

PŘEHLED MINERALOGICKÝCH METOD POUŽITELNÝCH PRO STUDIUM PROVENIENCE ŠTÍPANÉ KŘIŠŤÁLOVÉ INDUSTRIE

Martin Kontár

Abstrakt:

Práce je postavena na studiu geneticky odlišných vzorků. Jedná se o křišťály záměrně zvolené tak, aby se potvrdila, či naopak vyvrátila, schopnost použitých metod či jejich kombinace stanovit genezi vzorků, jež náležely k hydrotermálním křemenům, křemenům alpské parageneze a pegmatoidním křemenům. Proběhl výzkum z hlediska fluidních inkluzí a analýzy izotopického složení kyslíku. Zprvu uvažované použití laserové ablace nebylo později, vzhledem k povaze začleňování jistých prvků do struktury minerálu, realizováno. Bylo zjištěno, že kombinace metod studia poměru izotopů kyslíku $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ a studia fluidních inkluzí je schopna rozlišit geneticky rozdílné vzorky i v případě, že neznáme místo jejich odběru. Zřejmě lze rozlišit i lokality se shodnými genetickými typy fluid, podobně jako v této práci analyzované křišťály z nalezišť Žulová (Česká republika) a Jęglowa (Polsko).

Klíčová slova:

fluidní inkluze – stabilní izotopy – laserová ablace – homogenizace – kryotermometrie

Abstract:

An overview of mineralogical methods employed in the study of the provenance of chipped crystal industry

This article is based on a study of genetically different samples. These were deliberately selected so that they either confirmed or disproved the potential of the methods, as well as combinations of them, for defining the genesis of a sample. In terms of origination, the samples were hydrothermal quartzes, Alpine paragenesis quartzes and pegmatoid quartzes. These were studied in terms of fluid inclusions and analysis of the isotopic composition of oxygen. Although laser ablation was considered, it was ruled out in the light of the characteristics of certain elements intrinsic to the structure of the mineral. It is known that investigation combining oxygen isotope $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ studies with fluid inclusions can distinguish genetically different samples even when the site of origin is not known. Likewise, it is probably possible to distinguish locations with identical genetic types of fluids, as illustrated by the samples from Žulová and Jęglowa analysed in this contribution.

Key words:

fluid inclusion – stable isotopes – laser ablation – homogenization – cryothermometry

1 Úvod

V rámci Evropy je Morava unikátním nalezištěm štípané křišťálové industrie. K dnešnímu dni neexistují exaktně doložené provenience této industrie. Snahou této práce bylo zjistit, která metodika, případně její kombinace, by mohla vést k řešení

otázky provenience a migrace daného materiálu. Aby mohla být daná metodika přijata, či naopak odmítnuta, byly vybrány geneticky odlišné vzorky křišťálů: vzorky z pegmatitů – lokality Brtnice, Rousměrov; vzorky z hydrotermálních žil – lokality Žulová a Jęglowa; vzorky alpské parageneze – lokality Krásné u Hraběšic a Vernířovice. Výzkum byl založen na detailním studiu fluidních inkluzí, studiu izotopického složení kyslíku a na laserové ablaci v kombinaci s hmotnostní spektrometrií.

2 Fluidní inkluze

Každý krystal minerálu, který v přírodě vznikl, je do jisté míry z hlediska krystalografie nedokonalý. Z pohledu geologa mohou tyto nedokonalosti, v případě, že jsou v nich zachyceny kapaliny, pevné látky či plyny, poskytovat hodnotné výsledky pro porozumění fyzikálním a chemickým procesům, během nichž krystal vznikl. Studium fluidních inkluzí se ukázalo být zvláště vhodné při zjišťování geneze rudního materiálu. Dnes nalézá své uplatnění takřka v každém odvětví petrologie, kde přináší nové pohledy pro pochopení petrogenetických procesů.

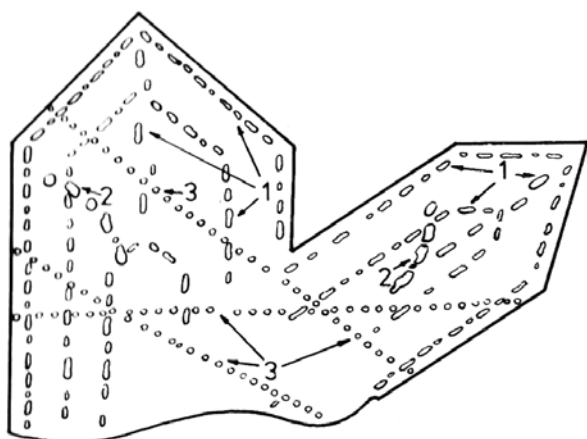
První zmínky o pozorování fluidních inkluzí pochází z počátku 19. století od britských vědců sira Humphreya Davyho a sira Davida Brewstera. Roku 1858 Henry Clifton Sorby vydal práci, v níž zmiňuje existenci fluidních inkluzí, jež obsahují reprezentativní vzorky kapalin, plynů a tavenin, z nichž docházelo k růstu minerálu a jichž by mohlo být použito ke stanovení prostředí, ve kterém minerál vznikl. Naneštěstí se této práci nedostalo uznání, které si zaslouhovala. Svého času naopak popudila tehdejší vědeckou obec.

Podobný dopad měly práce zabývající se fluidními inkluzemi až do padesátých let minulého století. Od té doby se problematika fluidních inkluzí dočkala významnějšího zájmu ve vědecké literatuře.

2.1 Význam fluidních inkluzí v geologii

Na základě studia fluidních inkluzí lze řešit následující otázky: a) kompozice fluid, b) geotermometrii a geobarometrii – fluidní inkluze poukazují na tlakově-teplotní podmínky během formování minerálu, c) zákonitosti toku fluid – v případě sekundárních inkluzí, jejichž přítomnost je vázána na tok fluida skrze minerál, lze pak vyvodit místa s největší aktivitou fluid, d) výzkum uhlovodíků – z přítomnosti uhlovodíku či na plyn bohatých inkluzí lze odhadovat směr migrace takového fluida a následně interpretovat i možné rezervoáry, e) řešení provenience – např. ze sedimentárního hlediska jako v případě křemene ze zlatonosných konglomerátů (Shepherd 1977, 549–565). Studium fluidních inkluzí může být použito při řešení mnoha dalších otázek, kompletní seznam uvádějí např. Roedder (1984, 6–9) a Shepherd et al. (1985, 17–20).

Svou velikostí a objemem jsou fluidní inkluze nesrovnatelné s minerálem, v němž jsou zachyceny. Tento fakt by však neměl



Obr. 1. Rozmístění uzavření různých genetických typů uvnitř krystalu: 1 – uzavření primární, 2 – uzavření primárně-sekundární, 3 – uzavření sekundární (podle Benešová-Žurišová 1980, 12).

Abb. 1. Verteilung von Einschlüssen verschiedener genetischer Typen im Kristall: 1 – primäre Einschlüsse, 2 – primär-sekundäre Einschlüsse, 3 – sekundäre Einschlüsse (nach Benešová-Žurišová 1980, 12).

ubírat na významu informacím, které lze jejich studiem získat. Studium fluidních inkluzí by se mělo ideálně provádět společně se studiem geologického prostředí, a nikoliv izolovaně, protože společně se složením a geologickým prostředím hostitelského minerálu mohou přinášet mnohem komplexnější data.

2.2 Vysvětlení termínu fluidní inkluze

Během růstu krystalu či během jeho rekrystalizace dochází v okolí některých nerovností na povrchu krystalu k zachycení a následnému hermetickému uzavření určitého objemu fluid, z nichž krystal vznikl. Tyto uzavřené roztoky či taveniny, které reprezentují původní nerostotvorné prostředí, nazýváme inkluze neboli uzavření (Benešová-Žurišová 1980, 9).

