpracována softwarem VG PlasmaLab a intenzity signálů pro měřené izotopy byly automaticky korigovány na základě

interpolace korekčních faktorů vypočtených z intenzit ^{74}Ge , ^{103}Rh a ^{187}Re . Kvalita dat byla ověřena pomocí referenčního materiálu CCH-1 a NIST 1d (viz Tab. 5). Podmínky měření na ICP-MS jsou uvedeny v Tab. 3. Detekční limity se rovnají trojnásobku směrodatné odchylky procedurálního blanku. Data byla korigována odečtením hodnot procedurálního blanku. Pro zpracování dat byl použit program MS Excel.

Tab. 3. Analytické podmínky měření na přístroji ICP-MS.

Přístroj	ICP-MS z roztoku	LA ICP-MS
	X SERIES II Thermo Bremen	X SERIES II Thermo Bremen
Výkon plasmového zdroje	1330 W	1305 W
Výkon odraženého paprsku	< 1 W	< 1 W
Průtok plasmového plynu	13 l/min (Ar)	12.8 l/min (Ar)
Průtok pomocného plynu	1.05 l/min (Ar)	1.15 l/min (Ar)
Průtok plynu v nebulizéru	0.78 l/min (Ar)	0.46 l/min (Ar)
Průtok nosného plynu		1.25 l/min (He)
Kužely	nikl	nikl
Skeňovací mód	peak jumping	peak jumping
Počet bodů na píku	3	1
Sběr dat	kontinuální	TRA
Klidový čas	10 ms	20 ms
Čas měření	3 x 50 s	160 s (30 Ar + 120 ablace)
Napětí na detektoru	3 095 V (PC), -1 700 V (AN)	3 099 V (PC), -1 700 V (AN)
Laserová ablace		NewWave Nd:YAG laser
Výstupní vlnová délka		213 nm
Operační mód		Q-switch
Energie laseru		450 μJ
Počet opakování		10
Průměr kráteru		100 μm
Rastrovací vzor		lineární, přibližně 500 μm
Celková citlivost přístroje	$\sim 2 \times 10^4$ cps per $\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$ Rh	$\sim 2 \times 10^5$ cps per ^{140}Ce v NIST 612 ($\sim 40 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
	$\sim 1.8 \times 10^4$ cps per $\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$ Re	$\sim 6 \times 10^5$ cps per ^{238}U v NIST 612 ($\sim 40 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
Tvorba oxidů (MeO^+/Me^+)	< 0.010 ($^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+ / ^{140}\text{Ce}^+$)	< 0.010 ($^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+ / ^{238}\text{U}^+$)
	10 $\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$	v NIST 612

V Tab. 4 je přehled všech prvků a jejich izotopů měřených na přístroji ICP-MS z roztoku a laserovou sondou. Pro každý měřený izotop je uveden jeho výskyt a detekční limit pro danou metodu.

Tab. 4. Přehled všech prvků stanovených analýzou roztoku ICP-MS a LA ICP-MS.

prvek	izotop (m/z)	výskyt (%)	DL ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)		prvek	izotop (m/z)	výskyt (%)	DL ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	
			sol. ICP-MS	LA ICP-MS				sol. ICP-MS	LA ICP-MS
Li	7	92,6	0,08	0,01	Rh ^a	103	100		
Be	9	100	0,039	0,01	Ag	109	48,16	0,006	
Mg	25	10	1,25	0,75	Cd	111	12,8	0,01	0,004
Ca ^b	43	0,14			Sb	121	57,3	0,006	0,011
Sc	45	100	0,05	0,02	Cs	133	100	0,008	0,001
V	51	99,75	0,04	0,04	Ba	137	11,2	0,065	0,121
Cr	52	83,8	0,25	0,1	Ba	138	71,7		
Cr	53	9,5	0,15	0,15	La	139	99,9	0,008	0,03
Mn	55	100	0,033	0,18	Ce	140	88,5	0,006	0,032
Fe	57	2,2		3,2	Pr	141	100	0,001	0,003
Co	59	100	0,02	0,01	Nd	146	17,2	0,01	0,02
Ni	60	26,1	0,6	0,12	Sm	147	15	0,005	0,001
Ni	62	3,59	0,7	0,21	Eu	151	47,8	0,002	0,001
Cu	63	69,2	0,08	0,09	Eu	153	52,2		0,001
Cu	65	30,83	0,06	0,12	Gd	157	15,65	0,006	0,003
Zn	68	18,8	0,4	0,42	Tb	159	100	0,0005	0,001
Ga	69	60,1	0,015		Dy	163	24,9	0,003	0,002
Ga	71	39,9	0,01	0,01	Ho	165	100	0,0005	0,001
Ge ^a	74	36,5			Er	166	33,6	0,0011	0,002
As	75	100	0,3	0,44	Tm	169	100	0,0005	0,001
Rb	85	72,17	0,025	0,01	Yb	172	21,9	0,001	0,001
Sr	86	9,86	0,15		Lu	175	97,4	0,0005	0,001
Sr	88	82,58		0,02	Re ^a	187	62,6		
Y	89	100	0,006	0,02	Pb	208	52,4	0,023	0,03
Zr	90	51,45	0,03	0,04	Bi	209	100	0,006	0,009
Zr	91	11,27	0,06		Th	232	100	0,012	0,002
Nb	93	100	0,012	0,004	U	238	99,27	0,001	0,0225

sol. ICP-MS analýza roztoku ICP-MS, ^a standard pro roztokovou analýzu ICP-MS,

^b standard pro LA ICP-MS

Vicestupňová mineralizace karbonátů (HNO_3 / $\text{HF} + \text{HClO}_4$)

Po provedení roztokové analýzy referenčních standardů připravených mineralizací $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ se ukázalo, že se vzorek touto cestou pravděpodobně zcela nemineralizoval. Pro ověření této hypotézy a ke zjištění povahy nerozpustného zbytku byly standardy NIST 1d a CCH-1 vícestupňově mineralizovány $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ s filtrací a krokem $\text{HF} + \text{HClO}_4$ dle níže popsaného postupu:

- Standardy NIST 1d a CCH-1 byly mineralizovány v PTFE nádobkách (Savilllex[®], Minentonka, USA) ve 4 ml konc. HNO_3 a 1 ml demineralizované H_2O .

- Po odeznění reakce byl přidán 1 ml konc. HNO_3 a nádoby byly uzavřeny a zahřívány po dobu 3 hodin na topné desce při teplotě 150 °C.
- Po otevření byly roztoky odpařovány do kapky a ta následně mineralizována ve 2% HNO_3 s jednou kapkou konc. H_2O_2 . Roztoky byly přefiltrovány papírovým filtrem do 25 ml odměrné baňky a doplněny po rysku 2 % (v/v) HNO_3 .
- Papírový filtr byl vysušen v Pt misce, spálen v peci při 900°C a mineralizován konc. HClO_4 a konc. HF. Poté byl roztok převeden pomocí 2 % (v/v) HNO_3 do 25 ml odměrné baňky a doplněn po rysku.
- Kvůli možné kontaminaci v peci byla ½ filtrů zkušebně spálena nad kahanem. Spálení bylo nedokonalé, filtry se nedostatečně rozkládaly v konc. HF a musely být vyřazeny.

Po přefiltrování vzorků karbonátů mineralizovaných $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ zůstal na filtru velmi jemný sotva viditelný prach; pravděpodobně silikátové povahy. Spálením filtru a mineralizací HF a HClO_4 byl získán roztok, z něhož byly na ICP-MS změřeny koncentrace prvků, které při mineralizaci $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ zůstávají vázané v nerozpustném zbytku. Sečtením obou koncentrací (naměřených v přefiltrovaném roztoku a v roztoku ze spáleného filtru) byly získány výsledné hodnoty (viz kapitola Výsledky).

3.3.2 Plamenová atomová absorpční spektrometrie (FAAS)

Atomová absorpční spektrometrie je roztoková metoda založená na měření absorpce světelného záření (volených vlnových délek) volnými atomy studovaného materiálu. FAAS je jedna ze základních metod pro výzkum prvkového složení materiálů. Pro naše měření byl použit plamenový atomový absorpční spektrometr (FAAS) australské firmy VARIAN (typ SpectrAA 280 FS) v laboratoři geologických ústavů PřF UK. Měření bylo provedeno pod odborným dohledem RNDr. Ondřeje Šebka. Pro analýzu byly použity roztoky mineralizované podle postupu uvedeného v kapitole 3.3.1. a dvě sady takto připravených roztoků 100 a 1000 krát naředěných. Atomovou absorpční spektrometrií bylo stanoveno Fe.

3.4 Přímé (in situ) metody

3.4.1 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem s laserovou ablací

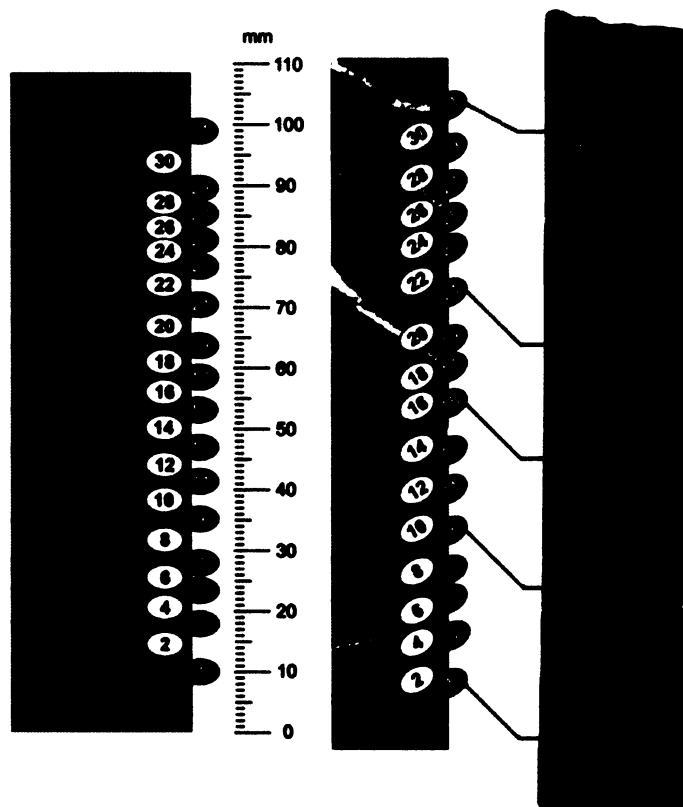
Laserová sonda ve spojení s ICP-MS slouží k přímé analýze vzorků v pevné fázi. Zdrojem záření (infračervené nebo ultrafialové) bývá nejčastěji laser s tuhou látkou nebo plynový pulzní laser. Paprsek dopadem na tuhý vzorek vytvoří kráter a přitom dojde k ablaci materiálu vzorku. Vzniklý aerosol je přiveden PTFE hadicí do plazmatu. Hloubka a průměr kráteru závisí na druhu materiálu a je proto vhodné systém kalibrovat stejnými materiály, např. silikáty sklem, kovy slitinami kovů, lisované prášky tabletami lisovaných referenčních materiálů (Mihaljevič et al., 2004). Laserová sonda byla poprvé spojena s hmotnostním spektrometrem s indukčně vázaným plazmatem v roce 1985 Grayem při analýze geologických materiálů pomocí

rubínového laseru. V devadesátých letech 20. století se Perkins et al. zabývali využitím LA ICP-MS ke kvantitativní analýze karbonátů. (Pearce et al., 1992; Ulens et al., 1994). Výhodou metody je minimální příprava vzorku, velké prostorové rozlišení a nízké detekční limity, které vyhovují pro měření většiny stopových prvků (Mihaljevič et al., 2004).

Analýza pevných vzorků na LA ICP-MS

K přímé analýze pevných vzorků byla použita metoda LA ICP-MS. Vzorky byly připraveny podle následujícího postupu:

- Vápencový profil (Obr. 14) byl nejprve nařezán na čtyři stejně dlouhé části (přibližně 3,5 x 1,5 cm).
- Dle předlohy (prostřední část Obr. 14) bylo označeno kovovým hrotem 31 míst k analýze.
- Ve světlých pruzích, které jsou širší, byly vyryty obdélníky o rozměrech cca 6 x 3 mm, ve tmavých byla ohraničena vrypem část pruhu (cca 7 x 1 mm).



Obr. 14. Příprava vzorků pro měření na LA ICP-MS. Profil byl nařezán na 4 destičky a bylo vyznačeno 31 míst k analýze.

Analýza byla provedena na hmotnostním spektrometru X SERIES II (Thermo, Bremen) ve spreji s laserovou sondou UP 213 NewWave (Nd:YAG laser o vlnové délce svazku 213 nm). Podmínky analýzy jsou uvedeny v tabulce 3. Způsob vpravení vzorku byl upraven tak, aby do přístroje zároveň vstupoval nebulizovaný roztok Re a In v 2 % (v/v) HNO₃ s aerosolem z abladovaného materiálu. Roztok Re a In se používá k nastavení optimálních podmínek plasmatu a k vyladění signálu přístroje. Jednotlivé vzorky (nařezané destičky) byly umístěny do skleněné ablační cely o objemu 32 cm³. Celou protéká He, což zabraňuje efektu frakcionace a zlepšuje účinky transportu (Horn a Günther, 2003). Během ablace se vzorek pohyboval tak, aby došlo k rovnoměrnému vypálení stopy v jedné linii (úsečkový rastr). Pro každou přírůstkovou zónu (BS1 až BS31) bylo provedeno pět analýz (pět úseček o délce 500 μm) a získaná data byla dále statisticky zpracována.

K externí kalibraci přístroje byl použit standard NIST 612 (hodnoty koncentrací převzaty z práce Pearce et al., 1997; viz Příloha 2). Průměr z korekčních faktorů, které byly vypočítány ze signálu ⁴³Ca obsaženého v kalibračním standardu a vzorcích, byl použit ke korekci výchylek způsobených náhodnou nestabilitou přístroje, efektu matrice a rozdílů v ablaci karbonátového materiálu oproti silikátovému sklu. Korekční faktory se pohybovaly v hodnotách od 0,6 do 1,5. Pomocí obsahu U v materiálu NIST 612 (40 μg.l⁻¹) byla monitorována tvorba oxidů, hodnoty poměru ²³⁸U¹⁶O⁺/²³⁸U⁺ byly nižší než 0,004. Postup měření sestával z měření blanku plynu (Ar + He), kalibračního standardu na začátku každého bloku a opakovaně po deseti měřeních. Před začátkem ablace byl měřen blank plynu po dobu 40 s. Data byla korigována na hodnotu blanku plynu, na interní standard a kontrolu kalibrace. Po posledním bloku měření byl analyzován syntetický referenční materiál ve formě práškové pelety MACS 1 (získáno od Dr. Stephena Wilsona z USGS v roce 2004). Původní práškový materiál pelet tohoto materiálu obsahuje umělé karbonáty obohacené stopovými prvky o koncentracích od 100 do 150 μg.g⁻¹. MACS 1 spolu s materiálem MACS 2 (nižší koncentrace prvků) jsou předmětem intentivního výzkumu a jsou kandidáty na certifikované referenční materiály. Detekční limity byly spočteny jako trojnásobek směrodatné odchylky blanku plynu. Pro zpracování dat byl použit program MS Excel.

3.4.2 Instrumentální neutronová aktivační analýza

Instrumentální neutronová aktivační analýza (INNA) je vysoce citlivá metoda analýzy chemického složení látek, založená na zachytu neutronů v jádrech zkoumané látky. Stanovení spočívá ve srovnání aktivity daného prvku v ozářeném vzorku a ozářeného standardu o známých parametrech. Analýzu vzorků BS1 až BS31 provedl Jaroslav Frána, prom. fyz., CSc., Ústav jaderné fyziky AV ČR. V této práci sloužila INNA pouze pro srovnání s výše uvedenými metodami.

4. VÝSLEDKY

4.1 Analýza roztoku ICP-MS

V první fázi byla provedena analýza roztoků standardů NIST 1d a CCH-1 mineralizovaných cestou $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$. Postup byl poté aplikován na vzorky stromatopory BS1 – BS31.

Analýza standardů po mineralizaci $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$

V Tab. 5 jsou uvedeny koncentrace prvků ve standardech NIST 1d a CCH-1 z analýzy roztoku pomocí ICP-MS stanovené po rozkladu $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$.

Při měření bylo dosaženo dobré přesnosti dat :

- NIST 1d : RSD < 5 % všechny hodnoty kromě: Li (12 %), Be (10 %), Nb (24 %)
- CCH-1: RSD < 5 % všechny hodnoty kromě: Be (11 %) a Nb (12 %)

Tab. 5 uvádí rovněž referenční hodnoty analyzovaných standardů. Důležitá je informace ze sloupce kvality dat. Hodnoty se dle kvality dělí do tří skupin:

- „certifikovaná hodnota“ (kategorie pro NIST 1d, pouze v případě prvků Mg, Mn, Zn, Sr)
- „referenční - necertifikovaná“ (kategorie pro NIST 1d; 2 prvky) / „doporučená hodnota“ (kategorie pro CCH-1, 20 prvků)
- „informativní“ (pro kategorie NIST 1d; 22 prvků) / „provizorní“ (kategorie pro CCH-1; 14 prvků)

Správnost naměřených dat lze ověřit porovnáním s referenčními hodnotami. Odchylky od referenčních hodnot se pohybovaly v rozmezí od 0 do 90 %; pro většinu hodnot však nepřesáhly 20 %. V případě referenčního materiálu NIST 1d byla nejsprávnější hodnota koncentrace U (2,3 %), pro prvky Sr, U, Mn, Mg a Zn byla odchylka od referenční hodnoty < 10 %, pro Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Ho < 20 %. Největší odchylky vykazují koncentrace prvků Th (45 %) a Rb (60%). Co se týká referenčního materiálu CCH-1, nejmenší odchylku má Eu (0%) a Mn (0,3 %), dále pro Mg, Mn, Y, Nd, Sm, Eu, Dy a Yb jsou odchylky < 5%. Nejmenší přesnosti bylo dosaženo pro Tb (25 %).

Tab. 5. Porovnání koncentrací stopových prvků ve standardech NIST 1d a CCH-1 s referenčními hodnotami. Uvedené hodnoty byly naměřené pomocí ICP-MS z rotoků připravených a) mineralizací HNO₃ + H₂O₂ (Min 1) a b) víceetapovou mineralizací HNO₃ / HF + HClO₄ (Min 2).