Uzavření můžeme podle Jermakova et al. (1979) definovat jako část krystalu, která z hlediska látkového složení neodpovídá jeho zákonité struktuře, která je během růstu krystalu hermeticky izolována a vytváří s krystalem fázovou hranici.

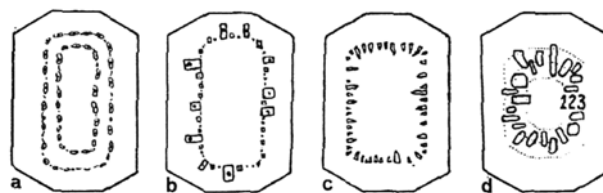
2.3 Rozdělení fluidních inkluzí

Inkluze můžeme klasifikovat z několika různých hledisek. V praxi je však nejčastější členění inkluzí na základě jejich obsahu a podle časové posloupnosti jejich vzniku – geneze.

2.3.1 Klasifikace za pokojové teploty

Tato klasifikace se řídí podle obsahu inkluze při pozorování za pokojové teploty. Inkluze pak dělíme na:

- Jednofázové kapalně – je v nich uzavřena pouze kapalina. Může se jednat např. o H_2O nebo také CO_2 vyšší hustoty.
- Dvofázové kapalinou bohatě – kapalná fáze je dominantní, zaujímá alespoň 50 % objemu inkluze.
- Dvofázové plynem bohatě – plynná fáze je zastoupena více než 50 %.
- Jednofázové plynně – obsahují pouze plynnou fázi. Může se jednat např. o CO_2 nebo H_2O . V případě, že je v tomto typu inkluzí přítomna i kapalná fáze, většinou H_2O , pak



Obr. 2. Čtyři typy primárních inkluzí v růstových zónách (podle Roedder 1984, 18).

Abb. 2. Vier Typen primärer Inklusionen in den Wachstumszonen (nach Roedder 1984, 18).

tvorí tenký (mikroskopicky nerozlišitelný) povlak na stěnách inkluze.

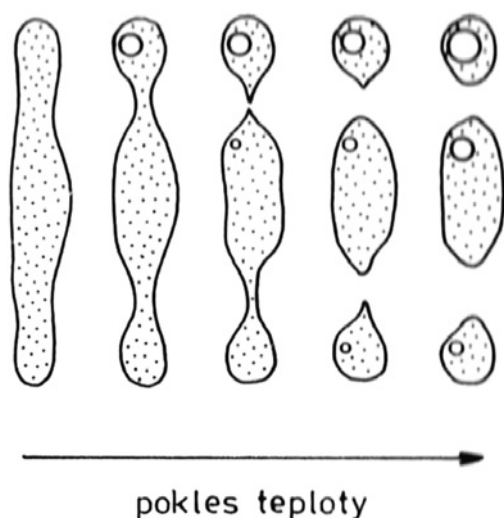
- Mnohofázové – vedle kapalně a plynně fáze obsahují i jednu či více pevných fází, zaujímají však méně než 50 % objemu inkluze.
- S převahou pevných fází – v těchto inkluzích převažuje zastoupení pevných fází nad kapalnou a plynnou fází.
- Nemísitelné kapaliny – za pokojové teploty v nich můžeme pozorovat dvě nemísitelné plynné fáze, většinou se jedná o H_2O a CO_2 nebo H_2O a uhlovodíky.
- Inkluze tavenin – obsahují hydratované sklo, dále mohou obsahovat krystalické minerální fáze, kapalnou fázi a dilatační bublinu, jež je vyplněna vakuem a vznikla během chladnutí taveniny (Shepherd et al. 1985, 51).

2.3.2 Genetická klasifikace

Tato klasifikace rozlišuje inkluze na základě doby jejich vzniku a vztahu k hostitelskému minerálu. Podle Roeddera (1984, 13–26) lze inkluze z genetického hlediska vzhledem k vývoji minerálu dělit do tří skupin. Jsou jimi inkluze primární, primárně-sekundární a sekundární (Obr. 1).

Primární inkluze

Podle Benešové a Žurišové (1980, 12) ke vzniku inkluzí dochází za určitých podmínek, za nichž není možný ideální růst krystalu. Příčinou vzniku inkluzí tak mohou být například změny rychlosti krystalizace, změny difuze a koncentrace matečného roztoku nebo přítomnost příměsí a pevných cizorodých částic. Při stupňovitěm růstu krystalů dochází ke vzniku inkluzí především ve středních částech krystalových ploch. V případě, že látka postupuje k rostoucím plochám proudem roztoku, a nikoliv difuzí, dochází ve srovnání s rychleji rostoucími hranami, jež jsou pro matečný, pohybující se roztok dostupnější, k nedosycování středních ploch. Tímto způsobem vznikají inkluze velké velikosti. Na hranách rostoucího krystalu může občas dojít k vytvoření žlábkovitých prohlubní, jež jsou posléze překryty narůstajícími plochami. V případě, že během krystalizace dojde k posunu hrany, dochází pak k tvorbě inkluzí protáhlého tvaru, jež jsou s hranou krystalu rovnoběžné. Vznik primárních uzavření zřejmě také souvisí se vznikem defektní stavby krystalů. Při jejich postupném růstu a přeskupování se mohou vytvořit mezery v krystalové struktuře, které pak uzavřou matečný roztok. Pro primární inkluze je charakteristická orientace podél krystalografických prvků hostitelského minerálu (Obr. 2). Často jsou také tam, kde některá cizorodá částice brání postupu



Obr. 3. Průběh procesu zaškrcování podlouhlé inkluze (podle Roedder 1984, 60).

Abb. 3. Verlauf des Abschnürungsprozesses länglicher Inklusionen (nach Roedder 1984, 60).

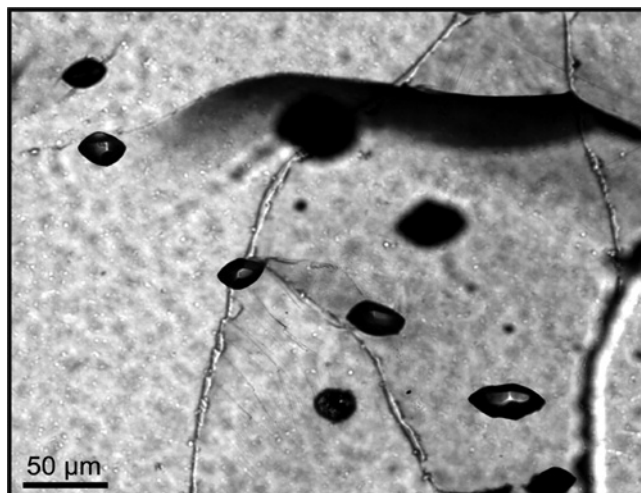
matečného fluida k rostoucím zónám, jež bývají primárními inkluzemi často provázeny.

Sekundární inkluze

Jako sekundární inkluze označujeme ty, jež vznikají při vyplňování a vyhojování trhlin a puklin, tedy vznikají v krystalu již v jeho pevném stavu. Při kontaktu s krystalem vstoupí fluida do puklin či prasklin a začnou krystal rozpouštět a rekrystalizovat. Nejdříve rekrystalizují ty části krystalu, jež se vyznačují vysokou povrchovou energií. Proces pokračuje do doby, než dojde k vytvoření nových krystalových ploch, jejichž počet s postupem vyhojování puklin klesá (Roedder 1984, 19). Při vyhojování trhlin vznikají nejprve inkluze velké, u nichž během rekrystalizace dochází k změnám tvaru a zmenšování objemu. V konečném stadiu mohou mít tyto uzavřeniny oválný tvar nebo tvar odpovídající krystalografickým prvkům hostitelského minerálu. U sekundárních inkluzí někdy pozorujeme, že se jejich obsahy liší poměrem plynné a kapalné fáze. K tomuto jevu dochází za snížení teploty, kdy se z dříve veliké inkluze protáhlého tvaru oddělí plynná fáze, nazývaná též libela, která během další krystalizace a koalescence přejde do jediné, nově vzniklé inkluze. V ostatních inkluzích, jež jsou v tomto okamžiku homogenním systémem, dojde při následujícím snižování teploty k vytvoření vlastních plynových libel. Z jediné velké uzavřeniny tímto způsobem může vzejít několik menších, u nichž je poměr fází rozdílný. Tento jev je označován jako zaškrcování (Obr. 3), viz tvar inkluzí. Sekundární inkluze nejsou vázány na růstové zóny, naopak je většinou protínají, stejně jako protínají vnitřní trhlinky s primárně-sekundárními inkluzemi (Benešová-Đurišová 1980, 13–14).