	NIST 1d							CCH-1						
	naměřené hodnoty				referenční hodnoty			naměřené hodnoty				referenční hodnoty		
	(μg.g ⁻¹)				(μg.g ⁻¹)			(μg.g ⁻¹)				(μg.g ⁻¹)		
	Min 1	SD	Min 2	SD	SD	k.d.	Min 1	SD	Min 2	SD	SD	k.d.		
Li	0,08	0,01	2,68	0,02			<0,08	0,02	0,77	0,02				
Be	0,07	0,01	0,13	0,001	0,1	i.v.	0,04	0,005	0,08	0,004	0,2	0,1 p.v.		
Mg	1376	5,68	1813	8,84	1815	60,3 cer.v.	21148	585	17509	70	17600	1200 r.v.		
Sc	1,18	0,01	0,60	0,01			1,10	0,03	0,45	0,002	0,46	0,04 r.v.		
V	5,01	0,03	7,10	0,12	10	i.v.	6,7	0,14	7,66	0,11	8,70	1,9 r.v.		
Cr	7,80	0,11	9,73	0,73	8,21	1,4 ref.v.	4,5	0,12	4,23	0,13	7,40	2,9 p.v.		
Mn	216	0,67	203	1,23	209	5 cer.v.	51,2	0,90	52	0,39	50,0	20 p.v.		
Co	2,42	0,02	1,07	0,03			2,23	0,04	0,92	0,03	0,26	0,04 p.v.		
Ni	19,8	0,12	5,35	0,23	4	i.v.	7,7	0,27	9,00	1,88	8,00			
Cu	5,61	0,03	1,26	0,25			2,28	0,06	0,95	0,24	3,00	2 p.v.		
Zn	16,8	0,13	17,01	0,95	17	2,4 cer.v.	25,3	0,71	26,7	1,95	24	4 r.v.		
Ga	2,94	0,03	0,67	0,02	1	i.v.	0,27	0,01	0,33	0,01	0,5	0,1 p.v.		
Rb	2,56	0,01	5,18	0,07	6	i.v.	0,69	0,02	2,11	0,08	2,70	0,5 r.v.		
Sr	240	0,56	283	0,69	256	8,5 cer.v.	269	5,21	321	0,50	284	21 r.v.		
Y	4,17	0,01	4,24	0,01	5	i.v.	5,78	0,11	5,86	0,04	5,8	0,9 r.v.		
Zr	0,84	0,02	2,31	0,57			1,57	0,03	2,24	0,12	8,00	6 p.v.		
Nb	0,01	0,001	0,62	0,08	0,7	i.v.	0,02	0,002	0,40	0,002	0,8	0,7 p.v.		
Cs	0,10	0	0,22	0,01	0,4	i.v.	0,00	0,002	0,002	0,002	0,12	0,05 p.v.		
Ba	20,7	0,1	35,3	1,75	29,6	9,9 ref.v.	2,4	0,05	4,63	0,09	6,60	2,5 p.v.		
La	2,72	0,014	3,15	0,127	4	i.v.	5,37	0,102	5,43	0,026	4,70	0,40 r.v.		
Ce	3,20	0,014	4,12	0,169	4	i.v.	3,90	0,084	4,05	0,038	3,40	0,50 r.v.		
Pr	0,49	0,004	0,576	0,020	0,60	i.v.	0,98	0,019	0,996	0,011	0,84	0,14 r.v.		
Nd	1,87	0,010	2,239	0,019	3,00	i.v.	3,87	0,087	4,003	0,017	3,70	0,60 r.v.		
Sm	0,38	0,009	0,441	0,004	0,50	i.v.	0,79	0,024	0,798	0,010	0,75	0,10 r.v.		
Eu	0,09	0,002	0,101	0,002	0,10	i.v.	0,16	0,004	0,167	0,001	0,16	0,02 r.v.		
Gd	0,46	0,015	0,505	0,004	0,50	i.v.	0,81	0,018	0,894	0,005	0,76	0,09 r.v.		
Tb	0,07	0,002	0,076	0,000	0,09	i.v.	0,13	0,004	0,131	0,001	0,10	0,02 r.v.		
Dy	0,41	0,007	0,422	0,011	0,60	i.v.	0,68	0,012	0,693	0,004	0,65	0,09 r.v.		
Ho	0,09	0,001	0,089	0,001	0,10	i.v.	0,14	0,004	0,137	0,001	0,12	0,05 p.v.		
Er	0,26	0,006	0,269	0,001	0,40	i.v.	0,38	0,006	0,396	0,001	0,35	0,05		
Tm	0,04	0,001	0,035	0,000			0,05	0,002	0,048	0,001	0,05	0,01 p.v.		
Yb	0,20	0,005	0,211	0,002	0,30	i.v.	0,28	0,006	0,290	0,004	0,27	0,03 r.v.		
Lu	0,03	0,001	0,030	0,000			0,04	0,002	0,039	0,001	0,04	0,01 r.v.		
Pb	0,7	0,007	6,18	0,41			3,3	0,06	5,81	0,22	6,00	3 p.v.		
Bi	<0,01		0,06	0,04			<0,01	0,001	0,04	0,05	0,06	p.v.		
Th	0,26	0,010	0,37	0,01	0,5	i.v.	0,23	0,01	0,29	0,004	0,29	0,03 r.v.		
U	1,1	0,003	1,16	0,01	1	i.v.	3,6	0,06	3,62	0,05	3,7	0,2 r.v.		

k.d. kategorie dat, cer.v. certifikovaná hodnota, ref.v. referenční - necertifikovaná hodnota, r.v. doporučená hodnota, p.v. provizorní hodnota, i.v. informativní hodnota.

Analýza vzorků po mineralizaci $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$

Koncentrace prvků změřených metodou ICP-MS ve stromatopoře *Actinostroma clathratum* jsou uvedené v tabulce v Příloze 3. Při měření bylo dosaženo velmi dobré přesnosti. Relativní směrodatná odchylka pro jednotlivé prvky:

< 1 % Mn, Co, Ni, Sr, La

< 5 % V, Cu, Zn, Ga, Ba, Ce, Pr, Nd, Dy, Ho, Yb, U

< 10% Sm, Eu, Gd, Tb, Er, Tm

< 20% Cr, Cd, Lu, Pb

Hodnoty pro prvky Li, Be, Ni, Cu, Ga, As, Rb, Zr, Nd, Cs, Tl, Pb a Th se pohybují buď pod nebo na hranici detekčního limitu. Nejvyšší koncentrace byly naměřeny u těchto prvků: Mg $3534 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Mn $27,2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Zn $1,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ a Sr $192 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Koncentrace vzácných zemin se pohybují nad hranici detekčních limitů, a to v hodnotách od $0,001 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Lu) do $0,8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (La). Obr. 15 znázorňuje změny koncentrací prvků Ce, U, Ba, Fe, Sr a Mg naměřených pomocí ICP-MS z roztoku napříč stromatoporovým profilem.

Analýza standardů po mineralizaci $\text{HNO}_3 / \text{HF} + \text{HClO}_4$

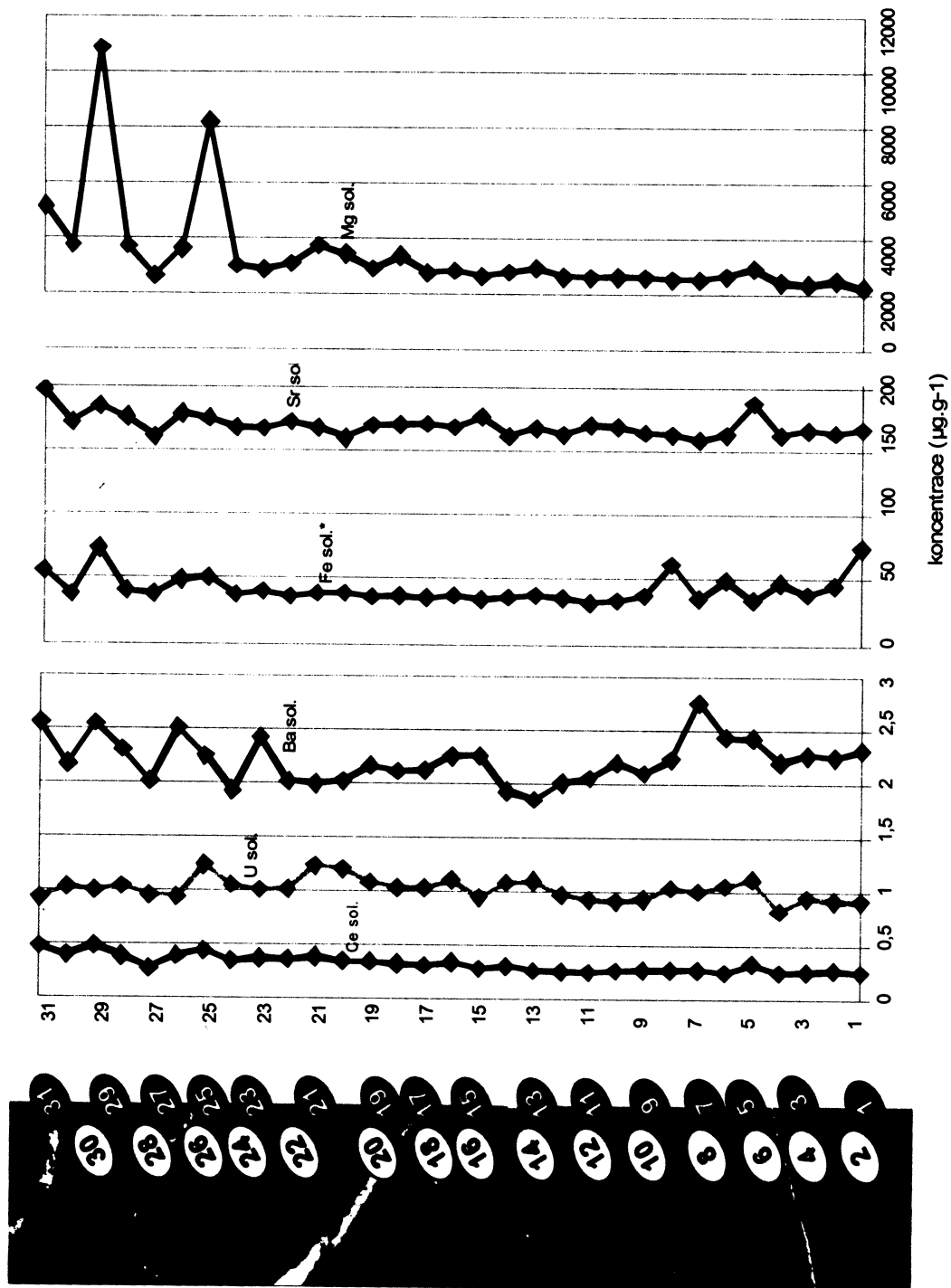
Druhým postupem byla vícestupňová mineralizace $\text{HNO}_3 / \text{HF} + \text{HClO}_4$ a následná analýzy roztoku ICP-MS, která byla provedena pouze se standardy NIST 1d a CCH-1.

Tab. 4 uvádí koncentrace stopových prvků ve standardech NIST 1d a CCH-1 stanovené z roztoku připraveného vícestupňovou mineralizací $\text{HNO}_3 / \text{HF} + \text{HClO}_4$ naměřené pomocí ICP-MS.

I v případě tohoto měření byla přesnost dat relativně dobrá:

- NIST 1d : RSD < 5 % všechny hodnoty kromě Cr (7 %), Nb (13 %), Cu (20 %), Zr (24 %), Bi (72 %)
- CCH-1: RSD < 5 % všechny hodnoty kromě: Ni (20 %), Cu (25 %), Cs (105 %), Bi (125 %)

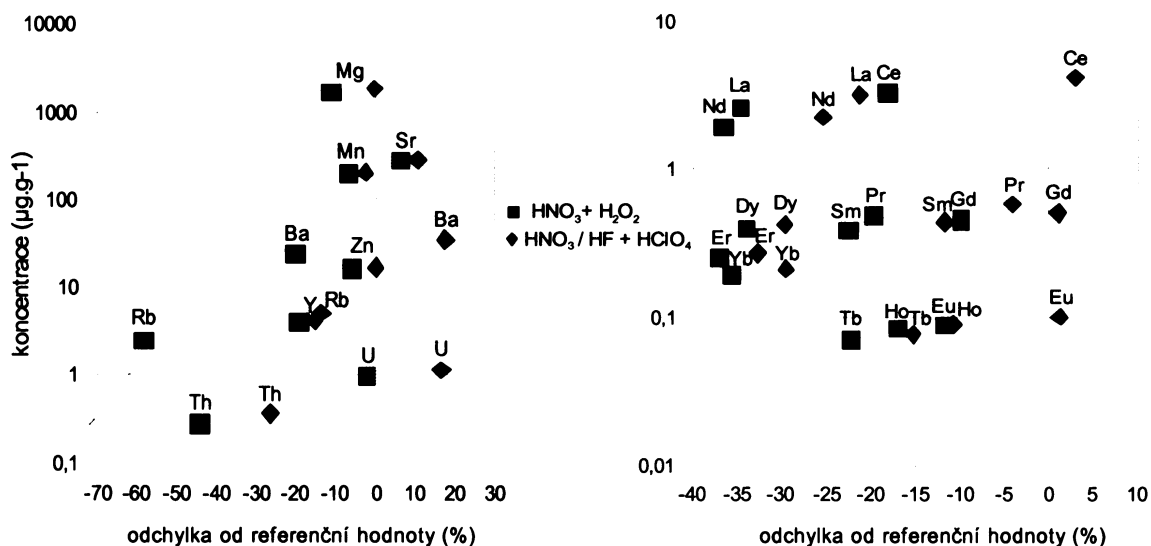
Při analýze roztoku standardů po mineralizaci $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ byla správnost naměřených hodnot následující: v případě referenčního materiálu NIST 1d měly nejnižší odchylky od referenčních hodnot koncentrace prvků Mg (0,1%), Mn, Zn, Ce, Pr, Uu, Gd (< 5 %), prvky Sr, U, Ba, Y, Rb, Sm, Tb vykazují odchylku < 20 % a nejvíce se od referenční hodnoty liší koncentrace Er (32 %). Co se týče standardu CCH-1, nejlepšího výsledku bylo dosaženo pro Mg (0,52 %), U, Pb, Mg, Mn, Y, Th (< 5%), pro prvky Nd, Ms, Eu, Dy, Tm, Yb, Lu byla odchylka < 10 %, prvky La, Ce, Pr, Gd, Ho, Er mají odchylku < 20 %. Nejvíce se od referenční hodnoty odchyluje koncentrace Zr (70 %).



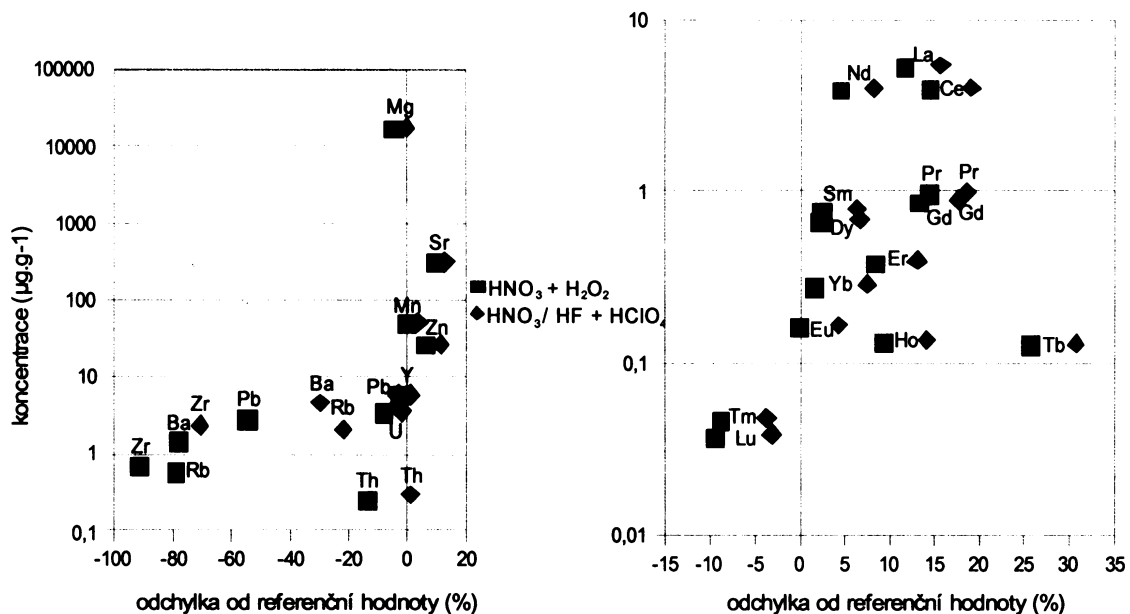
Obr. 15. Změny koncentrací prvků Ce, U, Ba, Fe, Sr a Mg naměřených pomocí ICP-MS z roztoku napříč stromatoporovým profilem.

Srovnání postupů použitých pro analýzu standardů NIST 1d a CCH-1

Lepších výsledků bylo dosaženo u analýzy roztoků připravených vícešupňovou mineralizací HNO_3 / $\text{HF} + \text{HClO}_4$. Grafické porovnání správnosti dosažené při měření stopových prvků standardů NIST 1d a CCH-1 po a) mineralizaci $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ a b) vícešupňové mineralizaci HNO_3 / $\text{HF} + \text{HClO}_4$ je znázorněno na Obr. 16a a 16b. Na ose x jsou vyneseny naměřené koncentrace vybraných prvků ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), na ose y odchylka naměřené hodnoty od referenční (%).



Obr. 16a. Graf odchylek koncentrací prvků Mg, Ba, Sr, Rb, Zn, Y, Th, U a vzácných zemin ve standardu NIST 1d od referenčních hodnot. Uvedené hodnoty byly naměřené pomocí ICP-MS z roztoků připravených a) mineralizací $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ a b) vícešupňovou mineralizací HNO_3 / $\text{HF} + \text{HClO}_4$.



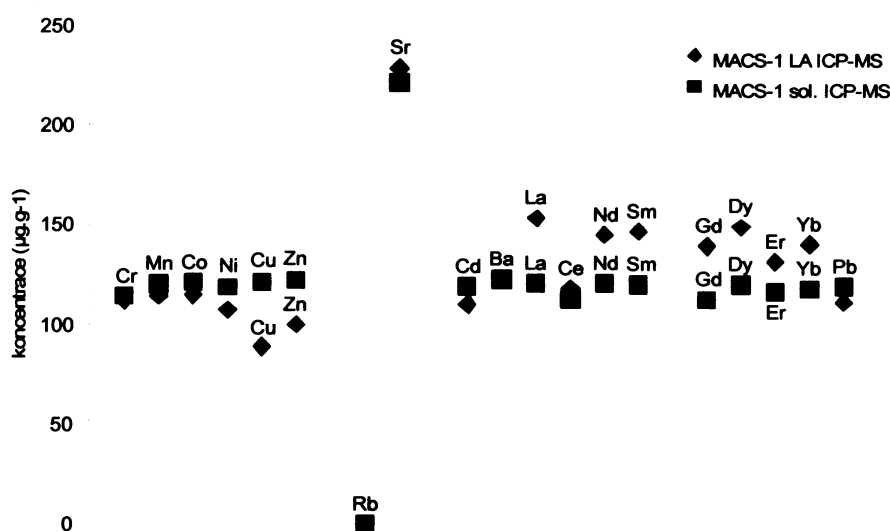
Obr. 16b. Graf odchylek koncentrací prvků Mg, Ba, Sr, Rb, Zn, Y, Th, U a vzácných zemin ve standardu CCH-1 od referenčních hodnot. Uvedené hodnoty byly naměřené pomocí ICP-MS z roztoků připravených a) mineralizací $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ a b) vícešupňovou mineralizací HNO_3 / $\text{HF} + \text{HClO}_4$.

Opět je však nutno brát v potaz fakt, že kvalita referenčních hodnot u většiny diskutovaných prvků je pouze v kategorii „provizorní“ / „informativní“ hodnota. Pro prvky, které náležejí do „kategorií vyšší kvality“ spadaly naměřené koncentrace v převážné většině do intervalu, v němž je hodnota správná s 95 % jistotou. Výjimkou byly koncentrace prvků: Sr (NIST 1d) a Rb, Sr, La, Ce a Gd (CCH-1).