Pseudosekundární inkluze

V případě, že dochází k praskání krystalu během jeho růstu, pak fluida, z nichž roste a která mohou být zachycena



Obr. 4. Inkluze s trojrozměrnými tvary, částečně odpovídajícími krystalografickým prvkům hostitelského minerálu (podle Kontár 2010).

Abb. 4. Inklusionen mit dreidimensionalen Formen, die teilweise den kristallographischen Elementen des Wirtsminerals entsprechen (nach Kontár 2010).

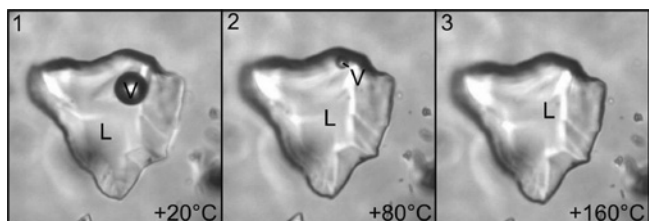
na plochách v primárních inkluzích, vstoupí do takto vytvořených puklin a jsou zachycena v jádru krystalu. Tyto inkluze se následně při pozorování zdají být sekundárními, vznikly však při růstu hostitelského krystalu, a tak bývají označovány jako primárně-sekundární či pseudosekundární. Vznikají poměrně vzácně, ale jejich přítomnost lze očekávat tam, kde dochází k růstu idiomorfních krystalů v dutinách (Roedder 1984, 23). Primárně-sekundární inkluze vnikají tedy uvnitř krystalu během jeho růstu a poukazují na podmínky krystalizace určitých růstových zón (Benešová-Đurišová 1980, 13).

2.4 Typologie inkluzí

Pod pojmem typologie inkluzí se rozumí ty jejich vlastnosti, jichž si všímáme při pozorování v polarizačním mikroskopu, tedy velikost, tvar, počet fází a uspořádání inkluzí. Mikroskopická petrografie je prvním krokem při studiu fluidních inkluzí.

2.4.1 Velikost inkluzí

V minerálech lze pozorovat inkluze variabilních velikostí. Hidden (1882, 132) například uvádí kaverny se zachycenými fluidy s rozměry až $6 \times 0,64$ cm, nalezené v krystalech křemenu z Karolíny (USA). Běžná velikost inkluzí je však daleko menší. Většina jich je menších než 100 μm , nejčastěji kolem 5–30 μm , přičemž hraniční velikost pro pozorování v mikroskopu je okolo 1–5 μm . Dolní hranice pro velikost inkluzí je obtížně určitelná, jelikož inkluze menší než 1 μm již nejsou mikroskopem pozorovatelné. Transmisní elektronovou mikroskopií byly u „mokrých“ syntetických křemenech prokázány „bublinky“ o rozměrech jen několik Å. Není však známo, do jaké míry jsou vlastnosti inkudovaných fluid v submikroskopických prostorech shodné s vlastnostmi běžných fluid. Povrch silikátů je nabitý elektrostatickým nábojem, který při vzdálenostech menších než 0,1 μm víceméně ovlivňuje strukturní vazby v tenkém fluidním filmu, a tím i jeho fyzikální vlastnosti. Je to běžné především u silně



Obr. 5. Průběh metody homogenizace u dvoufázové inkluze. V – plynná fáze, L – kapalná fáze. Se zvyšující se teplotou se zmenšuje plynná fáze a při teplotě 160 °C dochází k homogenizaci obsahu inkluze na kapalnou fázi (podle Kontár 2010).

Abb. 5. Verlauf der Homogenisierungsmethode bei zweiphasiger Inklusion. V – gasförmige Phase, L – flüssige Phase. Mit steigender Temperatur verringert sich die gasförmige Phase und bei einer Temperatur von 160 °C kommt es zur Homogenisierung des Inhalts der Inklusion in die flüssige Phase (nach Kontár 2010).

polarizovaných sloučenin, mezi které patří i voda (Deryagin–Churaev 1986, 663–738). Již makroskopicky lze ze vzorku odhadnout, jak velké množství inkluzí bude v mikroskopu možné pozorovat. Čím více je vzorek čirý, tím menší množství inkluzí lze očekávat. Mléčně zbarvený křemen naopak může obsahovat až 10^9 inkluzí na 1 cm^3 , které však mohou být tak malé, že jsou v optickém mikroskopu nepozorovatelné (Roedder 1984, 2).

2.4.2 Tvar inkluzí

Obecně lze říci, že sekundární inkluze – vzniklé při vyhovování puklin – jsou po uzavření ploché a jejich tvar je nepravidelný. Tento tvar je však energeticky značně nestabilní, jelikož se vyznačuje velkým povrchem vzhledem ke svému objemu. Aby tedy bylo dosaženo žádoucí minimální povrchové energie, dochází k rozpouštění stěn inkluzí s vysokým energetickým potenciálem a současně ukládání materiálu podél krystalografických směrů daného minerálu. Výsledkem bývá trojrozměrný a zaoblený tvar (Obr. 4). Finálním produktem této rekrystalizace je energeticky nejstabilnější tvar tzv. krystalového negativu, který se při daném objemu vyznačuje nejmenším povrchem.

Při vzniku ideálního tvaru dochází k uplatnění dvou mechanismů: a) procesu, kdy je minimalizováno povrchové napětí, jehož výsledkem jsou sférické tvary, a b) procesu, během něž dochází k snížení povrchové energie, což má za následek vznik inkluzí připomínajících svým tvarem „negativ“ daného krystalu.

Celý proces probíhá za neměnného obsahu inkluze, a tak nedochází ke změnám uzavřeného fluida. Na základě tvaru inkluzí lze určovat jejich relativní stáří, přičemž platí, že inkluze trojrozměrné a zaoblené jsou starší než inkluze ploché, jež se vyznačují nepravidelnými tvary.

Rekrystalizace inkluzí byla přímo pozorována jen v syntetických křemenech s inkudovanými, silně agresivními roztoky hydroxidu sodného. V přírodních křemenech, v nichž jsou zpravidla uzavřeny inkluze vodných roztoků chloridů, nebyly jevy zrání inkluzí přímo dokumentovány (Huraiová et al. 2002, 11).

V případě, že při rekrystalizaci dojde k rozdělení silně prodloužených inkluzí na několik menších, má tato změna vliv na vlastnosti systému. Tento proces bývá označován jako zaškrcování. I zaškrcování nutně nemusí měnit vlastnosti inkudovaného roztoku, pouze v případě, že k němu dochází za homogenního stavu obsahu inkluze.

Zaškrcováním vznikají z velkých inkluzí nepravidelného tvaru inkluze energeticky či tvarově výhodnější, avšak menších rozměrů. Pokud k procesu zaškrcování dochází při stavu, kdy je již obsah inkluze heterogenní, nelze nově vzniklé inkluze použít k interpretaci geneze (Huraiová et al. 2002, 12).