4.2 Měření in-situ pomocí LA ICP-MS

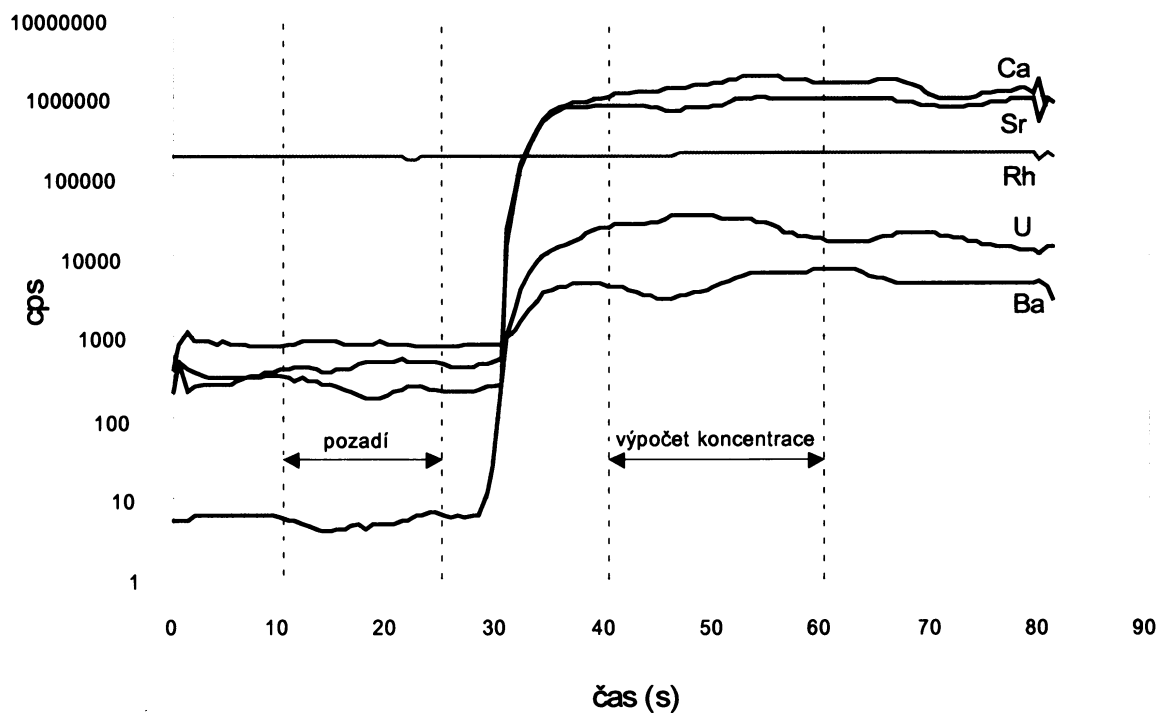
Standard MACS 1 a zpracování signálu LA ICP-MS

Pro kontrolu správnosti měření pomocí LA ICP-MS byl použit referenční materiál MACS 1, pro který zatím neexistují referenční hodnoty. Byl analyzován oběma metodami – z roztoku i laserovou ablací (viz Obr. 17). Měření stopových prvků v materiálu MACS 1 byla velmi přesná (u většiny hodnot RSD < 10 %). K podobným výsledkům dospěli ve své studii i Strnad et al. (2009).



Obr. 17. Srovnání hodnot koncentrací vybraných prvků změřených z roztoku pomocí ICP-MS a metodou LA ICP-MS v materiálu MACS 1.

Na Obr. 18 je vidět průběh časově rozlišeného signálu laserové ablace vzorku BS 28. Pro výpočet koncentrace z časově rozlišeného signálu byly použity intervaly, ve kterých byl signál nejstabilnější: 10 - 25 s pro pozadí a 40 - 60 s pro integraci dat (výpočet koncentrace).



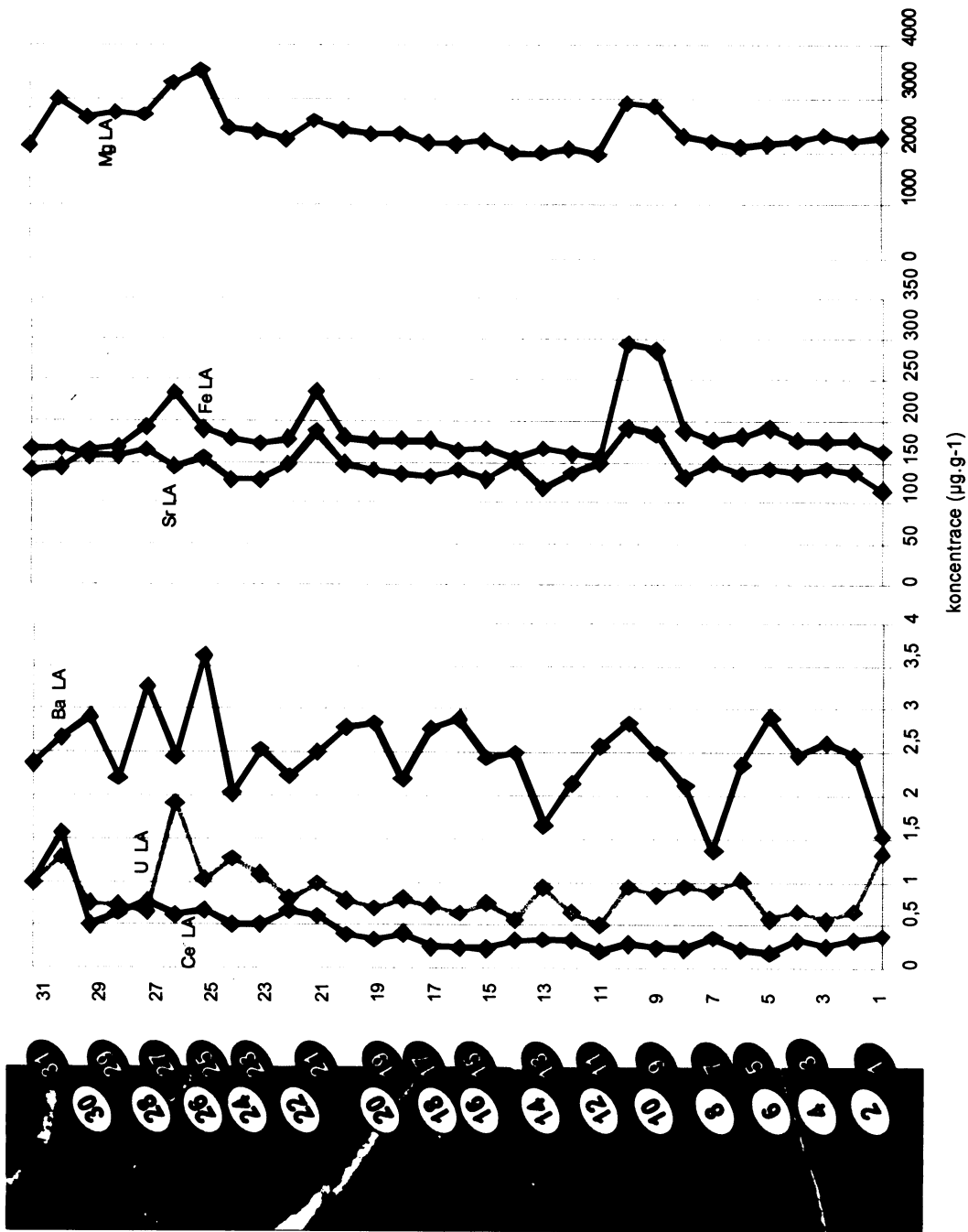
Obr. 18. Časově rozlišený signál laserové ablace reálného vzorku BS 28. Čárkovaně jsou vyznačeny časové interaly použité pro výpočet pozadí a koncentrací prvků.

Analýza reálných vzorků pomocí LA ICP-MS

Koncentrace prvků změřených metodou LA ICP-MS ve vzorcích BS1 – BS31 jsou uvedené v Příloze 3. Hodnota koncentrací prvků z analýzy provedené pomocí LA ICP-MS byla vypočtena z pěti naměřených hodnot jako aritmetický průměr. Relativní směrodatná odchylka u jednotlivých měření většiny prvků se pohybovala v rozmezí od 5 do 25 %. Výsledné směrodatné odchylky pro pět měření však byly vyšší a dosahovaly až 120 %. To je způsobeno samotným charakterem měření, kdy probíhá ablace vzorku v jednotlivých bodech zadané úsečky v rámci pásku, který může být značně nehomogenní.

Hodnoty pro prvky Li, Be, Ga, As, Rb, Nb, Sb, Nd, Cs a Th se pohybují pod anebo na hranici detekčního limitu. Nejvyšší koncentrace byly naměřeny u těchto prvků: Mg $10840 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Mn $15 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Fe $295 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Zn $8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ a Sr $196 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Koncentrace vzácných zemin se pohybují nad hranici detekčních limitů, a to v hodnotách mezi $0,003 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Lu) a $0,9 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (La)

Obr. 19 znázorňuje změny koncentrací prvků Ce, U, Ba, Fe, Sr a Mg naměřených přímou metodou LA ICP-MS napříč stromatoporovým profilem z Býčí skály. Obecným rysem je větší rozkolísanost hodnot naměřených laserovou ablací ve srovnání s hodnotami z roztoků. Křivky koncentrací naměřených z roztoku zobrazené v grafu na Obr. 15 jsou o poznání hladší.



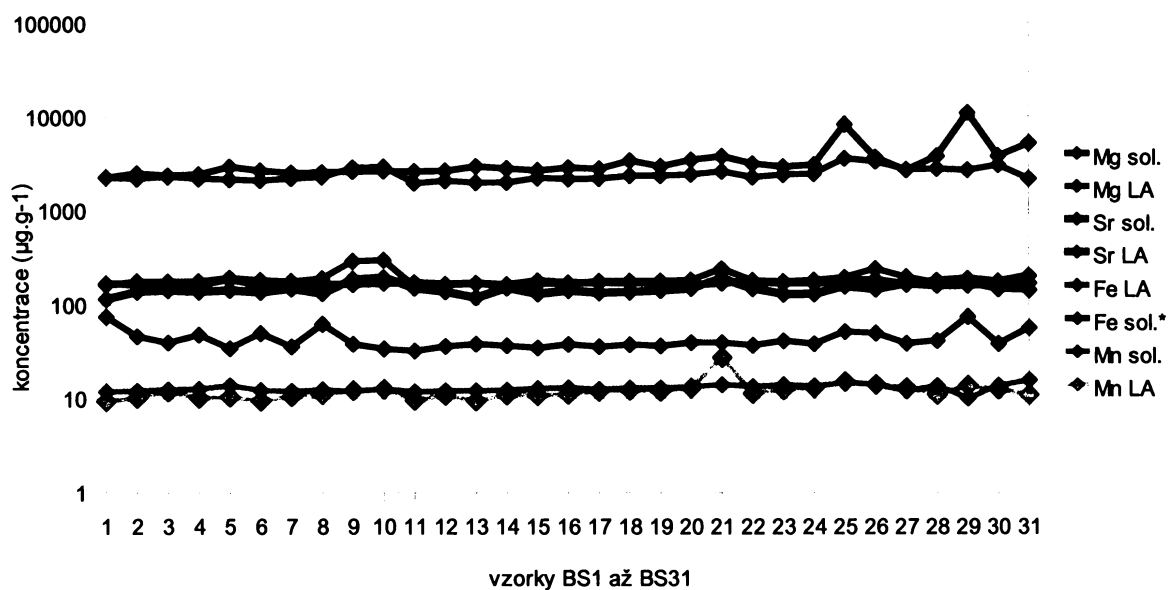
Obr. 19. Změny koncentrací prvků Ce, U, Ba, Fe, Sr a Mg naměřených metodou LA ICP-MS napříč stromatoporovým profilem.

4.3 Srovnání výsledků analýzy roztoku ICP-MS a měření pomocí LA ICP-MS

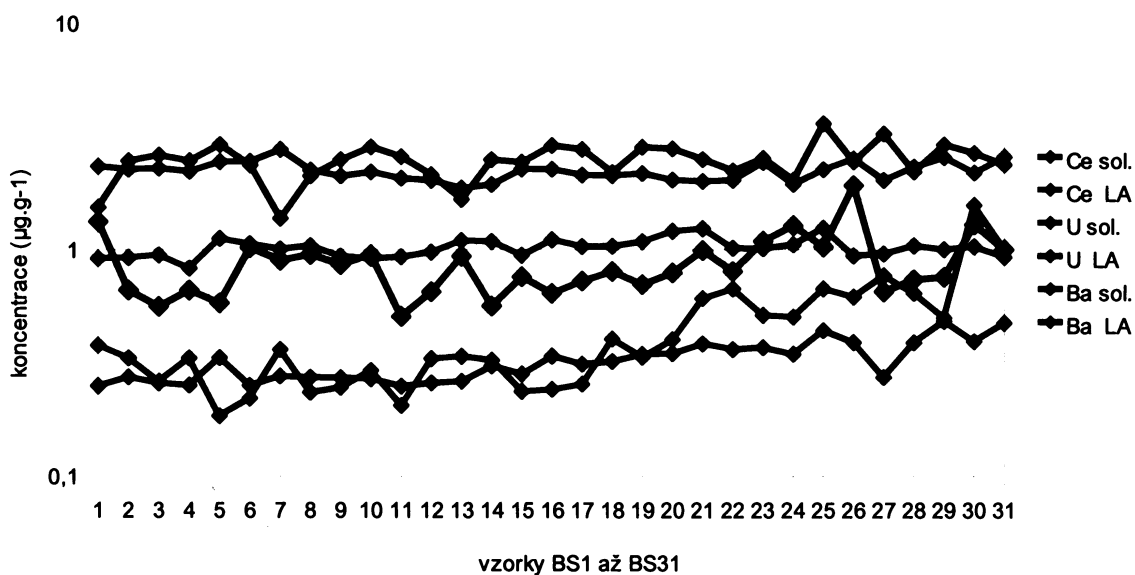
Koncentrace prvků změřených ve vzorcích metodami ICP-MS z roztoku a LA ICP-MS jsou v Příloze 3. Hodnoty získané metodou INNA jsou uvedeny pouze pro doplnění dat doposud získaných pro stromatoporový profil z Býčí skály a nejsou předmětem diskuze. U převážné většiny prvků jsou obecným rysem nižší koncentrace naměřené laserovou ablací než hodnoty z analýzy roztoku.

V grafech na Obr. 20a a 20b jsou zobrazeny křivky odpovídající koncentracím vybraných prvků napříč přírůstkovými zónami v profilu (BS1 až BS31). Jsou zde srovnány hodnoty z analýzy roztoku ICP-MS a in-situ metody LA ICP MS. V grafu na Obr. 20a jsou vyneseny koncentrace prvků, jejichž obsahy jsou relativně vysoké (Mg, Sr, Fe, Mn). Hodnoty z analýzy roztoku jsou vyšší pro Mg, Sr (o 20-30 %), Mn (o 10 %). Pro Fe se koncentrace naměřené z roztoku (pomocí FAAS) pohybují v rozmezí 30 – 75 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, kdežto hodnoty získané laserovou ablací v rozsahu 140-300 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Z prvků, jejichž obsahy jsou v analyzovaném profilu nižší (0, X – X $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), jsou v grafu na Obr. 20b vyneseny křivky pro U, Ce a Ba. Pro U jsou hodnoty z analýzy roztoku vyšší v průměru o 20 %, koncentrace Ba jsou obdobné pro obě metody. V případě Ce kolísají koncentrace z obou metod kolem stejné střední hodnoty a od BS21 se křivky rozcházejí, přičemž vyšší hodnoty mají koncentrace z laserové ablace (20 - 50 %).

Hodnoty koncentrací některých prvků (Fe, Zn, Sr, U) získané měřením ICP-MS z roztoku (FAAS v případě Fe) jsou bližší hodnotám naměřených na INNA než hodnotám z LA ICP-MS. Důvodem tohoto jevu může být fakt, že jak při analýze ICP-MS, tak INNA se pracuje s celým objemem vzorku.



Obr. 20a. Srovnání hodnot koncentrací prvků Mg, Fe, Sr a Mn naměřených roztokovou analýzou ICP-MS (sol.) po mineralizaci $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ s hodnotami získanými analýzou LA ICP-MS (LA).



Obr. 20b. Srovnání hodnot koncentrací prvků Ba, U a Ce naměřených pomocí ICP-MS (sol.) po mineralizaci $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ s hodnotami získanými analýzou LA ICP-MS (LA).

5. DISKUZE

5.1 Data získaná z referenčních materiálů

Referenční materiály se používají při geochemické analýze k ověření správnosti celého postupu a měření. V případě této práce bylo obtížné najít vhodné referenční materiály. Standardy NIST 1d a CCH-1, použité pro analýzu roztoku, mají nízkou kvalitu referenčních hodnot. Pouze v případě čtyř prvků v NIST 1d se jedná o certifikovanou hodnotu. Referenční data MACS-1 a MACS-2 zatím nejsou k dispozici, ale pravděpodobně se stanou budoucími referenčními standardy pro měření karbonátů pomocí LA ICP-MS.

5.2 Mineralizace vzorků pro roztokovou analýzu ICP – MS

Jedním z problémů, které bylo nutné při této práci vyřešit, je zvolení způsobu rozpouštění karbonátových vzorků pro analýzu z roztoku metodou ICP-MS. Byla zvolena mineralizace $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$. Předpokladem byla téměř vysoká čistota karbonátu měřených vzorků. Při mineralizaci kyselinami HF a HClO_4 , které se také mohou aplikovat, mohou vznikat nerozpustné fluoridy, které na sebe mohou vázat další prvky. Některé prvky lze z takto mineralizovaného roztoku stanovit dobře, ale jiné změřit správně nelze. Lepší by z tohoto hlediska byla mineralizace v HCl. Při takovém postupu však dochází ke vzniku řady interferencí kvůli přítomnosti molekul s Cl.

Po zjištění, že vzorky mineralizované postupem $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ nejsou zcela mineralizované, byla na standardech otestována vícestupňová mineralizace $\text{HNO}_3 / \text{HF} + \text{HClO}_4$. Z takto připravených roztoků byly stanoveny koncentrace, které se pro oba standardy shodují s referenčními hodnotami lépe než koncentrace naměřené po mineralizaci $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$. Vzorky stromatoporového profilu BS1 – BS31 byly analyzovány pouze z roztoků připravených mineralizací $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$. Na základě lepších výsledků pro referenční materiály NIST 1d a CCH-1 by bylo vhodné vícestupňovou mineralizací $\text{HNO}_3 / \text{HF} + \text{HClO}_4$ zpracovat i vzorky skeletu stromatopory a měření opakovat.

5.3 Interference při měření pomocí ICP MS

Ačkoliv je hmotnostní spektrum mnohem jednodušší než spektrum atomové, setkáváme se i v ICP MS s řadou interferencí. Spektrální interference vznikají překryvem izobarických iontů. Nespektrální interference a z nich především potlačení signálu, jsou vyvolávány matričními prvky a jejich negativní vliv při měření je takový, že ovlivňují energetické poměry a tudíž ionizační rovnováhy v plazmatu. Při analýze vzorků z roztoku měl hlavní vliv na tvorbu interferencí vápník; kvůli němu lze stanovit například železo a řadu tranzitních kovů jen s obtížemi. Nejhojnějším izotopem vápníku je ^{40}Ca (96 %).

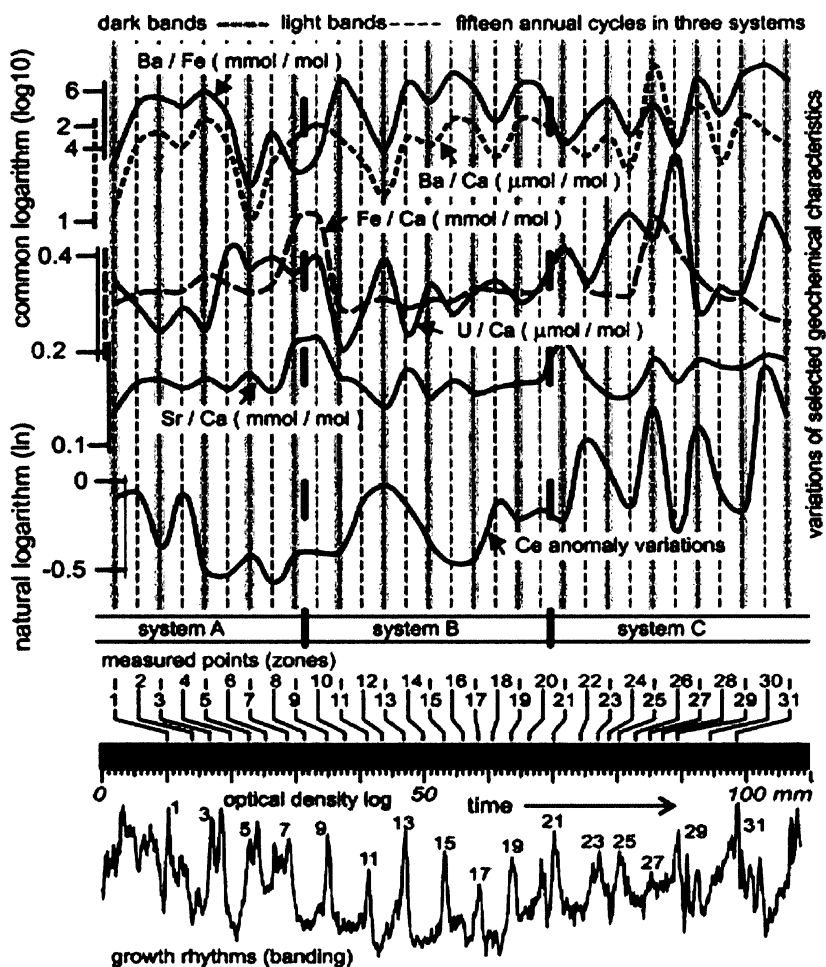
Dalšími z izotopů jsou ^{44}Ca (2,086 %), ^{42}Ca (0,65 %), ^{43}Ca (0,14 %), ^{48}Ca (0,19 %). Stanovení železa je obtížné kvůli tvorbě oxidů $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$ se stejnou hmotou jako ^{56}Fe . Stejně tak dochází k interferenci ^{56}Fe s $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$. Proto je lepší stanovovat Fe jinou metodou. Dalším těžko stanovitelným prvkem je Ni, protože dochází k interferenci ^{60}Ni s $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$ na hmotě 60 a ^{58}Ni a $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}$ na hmotě 58. To znemožňuje stanovení nízkých koncentrací Ni. Jediný izotop kobaltu je při nízkých koncentracích špatně stanovitelný kvůli tvorbě oxidu $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}$. Interference ^{64}Zn s $^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}$ se řeší měřením izotopu ^{66}Zn nebo ^{68}Zn .

5.2 Srovnání metod ICP-MS z roztoku a LA ICP-MS

Pro analýzu z roztoku byl profil nařezán na jednotlivé přírůskové zóny, které byly následně mineralizovány. Vzhledem k tomu, že jde o měření stopových koncentrací prvků v rámci jednotlivých vrstev, musí být profil nařezán tak, aby nedošlo ke smíchání materiálu z tmavých a světlých přírůskových zón. Při takovémto postupu může dojít ke kontaminaci vzorku a z toho plynoucímu možnému vnesení chyb do interpretace dat. Další nepřesnosti mohou vzniknout při ředění. Velkou výhodou LA ICP-MS oproti nepřímé analýze je jednoduchost přípravy vzorku a také menší výskyt interferencí (Strnad et al., 2009). Nevýhodou metodiky LA ICP-MS jsou vyšší detekční limity. Měření může ovlivnit také skutečnost, že hodnoty získané laserovou ablací jsou vázané na malý objem vzorku. Proto bylo stanovení koncentrací provedeno pro každou přírůskovou vrstvičku na pěti úsečkových rastrech. Tím bylo zamezeno zohlednění čistě místních anomálií a případnému posunu v interpretaci paleoenvironmentálních faktorů. Domníváme se, že metoda laserové ablace je pro účel této práce vhodnější než analýza roztoku ICP-MS.

5.5 Paleoenvironmentální vyhodnocení měřených dat

Paleoenvironmentální vyhodnocení měřených dat bylo sestaveno s použitím konzultací poskytnutých spoluškolicem této práce, J. Hladilem z GLÚ AV ČR v Praze, a to na základě dat z analogických prostředí dnešních oceánských prostorů a s přihlédnutím k charakteru střednědevonského prostředí v době sedimentace karbonátů facie Moravského krasu (macošské souvrství, střední část lažáneckých vápenců). Pro interpretaci byly použity hodnoty naměřené in-situ pomocí LA ICP-MS. Na situaci oceánského prostředí karbonátových plošin s útesy v období středního devonu na příkladě Moravského krasu lze nahlížet jako na trojný bod mezi fluktuujícími klimatickými doménami. Z hlediska paleoenvironmentálních interpretací poskytuje reprezentativní stromatopora *Actinostroma clathratum* velmi zajímavý záznam, který vzniknul v trojném bodě, kde se tehdy stýkaly (a z hlediska hranic fluktovaly, mírně se přemísťovaly) nejméně 3 klimatické domény. Data z měřeného úseku napříč střídajícími se tmavými přírůskovými zónami (TPZ) a světlými přírůskovými zónami (SPZ) reprezentují tedy 3 různé klimatické systémy (dále A, B, C), jak je vidět na Obr. 21.



Obr. 21. Data z měřeného úseku napříč střídajícími se tmavými a světlými přírůstkovými zónami (TPZ a SPZ) reprezentují 3 různé klimatické systémy - A, B, C (viz též Příloha 4).

Systém A lze nejobecněji popsat jako "horký, humidní, monzunového až dvojité-monzunového typu, se zdvojením TPZ v ročním průběhu". Koncentrace Ce jsou zde velmi nízké, a značně negativních hodnot nabývá Ce anomálie. TPZ jsou sice bohaté na Sr, nicméně obsahy Fe jsou poměrně nízké. Proporce Ba jsou nápadně zvýšené a to zejména v TPZ. V tomto případě tedy TPZ vyznačují s největší pravděpodobností období zpomalujícího se růstu, která se dostavovala hned po dosažených nejvyšších povrchových teplotách mořské vody a s nástupem dvojích monzunových dešťů během roku.

Naproti tomu systém B je "mimořádně pravidelný, s unimodálním ročním rytmem a krátkým trváním tvorby TPZ". Zbrzdění růstu TPZ (strangulace) je vyznačena nízkými koncentracemi Sr, nižšími než v SPZ. To, spolu se vzorem těchto ročních rytmů ukazuje na zbrzdění v relativně krátkém a chladném období. Takovéto vzory se nejčastěji vyvíjejí v aridních oblastech s nízkým úhrnem srážek a pouštním pobřežím kontinentů nebo ostrovů. Relativní přebytek Ba v SPZ zde geochemicky neodpovídá enormně zvýšenému přínosu eolického nebo jiného jemného materiálu terigenních produktů zvětrávání z kontinentu (na to je zde málo Fe), ale spíše umožňuje interpretaci v souvislosti s "letním" výstupem hlubších oceánských vod na mělčiny

(upwelling). To znamená, že převládající letní větry se přesunovaly přes konkrétní místo karbonátové plošiny tak, že směřovaly z této její části do volného oceánu. To může souhlasit s představou rozlehlé izolované (ostrovní) útesové plošiny a její stranou přivrácenou k největším masám kontinentu existujících tehdy v rámci širšího paleogeografického okolí ("letní směry větru z moře na kontinent" plus pravděpodobně stálý vítr z jihovýchodu na severozápad.

Systém C se odlišuje od obou předcházejících. Lze ho charakterizovat jako "nepravidelné a intenzivně se projevující atmosféricko-oceánské cirkulace, proměnlivé a často bouřlivé klima". Koncentrace Ba se zpravidla zvyšují s výskytem TPZ. Změny obsahu Sr jsou hodně nepravidelné, až chaotické. Koncentrace Ce také nepravidelně kolísají, ovšem celkově je vidět, že nejsou tak silně ochuzené. Je zde v průměru slabší negativní anomálie Ce, zejména ve srovnání se systémem A. Tato rozkolísanost spolu se středními úrovněmi koncentrací stopových prvků ukazují, zvláště s ohledem na vysoké a nepravidelně nastupující anomální koncentrace Fe, na klima s početnými a silnými událostmi "eolického i říčního" typu, přesněji řečeno, na výskyt velkých prachových bouří či oblaků a naopak, s nepravidelným prostřídáním, také mimořádných srážek a záplav na kontinentech, spojených s mocným transportem zvětralin řekami a plošnými splachy do moří a oceánů.

Z celkového pohledu na analyzovaná data lze také vyvozovat několik dalších závěrů. Kolísání měřených koncentrací stopových prvků napříč páskováním TPZ a SPZ je u analyzovaného profilu reprezentativní středodevonskou stromatoporou z Býčí skály méně těsně svázáno s kvázi-pravidelnými ročními rytmy, než by se dalo usuzovat například při interpretacích podle uspořádání TPZ a SPZ v řezech pomocí optické hustoty tmeleného skeletálního materiálu. Výsledky měření nám dávají, mimo jiné, závažnou (dříve jen naznačovanou informaci) o tom, jak se mohou "horké TPZ" a "studené TPZ", nebo také jednoduché a složené anebo kratší a delší TPZ, vyvíjet v různých klimatických nastaveních či podmínkách. Neplatí zde tedy zjednodušené vize, že by TPZ vždy a ve všech případech odpovídaly buď jenom "horkým" obdobím v roce, nebo "studným" obdobím, anebo jinému uniformnímu interpretačnímu modelu s ročními rytmy (biogennímu, salinitnímu). Přitom se takový poměrně jednoduše se klimatický režim nemusí uplatňovat dlouhodobě (po celé tisíce až statisíce let), jak by tomu bylo někde uprostřed poměrně stabilní atmosféricko-oceánské cirkulační domény. Zkoumaná stromatopora nám právě podává jeden takový příklad, kdy se výrazně strukturované klimatické domény mohly v daném místě stýkat a jejich hranice mohly fluktuovat sem a tam, a to s rytmem návratnosti po několika letech až desítkách let.

Další výsledek, který má pravděpodobně obecný dopad pro tuto relativně horká moře středního devonu se týká obsahů Fe. Koncentrace Fe měřené napříč TPZ a SPZ ukazují menší zesílení na TPZ, než by se dalo obecně očekávat na základě kondenzace růstu anebo na základě zvýšeného přínosu nečistot v době tvorby TPZ. To ukazuje na značný podíl "biologického stínění"

samotným organismem stromatopóry, které působilo proti plnému zabudování nečistot, koloidů s Fe, do skeletu stromatopóry. Nepřímo to ukazuje na výrazný podíl prapůvodních pevných a tekutých mikroinkluzí organické hmoty v TPZ, jak v původním aragonitu jemně pórovitého skeletu, tak následně v časně diagenetické směsi kalcitizovaného skeletu a kalcitového tmelu v jeho mikropórech.

5.5.1 Možné ovlivnění výsledků měření fyziologií stromatopor a diagenéz

Žijící, aktivní povrch stromatopory, má, stejně jako koráli, určitou schopnost se zbavovat (i pohybem) nano- až mikrometrických nečistot, které na něj napadají. Navíc zde existuje také určitý "chemicky-biochemicky-krystalizační převaděč", protože "bioprecipitace" probíhá uvnitř živé organické tkáně, a představuje jistou formu "frakcionace", nebo "filtru", která není ochotna zaznamenat úplně přesný otisk chemického složení mořské vody anebo, jako zde uvažujeme, i "znečištění mořské vody" velmi drobnými částicemi. Toho ostatně nejsou schopny ani ryze anorganicky sražené a krystalující látky; jedná se obecně o proces selektivní, nebo alespoň výsledná složení jsou modifikovaná, což je také celkem obecně přijímaný fakt. Původní složení vody včetně složení nečistot je tedy zajisté interpretovatelné, je ve vzájemném vztahu s ukládaným skeletálním materiálem a ovlivňuje složení tohoto skeletálního materiálu. Ovšem míru "tlumení" této změny ve vodním prostředí vůči geochemickému záznamu je obtížné určit. Nejen koncentrace stopových prvků, ale například i izotopová složení C a O v karbonátu záleží na řadě faktorů, např. fyziologickém stavu a metabolické aktivitě organismu, někdy i jeho druhu či varietě. Stromatopory jsou vymřelé organismy z poněkud odlišných prostředí, takže na míru účinnosti výše zmíněného "převaděče" bychom mohli usuzovat nepřímo nejspíše až podle porovnání různých druhů stromatopor a korálů z přibližně téhož místa a podobného stáří, a s pomocí nějaké přímo k tomuto vhodné a námi studované analogie; například na monitorovaných skeletech v dnešních mořích.

Diageneze, související s rekrystalizací čerstvě uloženého skeletálního materiálu, způsobuje změny, které nelze zanedbávat. Ovšem opět na toto téma existují jen nepočetné studie vázané na konkrétní mikroprostředí, druh, podmínky dané jak okolním prostředím, tak vnitřním mikroprostředím, typem a životní aktivitou samotného organismu. Také pozdní diageneze vápenců Moravského krasu je významná. Teploty při maximálním pohřbení a při tektonické deformaci území dosahující až 250°C způsobily, i při nízké propustnosti a obsahu fluid v těchto horninách, tomu odpovídající překrystalování do jemné, polykrystalické neomorfní mozaiky kalcitových krystalů. To bylo spojeno také s tím, že rozdíly mezi TPZ a SPZ se mírně "vyhladily". Toto vyhlazení nebude příliš silné v případech Fe a litofilních prvků, ale některé "mobilnější" prvky mohlo postihnout ve větší míře. Nejspíše i Sr, jehož obsahy se vždy s dalším vývojem rekrystalovaného karbonátu snižují a také jakoby "prostorově rozpíjejí". Prakticky je to

v těchto vápencových horninách vidět na vyrovnávání se $\delta^{13}\text{C}$ a $\delta^{18}\text{O}$ charakteristik mezi úlomky skeletu různého původu a mezi tmely různých generací. Na druhé straně, prvky, které se mohou druhotně spojovat s vyšším obsahem organického uhlíku, se mohou druhotně koncentrovat v tmavých zónách (TPZ, nejspíše původně s vyšším obsahem TOC). Míra těchto změn je nezanedbatelná, nicméně je lokální a různého měřítka.

6. ZÁVĚR

Náplní diplomové práce bylo testování postupů a metod a jejich aplikace při kvantitativním stanovení stopových prvků ve stromatoporovém skeletu devonského stáří. K měření byla použita analýza roztoku ICP-MS a metoda LA ICP-MS. Bylo obtížné najít vhodné referenční materiály. Standardy pro analýzu roztoku NIST 1d a CCH-1 mají nízkou kvalitu referenčních hodnot. Nicméně odchylky naměřených koncentrací od referenčních hodnot pro většinu prvků nepřesáhly 20 %. Byly otestovány dva způsoby mineralizace: $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ a vícestupňová $\text{HNO}_3 / \text{HF} + \text{HClO}_4$. Lepších výsledků bylo dosaženo při analýze standardů připravených vícestupňovou mineralizací. Vzorčky stromatoporového profilu byly mineralizovány pouze cestou $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$. Po zkušenosti se standardy bylo navrženo provést nové měření stopových prvků ve vzorcích po vícestupňové mineralizaci $\text{HNO}_3 / \text{HF} + \text{HClO}_4$. Vzhledem k účelu měření a možným nepřesnostem při přípravě vzorků pro analýzu roztoku byla shledána jako vhodnější metoda LA ICP-MS. Standardní referenční materiál pro laserovou ablaci karbonátů zatím sice neexistuje, materiál MACS-1 použitý v této práci je ale předmětem intenzivního výzkumu a pravděpodobně se novým standardem stane. Co se týká koncentrací stanovených ve stromatopore *Actinostroma clathratum*, pro převážnou většinu prvků jsou obecným rysem nižší koncentrace naměřené laserovou ablací než hodnoty z analýzy roztoku (v průměru o 10 - 20 %). Hodnoty pro prvky Li, Be, Ga, Ni, Cu, Ga, As, Rb, Zr, Nd, Sb, Cs, Tl, Pb a Th se pohybují buď pod nebo na hranici detekčního limitu. Nejvyšší koncentrace byly naměřeny oběma metodami u těchto prvků: Mg (až $10800 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), Sr (až $192 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), Mn (až $27,2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) a Zn (až $8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Koncentrace vzácných zemin se pohybují nad hranicemi detekčních limitů, a to v hodnotách od $0,001 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Lu) do $0,9 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (La). Při stopové analýze roztoku vzorků stromatopory bylo dosaženo velmi dobré přesnosti (u většiny prvků $\text{RSD} < 5 \%$). Při měření pomocí LA ICP-MS byla pro jednotlivá měření relativní směrodatná odchylka většiny prvků od 5 do 25 %. Z hlediska paleoenvironmentálních interpretací poskytuje reprezentativní středodevonská stromatopora *Actinostroma clathratum* z Byčí skály zajímavý záznam, který poukazuje na styk nejméně 3 klimatických domén.

7. LITERATURA

- Allison N., Finch A. A., Webster J. M., Clague D. A., 2007: Palaeoenvironmental records from fossil corals: The effects of submarine diagenesis on temperature and climate estimates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 693-4703
- Barnes D. J., Devereux M. J., 1988: Variations in skeletal architecture associated with density banding in the hard coral *Porites*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 121: 37-54.
- Barnes D. J., Lough J. M., 1996: Coral skeletons: storage and recovery of environmental information. *Global Change Biology*, 2: 569-582.
- Berry W. B. N., Barker R. M., 1968: Fossil bivalve shells indicate longer month and year in Cretaceous than Present. *Nature*, 217: 938-939.
- Brand U., 1983: Mineralogy and chemistry of the Lower Pennsylvanian Kendrick fauna, eastern Kentucky, USA 3: Diagenetic and paleoenvironmental analysis. *Chemical Geology*, 40: 167-181.
- Buddemeier R. W., Kinzie R. A., 1976: Coral growth. *Oceanographical Marine Biology and Ecology*, 14: 183-225.
- Craig C.A., Jarvis K. E., Clarke L. J., 2000: An assessment of calibration strategies for the quantitative and semiquantitative analysis of calcium carbonate matrices by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA ICP-MS). *Journal of analytical atomic spektrometry*, 15: 1001-1008.
- Creer K. M., 1975: On a Tentative Correlation Between Changes in the Geomagnetic Polarity Bias and Reversal Frequency and the Earth's Rotation Through Phanerozoic Time. In: Rosenberg G. D., Runcorn S. K. (ed.) *Growth Rhythms and The History of The Earth's Rotation*. John Wiley & Sons, London, 293-318.
- Dodge R. E., Gilbert T. R., 1984: Chronology of lead pollution contained in banded coral skeletons. *Marine Bioggy*, 82: 9-13.
- Druffel E.M., 1997: Geochemistry of corals: proxies of past ocean chemistry, ocean circulation and climate. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 94: 8354-8361.
- Gagan M.K., Chivas A.R., Isdale P.J., 1994: High-resolution isotopic records from corals using ocean temperature and mass spawning chronometers. *Earth and Planetary Science Letters*, 121: 549-558.
- Goodwin D H., Schone B. R., Dettman D. L., 2003: Reslution and fidelity of oxygen isotopes as paleotemperature proxies in bivalve mollusks shells: Models and observations. *Palaeois*, 18: 110-125.
- Hladil J., 1999: Korálové útesy na Moravě. *Vesmír*, 78: 212-213.
- Hladil, J., 2002. Intra-annual variability in skeletal growth of the Devonian tabulate coral *Scoliopora*. 1st International Paleontological Congress 2002, Geological Society of Australia Abstracts, 68: 77-78.