2.4.3 Fázové složení

Dalším kritériem, jež umožňuje klasifikovat fluidní inkluze, je počet fází, které můžeme sledovat za pokojové teploty (viz 2.3.1 Klasifikace za pokojové teploty).

2.5 Metodika výzkumu fluidních inkluzí

2.5.1 Příprava vzorků

Pro mikroskopické studium je nutné zhotovit speciální preparáty – oboustranně leštěné destičky o tloušťce 0,1–0,3 mm, přičemž tloušťka je závislá na transparentnosti minerálu.

Tenké preparáty se naneštěstí snadno rozpadají na úlomky a nelze je dokonale očistit, silně pak ztěžují samotné pozorování a mohou zkreslovat optické vlastnosti, či dokonce naměřené hodnoty.

2.5.2 Pozorování v mikroskopu

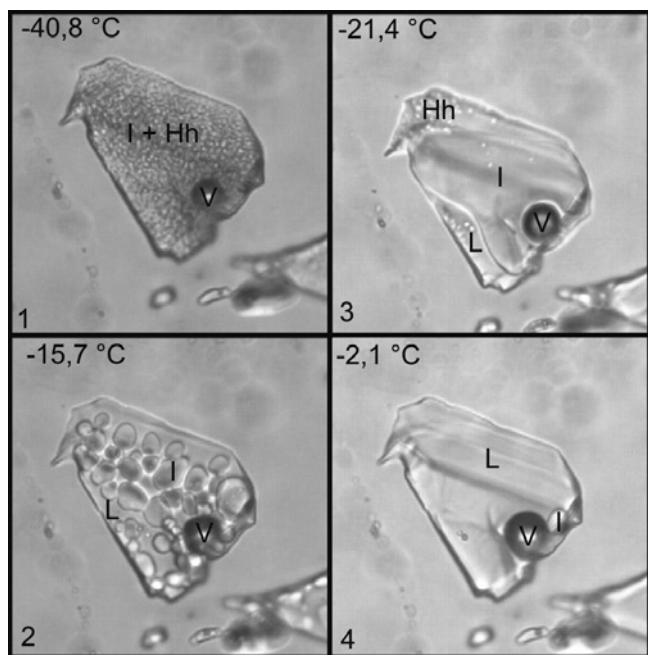
Při pozorování bychom si u inkluzí měli všimnout jejich rozmístění, tvaru, velikosti, fází v nich obsažených a chronologie jejich vzniku. Jde o vlastnosti umožňující zařazení inkluzí do konkrétních klasifikačních schémat. Je vhodné pořizovat fotografie inkluzí, jejich skupin pod různými zvětšeními tak, abychom zachytili celkový charakter úlomku a pozici skupin v rámci vzorku. Při větším zvětšení se snažíme zachytit pozici inkluze v rámci skupiny. Fotografie a i nákresy (mnohdy s vyšší vypovídací hodnotou – zdůraznění dle autora významného rysu) jsou mimořádně důležité, jelikož při rozlámání vzorku na menší fragmenty pak již není vždy snadné dané inkluze dohledat. Konkrétní inkluze je možné označit tuší, ta však bývá při manipulaci se vzorkem smazána.

2.5.3 Optická mikrotermometrie

Jedná se o základní metodu studia fluidních inkluzí. Jde o nedestruktivní metodu, která je založena na měření a interpretaci teplot fázových přechodů a jejich následném porovnávání s experimentálními fázovými diagramy systémů o známém složení. Tímto způsobem je možné interpretovat chemické složení a hustotu inkudovaného roztoku. Nezbytným aspektem pro aplikaci mikrotermometrie je pozorovatelnost fluidních inkluzí v procházejícím světle. Mikrotermometrie se dělí na dvě základní metody:

Metoda homogenizace

Jedná se o součást mikrotermometrických měření, během nichž se sledují fázové změny v inkluzi a provádí se přesné zaznamenání teplot těchto změn. Rozsah teplot je určen typem aparatury, běžně kolem 600 °C (Huraiová et al. 2002). Tato metoda slouží ke stanovení teploty vzniku minerálu. Při aplikaci metody se snažíme postupným zvyšováním teploty inkluze, jež byly při pokojové teplotě několikofázové, homogenizovat (Obr. 5). Teplota, při níž dojde k homogenizaci obsahu inkluze, je označována jako teplota homogenizace (T_h) a odpovídá minimální teplotě vzniku minerálu. V současné době je metoda



Obr. 6. Postup metody kryotermometrie u inkluze se systémem $H_2O-NaCl$. 1 – Inkluze vymrzá při $-40,8\text{ }^{\circ}C$, v inkluzi koexistuje led (I), hydrohalit (Hh) a plynná bublina (V). Při následném zahřívání taje hydrohalit a dochází k tání krystalů ledu – 2, mezi nimiž se objevuje vodný roztok. Pro čitelnější zjištění teploty tání hydrohalitu (T_{mth}) můžeme poslední krystal ledu opětovně mrazit, dokud obsah inkluze nevymrzne, a následně zahřívát. Nyní je tání hydrohalitu – 3 lépe rozeznatelné. 4 – Tání posledního krystalu ledu, které poukazuje na salinitu roztoku v inkluzi (podle Kontár 2010).
Abb. 6. Ablauf der kryometrischen Methode bei Inklusionen mit $H_2O-NaCl$ -System. 1 – Die Inklusion gefriert bei $-40,8\text{ }^{\circ}C$, in der Inklusion koexistieren Eis (I), Hydrohalit (Hh) und eine Gasblase (V). Beim anschließenden Erhitzen schmilzt das Hydrohalit und es kommt zum Schmelzen der Eiskristalle – 2, zwischen denen eine Wasserlösung erscheint. Zwecks besserer Bestimmung des Schmelzpunktes von Hydrohalit (T_{mth}) können wir das letzte Eiskristall wiederholt abkühlen solange der Inhalt der Inklusion nicht gefriert und anschließend wieder erhitzen. Dann kann man das Schmelzen des Hydrohalits – 3 besser unterscheiden. 4 – Schmelzen des letzten Eiskristalls, das die Salinität der Lösung in der Inklusion anzeigt (nach Kontár 2010).

homogenizace považována za nejspolehlivější metodu pro určení teplot vzniku minerálů. Četné diskuse týkající se věrohodnosti takto získaných dat, jež byly vedeny především v padesátých letech, přispěly k ujasnění celé řady faktorů, bez jejichž splnění nelze tuto metodu použít (Benešová–Ďurišová 1980, 25).

Použitelnost metody je založena na následujících předpokladech, formulovaných Roedderem (1967, 1413–1417) a Jermakovem a Dolgovem (1979, 1–271): a) inkluze vznikla z homogenního prostředí, b) objem dutiny se po uzavření neměnil a c) inkluze byla v dutině hermeticky uzavřena. Teplota homogenizace se liší od skutečné teploty její hermetizace v závislosti na tlaku. Čím vyšší byl tlak, tím větší je rozdíl mezi teplotou homogenizace a skutečnou teplotou vzniku inkluze.

Metoda kryotermometrie

Při aplikaci kryotermometrie je cílem zaznamenání fázových přechodů za teplot nižších, než je teplota pokojová. K ochlazování vzorku je používáno určité chladicí médium,

většinou dusík. Průběh metody se značně liší případ od případu, podle chemického složení systémů v inkluzích.

Pro ilustraci si představme průběh metody u poměrně jednoduchého a velmi často zastoupeného systému s vodným roztokem a určitou salinitou.

Systém $H_2O-NaCl$ (Obr. 6)

V tomto systému oproti jednosložkovému přibývá jeden stupeň volnosti a rovněž některé fázové přeměny. Ve čtvrtém bodě mohou koexistovat dvě tuhé fáze s fází kapalnou a plynnou. K tavení tuhých fází dochází podél křivky trojfázové rovnováhy, kde koexistují s kapalinou a plynem. V některých systémech může křivka trojfázové rovnováhy protínat křivku varu anebo kondenzační křivku, k rozpouštění tuhé fáze v tomto případě dochází až po homogenizaci na kapalnou nebo plynnou fázi. Mezi další význačné znaky inkudovaného fluida patří kromě hustoty rovněž koncentrace rozpuštěné složky (Huraiová et al. 2002, 45).

V systému $H_2O-NaCl$ je možné sledovat krystalizaci tří tuhých fází – ledu, hydrohalitu a halitu. Led a hydrohalit se spolu mohou vyskytovat v eutektickém bodě (E), hydrohalit a halit pak v bodě peritektickém (P).

Koexistovat spolu mohou rovněž led a halit, tato asociace je však metastabilní. Transformace z kapalně na pevnou fázi je okamžitá, avšak těžce rozpoznatelná. Často ji lze rozeznat pouze na základě změny povrchu bubliny, kdy dojde k jejímu jakoby „zdrsnění“. Pevná fáze má poté skelný, jakoby skvrnitý vzhled (Shepherd et al. 1985, 95).

Salinita vodného roztoku se u tohoto systému stanovuje na základě teploty tání poslední pevné fáze (Huraiová et al. 2002, 46). V závislosti na hustotě inkluze systému $H_2O-NaCl$ lze rozlišit několik různých stabilních sekvencí fázových přeměn. Přírodní inkluze obsahující méně než 26,24 hmot. % NaCl, tedy nenasycené halitem, zpravidla homogenizují na kapalinu za mizení plynné bubliny, anebo na plyn expanzí plynné fáze. Inkluze obsahující více než 26,24 hmot. % NaCl, tedy halitem přesycené, se mohou chovat třemi způsoby v závislosti na své hustotě. Pakliže je tato nižší než hustota kapaliny na křivce trojfázové rovnováhy $L + V + H$, tak dochází při zahřívání nejdříve k rozpouštění halitu. Jde o případ, kdy izochora inkluze opouští křivku $L + V + H$ a klesá podél dvoufázové plochy $L + V$ až k homogenizaci plynné fáze, kdy přechází do pole homogenní kapaliny. Jestliže je hustota inkluze shodná s hustotou kapaliny, dochází k současnemu rozpouštění halitu a homogenizaci na kapalinu. Izochora přechází přímo z trojfázové křivky do pole homogenní kapaliny. V posledním možném případě, kdy je hustota inkluze vyšší než hustota kapaliny na trojfázové křivce $L + V + H$, dojde nejdříve k homogenizaci na kapalinu. Poté izochora přejde do pole dvoufázové rovnováhy $L + H$ a dochází k rozpouštění halitu v kapalině podél plynem nenasyceného likvidu halitu (Huraiová et al. 2002, 47).

Výčet vlastností a fázových přechodů většiny dalších systémů uvádí například Huraiová et al. (2002, 42–71).

3 Studium stabilních izotopů prvků

3.1 Základní charakteristika

Jako izotopy označujeme takové atomy, jež obsahují shodný počet protonů, ale rozdílný počet neutronů. Izotopy stejného prvku tak mají rozdílné atomové hmotnosti. Dělíme je na dvě

skupiny – stabilní a nestabilní. Nestabilní nebo také radioaktivní izotopy mohou být umělé nebo přirozené, jež mají pro geologii větší význam, jelikož se užívají k datování geologických procesů (Hoefs 2004, 1).

Zastoupení izotopů v různých geologických materiálech se během vývoje planety měnilo. Tyto změny jsou způsobovány dvěma procesy. Prvním z nich je radioaktivní rozpad, druhým frakcionace stabilních izotopů, jež je způsobena rozdíly v chemických a fyzikálních vlastnostech různých izotopů určitého prvku, jež jsou dány jejich rozdílnou atomovou hmotností. Největší relativní rozdíly v atomových hmotnostech jsou největší v případě lehkých prvků, jimiž jsou H, C, N, O a S, a proto se jimi geochemie stabilních izotopů zabývá v největší míře (Hladíková 1988, 3).

Detailní vysvětlení rozdílů ve fyzikálních a chemických vlastnostech izotopů jednotlivých prvků přináší kvantová mechanika a vyplývají z něj dvě důležité skutečnosti: a) vazby vytvořené za účasti těžších izotopů jsou pevnější než vazby vytvořené za účasti lehčích izotopů a b) molekuly obsahující lehčí izotopy reagují při chemických reakcích rychleji než molekuly obsahující těžší izotopy (Hladíková 1988, 4).

3.2 Frakcionace izotopů

Jde o proces, během něž dochází k rozdělování izotopů mezi sloučeniny nebo fáze, jež obsahují stejný prvek. Hlavními procesy spjatými s izotopovou frakcionací jsou: a) rovnovážné izotopové výměnné reakce, b) kinetické pochody a c) fyzikálně chemické procesy – viz Kontár (2010, 27–29).

3.2.1 Rovnovážné izotopické výměnné reakce

Dle Hoefse (2004, 7) je pro izotopové výměnné reakce v geochemii rovnovážná konstanta nahrazována frakcionačním faktorem α , jež je definován jako poměr obsahů jakýchkoliv dvou izotopů v chemické sloučenině A k obsahu těchto izotopů ve sloučenině B:

$$\alpha_{A-B} = R_A / R_B,$$

kde R je např. poměr $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ve sloučeninách A a B.

Mezi rovnovážnou konstantou K a frakcionačním faktorem α existuje následující vztah:

$$\alpha = K^{1/n},$$

kde n vyjadřuje počet atomů účastnících se izotopové výměny. Pro zjednodušení se izotopové výměnné reakce zapisují tak, aby se výměny účastnil jeden atom, protože pak $n = 1$ a $\alpha = K$. Hodnoty bývají blízké jedné, většinou jsou řádu 1,00X. Pro praktické použití je ovšem používání takových veličin nevýhodné, a tak se izotopické složení látek A a B, zjištěné v laboratoři, vyjadřuje v hodnotách δ (‰), jež jsou definovány takto:

$$\delta_A = (R_A / R_{St} - 1) \cdot 10^3 \text{ (‰)} \text{ a}$$

$$\delta_B = (R_B / R_{St} - 1) \cdot 10^3 \text{ (‰)},$$

kde R_{St} je definované izotopické složení standardu. Mezi sloučeninami A a B, hodnotou δ a frakcionačním faktorem α existuje následující vztah:

$$\delta_A - \delta_B = \Delta_{A-B} \approx 10^3 \ln \alpha_{A-B}$$

Přehled v geochemii nejčastěji používaných veličin stabilních izotopů lehkých prvků a jejich význam:

K rovnovážná konstanta izotopické výměnné reakce

R poměr méně- a vícečetného izotopu v dané sloučenině

α frakcionační faktor

δ vyjádření izotopického složení daného prvku zjištěného měřením

Δ rozdíl dvou hodnot δ (Hladíková 1988, 7).

3.3 Základní informace o hmotnostní spektrometrii

Při měření izotopů v přírodních materiálech, ne v materiálech uměle obohacených určitým izotopem, zaujímá nezastupitelnou roli hmotnostní spektrometrie. Vývoj hmotnostních spektrometrů začal roku 1918 a doposud bylo vyvinuto několik typů, jež sice pracují na společném principu, avšak určité jejich části se liší dle účelu jejich použití. Značně se liší hmotnostní spektrometr pro chemické účely a spektrometr pro izotopickou geochemii. Liší se i spektrometry například pro určení izotopického složení stroncia a spektrometr pro analýzu uhlíku. Při měření zastoupení stabilních izotopů lehkých prvků je používán hmotnostní spektrometr pro plynnou fázi, jež se skládá ze čtyř hlavních částí: a) napouštěcí systém pro plyny, b) iontový zdroj, c) analyzátor, d) detektor-kolektor iontů.