- Hladil J., Geršl M., Strnad L., Frána J., Langrová A., Spisiak J., 2006: Stratigraphic variation of complex impurities in platform limestones and possible significance of atmospheric dust: a study with emphasis on gamma-ray spectrometry and magnetic susceptibility outcrop logging (Eifelian-Frasnian, Moravia, Czech Republic). *International Journal of Earth Science*, 5: 703-723.
- Horn I., Günther D., 2003: The influence of ablation carrier gasses Ar, He and Ne on the particle size distribution and transport efficiencies of laser ablation-induced aerosols: implications for LA-ICP-MS. *Applied Surface Science*, 207: 144-157.
- Chlupáč I., Brzobohatý R., Kovanda J., Stráník Z., 2002: Geologická minulost České republiky. Academia, Praha. 436 stran.
- Lea D. W., Shen G. T., and Boyle E. A., 1989: Coralline barium records temporal variability in equatorial Pacific upwelling. *Nature*, 340: 373-376.
- Le Tissier M., Scrutton C. T., 1993: A review of density banding in recent and fossil corals. *Courier Forschungs - Institut Senckenberg*, 164: 55-62.
- Marschal C., Garrabou J., Harmelin J. G., Pichon M., 2004: A new method for measuring growth and age in the precious red coral *Corallium rubrum* (L.). *Coral Reefs*, 23: 423-432.
- Mazzullo S. J., 1971: Length of the year during the Silurian and Devonian Periods: new values. *Geological Society of America Bulletin*, 82: 1085-1086.
- McGugan A., 1967: In Abstract Annual Meeting Geological Society of America, 145 stran.
- Mihaljevič M., Strnad L., Šebek O., 2004: Využití hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem. *Chemické Listy*, 98: 123-130.
- Müller P. M., Stephenson F. R., 1975: The accelerations of the Earth and Moon from early astronomical observations. In: Rosenberg G. D., Runcorn S. K. (ed.) *Growth Rhythms and The History of The Earth's Rotation*. John Wiley & Sons, London, 459-534.
- Ogg J. G., Pillans B., 2008: Establishing Quaternary as a formal international Period/System. *Episodes*, 31: 230-233.
- Pannella G., 1972: Palaeontological evidence on the Earth's rotational history since the the Early Precambrian. *Astrophysics And Space Science*, 16: 212-237.
- Pearce N.J.G., Perkins W. T., Fuge R., 1994: Developments in the quantitative and semiquantitative determination of trace elements in carbonates by LA ICP-MS. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 7: 595-598.
- Pearce N.J.G., Perkins W.T., Westgate J.A., Gorton M.P., Jackson S.E., Neal C.R. a Chenery S.P., 1997: A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostandards Newsletter*, 21: 115-144
- Perkins W. T., Fuge, R., Pearce N. J. G., 1991: Quantitative analysis of trace elements using laser ablation inductively coupled plasma mass-spectrometry. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 6: 445-449
- Rosenberg G. D., Jones C. B., 1975: Approaches to Chemical Periodicities in Molluscs and Stromatolites. In: Rosenberg G. D., Runcorn S. K. (ed.) *Growth Rhythms and The*

- History of The Earth's Rotation. John Wiley & Sons, London, 223-242.
- Roelandts I, and J.C. Duchesne J. C., 1988: AWI-1, SBO-1, PRI-1, CCH-1 and DWA-1, Belgian sedimentary rock reference materials. *Geostandards Newsletter*, 12: 13-38.
- Runalls L. A., Coleman M. L., 2003: Record of natural and anthropogenic changes in reef environments (Barbados West Indies) using laser ablation ICP-MS and sclerochronology on coral cores. *Coral Reefs*, 22: 416-426.
- Runcorn S. K., 1964: Changes in the Earth's moment of inertia. *Nature*, 204: 823-825.
- Runcorn S. K., 1966: Corals as paleontological clocks. *Scientific American*, 215: 26-33.
- Scrutton C. T., 1965: Periodicity in Devonian coral growth. *Palaeontology*, 7: 552-558.
- Shen G. T., Boyle E. A., 1987: Lead in corals: Reconstruction of historical industrial fluxes to the surface ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 82: 289-304.
- Shen G. T., Boyle E. A., 1988: Determination of lead, cadmium and other trace metals in annually-banded corals. *Chemical Geology*, 67: 47-62.
- Schone B. R., Lega J., Flessa K.W., K.W., Goodwin D.H., Dettman D.L 2002: Reconstructing daily temperatures from growth rates of the intertidal bivalve mollusk *Chione cortezi* (northern Gulf of California, Mexico). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 184: 131-146.
- Sorauf J. E., 1996: Geochemical Signature of Incremental Growth: Rugose Corals From the Middle Devonian Traverse Group, Michigan. *Palaios*, 11: 64-70.
- Strnad L., Ettler V., Mihaljevič M., Hladil J., Chrástný V., 2009: Determination of trace elements in calcite using solution and laser ablation ICP-MS: calibration to SRM NIST glass and USGS MACS carbonate and application to real landfill calcites. *Geostandards and Geoanalytical Research* (v tisku).
- Swart P. K., 1981: The strontium, magnesium and sodium composition of recent scleractinian coral skeletons as standards for palaeoenvironmental analysis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 34: 115-136.
- Ulens K., Moens L., Dams R., Van Vinckel S., Vandeveld L., 1994: Study of element distributions in weathered marble crust using LA ICP-MS). *Journal of analytical atomic spectrometry*, 9: 1243-1248.
- Wei G., Sun M., Li X., Nie B., 2000: Mg/Ca, Sr/Ca and U/Ca ratios of a porites coral from Sanya Bay, Hainan Island, South China Sea and their relationships to sea surface temperature. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 162: 59-74.
- Wells J. W., 1963: Coral growth and geochronometry. *Nature*, 197: 948-950.
- Wells J. W., 1970: Problems of annual and daily growth rings in corals. In: Runcorn S. K. (ed.): *Palaeogeophysics*. Academic Press, London, 3-9.
- Windham T., McCulloch M., Fallon S., Alibert Ch., 2004: High-resolution coral records of rare earth elements in coastal seawater: Biogeochemical cycling and a new environmental proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68: 2067-2080.
- Wood R., 1999: Reef Evolution. Oxford University Press, New York, 414 stran.

Young G.A., Kershaw S., 2005: Classification and controls of internal banding in Palaeozoic stromatoporoids and colonial corals. *Palaeontology*, 48: 623-651.

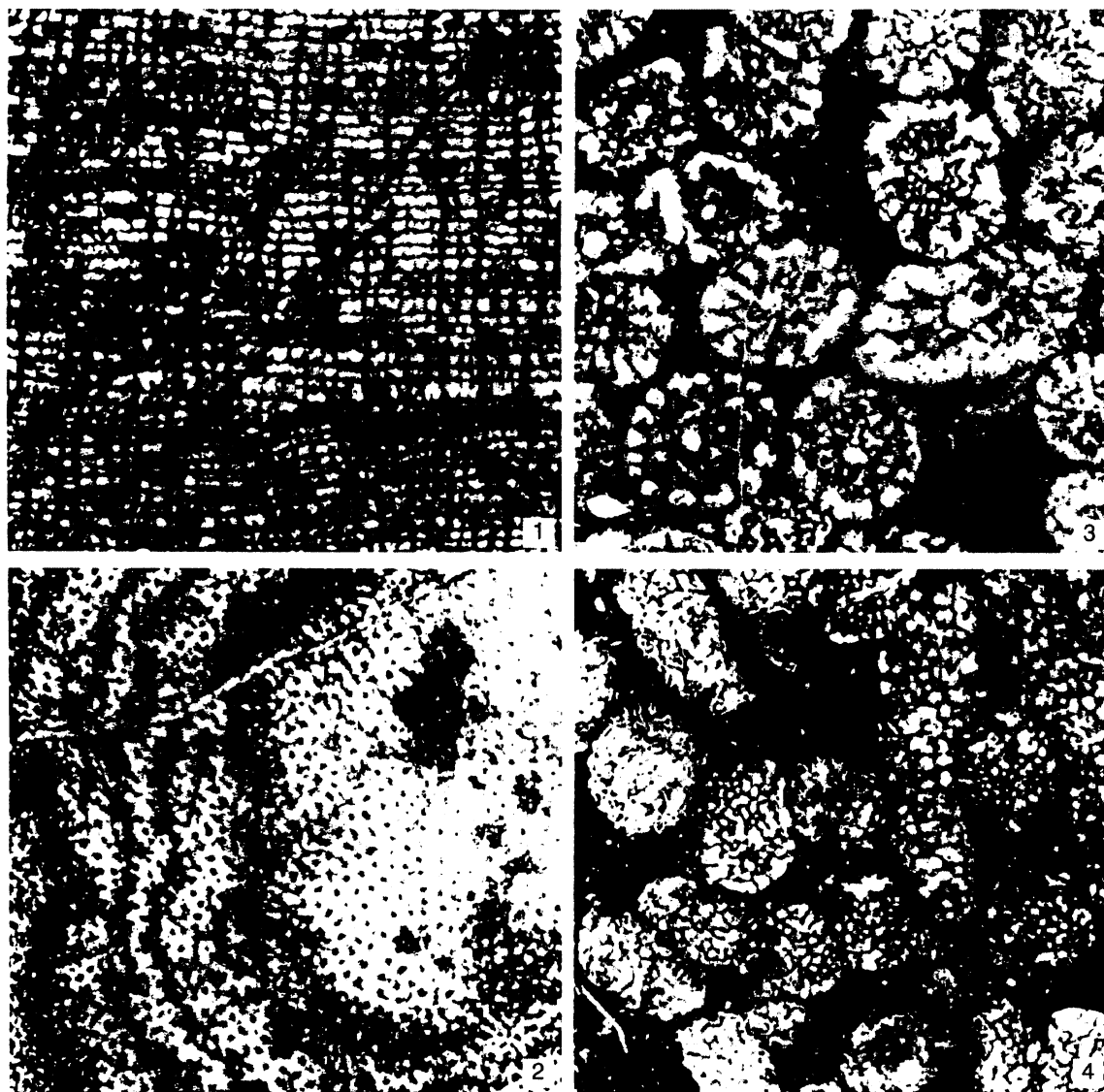
Zhongxing Ch., 1999: Inter-element fractionation and corection in laser ablation inductively coupled plasma mas spectrometry. *Jurnal of analytical atomic spectrometry*, 14: 1823-1828.

Zukalová V., 1961: Spodnokarbonská korálová fauna z okolí Hranic a z valounů karbonských slepenců v okolí Brna. *Sborník ÚÚG*, 26: 317-356

www.afcd.gov.hk 11.12.2008

www.nist.gov 21.3.2009

8. PŘÍLOHY



Příloha 1. Ukázky fosilních organismů macošského souvrství Moravského krasu. 1,2 - stromatopora *Actinostroma devonense*, podélný (1) a příčný (2) řez částí trsu; 3,4 - příčné průřezy větvnatých stromatoporor *Amphipora ramosa* (3) a *A. angusta* (4). Zvětšeno 3-4x (Zukalová, 1971)

Příloha 2. Koncentrace prvků v kalibračním standardu NIST SRM 612. Uvedené hodnoty jsou „preferred average“ z Pearce et al. (1997).

Prvek	koncentrace ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Prvek	koncentrace ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Li	41.54	Ba	37.74
Be	37.73	La	35.77
Mg	77.44	Ce	38.35
Sc	41.05	Pr	37.26
Ti	48.11	Nd	35.24
V	39.22	Sm	36.72
Cr	39.88	Eu	34.44
Mn	38.43	Gd	36.95
Ni	38.44	Tb	35.92
Cu	36.71	Dv	35.97
Zn	37.92	Ho	37.87
Ga	36.24	Er	37.43
As	37.33	Tm	37.55
Rb	31.63	Yb	39.95
Sr	76.15	Lu	37.71
Y	38.25	Hf	34.77
Zr	35.99	Ta	39.77
Nb	38.06	Tl	15.07
Cd	28.32	Pb	38.96
In	42.93	Bi	29.84
Sb	38.44	Th	37.23
Cs	41.64	U	37.15

Příloha 3. Koncentrace stopových prvků ve vzorcích BS1 – BS31 naměřené uvedenými metodami.

	BS 1						BS 2					
	sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA		sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA	
	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD
Li	<0,08	0	0,03	0,01			<0,08	0	0,02	0,01		
Be	<0,039	0	<0,005	0			<0,039	0	0,01	0,01		
Mg	2271	4,42	2263	83,3			2507	13,1	2197	124		
Sc	0,51	0,007	0,04	0,01	0,0063	0,000	0,56	0,015	0,04	0,01	0,0069	0,000
V	1,53	0,006	1,17	0,23			1,46	0,02	1,02	0,17		
Cr	0,50	0,053	0,45	0,04	0,100	0,021	0,66	0,02	0,51	0,09	0,265	0,194
Mn	11,8	0,014	9,40	1,27			12,1	0,05	10,1	0,52		
Fe	74,6*		163	8,63	48,6	4,510	46,0*		176	7,96	44,6	0,00
Co	1,55	0,004	0,15	0,005	0,016	0,002	1,56	0,01	0,16	0,01	0,013	0,001
Ni	1,61	0,059	0,38	0,24			1,01	0,11	0,35	0,22		
Cu	0,11	0,012	3,00	1,24			<0,08	0	3,65	0,33		
Zn	6,76	0,070	5,52	2,17	5,47	0,332	4,25	0,23	4,17	0,82	4,71	0,29
Ga	0,01	0,001	0,01	0,01			0,01	0,001	<0,01	0		
As	<0,30	0	<0,44	0	0,113	0,004	<0,30	0	0,48	0,20	0,105	0,003
Rb	<0,02	0	0,01	0			<0,02	0	0,02	0		
Sr	167	0,114	115	15,3	178	8,00	164	0,43	137	9,0	179	7,29
Y	1,14	0,006	1,09	0,47			1,19	0,01	0,84	0,07		
Zr	0,03	0,001	0,09	0,02	10,6	0,929	<0,03	0,006	0,08	0,01	11,1	0,8
Nb	<0,012	0	<0,004	0			<0,012	0	0,005	0,004		
Cd	0,10	0,005	0,073	0,034			0,04	0,005	0,07	0,02		
Sb	0,02	0,002	0,02	0,01	0,0146	0,003	0,01	0,001	0,012	0,004	0,0137	0,002
Cs	<0,01	0	<0,001	0	0,0015	0,001	<0,01	0	0,001	0,001		
Ba	2,33	0,053	1,53	0,53	5,45	1,523	2,26	0,026	2,47	0,63	7,03	1,49
La	0,413	0,002	0,460	0,167	0,554	0,014	0,413	0,001	0,393	0,042	0,573	0,024
Ce	0,250	0,004	0,378	0,124	0,802	0,066	0,274	0,001	0,332	0,076	1,019	0,034
Pr	0,061	0,001	0,066	0,023			0,061	0,001	0,054	0,006		
Nd	0,276	0,004	0,317	0,080	0,247	0,116	0,298	0,003	0,287	0,037	0,257	0,070
Sm	0,056	0,004	0,065	0,025	0,046	0,007	0,054	0,004	0,052	0,009	0,067	0,010
Eu	0,013	0,001	0,017	0,007	0,017	0,002	0,020	0,001	0,015	0,001	0,017	0,002
Gd	0,084	0,002	0,089	0,041	0,069	0,018	0,087	0,004	0,072	0,011	0,100	0,024
Tb	0,013	0,001	0,012	0,004	0,012	0,002	0,012	0,000	0,009	0,001	0,012	0,001
Dy	0,081	0,003	0,074	0,031			0,082	0,002	0,061	0,008		
Ho	0,020	0,001	0,018	0,008	0,049		0,022	0,001	0,016	0,003	0,048	
Er	0,053	0,001	0,048	0,019			0,052	0,003	0,040	0,005		
Tm	0,007	0,001	0,006	0,003	0,007	0,001	0,008	0,000	0,004	0,001	0,006	0,001
Yb	0,031	0,000	0,030	0,011	0,048	0,015	0,035	0,001	0,026	0,003	0,036	0,007
Lu	0,004	0,000	0,005	0,003	0,006	0,001	0,004	0,000	0,004	0,001	0,006	0,002
Tl	0,003	0,001	0,003	0,002			<0,002	0	0,002	0,001		
Pb	0,028	0,003	0,150	0,069			<0,02	0,004	0,12	0,01		
Th	<0,012	0	0,002	0,001			<0,012	0	0,003	0,001	0,0016	0,001
U	0,91	0,004	1,33	0,23	0,84	0,04	0,92	0,010	0,66	0,23	0,82	0,05

	BS 3						BS 4					
	sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA		sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA	
	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD
Li	<0,08	0	0,02	0,01			<0,08	0	0,02	0,01		
Be	<0,039	0	<0,005	0			<0,039	0	0,01	0		
Mg	2378	14,1	2300	382			2445	16,4	2197	124		
Sc	0,65	0,024	0,03	0,01	0,0061	0,000	0,66	0,017	0,04	0,01	0,0081	0,000
V	1,55	0,02	1,33	0,33			1,82	0,03	1,02	0,17		
Cr	0,53	0,06	0,42	0,08	0,070	0,010	0,67	0,04	0,51	0,09	0,102	0,016
Mn	12,5	0,06	11,8	2,26			12,6	0,04	10,1	0,52		
Fe	39,4*		176	16,1	30,3	4,06	47,8*		176	7,96	76,1	4,98
Co	1,53	0,03	0,17	0,01	0,012	0,002	1,59	0,02	0,16	0,01	0,015	0,002
Ni	<0,700	0,11	0,39	0,15			<0,700	0,09	0,35	0,22		
Cu	0,02	0,002	1,50	0,72			<0,08	0,01	3,65	0,33		
Zn	4,19	0,06	4,64	1,33	4,40	0,12	6,86	0,1	4,17	0,82	6,24	0,24
Ga	0,01	0,003	<0,01	0			0,02	0,001	<0,01	0		
As	<0,30	0	0,45	0,20	0,076	0,004	0,32	0,05	0,48	0,20	0,159	0,014
Rb	<0,02	0	0,01	0,01	1,8164	0,321	<0,02	0	0,02	0		
Sr	166	1,82	142	28,3	178	5,0	162	1,19	137	9,0	183	12,6
Y	1,26	0,01	1,04	0,37			1,21	0,02	0,84	0,07		
Zr	0,08	0,006	0,07	0,03	10,5	1,5	0,10	0,007	0,08	0,01	10,9	1,3
Nb	<0,012	0	<0,004	0			<0,012	0	0,005	0,004		
Cd	0,05	0,007	0,06	0,03			0,15	0,010	0,054	0,024		
Sb	0,01	0,002	<0,011	0,01	0,0096	0,001	0,02	0,001	0,012	0,004	0,0210	0,014
Cs	<0,01	0	<0,001	0			<0,01	0	<0,001	0		
Ba	2,28	0,030	2,61	0,83	6,10	0,99	2,21	0,039	2,47	0,63	5,78	0,80
La	0,446	0,017	0,418	0,105	0,476	0,011	0,423	0,004	0,393	0,042	1,367	0,066
Ce	0,257	0,003	0,262	0,072	0,615	0,045	0,252	0,008	0,332	0,076	3,629	0,131
Pr	0,069	0,002	0,064	0,019			0,066	0,002	0,054	0,006		
Nd	0,316	0,011	0,307	0,090	0,234	0,099	0,300	0,021	0,287	0,037	0,681	0,095
Sm	0,065	0,007	0,064	0,032	0,056	0,008	0,063	0,003	0,052	0,009	0,061	0,010
Eu	0,020	0,001	0,015	0,004	0,016	0,001	0,015	0,000	0,015	0,001	0,018	0,002
Gd	0,092	0,005	0,082	0,030	0,073	0,014	0,093	0,006	0,072	0,011	0,082	0,018
Tb	0,016	0,001	0,011	0,004	0,011	0,001	0,015	0,002	0,009	0,001	0,012	0,001
Dy	0,090	0,005	0,080	0,031			0,087	0,003	0,061	0,008		
Ho	0,021	0,002	0,018	0,007			0,020	0,000	0,016	0,003	0,047	
Er	0,056	0,003	0,047	0,022			0,055	0,003	0,040	0,005		
Tm	0,007	0,001	0,006	0,002	0,005	0,001	0,008	0,000	0,004	0,001	0,006	0,001
Yb	0,039	0,006	0,027	0,011	0,029	0,004	0,034	0,004	0,026	0,003	0,031	0,006
Lu	0,006	0,001	0,005	0,003	0,005	0,001	0,005	0,000	0,004	0,001	0,006	0,001
Tl	0,003	0,001	0,003	0,001			0,002	0,001	0,002	0,001		
Pb	0,043	0,002	0,075	0,030			0,417	0,005	0,12	0,01		
Th	<0,012	0	0,002	0,001			<0,012	0	0,003	0,001	0,0030	0,001
U	0,95	0,013	0,56	0,15	0,83	0,04	0,83	0,009	0,66	0,23	0,84	0,06