Měření izotopického složení daného plynu se neprovádí absolutně, tzn. nezjišťuje se poměr zastoupení např. izotopů $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ v daném plynu pro značnou náročnost takového měření, ale porovnává se izotopické složení neznámého vzorku se známým izotopickým složením standardu. Tomu je přizpůsobena konstrukce některých částí hmotnostního spektrometru, např. napouštěcího systému.

Napouštěcí systém je čerpán rotační a difúzní vývěvou, napouštěcí plyn má tlak řádově 10 kPa. Plynný difúzní vzorek a standard jsou do iontového zdroje střídavě napouštěny kapilárou. V iontovém zdroji se z molekul plynu vytváří kladně nabitě částice. Tlak plynu ve zdroji činí pouze 10^{-3} až 10^{-5} Pa. Rozžhavenou katodou je emitován proud elektronů, který dále ionizuje molekuly plynu. Kladně nabitě ionty jsou fokusovány a urychlovány elektrickým polem do několika kV. Kinetická energie těchto kladných částic je dána vztahem: $\frac{1}{2}mv^2 = e \cdot U$, kde m je hmotnost, v rychlost, e náboj a U je urychlovací napětí. Pro dané urychlovací napětí U mají lehčí ionty s nábojem e větší rychlost v než těžší ionty. Elektrickým polem urychlené ionty vstupují do magnetického pole analyzátoru, kde dochází k zakřívání jejich dráhy. Poloměr zakřivení dráhy je dán vztahem: $r = 1/B\sqrt{2mU}/e$, kde B je intenzita magnetického pole. Poloměr zakřivení dráhy těžších částic je větší než částic lehčích, a proto lze od sebe odlišit sloučeniny obsahující různé izotopy daného prvku.

Svazky iontů po průchodu magnetickým polem vstupují do detektoru-kolektoru iontů a jsou přeměňovány na elektrický signál, který je následně zesilován a registrován. Kolektory bývají většinou tvořeny kovovými Faradayovými klíčkami a uzemněny přes vysokoohmový odpor řádově 10^{10} až 10^{12} jednotek. Systém kolektorů je násobný, a tak je možné měřit zastoupení několika izotopů současně.

Před měřením na hmotnostním spektrometru jsou geologické materiály převedeny na plynné látky. Důležitou podmínkou je, aby získaný plyn měl stejné izotopické složení jako výchozí

vzorek. Proto musí být výtěžek příslušné chemické reakce blízký 100 % (Hladíková 1988, 10).

3.4 Kyslík – vlastnosti izotopů, příprava vzorků, standardy

Kyslík má tři stabilní izotopy, jež se vyskytují v následujícím procentuálním zastoupení: ^{16}O : 99,763 %, ^{17}O : 0,0375 %, ^{18}O : 0,1995 %. Nejčastěji bývá stanovován poměr izotopů $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, jelikož četnost izotopu ^{18}O je vyšší než četnost izotopu ^{17}O a rozdíl atomových hmotností mezi izotopy ^{16}O a ^{18}O je vyšší než mezi ^{17}O a ^{16}O .

Kyslík, jenž je vázán ve sloučeninách, je pro analýzu hmotnostním spektrometrem nutné převést na CO_2 , případně O_2 . Metody chemické přípravy odpovídají výchozímu materiálu. Kyslík v silikátech a oxidech je mobilizován jedním z fluoračních činidel (F_2 , XeF_2 , ClF_3) v niklových trubkách při teplotě 500 až 650 °C nebo zahříváním laserem. Dekompozice uhlíkovou redukcí při 1 000 až 2 000 °C může být použita pro křemen a železné oxidy, avšak pro silikáty není vhodná. Kyslík lze převádět na CO_2 přehříváním grafitu nebo diamantu (Hoefs 2004, 53).

Při měření hodnot δ se používají dva různé standardy: $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})}$ a $\delta^{18}\text{O}_{(\text{PDB})}$, což má své opodstatnění vzhledem k dvěma různým kategoriím používání (Hoefs 2004, 53). Pro nízkoteplotní karbonátové studie se užívá mezinárodního standardu PDB (křídový belemnit Peere formace v Jižní Karolíně). Originální zásoby tohoto standardu byly vyčerpány, a tak byl nahrazen jiným, ovšem stejného izotopického složení uhlíku i kyslíku (Hladíková 1988, 14). Všechny ostatní analýzy izotopů kyslíku (vody, silikátů, fosfátů, sulfátů, vysoko-teplotních karbonátů) jsou založeny na standardu SMOW (Standard mean ocean water).

Převádění hodnot $\delta^{18}\text{O}$ vůči standardu PDB na hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ vůči standardu SMOW je prováděno pomocí následující rovnice:

$$\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})} = 1,03091 \cdot \delta^{18}\text{O}_{(\text{PDB})} + 30,91 \text{ (Hoefs 2004, 55)}$$

3.5 Kyslík v litosféře

Kyslík je zastoupen ve většině horninotvorných minerálů sedimentárních, vyvřelých i metamorfovaných hornin. Je rozšířen taktéž v rudních i nerudních složkách ložisek. Izotopické složení horninotvorných minerálů tak může poskytovat důležité informace o původu a genezi hornin a ložiskových komponent (Hladíková 1988, 23).

3.5.1 Frakcionace izotopů kyslíku mezi minerály a izotopická termometrie

Izotopická termometrie vychází ze statické termodynamiky a byla rozpracována pro rovnovážné systémy. Rovnovážná konstanta K i frakcionační faktor α jsou závislé na teplotě, tuto závislost je možné charakterizovat následující rovnicí:

$$\ln \alpha_{\text{C-D}} \cong 1 / T^2,$$

kde T je absolutní teplota. Teplotní závislost je možné psát v obecném tvaru:

$$1\,000 \ln \alpha_{\text{C-D}} \cong \delta_{\text{C}} - \delta_{\text{D}} = A \cdot 10^6 \cdot T^{-2} + B,$$

kde A a B jsou konstanty, jež je nutné experimentálně pro každý systém stanovit.

Izotopická termometrie je závislá na třech předpokladech:

- při izotopické výměnné reakci byl systém v rovnováze
 - izotopické složení nebylo po ustanovení rovnováhy změněno
 - pro daný systém jsou známy číselné hodnoty konstant A a B .
- Rovnici závislosti frakcionačního faktoru α mezi křemenem (Q) a vodou (W) lze vyjádřit následovně:
- $$1\,000 \ln \alpha_{\text{Q-W}} = 3,38 \cdot 10^6 \cdot T^{-2} - 3,40 \text{ (Clayton et al. 1972, 3057–3067)}$$

4 Studium na základě laserové ablace

Laserová ablace se spektrometrií indukčně vázaného plazmatu začaly být od roku 1985 využívány jako výkonné analytické metody (Fernandéz et al. 2007, 951–966). Laserová ablace ve spojení s hmotnostní spektrometrií (LA-ICP-MS) nalezla své využití v mnoha odvětvích vědecké i další činnosti, například v geologii, životním prostředí, odpadovém hospodářství, soudnictví, biologii a výrobě vodičů (Borisov et al. 2000, 1693). Příprava pevných standardů pro analýzu pevných vzorků je ovšem velmi obtížným úkolem.

Existují tři druhy kalibračních strategií u pevných vzorků:

a) přímá ablace za účasti matrice, b) současný přívod vzorku a standardu (dvojitý vzorkování), c) přímá kapalinná ablace.

Je žádoucí, aby se analyzovaný vzorek chemicky i fyzikálně co nejvíce podobal standardu, jelikož frakcionace a ablační rychlost se mění s matricí. V ideálním případě by odezva neměla být na matici závislá (Gonzales et al. 2004, 1165).

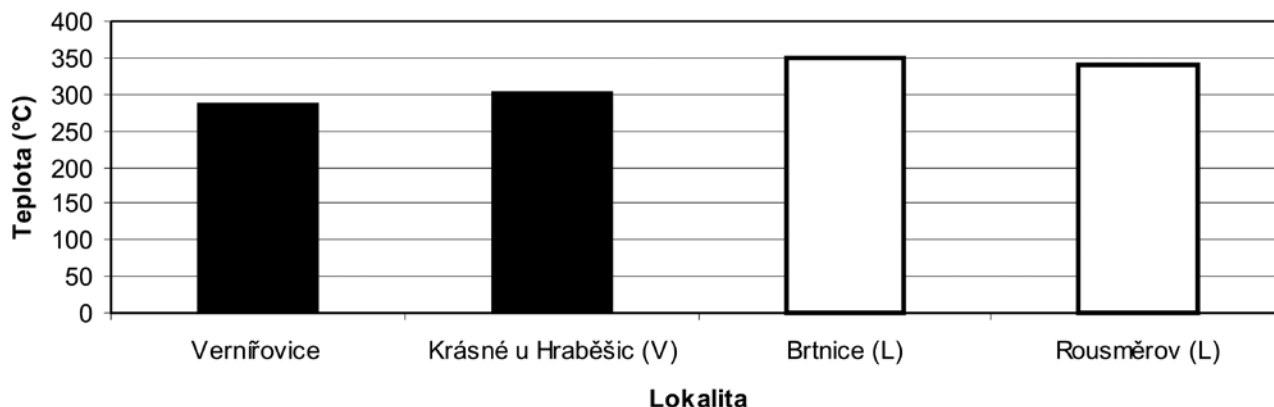
Stabilita signálu či limity detekce se u laserové ablace stále nemohou rovnat hodnotám dosaženým při použití zamlžovačů, zejména díky hmotnostním ztrátám v ablační cele, transportní hadici a během excitace. Velké množství studií si kladlo za úkol zvýšení citlivosti LA-ICP-MS, většina z nich se zaměřila na vzorkování. Zkoumal se i vliv délky laseru, pulsu, nosného plynu a designu ablační cely jako důležitých parametrů, jež mohou ovlivnit vlastnosti aerosolu (Kuhn 2004, 1069).

Použitím různých zdrojů ICP se lze dobrat různých odezev, z čehož vyplývá, že účinnost ionizace se liší podle použitého zdroje. Optimální vzorkování je navíc ovlivněno pozicí uvnitř ICP a není stejné pro všechny prvky (Kuhn 2004, 1069).

Laserová ablace zaujala jedno z předních míst mezi technologiemi využívanými pro přímou chemickou analýzu pevných vzorků, navíc se jedná o jednu z mála metod, které lze použít při atmosférickém tlaku, a to jak laboratorně, tak i v terénu (Russo 2004, 1084).

Mechanismus, na němž laserová ablace funguje, má několik fází, během nichž vznikají různé produkty odpaření. Nejdříve nastává elektronová excitace uvnitř vzorku, kterou doprovází vyzáření elektronů z povrchu vzorku v důsledku fotoelektrické a termické emise. Elektrony jsou v této fázi přenášeny v důsledku řady rozptylových mechanismů. Na povrchu vzorku poté nastává tání, vypařování, následuje ionizace a vytvoření plazmového oblaku, jenž je tvořen složkami vzorku. Posléze dochází k interakci expandovaného oblaku s okolním plynem a vytvoření tlakových vln, což má za následek další ionizaci. Roztavený materiál je odplavován expandovaným vysokotlakým plazmatem, což může mít za následek vznik částic o velikosti i několika μm (Borisov et al. 2000, 1693). Nárazové vlny rovněž způsobují drobení vzorku.

Po každém laserovém pulsu nemusí být množství produkovaného vzorku nutně stejné, distribuce částic se může

Průměrné hodnoty totální homogenizace inkluzí H₂O–CO₂–NaCl

Obr. 7. Průměrné hodnoty totální homogenizace inkluzí se systémem H₂O–CO₂–NaCl pro lokality alpské parageneze (Vernřovice a Krásné u Hraběšic) a lokality s pegmatoidním křemenem (Brtnice a Rousměrov), písmena za názvem lokality označují typ homogenizace: V – homogenizace na plyn, L – homogenizace na kapalinu (podle Kontár 2010).

Abb. 7. Durchschnittswerte der totalen Homogenisierung der Inklusion mit H₂O–CO₂–NaCl-System für die Fundstellen alpiner Paragenese (Vernřovice und Krásné bei Hraběšice) und die Fundstellen mit pegmatoidem Quarz (Brtnice und Rousměrov), die Buchstaben hinter dem Namen der Fundstelle bezeichnen den Homogenisierungstyp: V – Homogenisierung in Gas, L – Homogenisierung in Flüssigkeit (nach Kontár 2010).

měnit s každým jednotlivým pulsem. V průběhu ablace dochází k prohlubování rozdílů mezi uvolňovaným materiálem. U prvních pulsů je účinnost ablace vyšší a postupně dochází k její stabilizaci.

4.1 Faktory ovlivňující ablaci

Teplota nepatří mezi faktory, které jsou pro ablaci zásadní. Absolutní množství materiálu emitovaného laserem závisí především na vlastnostech materiálu (Horn et al. 2001, 91). Guillon a Günther (2002, 831) zjistili, že při ablaci průhledných vzorků je velikost emitovaných částic nejčastěji 1 μm, zatímco u neprůhledného materiálu je to 0,2 μm. S hloubkou kráteru se zvětšuje poměr malých částic k velkým.

4.2 Ablací krátery

Interakce laserového paprsku a povrchu materiálu má za následek vznik útvarů, jež jsou nazývány krátery. Geometrie ablačního kráteru je určena vlnovou délkou laseru. Povrch kráteru má strukturu roztaveného a ztuhlého materiálu. Ablace doprovází vznik tekuté fáze, z níž jsou vystřelovány malé kapičky. Rztavený materiál se usazuje v okolí kráteru (Možná 2006, 23–24).

4.3 Význam nosného plynu

Značný význam při ablačních procesech má rovněž použitý nosný plyn. Při použití helia se snižuje množství materiálu usazujícího se v okolí kráteru. Helium je rovněž vhodné k přenosu menších částic. Pro přenos částic větších je při použití 266 nm laseru vhodný argon (Günther–Heinrich 1999, 1369).

Mezi nevýhodami LA-ICP-MS figuruje výskyt elementární frakcionace. Jedná se o separační proces, během něž je část směsi rozdělena na větší počet menších částic, jež se liší složením (Možná 2006, 18). K frakcionaci může dojít během ablace,

transportu vzorku i v samotném ICP. Frakcionaci je možné zmírnit při použití kratších vlnových délek, vyšší intenzity ozáření a menší délky pulsu (Russo 2004, 1150; Gonzales 2002, 1108). Ke snížení frakcionace rovněž dojde, zaostříme-li laserový paprsek vůči povrchu vhodným způsobem. V ICP je frakcionace zapříčiněna nekompletním odpařením, atomizací a ionizací velkých částic. Pro počet a velikost částic generovaných laserovou ablací jsou určující energie laserového pulsu, poměr laserového paprsku, vlnová délka a vlastnosti vzorku (Neony 1999, 5123). Částice vzniklé v ablační komoře jsou přenášeny nosným plynem do ICP-MS transportními trubicemi. Během přenosu částic může docházet k jejich ztrátě na stěnách trubice, a to nárazem, gravitačním usazováním, laminární či turbulentní difuzí, případně elektrostatickou přitažlivostí, jestliže jsou mezi stěnami trubic statické síly.