	BS 5						BS 6					
	sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA		sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA	
	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD
Li	<0,08	0	0,03	0,01			<0,08	0	0,02	0		
Be	<0,039	0	0,01	0,02			<0,039	0	0,01	0,01		
Mg	2945	28,7	2153	188			2674	11,3	2098	103		
Sc	0,78	0,003	0,04	0,01	0,0059	0,0	0,69	0,005	0,06	0,02	0,0077	0,0
V	1,69	0,02	1,01	0,14			1,69	0,01	0,97	0,09		
Cr	0,69	0,06	0,47	0,04	0,023	0,014	0,77	0,06	0,35	0,04	0,101	0,017
Mn	13,7	0,11	10,4	0,58			12,2	0,1	9,44	1,12		
Fe	34.2*		192	5,18	21,7	1,05	49.6*		181	9,68	84,2	4,62
Co	1,80	0,02	0,17	0,01	0,010	0,0	1,78	0,02	0,16	0,01	0,012	0,0
Ni	0,77	0,08	0,59	0,33			1,12	0,03	0,30	0,14		
Cu	0,12	0,004	0,97	0,28			0,22	0,01	0,64	0,24		
Zn	6,64	0,12	4,42	1,05	4,48	0,16	7,04	0,07	3,20	0,92	6,82	0,22
Ga	0,02	0,004	<0,01	0			0,01	0,002	<0,01	0		
As	<0,30	0	0,45	0,28	0,053	0,002	0,36	0	<0,44	0	0,167	0,005
Rb	<0,02	0	0,02	0,01			<0,02	0	0,01	0	1,2247	0,3
Sr	187	1,54	142	7,36	177	4,2	163	1,1	136	6,78	177	9,9
Y	1,65	0,02	0,72	0,11			1,23	0,01	0,92	0,22		
Zr	0,03	0,002	0,11	0,05	11,6	3,8	<0,03	0	0,07	0,02	10,1	1,4
Nb	<0,012	0	<0,004	0			<0,012	0	<0,004	0		
Cd	0,08	0,011	0,108	0,020			0,06	0,005	0,080	0,027		
Sb	0,01	0,003	<0,011	0	0,0065	0,0	0,01	0,001	<0,011	0	0,0235	0,0
Cs	<0,01	0	<0,001	0			<0,01	0	<0,001	0		
Ba	2,44	0,017	2,91	0,72	4,56	0,85	2,45	0,028	2,36	0,59	5,13	1,33
La	0,588	0,007	0,349	0,027	0,442	0,011	0,435	0,004	0,408	0,061	4,306	0,166
Ce	0,334	0,007	0,184	0,029	0,569	0,040	0,251	0,001	0,221	0,041	16,442	0,418
Pr	0,087	0,003	0,051	0,006			0,067	0,001	0,067	0,013		
Nd	0,395	0,001	0,245	0,030	0,267	0,071	0,297	0,005	0,326	0,079	2,567	0,384
Sm	0,090	0,007	0,045	0,007	0,047	0,010	0,069	0,002	0,061	0,011	0,048	0,008
Eu	0,025	0,002	0,013	0,003	0,016	0,002	0,018	0,001	0,017	0,004	0,017	0,001
Gd	0,120	0,004	0,063	0,019	0,101	0,012	0,096	0,004	0,069	0,017	0,094	0,019
Tb	0,020	0,001	0,009	0,001	0,012	0,001	0,014	0,001	0,011	0,003	0,013	0,002
Dy	0,127	0,001	0,060	0,008			0,095	0,003	0,075	0,018		
Ho	0,028	0,001	0,013	0,001	0,049		0,020	0,001	0,016	0,004	0,047	
Er	0,076	0,002	0,035	0,007			0,060	0,001	0,046	0,014		
Tm	0,010	0,000	0,004	0,001	0,006	0,001	0,009	0,000	0,005	0,001	0,006	0,002
Yb	0,043	0,002	0,024	0,004	0,030	0,004	0,034	0,002	0,030	0,009	0,035	0,006
Lu	0,007	0,000	0,003	0,001	0,058	0,001	0,005	0,000	0,003	0,001	0,007	0,001
Tl	<0,002	0	0,005	0,003			<0,002	0	0,002	0		
Pb	0,065	0,006	0,10	0,03			0,106	0,004	0,07	0,02		
Th	<0,012	0	<0,002	0	0,0020	0,0	<0,012	0	<0,002	0	0,0030	0,0
U	1,12	0,009	0,58	0,07	0,85	0,05	1,06	0,015	1,02	0,35	0,91	0,07

	BS 7						BS 8					
	sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA		sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA	
	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD
Li	<0,08	0	0,03	0,01			<0,08	0	0,04	0,02		
Be	<0,039	0	0,01	0,01			<0,039	0	<0,005	0		
Mg	2537	11,0	2201	296			2552	26,6	2290	106		
Sc	0,65	0,004	0,05	0,01	0,0074	0,000	0,72	0,010	0,04	0,01	0,0060	0,000
V	1,55	0,01	1,18	0,51			1,86	0,02	1,14	0,08		
Cr	0,83	0,04	0,43	0,06	0,133	0,027	0,63	0,05	0,39	0,03	0,082	0,019
Mn	12,0	0,05	10,5	1,48			12,4	0,05	11,0	0,99		
Fe	35,6*		176	3,88	22,8	2,21	62,1*		188	11,6	42,4	4,24
Co	1,85	0,01	0,16	0,01	0,015	0,002	1,70	0,02	0,16	0,02	0,016	0,002
Ni	0,73	0,08	0,21	0,19			0,82	0,05	0,53	0,16		
Cu	<0,08	0	0,58	0,17			<0,08	0	0,56	0,21		
Zn	4,22	0,01	3,89	3,30	4,15	0,25	7,96	0,11	4,63	1,46	11,10	1,79
Ga	0,002	0,002	<0,01	0			0,02	0,001	<0,01	0		
As	<0,30	0	0,53	0,19	0,051	0,003	0,41	0,06	0,46	0,29	0,100	0,010
Rb	<0,02	0	0,01	0,01			<0,02	0	0,01	0,01		
Sr	159	0,37	148	13,6	175	6,2	163	2,01	131	20,3	182	8,8
Y	1,27	0,004	1,77	1,29			1,22	0,01	1,05	0,1		
Zr	<0,03	0,004	0,05	0,02	12,1	11,2	0,04	0,003	0,06	0,02	11,1	1,8
Nb	<0,012	0	<0,004	0			<0,012	0	<0,004	0		
Cd	0,05	0,002	0,084	0,055			0,14	0,006	0,143	0,029		
Sb	0,02	0,001	<0,011	0	0,0060	0,001	0,02	0,001	<0,011	0	0,0178	0,004
Cs	<0,01	0	<0,001	0			<0,01	0	<0,001	0		
Ba	2,77	0,032	1,37	0,78	5,22	1,04	2,24	0,037	2,11	0,48	7,48	1,31
La	0,452	0,002	0,587	0,236	0,603	0,018	0,448	0,004	0,468	0,070	0,603	0,014
Ce	0,276	0,003	0,362	0,154	1,076	0,079	0,273	0,006	0,234	0,030	1,205	0,054
Pr	0,063	0,001	0,104	0,056			0,062	0,001	0,070	0,008		
Nd	0,303	0,011	0,507	0,325	0,434	0,243	0,317	0,015	0,343	0,052	0,327	0,083
Sm	0,068	0,004	0,107	0,044	0,051	0,009	0,069	0,002	0,064	0,009	0,050	0,011
Eu	0,020	0,001	0,029	0,018	0,019	0,002	0,018	0,001	0,017	0,003	0,016	0,002
Gd	0,103	0,003	0,140	0,096	0,071	0,028	0,099	0,004	0,086	0,009	0,079	0,025
Tb	0,015	0,001	0,020	0,015	0,013	0,002	0,015	0,000	0,012	0,002	0,012	0,001
Dy	0,090	0,001	0,142	0,088			0,092	0,001	0,086	0,011		
Ho	0,020	0,002	0,030	0,022	0,049		0,020	0,001	0,018	0,002	0,043	
Er	0,059	0,002	0,081	0,051			0,059	0,002	0,055	0,011		
Tm	0,009	0,001	0,010	0,008	0,005	0,002	0,007	0,000	0,006	0,001	0,006	0,002
Yb	0,038	0,002	0,064	0,045	0,039	0,006	0,038	0,002	0,037	0,011	0,033	0,005
Lu	0,006	0,000	0,007	0,007	0,008	0,001	0,005	0,001	0,004	0,001	0,006	0,001
Tl	<0,002	0	0,001	0,001			0,004	0,001	0,01	0,01		
Pb	0,060	0,004	0,06	0,02			0,043	0,001	0,10	0,05		
Th	<0,012	0	<0,002	0			<0,012	0	<0,002	0		
U	1,01	0,010	0,9	0,24	0,80	0,06	1,04	0,025	0,95	0,34	0,89	0,05

	BS 9						BS 10					
	sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA		sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA	
	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD
Li	<0,08	0	0,03	0,01			<0,08	0	0,05	0,03		
Be	<0,039	0	0,006	0,012			<0,039	0	<0,005	0		
Mg	2611	8,29	2855	225			2644	22,7	2915	70,9		
Sc	0,74	0,016	<0,02	0	0,0071	0,000	0,79	0,007	0,06	0,05	0,0073	0,000
V	1,48	0,01	0,94	0,43			1,56	0,03	1,13	0,29		
Cr	0,76	0,06	0,47	0,04	0,067	0,011	0,69	0,05	0,57	0,09	0,069	0,015
Mn	12,0	0,04	12,2	0,65			12,7	0,08	12,6	1,16		
Fe	37,9*		287	27,4	20,2	1,14	33,8*		295	10,9	21,3	1,13
Co	1,87	0,01	0,20	0,03	0,009	0,001	1,91	0,01	0,19	0,02	0,012	0,001
Ni	0,80	0,07	0,29	0,20			<0,700	0	0,42	0,25		
Cu	0,08	0,01	0,17	0,1			0,46	0	0,10	0,11		
Zn	4,20	0,03	5,44	1,65	4,54	0,28	3,94	0,07	5,84	1,96	4,94	0,38
Ga	0,01	0,003	<0,01	0			0,02	0,003	<0,01	0,01		
As	0,50	0,04	0,48	0,44	0,055	0,002	0,32	0,09	0,68	0,44	0,051	0,002
Rb	<0,02	0	0,00	0,01			0,06	0,003	0,01	0,01		
Sr	164	0,69	185	29,42	179	5,5	169	0,46	192	22,7	186	7,6
Y	1,27	0,01	1,00	0,27			1,34	0,01	1,03	0,20		
Zr	0,03	0,003	0,05	0,06	11,5	3,0	<0,03	0	0,08	0,10	11,3	0,9
Nb	<0,012	0	0,01	0,02			<0,012	0	0,02	0,01		
Cd	0,06	0,008	0,095	0,040			0,05	0,004	0,111	0,051		
Sb	<0,006	0	<0,011	0	0,0070	0,001	0,01	0,002	<0,011	0	0,0599	0,003
Cs	<0,01	0	<0,001	0			<0,01	0	<0,001	0		
Ba	2,11	0,028	2,50	0,59	5,43	1,66	2,20	0,029	2,84	0,98	5,81	1,30
La	0,452	0,005	0,416	0,082	0,510	0,012	0,465	0,002	0,498	0,090	0,495	0,013
Ce	0,272	0,002	0,246	0,049	0,821	0,038	0,269	0,002	0,293	0,060	0,681	0,036
Pr	0,066	0,001	0,065	0,014			0,068	0,003	0,080	0,018		
Nd	0,303	0,002	0,299	0,070	0,320	0,065	0,318	0,016	0,336	0,057	0,261	0,110
Sm	0,070	0,001	0,063	0,019	7,411	0,014	0,069	0,005	0,057	0,015	0,060	0,021
Eu	0,021	0,001	0,019	0,009	0,018	0,002	0,018	0,001	0,013	0,004	0,018	0,002
Gd	0,094	0,003	0,067	0,020	0,111	0,017	0,106	0,001	0,075	0,019	0,115	0,020
Tb	0,017	0,001	0,012	0,002	0,013	0,001	0,016	0,001	0,012	0,004	0,014	0,001
Dy	0,095	0,003	0,069	0,026			0,098	0,007	0,071	0,012		
Ho	0,021	0,001	0,016	0,007	0,046		0,019	0,001	0,017	0,004	0,046	
Er	0,058	0,001	0,043	0,016			0,060	0,003	0,043	0,011		
Tm	0,007	0,001	0,004	0,002	0,007	0,001	0,008	0,001	0,005	0,002	0,006	0,001
Yb	0,038	0,003	0,028	0,012	0,033	0,005	0,040	0,000	0,031	0,010	0,036	0,005
Lu	0,005	0,000	0,003	0,003	0,008	0,001	0,005	0,000	0,003	0,001	0,006	0,001
Tl	<0,002	0	0,002	0,001			<0,002	0	0,001	0,001		
Pb	0,056	0,004	0,04	0,02			<0,02	0	0,02	0,01		
Th	<0,012	0	<0,002	0			<0,012	0	<0,002	0		
U	0,93	0,003	0,86	0,20	0,93	0,07	0,91	0,027	0,95	0,24	0,86	0,05

	BS 11						BS 12					
	sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA		sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA	
	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD
Li	<0,08	0	0,03	0,01			<0,08	0	0,03	0,01		
Be	<0,039	0	<0,005	0			<0,039	0	<0,005	0		
Mg	2616	48,9	1955	118			2649	39,6	2074	73,5		
Sc	0,77	0,004	0,04	0,01	0,0068	0,000	0,74	0,011	0,04	0	0,0078	0,001
V	1,45	0,03	0,70	0,10			1,50	0,03	0,92	0,07		
Cr	0,67	0,07	0,44	0,08	0,052	0,011	0,54	0,02	0,44	0,08	0,068	0,014
Mn	11,8	0,06	9,55	0,8			12,1	0,04	10,8	0,41		
Fe	32.1*		155	8,71	21,6	1,39	35.9*		161	3,8	22,7	1,38
Co	1,74	0,01	0,14	0,01	0,011	0,010	1,82	0,03	0,16	0,01	0,013	0,001
Ni	<0,700	0	0,35	0,15			1,71	0,19	0,44	0,2		
Cu	<0,08	0	0,66	0,44			0,11	0,01	1,29	0,31		
Zn	4,15	0,11	6,01	0,89	9,20	0,72	3,93	0,14	4,76	1,12	4,65	0,44
Ga	0,02	0,002	0,01	0,01			0,02	0,003	<0,01	0		
As	<0,30	0	<0,44	0	0,050	0,002	<0,30	0	0,47	0,31	0,045	0,002
Rb	<0,02	0	0,01	0,01	2,1968	0,564	<0,02	0	0,01	0		
Sr	170	0,86	149	16,2	185	5,70	163	0,41	137	11,62	183	6,35
Y	1,29	0,01	0,73	0,25			1,37	0,02	0,97	0,24		
Zr	<0,03	0	0,09	0,10	10,4	0,75	<0,03	0,002	0,11	0,06	11,3	1,27
Nb	<0,012	0	0,01	0,01			<0,012	0	<0,004	0,01		
Cd	0,07	0,007	0,125	0,038			0,07	0,002	0,067	0,030		
Sb	0,01	0,005	0,02	0,02	0,0086	0,0014	0,01	0,002	<0,011	0,01	0,0084	0,001
Cs	<0,01	0	<0,001	0			<0,01	0	<0,001	0		
Ba	2,06	0,044	2,57	0,18	5,79	1,24	2,02	0,037	2,14	0,38	4,54	0,81
La	0,443	0,005	0,339	0,087	0,484	0,013	0,476	0,005	0,401	0,055	0,585	0,022
Ce	0,250	0,008	0,205	0,071	0,779	0,065	0,258	0,006	0,330	0,066	1,004	0,053
Pr	0,069	0,001	0,045	0,010			0,070	0,001	0,063	0,008		
Nd	0,307	0,019	0,243	0,062	0,357	0,100	0,301	0,007	0,309	0,032	0,372	0,130
Sm	0,065	0,004	0,042	0,011	0,066	0,010	0,070	0,004	0,052	0,016	0,061	0,011
Eu	0,020	0,002	0,010	0,003	0,017	0,003	0,018	0,001	0,016	0,005	0,020	0,002
Gd	0,091	0,005	0,060	0,017	0,090	0,015	0,104	0,004	0,068	0,018	0,134	0,027
Tb	0,016	0,000	0,008	0,003	0,013	0,001	0,015	0,001	0,011	0,003	0,015	0,002
Dy	0,095	0,004	0,053	0,018			0,104	0,002	0,066	0,015		
Ho	0,021	0,001	0,011	0,004	0,051		0,024	0,001	0,015	0,003	0,046	
Er	0,055	0,004	0,030	0,014			0,064	0,002	0,044	0,011		
Tm	0,009	0,000	0,004	0,002	0,007	0,001	0,007	0,000	0,005	0,002	0,008	0,002
Yb	0,038	0,004	0,023	0,010	0,035	0,007	0,042	0,002	0,028	0,012	0,040	0,006
Lu	0,007	0,001	0,003	0,001	0,006	0,001	0,005	0,001	0,004	0,002	0,007	0,001
Tl	<0,002	0	0,003	0,002			<0,002	0	0,001	0,001		
Pb	<0,02	0	0,08	0,03			<0,02	0	0,07	0,01		
Th	<0,012	0	0,002	0	0,0010	0,001	<0,012	0	<0,002	0	0,0038	0,001
U	0,93	0,023	0,51	0,11	0,89	0,06	0,97	0,021	0,65	0,16	0,88	0,07

	BS 13						BS 14					
	sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA		sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA	
	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD
Li	<0,08	0	0,03	0,01			<0,08	0	0,02	0,01		
Be	<0,039	0	0,01	0,01			<0,039	0	0,01	0,02		
Mg	2950	15,4	1980	317			2796	15,0	1990	161		
Sc	0,72	0,008	0,05	0,01	0,0078	0,000	0,71	0,012	0,05	0,005	0,0088	0,000
V	1,54	0,01	0,81	0,09			1,68	0,02	0,95	0,27		
Cr	0,76	0,02	0,51	0,09	0,093	0,014	0,58	0,09	0,40	0,06	0,094	0,014
Mn	12,1	0,03	9,38	2,10			12,3	0,01	10,9	1,75		
Fe	37,9*		166	16,5	23,6	1,53	36,4*		155	4,84	23,4	2,50
Co	1,98	0,01	0,15	0,01	0,012	0,010	1,89	0,01	0,15	0,01	0,014	0,001
Ni	<0,700	0	0,37	0,15			0,84	0,08	0,65	0,23		
Cu	<0,08	0	1,59	0,44			0,19	0,02	1,69	0,46		
Zn	3,79	0,01	4,14	2,34	5,61	0,24	4,97	0,1	6,15	1,69	5,19	0,16
Ga	0,01	0,001	0,01	0			0,01	0,003	<0,01	0		
As	0,35	0,02	0,48	0,37	0,059	0,002	0,37	0,05	<0,44	0	0,053	0,003
Rb	<0,02	0	0,01	0,01			<0,02	0	0,01	0,005		
Sr	168	0,48	118	21,3	184	6,73	161	0,29	150	10,3	184	4,64
Y	1,42	0,01	0,84	0,28			1,48	0,01	0,84	0,18		
Zr	<0,03	0	0,10	0,06	10,4	0,68	<0,03	0	0,06	0,04	11,6	1,94
Nb	<0,012	0	0,01	0,01			<0,012	0	<0,004	0		
Cd	0,06	0,006	0,070	0,040			0,06	0,005	0,099	0,029		
Sb	0,01	0,002	0,02	0,02	0,0081	0,001	0,01	0,001	0,02	0,01	0,0085	0,001
Cs	<0,01	0	0,001	0,001			<0,01	0	<0,001	0		
Ba	1,86	0,030	1,67	0,74	5,11	1,53	1,94	0,027	2,50	0,72	5,26	1,37
La	0,489	0,003	0,377	0,061	0,480	0,013	0,503	0,005	0,429	0,078	0,697	0,069
Ce	0,262	0,001	0,338	0,076	0,644	0,028	0,307	0,006	0,326	0,106	1,036	0,039
Pr	0,077	0,001	0,057	0,012			0,078	0,002	0,060	0,012		
Nd	0,338	0,009	0,283	0,058	0,303	0,122	0,341	0,005	0,277	0,050	0,341	0,110
Sm	0,077	0,002	0,048	0,018	0,066	0,013	0,064	0,001	0,050	0,010	0,075	0,010
Eu	0,020	0,001	0,012	0,003	0,018	0,002	0,020	0,000	0,013	0,001	0,021	0,002
Gd	0,104	0,004	0,066	0,018	0,110	0,019	0,115	0,002	0,067	0,012	0,115	0,014
Tb	0,017	0,000	0,009	0,002	0,014	0,001	0,018	0,001	0,009	0,002	0,016	0,002
Dy	0,106	0,004	0,059	0,021			0,108	0,010	0,056	0,012		
Ho	0,025	0,001	0,013	0,004	0,049		0,022	0,001	0,013	0,003	0,053	
Er	0,068	0,003	0,036	0,012			0,070	0,001	0,036	0,008		
Tm	0,008	0,000	0,005	0,002	0,008	0,001	0,009	0,000	0,004	0,001	0,009	0,001
Yb	0,039	0,001	0,026	0,007	0,036	0,006	0,047	0,002	0,024	0,007	0,043	0,005
Lu	0,006	0,000	0,002	0,001	0,005	0,001	0,007	0,000	0,003	0,001	0,007	0,001
Tl	<0,002	0	0,004	0,002			<0,002	0	0,003	0,001		
Pb	<0,02	0	0,07	0,01			0,046	0,003	0,08	0,02		
Th	<0,012	0	0,01	0,00			<0,012	0	0,002	0,001	0,0011	0,001
U	1,10	0,010	0,94	0,41	0,85	0,08	1,09	0,015	0,56	0,10	0,96	0,06

	BS 15						BS 16					
	sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA		sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA	
	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD
Li	<0,08	0	0,02	0,01			<0,08	0	0,02	0,01		
Be	<0,039	0	0,01	0,01			<0,039	0	<0,005	0		
Mg	2662	36,1	2213	157			2853	19,0	2157	114		
Sc	0,76	0,009	0,04	0,01	0,0080	0,000	0,79	0,010	0,04	0,01	0,0100	0,001
V	1,58	0,04	0,89	0,21			1,64	0,01	0,93	0,13		
Cr	0,54	0,09	0,46	0,04	0,086	0,008	0,61	0,05	0,37	0,02	0,101	0,020
Mn	12,7	0,13	10,7	0,82			13,0	0,08	11,0	1,01		
Fe	34.5*		166	4,8	22,4	1,45	37.6*		164	3,9	23,5	1,97
Co	1,76	0,02	0,16	0,003	0,016	0,001	1,84	0,01	0,18	0,03	0,019	0,003
Ni	<0,700	0	0,53	0,26			1,09	0,09	0,45	0,13		
Cu	<0,08	0	0,37	0,12			0,22	0,02	0,43	0,11		
Zn	5,06	0,17	6,87	1,16	5,92	0,35	6,80	0,05	7,71	1,1	5,48	0,23
Ga	0,02	0,003	0,01	0,01			0,02	0,001	0,01	0,003		
As	<0,30	0	<0,44	0	0,048	0,002	<0,30	0	<0,44	0	0,058	0,002
Rb	<0,02	0	0,01	0,01			<0,02	0	0,01	0		
Sr	176	1,24	129	6,38	192	4,03	168	0,9	141	7,43	193	7,89
Y	1,46	0,01	0,86	0,08			1,56	0	0,91	0,08		
Zr	0,08	0,011	0,11	0,05	11,0	1,01	0,07	0,007	0,10	0,05	11,4	0,91
Nb	<0,012	0	<0,004	0			<0,012	0	<0,004	0		
Cd	0,08	0,003	0,135	0,015			0,09	0,003	0,228	0,059		
Sb	0,01	0,002	0,02	0,01	0,0080	0,001	0,01	0,002	0,01	0	0,0079	0,001
Cs	<0,01	0	0,001	0,002			<0,01	0	<0,001	0		
Ba	2,27	0,037	2,43	0,25	5,10	1,23	2,26	0,044	2,89	0,50	4,41	0,93
La	0,496	0,007	0,378	0,027	0,586	0,017	0,551	0,007	0,436	0,034	0,742	0,018
Ce	0,283	0,011	0,237	0,045	0,752	0,033	0,340	0,007	0,242	0,022	1,326	0,080
Pr	0,076	0,003	0,057	0,003			0,084	0,000	0,067	0,006		
Nd	0,350	0,018	0,264	0,026	0,385	0,120	0,379	0,019	0,305	0,032	0,523	0,166
Sm	0,069	0,007	0,052	0,007	0,072	0,011	0,077	0,004	0,055	0,011	0,066	0,009
Eu	0,022	0,002	0,013	0,003	0,020	0,001	0,023	0,001	0,016	0,004	0,023	0,002
Gd	0,105	0,003	0,067	0,007	0,117	0,009	0,115	0,006	0,077	0,009	0,126	0,021
Tb	0,016	0,001	0,009	0,001	0,015	0,001	0,018	0,001	0,010	0,002	0,017	0,002
Dy	0,107	0,006	0,065	0,010			0,104	0,002	0,070	0,006		
Ho	0,025	0,000	0,014	0,001			0,028	0,001	0,016	0,002	0,049	
Er	0,063	0,005	0,036	0,005			0,067	0,001	0,039	0,004		
Tm	0,010	0,001	0,004	0,000	0,009	0,001	0,008	0,001	0,005	0,001	0,009	0,002
Yb	0,044	0,002	0,024	0,004	0,040	0,003	0,049	0,001	0,029	0,003	0,048	0,008
Lu	0,007	0,000	0,003	0,000	0,007	0,001	0,007	0,000	0,004	0,001	0,008	0,001
Tl	0,002	0,002	0,003	0,001			0,003	0,001	0,002	0		
Pb	0,047	0,010	0,10	0,03			0,089	0,002	0,07	0,01		
Th	<0,012	0	0,003	0,001	0,0024	0,000	<0,012	0	<0,002	0		
U	0,94	0,019	0,76	0,27	0,93	0,06	1,11	0,009	0,64	0,07	0,83	0,08

	BS 17						BS 18					
	sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA		sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA	
	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD
Li	<0,08	0	0,03	0,02			<0,08	0	0,02	0,01		
Be	<0,039	0	0,01	0,02			<0,039	0	0,01	0,01		
Mg	2774	14,5	2175	79,7			3379	62,9	2338	141		
Sc	0,81	0,006	0,04	0,01	0,0090	0,001	0,79	0,020	0,03	0,02	0,0095	0,0005
V	1,59	0,03	0,97	0,08			1,74	0,04	1,23	0,24		
Cr	0,67	0,01	0,45	0,03	0,104	0,015	0,60	0,07	0,42	0,06	0,130	0,020
Mn	12,5	0,03	11,9	0,69			12,9	0,17	12,2	1,22		
Fe	35.5*		175	3,75	22,2	1,03	37.3*		176	4,15	25,0	1,81
Co	1,85	0,01	0,18	0,02	0,017	0,002	1,84	0,03	0,19	0,01	0,015	0,001
Ni	0,92	0,04	0,51	0,22			0,82	0,03	0,41	0,09		
Cu	0,11	0,02	0,51	0,18			<0,08	0	0,27	0,07		
Zn	6,20	0,11	8,5	0,59	6,73	0,33	6,12	0,13	5,78	1,08	6,61	0,58
Ga	0,02	0,002	0,01	0			0,02	0,002	<0,01	0		
As	<0,30	0	0,58	0,24	0,049	0,003	0,38	0	<0,44	0	0,063	0,005
Rb	<0,02	0	0,01	0,01			<0,02	0	0,01	0		
Sr	171	0,39	132	3,36	175	6,92	170	1,89	135	12,01	168	7,38
Y	1,52	0,02	0,95	0,09			1,57	0,02	1,12	0,2		
Zr	<0,03	0	0,05	0,04	11,2	1,28	<0,03	0	0,08	0,05	11,5	0,90
Nb	<0,012	0	<0,004	0			<0,012	0	<0,004	0		
Cd	0,09	0,013	0,101	0,016			0,07	0,006	0,032	0,023		
Sb	0,01	0,001	<0,011	0,01	0,0117	0,002	0,01	0,001	<0,011	0	0,0088	0,0015
Cs	<0,01	0	<0,001	0			<0,01	0	<0,001	0		
Ba	2,14	0,037	2,78	0,39	5,10	1,27	2,12	0,016	2,19	0,60	5,50	0,71
La	0,537	0,003	0,445	0,035	0,690	0,023	0,551	0,010	0,503	0,043	0,766	0,020
Ce	0,313	0,004	0,255	0,020	0,948	0,058	0,321	0,001	0,404	0,137	1,085	0,056
Pr	0,085	0,002	0,065	0,008			0,088	0,001	0,076	0,008		
Nd	0,373	0,018	0,307	0,014	0,509	0,166	0,376	0,003	0,357	0,040	0,344	0,141
Sm	0,083	0,005	0,051	0,007	0,061	0,009	0,081	0,008	0,066	0,016	0,068	0,009
Eu	0,023	0,002	0,016	0,002	0,021	0,001	0,023	0,001	0,018	0,004	0,023	0,002
Gd	0,116	0,000	0,079	0,008	0,139	0,020	0,125	0,006	0,089	0,013	0,128	0,024
Tb	0,018	0,001	0,010	0,001	0,017	0,001	0,020	0,001	0,012	0,002	0,017	0,002
Dy	0,107	0,001	0,073	0,008			0,113	0,004	0,085	0,011		
Ho	0,026	0,001	0,017	0,003	0,048		0,026	0,001	0,018	0,003		
Er	0,070	0,005	0,042	0,007			0,069	0,004	0,051	0,013		
Tm	0,009	0,001	0,005	0,001	0,010	0,002	0,010	0,001	0,007	0,002	0,010	0,002
Yb	0,045	0,001	0,029	0,006	0,045	0,006	0,049	0,004	0,031	0,005	0,047	0,007
Lu	0,006	0,001	0,004	0,000			0,007	0,000	0,005	0,001	0,011	0,002
Tl	<0,002	0	0,003	0,001			<0,002	0	0,002	0,001		
Pb	0,064	0,004	0,11	0,03			0,029	0,004	0,09	0,05		
Th	<0,012	0	0,003	0,001			<0,012	0	0,002	0,001		
U	1,03	0,018	0,73	0,14	1,00	0,45	1,04	0,006	0,80	0,19	1,10	0,49

	BS 19						BS 20					
	sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA		sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA	
	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD
Li	<0,08	0	0,02	0,01			<0,08	0	0,03	0,01		
Be	<0,039	0	0,02	0,01			<0,039	0	0,01	0,01		
Mg	2930	85,8	2334	159			3437	49,2	2402	176		
Sc	0,79	0,005	0,04	0,02	0,0100	0,000	0,78	0,005	0,05	0,01	0,0111	0,000
V	1,81	0,04	1,05	0,09			1,84	0,03	1,04	0,35		
Cr	0,63	0,08	0,48	0,05	0,122	0,014	0,63	0,004	0,46	0,09	0,123	0,110
Mn	12,9	0,15	11,9	0,70			13,2	0,01	12,8	2,08		
Fe	36.1*		175	5,84	23,3	2,09	39.2*		180	3,11	24,0	1,09
Co	1,82	0,01	0,20	0,01	0,015	0,010	1,83	0,02	0,20	0,01	0,015	0,001
Ni	<0,700	0	0,47	0,12			0,88	0,04	0,75	0,22		
Cu	<0,08	0	0,58	0,32			0,12	0,01	0,37	0,1		
Zn	5,15	0,16	11,3	6,70	6,59	0,43	6,69	0,1	5,12	1,56	5,82	0,36
Ga	0,02	0,003	0,01	0,01			0,01	0,003	0,01	0		
As	0,35	0,09	0,64	0,18	0,079	0,021	0,32	0,03	0,44	0,57	0,081	0,003
Rb	<0,02	0	0,01	0			<0,02	0	0,01	0,01		
Sr	170	0,59	140	16,7	173	5,72	159	0,64	147	5,42	168	5,57
Y	1,64	0,02	0,94	0,07			1,72	0,01	1,02	0,18		
Zr	<0,03	0	0,09	0,01	12,2	1,30	<0,03	0	0,12	0,05	11,7	1,14
Nb	<0,012	0	<0,004	0			<0,012	0	0,01	0,01		
Cd	0,05	0,002	0,108	0,076			0,09	0,002	0,051	0,030		
Sb	0,01	0,001	0,02	0	0,0096	0,001	0,01	0,001	<0,011	0	0,0134	0,002
Cs	<0,01	0	<0,001	0			<0,01	0	<0,001	0		
Ba	2,17	0,102	2,84	0,32			2,03	0,049	2,79	0,77	5,38	1,13
La	0,568	0,006	0,472	0,026	0,713	0,020	0,611	0,006	0,535	0,057	0,743	0,030
Ce	0,345	0,011	0,336	0,082	0,922	0,042	0,348	0,002	0,401	0,139	0,858	0,045
Pr	0,092	0,002	0,069	0,006			0,097	0,003	0,073	0,009		
Nd	0,406	0,017	0,300	0,030	0,244	0,081	0,414	0,006	0,358	0,047	0,000	0,000
Sm	0,083	0,007	0,057	0,006	0,050	0,015	0,093	0,005	0,060	0,010	0,045	0,016
Eu	0,025	0,001	0,015	0,003	0,022	0,001	0,026	0,002	0,017	0,001	0,024	0,003
Gd	0,122	0,007	0,078	0,014	0,137	0,016	0,126	0,001	0,082	0,012	0,135	0,015
Tb	0,020	0,001	0,011	0,001	0,017	0,002	0,020	0,001	0,011	0,003	0,019	0,002
Dy	0,124	0,008	0,076	0,005			0,123	0,004	0,082	0,012		
Ho	0,025	0,001	0,015	0,003	0,047		0,027	0,001	0,016	0,003	0,049	
Er	0,077	0,004	0,044	0,008			0,079	0,002	0,044	0,010		
Tm	0,009	0,001	0,005	0,001	0,010	0,001	0,009	0,000	0,005	0,001	0,009	0,001
Yb	0,043	0,001	0,032	0,005	0,047	0,006	0,055	0,001	0,028	0,006	0,050	0,005
Lu	0,008	0,001	0,003	0,000	0,010	0,002	0,008	0,000	0,004	0,001	0,011	0,002
Tl	<0,002	0	0,005	0,001			<0,002	0	0,003	0,002		
Pb	0,024	0,001	0,10	0,03			0,058	0,004	0,09	0,01		
Th	<0,012	0	0,004	0,001	0,0019	0,001	<0,012	0	0,003	0,001	0,0082	0,002
U	1,09	0,022	0,70	0,18	1,01	0,37	1,21	0,011	0,79	0,14	1,11	0,46

	BS 21						BS 22					
	sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA		sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA	
	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD
Li	<0,08	0	0,08	0,08			<0,08	0	0,02	0,01		
Be	<0,039	0	<0,005	0,01			<0,039	0	<0,005	0		
Mg	3744	19,7	2585	405			3121	59,6	2240	202		
Sc	0,83	0,026	0,05	0,02	0,0123	0,000	0,83	0,017	0,04	0,01	0,0130	0,0004
V	1,96	0	3,06	2,63			1,90	0,05	0,92	0,09		
Cr	0,63	0,03	0,60	0,17	0,156	0,009	0,60	0,09	0,46	0,05	0,179	0,016
Mn	13,9	0,13	27,2	19,6			13,3	0,17	11,2	2,05		
Fe	39.1*		236	79,1	28,4	2,25	36.6*		177	9,34	37,7	4,40
Co	1,77	0,03	0,20	0,02	0,017	0,001	1,75	0,01	0,19	0,02	0,021	0,003
Ni	1,11	0,12	1,30	0,99			<0,700	0	0,39	0,12		
Cu	0,31	0,01	0,46	0,59			<0,08	0	1,14	1,13		
Zn	4,43	0,04	10,3	8,60	6,25	0,20	5,02	0,19	4,54	0,98	4,78	0,16
Ga	0,02	0,002	0,01	0,01			0,02	0,002	<0,01	0		
As	0,33	0,01	0,44	0,39	0,086	0,004	<0,30	0	<0,44	0	0,094	0,012
Rb	<0,02	0	0,02	0,01			<0,02	0	0,01	0,002		
Sr	167	1,28	187	64,2	181	12,8	172	2,6	146	9,02	167	5,50
Y	1,76	0,01	1,68	1,01			1,74	0,02	1,09	0,12		
Zr	0,06	0,033	0,14	0,14	13,2	0,4	0,03	0,004	0,11	0,04	11,9	2,63
Nb	<0,012	0	<0,004	0			<0,012	0	<0,004	0		
Cd	0,05	0,010	0,084	0,087			0,07	0,002	0,021	0,019		
Sb	0,01	0,002	0,02	0,01	0,0119	0,001	0,01	0,004	<0,011	0	0,0155	0,013
Cs	<0,01	0	0	0,004			<0,01	0	<0,001	0		
Ba	2,00	0,009	2,51	0,25	3,22	1,16	2,03	0,038	2,23	0,47	5,71	1,27
La	0,635	0,007	0,824	0,435	0,854	0,021	0,610	0,009	0,583	0,077	0,905	0,052
Ce	0,385	0,004	0,610	0,347	1,266	0,045	0,364	0,002	0,673	0,365	1,274	0,102
Pr	0,099	0,001	0,127	0,078			0,094	0,002	0,076	0,012		
Nd	0,439	0,008	0,593	0,360	0,489	0,101	0,431	0,003	0,403	0,055	0,856	0,471
Sm	0,088	0,008	0,110	0,059	0,068	0,010	0,094	0,005	0,068	0,019	0,076	0,018
Eu	0,024	0,002	0,027	0,019	0,024	0,001	0,024	0,003	0,017	0,003	0,024	0,002
Gd	0,129	0,005	0,154	0,112	0,150	0,010	0,132	0,006	0,092	0,014	0,143	0,009
Tb	0,021	0,003	0,019	0,011	0,019	0,001	0,020	0,002	0,014	0,002	0,019	0,002
Dy	0,131	0,004	0,137	0,086			0,128	0,004	0,083	0,017		
Ho	0,031	0,001	0,031	0,020	0,047		0,029	0,001	0,019	0,003	0,049	
Er	0,085	0,004	0,081	0,054			0,081	0,009	0,050	0,008		
Tm	0,011	0,000	0,010	0,007	0,011	0,001	0,011	0,001	0,006	0,001		
Yb	0,058	0,009	0,056	0,034	0,051	0,005	0,053	0,005	0,034	0,009	0,065	0,019
Lu	0,007	0,000	0,008	0,004	0,009	0,001	0,007	0,001	0,004	0,002	0,010	0,002
Tl	0,002	0,001	0,005	0,001			0,003	0,001	0,002	0,001		
Pb	0,031	0,003	0,09	0,05			<0,02	0	0,12	0,06		
Th	<0,012	0	0,004	0,002	0,0028	0,001	<0,012	0	0,003	0,001	0,0019	0,001
U	1,24	0,019	0,99	0,33	1,05	0,32	1,02	0,013	0,8	0,19	1,23	0,54

	BS 23						BS 24					
	sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA		sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA	
	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD
Li	<0,08	0	0,03	0,01			<0,08	0	0,02	0		
Be	<0,039	0	0,01	0,01			<0,039	0	0,01	0,01		
Mg	2891	5,59	2375	130			3037	12,9	2441	254		
Sc	0,74	0,016	0,05	0,01	0,0122	0,000	0,76	0,005	0,03	0,01	0,0121	0,001
V	1,90	0,01	1,05	0,11			1,90	0,01	1,06	0,28		
Cr	0,75	0,01	0,43	0,04	0,138	0,011	0,64	0,03	0,43	0,03	0,148	0,019
Mn	13,9	0,02	12,3	1,65			13,4	0,05	12,9	2,72		
Fe	40,8*		173	4,76	23,0	1,40	38,0*		178	7,89	23,9	1,91
Co	2,06	0,004	0,19	0,02	0,015	0,001	2,07	0,01	0,18	0,02	0,019	0,002
Ni	<0,700	0	0,44	0,12			<0,700	0,02	0,48	0,20		
Cu	<0,08	0	0,65	0,20			<0,08	0	0,46	0,13		
Zn	2,19	0,02	10,35	12,11	4,40	0,15	2,60	0,05	5,45	2,87	4,81	0,25
Ga	0,01	0,004	0,01	0,01			0,01	0,003	0,01	0		
As	0,45	0,02	<0,44	0	0,066	0,003	0,44	0,02	0,59	0,26	0,103	0,006
Rb	<0,02	0	0,03	0,03			<0,02	0	0,01	0		
Sr	167	0,23	128	31,96	174	5,00	167	0,58	128	26,1	179	6,16
Y	1,74	0	1,14	0,13			1,72	0	1,26	0,3		
Zr	<0,03	0,005	0,17	0,05	11,2	1,29	<0,03	0	0,07	0,03	10,3	0,71
Nb	<0,012	0	0,01	0,01			<0,012	0	<0,004	0		
Cd	0,03	0,001	0,091	0,131			0,05	0,002	0,041	0,023		
Sb	<0,006	0	0,02	0,02	0,0087	0,001	0,01	0,002	0,01	0,01	0,0091	0,002
Cs	<0,01	0	0,002	0,001			<0,01	0	<0,001	0		
Ba	2,43	0,044	2,53	0,89	5,26	1,42	1,94	0,030	2,03	1,24	4,98	1,00
La	0,643	0,006	0,537	0,103	0,760	0,022	0,619	0,004	0,631	0,119	0,807	0,033
Ce	0,370	0,001	0,514	0,225	0,920	0,060	0,346	0,006	0,506	0,089	1,075	0,043
Pr	0,095	0,001	0,076	0,007			0,092	0,003	0,085	0,020		
Nd	0,400	0,005	0,386	0,027	0,529	0,067	0,416	0,003	0,474	0,112	0,418	0,127
Sm	0,086	0,003	0,070	0,005	0,087	0,013	0,086	0,002	0,078	0,028	0,084	0,015
Eu	0,024	0,001	0,020	0,004	0,024	0,002	0,026	0,000	0,018	0,004	0,025	0,002
Gd	0,142	0,000	0,097	0,027	0,148	0,012	0,152	0,008	0,103	0,022	0,143	0,019
Tb	0,021	0,001	0,013	0,002	0,018	0,002	0,023	0,001	0,015	0,003	0,019	0,002
Dy	0,136	0,002	0,086	0,017			0,126	0,002	0,096	0,019		
Ho	0,029	0,000	0,019	0,003	0,043		0,028	0,001	0,023	0,004	0,046	
Er	0,083	0,004	0,052	0,008			0,083	0,001	0,058	0,013		
Tm	0,011	0,001	0,006	0,002	0,009	0,001	0,010	0,001	0,007	0,002	0,011	0,001
Yb	0,053	0,005	0,038	0,009	0,052	0,005	0,054	0,001	0,039	0,016	0,052	0,006
Lu	0,008	0,000	0,005	0,001	0,010	0,001	0,008	0,000	0,006	0,002	0,098	0,001
Tl	0,002	0,001	0,004	0,003			<0,002	0	0,002	0,001		
Pb	<0,02	0	0,11	0,02			<0,02	0	0,11	0,02		
Th	<0,012	0	0,004	0,002	0,0027	0,001	<0,012	0	0,004	0,002		
U	1,01	0,007	1,09	0,49	0,90	0,26	1,05	0,003	1,28	0,79	0,91	0,31

	BS 25						BS 26					
	sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA		sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA	
	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD
Li	<0,08	0	0,09	0,05			<0,08	0	0,02	0,01		
Be	<0,039	0	0,01	0,01			<0,039	0	0,02	0,02		
Mg	8176	65,0	3534	1855			3632	5,69	3292	547		
Sc	0,81	0,015	0,06	0,02	0,0126	0,000	0,82	0,005	0,04	0,03	0,0128	0,001
V	2,20	0,03	1,58	0,48			1,97	0,03	1,24	0,47		
Cr	0,60	0,04	0,59	0,2	0,167	0,014	0,79	0,04	0,56	0,08	0,112	0,022
Mn	14,6	0,07	15,0	5,14			13,9	0,05	14,0	2,72		
Fe	51.1*		190	13	31,8	2,98	49.2*		235	41,8	38,1	0,93
Co	1,76	0,03	0,21	0,02	0,020	0,002	1,96	0,02	0,21	0,02	0,022	0,003
Ni	0,78	0,13	0,9	0,39			<0,700	0	0,81	0,42		
Cu	0,12	0,01	0,71	0,11			<0,08	0	0,91	0,53		
Zn	7,87	0,2	3,36	0,68	4,59	0,25	3,11	0,04	3,56	1,96	3,73	0,21
Ga	0,02	0,004	0,04	0,03			0,01	0,002	0,01	0,01		
As	0,38	0,03	0,55	0,34	0,067	0,005	0,39	0,04	0,86	1,15	0,084	0,009
Rb	<0,02	0	0,21	0,13	2,8165	0,730	<0,02	0	0,01	0,01		
Sr	175	1,35	154	22,1	178	5,23	178	0,48	144	31,4	175	7,15
Y	1,79	0,01	1,25	0,18			1,80	0,01	1,91	0,69		
Zr	0,05	0,010	0,35	0,13	12,8	1,57	0,10	0,003	0,16	0,11	12,9	1,00
Nb	<0,012	0	<0,004	0			<0,012	0	<0,004	0		
Cd	0,07	0,005	0,086	0,045			0,03	0,005	0,067	0,043		
Sb	0,03	0,003	0,01	0,01	0,0103	0,001	0,02	0,001	0,04	0,05	0,0115	0,002
Cs	<0,01	0	0,01	0,01			<0,01	0	0,001	0,002		
Ba	2,26	0,035	3,61	0,41	6,16	0,99	2,52	0,027	2,45	0,71	5,11	1,01
La	0,675	0,015	0,640	0,067	0,782	0,019	0,675	0,008	0,914	0,432	1,192	0,065
Ce	0,440	0,014	0,674	0,185	1,007	0,037	0,390	0,002	0,620	0,231	2,370	0,105
Pr	0,102	0,001	0,084	0,012			0,100	0,001	0,136	0,058		
Nd	0,467	0,012	0,440	0,042	0,379	0,105	0,436	0,004	0,651	0,295	0,508	0,119
Sm	0,098	0,008	0,065	0,010	0,074	0,016	0,088	0,002	0,120	0,056	0,075	0,013
Eu	0,028	0,001	0,019	0,003	0,024	0,002	0,027	0,002	0,032	0,014	0,026	0,002
Gd	0,143	0,009	0,105	0,021	0,133	0,014	0,147	0,006	0,157	0,070	0,118	0,024
Tb	0,022	0,000	0,013	0,002	0,020	0,004	0,021	0,002	0,022	0,008	0,019	0,002
Dy	0,130	0,004	0,096	0,019			0,120	0,006	0,163	0,075		
Ho	0,031	0,001	0,020	0,003	0,046		0,030	0,001	0,036	0,018	0,051	
Er	0,081	0,004	0,062	0,010			0,086	0,001	0,095	0,039		
Tm	0,010	0,001	0,008	0,001	0,012	0,001	0,011	0,000	0,010	0,004	0,012	0,002
Yb	0,059	0,003	0,041	0,011	0,049	0,007	0,057	0,003	0,065	0,027	0,059	0,011
Lu	0,008	0,001	0,006	0,001	0,009	0,002	0,008	0,001	0,010	0,005	0,009	0,001
Tl	0,005	0,000	0,01	0,01			0,003	0,001	0,01	0,02		
Pb	0,312	0,005	0,22	0,09			0,028	0,005	0,20	0,10		
Th	<0,012	0	0,01	0,001	0,0195	0,031	<0,012	0	<0,002	0	0,0039	0,001
U	1,24	0,033	1,03	0,18	0,99	0,38	0,94	0,003	1,92	1,20	1,17	0,50

	BS 27						BS 28					
	sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA		sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA	
	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD
Li	<0,08	0	0,038	0,018			<0,08	0	0,02	0,01		
Be	<0,039	0	<0,005	0			<0,039	0	<0,005	0		
Mg	2653	5,475	2703	148			3728	27,6	2746	167		
Sc	0,794	0,010	0,032	0,017	4,27	0,165	0,79	0,011	0,05	0,01	0,0126	0,000
V	1,624	0,017	1,282	0,166			1,91	0,03	1,16	0,17		
Cr	0,835	0,045	0,629	0,080	10,1	0,555	0,79	0,05	0,52	0,08	0,167	0,014
Mn	11,9	0,055	12,9	1,415			13,5	0,04	10,9	1,33		
Fe	38.3*		193	6,552	4029	196	40.9*		168	3,49	31,8	2,98
Co	2,122	0,003	0,192	0,013	2,49	0,092	1,94	0,03	0,16	0,01	0,020	0,002
Ni	1,11	0,034	0,774	0,341			1,06	0,1	0,46	0,14		
Cu	0,168	0,012	3,773	1,247			0,21	0,01	2,31	0,74		
Zn	5,187	0,099	4,166	0,733	18,8	1,479	4,39	0,1	4,62	4,39	4,44	0,90
Ga	0,004	0,003	0,012	0,003			0,01	0,003	0,01	0		
As	<0,30	0	0,480	0,458	19,3	1,138	0,30	0,06	0,55	0,24	0,066	0,005
Rb	<0,02	0,002	0,040	0,018			<0,02	0	0,01	0		
Sr	160	0,665	164	25,6	293	20,08	175	0,66	157	17,7	178	5,23
Y	1,303	0,009	1,228	0,068			1,83	0,04	1,42	0,19		
Zr	<0,03	0	0,152	0,075	55,0	5,150	0,04	0,003	0,07	0,05	12,8	1,57
Nb	<0,012	0	0,005	0,005			<0,012	0	<0,004	0		
Cd	0,044	0,007	0,043	0,032			0,03	0,001	0,054	0,046		
Sb	0,011	0,001	0,028	0,024	0,116	0,015	0,01	0,001	0,02	0,01	0,0116	0,002
Cs	<0,01	0	0,004	0,002			<0,01	0	<0,001	0		
Ba	2,025	0,015	3,253	0,650	30,9	4,050	2,32	0,035	2,21	0,57	6,16	0,99
La	0,464	0,004	0,611	0,042	23,672	1,102	0,664	0,007	0,779	0,115	0,850	0,024
Ce	0,274	0,002	0,770	0,134	33,332	1,167	0,389	0,003	0,643	0,126	1,284	0,076
Pr	0,065	0,002	0,086	0,012	5,115	0,663	0,100	0,005	0,105	0,019		
Nd	0,329	0,007	0,431	0,041	23,535	2,413	0,453	0,015	0,492	0,075	0,666	0,343
Sm	0,064	0,001	0,073	0,009	4,111	0,295	0,102	0,003	0,087	0,010	0,099	0,019
Eu	0,016	0,001	0,021	0,003	0,812	0,041	0,025	0,000	0,023	0,002	0,028	0,003
Gd	0,093	0,003	0,100	0,013	4,508	0,198	0,147	0,004	0,116	0,018	0,158	0,027
Tb	0,013	0,001	0,013	0,001	0,529	0,034	0,022	0,001	0,016	0,002	0,020	0,002
Dy	0,103	0,003	0,103	0,012			0,132	0,007	0,100	0,014		
Ho	0,018	0,001	0,020	0,003	0,461		0,031	0,001	0,022	0,002	0,049	
Er	0,061	0,004	0,057	0,007			0,078	0,001	0,062	0,008		
Tm	0,008	0,000	0,006	0,001	0,259	0,010	0,011	0,001	0,007	0,002	0,011	0,002
Yb	0,037	0,000	0,038	0,007	1,177	0,110	0,052	0,000	0,041	0,007	0,054	0,009
Lu	0,005	0,000	0,005	0,001	0,207	0,010	0,009	0,001	0,006	0,002	0,011	0,001
Tl	<0,002	0	0,004	0,001			<0,002	0	0,002	0,001		
Pb	0,083	0,003	0,180	0,049			0,084	0,007	0,12	0,02		
Th	<0,012	0	0,005	0,002	1,944	0,140	<0,012	0	0,003	0,001	0,0043	0,002
U	0,959	0,005	0,654	0,085	0,347	0,199	1,04	0,004	0,74	0,37	1,03	0,07

	BS 29						BS 30					
	sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA		sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA	
	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD
Li	<0,08	0	0,02	0,01			<0,08	0	0,04	0,01		
Be	<0,039	0	0,01	0,01			<0,039	0	<0,005	0		
Mg	10836	105	2657	135			3742	29,9	3000	931		
Sc	0,80	0,006	0,05	0,01	0,0129	0,001	0,77	0,017	<0,02	0,01	0,0131	0,001
V	2,72	0,02	1,22	0,15			1,89	0,02	1,31	0,14		
Cr	0,86	0,06	0,5	0,13	0,113	0,022	0,75	0,04	1,05	0,05	0,300	0,175
Mn	9,92		13,6	2,15			13,6	0,01	12,3	1,63		
Fe	73.5*		165	5,84	38,5	2,82	37.8*		143	2,97	27,5	1,49
Co	1,88	0,01	0,16	0,02	0,022	0,003	1,85	0,02	0,16	0,01	0,019	0,024
Ni	1,49	0,12	0,46	0,21			<0,700	0	0,63	0,17		
Cu	0,11	0,02	1,35	0,34			0,09	0,01	6,49	1,79		
Zn	5,95	0,14	3,84	3,58	6,63	0,29	7,19	0,09	5,04	0,27	12,7	1,62
Ga	0,02	0,001	0,01	0,01			0,02	0,002	0,01	0		
As	0,59	0,02	<0,44	0	0,133	0,020	<0,30	0	1,03	0,13	0,064	0,003
Rb	<0,02	0	0,03	0,02			<0,02	0	0,02	0		
Sr	184	1,04	158	19,27	176	7,22	172	0,13	167	19,19	183	6,34
Y	2,14	0,01	1,33	0,08			1,87	0,02	1,53	0,48		
Zr	0,04	0,010	0,07	0,02	13,0	1,01	0,03	0,005	0,59	0,05	12,7	1,62
Nb	<0,012	0	0,01	0,01			<0,012	0	0,03	0,01		
Cd	0,03	0,002	0,067	0,062			0,03	0,003	0,040	0,006		
Sb	0,02	0,000	0,02	0,01	0,0164	0,002	0,01	0,001	0,03	0,01	0,0100	0,002
Cs	<0,01	0	0,001	0			<0,01	0	0,001	0		
Ba	2,56	0,027	2,91	0,57	5,16	1,02	2,18	0,033	2,67	0,54	5,41	0,98
La	0,812	0,011	0,673	0,078	0,856	0,021	0,682	0,001	0,888	0,088	0,814	0,020
Ce	0,484	0,006	0,501	0,156	1,011	0,040	0,394	0,005	1,568	0,393	0,974	0,049
Pr	0,121	0,000	0,091	0,007			0,107	0,002	0,102	0,021		
Nd	0,540	0,019	0,410	0,031	0,461	0,140	0,471	0,006	0,601	0,130	0,502	0,097
Sm	0,115	0,007	0,077	0,010	0,073	0,017	0,099	0,000	0,091	0,034	0,073	0,014
Eu			0,019	0,000	0,029	0,002	0,027	0,003	0,023	0,008	0,027	0,002
Gd	0,164	0,007	0,096	0,013	0,179	0,016	0,134	0,010	0,138	0,045	0,172	0,020
Tb	0,026	0,000	0,015	0,002	0,022	0,003	0,023	0,001	0,018	0,006	0,022	0,002
Dy	0,160	0,007	0,093	0,011			0,138	0,006	0,109	0,040		
Ho	0,037	0,002	0,020	0,002	0,053		0,034	0,001	0,025	0,008		
Er	0,106	0,003	0,054	0,003			0,092	0,003	0,070	0,028		
Tm	0,013	0,002	0,007	0,001	0,013	0,001	0,011	0,001	0,008	0,003	0,014	0,002
Yb	0,063	0,002	0,037	0,004	0,056	0,006	0,055	0,001	0,049	0,020	0,062	0,019
Lu	0,008	0,001	0,005	0,001	0,011	0,001	0,006	0,001	0,008	0,003	0,011	0,001
Tl	0,006	0,001	0,003	0,002			0,003	0,001	0,003	0,001		
Pb	0,070	0,008	0,12	0,02			0,038	0,002	0,36	0,07		
Th	<0,012	0	0,004	0,001	0,0058	0,002	<0,012	0	0,01	0	0,0011	0,001
U	1,00	0,007	0,76	0,21	0,88	0,25	1,03	0,010	1,29	1,02	1,10	0,48

BS 31						
	sol. ICP-MS		LA ICP-MS		INNA	
	průměr	SD	průměr	SD	průměr	SD
Li	<0,08	0	0,04	0,01		
Be	<0,039	0	0,01	0,02		
Mg	5132	8,58	2139	90,2		
Sc	0,85	0,026	0,15	0,005	0,0222	0,001
V	2,36	0,02	1,21	0,07		
Cr	0,89	0,06	1,01	0,07	0,307	0,017
Mn	15,5	0,13	10,84	1,47		
Fe	56.1*		140	4,94	42,3	1,76
Co	1,92	0,02	0,17	0,02	0,022	0,002
Ni	1,02	0,14	0,53	0,12		
Cu	0,11	0	4,89	0,91		
Zn	3,52	0,12	4,62	0,5	4,83	0,15
Ga	0,02	0,002	0,01	0,01		
As	0,32	0,04	0,88	0,09	0,114	0,004
Rb	<0,02	0	0,03	0		
Sr	196	1,05	165	21,05	198	5,69
Y	2,17	0,01	1,41	0,12		
Zr	0,03	0,002	0,55	0,05	12,0	0,97
Nb	<0,012	0	0,03	0,002		
Cd	0,03	0,004	0,042	0,006		
Sb	0,01	0,003	0,03	0,004	0,0125	0,001
Cs	<0,01	0	0,001	0		
Ba	2,57	0,033	2,37	0,75	5,34	0,81
La	0,785	0,006	0,743	0,084	0,967	0,023
Ce	0,475	0,004	1,005	0,239	1,212	0,055
Pr	0,125	0,001	0,097	0,012		
Nd	0,573	0,010	0,532	0,050	0,505	0,101
Sm	0,118	0,003	0,083	0,008	0,085	0,015
Eu	0,033	0,001	0,021	0,003	0,031	0,003
Gd	0,159	0,004	0,122	0,011	0,201	0,016
Tb	0,026	0,001	0,017	0,003	0,025	0,002
Dy	0,162	0,005	0,102	0,007		
Ho	0,036	0,001	0,022	0,002		
Er	0,095	0,004	0,067	0,010		
Tm	0,013	0,000	0,007	0,001	0,013	0,001
Yb	0,072	0,002	0,044	0,005	0,067	0,009
Lu	0,010	0,000	0,006	0,001	0,011	0,001
Tl	0,004	0,001	0,003	0		
Pb	0,037	0,007	0,26	0,04		
Th	<0,012	0	0,005	0,001	0,0066	0,001
U	0,93	0,008	1,00	0,3	0,91	0,05

Laser ablation ICP-MS analysis of growth rhythms in stromatoporoid skeletons

L. STRNAD¹*, J. HLADIL² AND V. DRABKOVA¹

¹ Faculty of Science, Charles Univ., Prague, 128 43, Czech Republic (*correspondence: lada@natur.cuni.cz)

² Institute of Geology, AS CR, v.v.i., Prague, 165 00 Czech Republic (hladil@gli.cas.cz)

The Devonian stromatoporoid *Actinostroma clathratum* (early Middle Givetian, Moravian Karst area, Byci Skala cave) provided the growth band series which fluctuated among three climatic systems. Particularly the origin of dark and light bands, DBs and LBs, is different.

In general, it can be suggested that the geochemical fluctuations on DBs and LBs are less strictly modulated by quasi-regular yearly patterns than it would be inferable from the optical density records. The results give us the warning, that hot and cold, as well as yearly and multiple DBs structures can take effect alternatively, and in extreme so fast as during several years or in decadal scale.