4.4 Úskalí při použití LA-ICP-MS

Götze et al. (2004, 3741–3759) zjišťovali, jakým způsobem dochází k začlenění stopových prvků v křemeni. Mezi jinými analytickými metodami používali rovněž ICP-MS. Ze studie vyplývá skutečnost, že pro některé prvky, zvláště ty, jejichž koncentrace je velice nízká, není možné přesně zjistit jejich začlenění v křemeni. Autoři usuzují, že tyto ionty jsou příliš velké, díky čemuž nemohou substituovat malé Si⁴⁺ ionty, nebo nejsou ve fluidech, z nichž křemen krystalizuje, natolik rozpustné, aby byly uzavřeny v inkluzích. Některé z těchto prvků koncentrovaných během specifické mineralizace určitých pegmatitů nejsou přítomny ve zvýšené koncentraci v křemeni této parageneze. Tato skutečnost byla zjištěna například u pegmatitů z Norska. Autoři předpokládají, že jisté stopové prvky jsou k interpretaci geneze vhodné, jiné k tomuto účelu použity být nemohou. Prvky jako Al, Ge, Li, REE nebo podíl prvků Ge/Fe či Th/U lze pravděpodobně považovat za indikátory určitých geologických

Tab. 1. Hodnoty parametru $\delta^{18}\text{O}$ kyslíku a fluid (podle Kontár 2010).
Tab. 1. Werte des $\delta^{18}\text{O}$ -Parameters für Sauerstoff und Fluide (nach Kontár 2010).

Lokalita	$\delta^{18}\text{O}$ ‰ V-SMOW Křemen	$\delta^{18}\text{H}_2\text{O}$ V-SMOW Fluida
Vernířovice	12,7	3,66
Krásné u Hraběšic	10,9	1,88
Žulová (ZAD 1)	10,14	-3,71
Žulová (ZAD 2)	8,43	-7,66
Jegłowa (JGL 1)	13,56	-1,76
Jegłowa (JGL 2)	11,36	-3,93
Jegłowa (JGL 3)	11,42	-3,87
Brtnice	13,8	4,75
Rousměrov	14,7	5,64

podmínek, naopak koncentrace dalších prvků, jako jsou např. Be, Cs, Nb, Ta, specifickou mineralizací nereflektuje, a tak nemůže být použita jako petrogenetický indikátor.

5 Příklad využití kombinace metod

5.1 Studium fluidních inkluzí

Vzorky z pegmatitů – lokality Brtnice a Rousměrov

Inkludované systémy od nejvíce zastoupeného po nejméně zastoupený:

Lokalita Brtnice: $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$, CH_4+CO_2 .

Lokalita Rousměrov: $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$, CO_2

Vzorky patřící lokalitám alpské parageneze – Krásné u Hraběšic, Vernířovice

Inkludované systémy od nejvíce zastoupeného po nejméně zastoupený:

Lokalita Krásné u Hraběšic: $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, CO_2 , $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$.

Lokalita Vernířovice: $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, CO_2 .

Vzorky hydrotermálních žil: Žulová, Jegłowa

Inkludovaný systém jediný v obou lokalitách: $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$.

Na základě výše zmíněných výsledků studia fluidních inkluzí lze vyčlenit dvě kategorie vzorků – *komplexní* – Brtnice, Rousměrov, Krásné u Hraběšic, Vernířovice a vzorky s *chloridovým systémem* $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ – Žulová a Jegłowa.

V případě první kategorie, tedy komplexních systémů, byl na základě petrografického studia (především díky různorodosti fázových poměrů stejných typů inkluzí) učiněn závěr, že vzorky vznikaly z heterogenního fluida. Z hlediska studia fluidních inkluzí je možné v této kategorii pozorovat výrazné rozdíly, které souvisí s genezí vzorků. Na diagramu (Obr. 7) lze mezi vzorky sledovat odlišné teploty homogenizace (pokojová teplota, při níž se heterogenní obsah inkluze stává homogenním). Za povšimnutí stojí podobnost výsledků lokalit Vernířovice a Krásné u Hraběšic (obě alpská parageneze) a vzorků odebraných z pegmatitů – Brtnice a Rousměrov. Oba geneticky odlišné typy vzorků se liší v průměru o 50 °C.

Dalším rozlišujícím kritériem v případě lokalit alpské parageneze a lokalit s křemeny z pegmatitů byla přítomnost pevných fází. Vyskytovaly se pouze u Vernířovic a Krásného u Hraběšic.

Jednalo se například o útvary podobné jako na Obr. 8. Rozdílné byly i způsoby homogenizace obou typů vzorků. Zatímco inkluze vzorků z pegmatoidního křemene homogenizovaly na kapalnou fázi, v případě alpské parageneze vzorky homogenizovaly na fázi plynnou. Ve vzorcích z Brtnice byly pozorovány inkluze obsahující metan, tato skutečnost v případě Krásného u Hraběšic a Vernířovic nebyla zaznamenána. Naopak ve vzorcích z Vernířovic byly pozorovány sekundární inkluze s roztokem $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, což svědčí o pozdějším vstupu fluid do trhlin a prasklin tohoto křemene a jejich následném vyplnění.

V rámci druhé kategorie – vzorků s chloridovým systémem $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ lze na základě studia fluidních inkluzí sledovat také jisté rozdíly, i když mnohem méně výrazné. Inkluze ve vzorcích se mírně liší teplotami homogenizace a uzavřenými pevnými fázemi.

5.2 Studium izotopů kyslíku

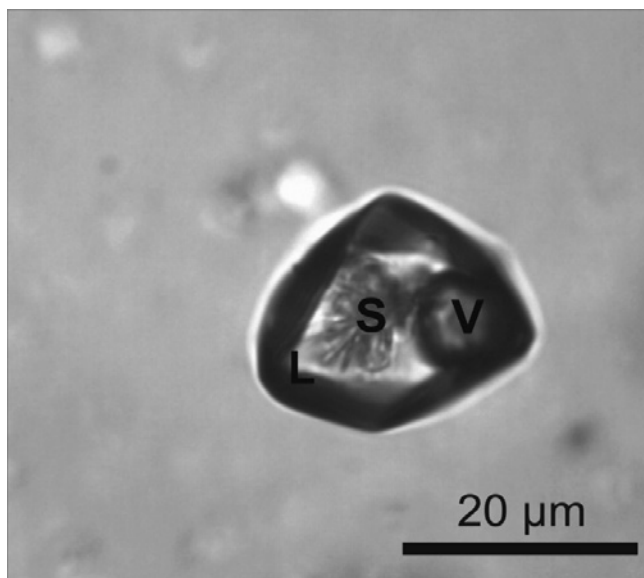
U vzorků šestice lokalit byla provedena analýza izotopického složení kyslíku $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ profesorem T. Vennemannem z izotopické laboratoře Institutu mineralogie a geochemie Univerzity Lausanne. Výsledky, jež byly při analýze zjištěny, jsou uvedeny v tabulce a diagramu (Tab. 1, Obr. 9). Hodnoty parametru $\delta^{18}\text{O}$ byly přepočítávány pomocí rovnice Zheng (1993, 1079–1091) na izotopické složení fluid, z nichž křišťál jednotlivých lokalit krystaloval. Jsou zde (Obr. 9) zřetelné patrné dva trendy. Jeden s hodnotami kladnými a druhý se zápornými. Záporné hodnoty vykazují inkluze s chloridovými systémy z hydrotermálních roztoků lokalit Žulová a Jegłowa. Druhý trend zahrnuje jak lokality alpské parageneze, tak i vzorky z pegmatitů. Rovnice Zhenga (1993, 1079–1091) kalkuluje s hodnotami $\delta^{18}\text{O}$ křemenu a T_h primárních inkluzí. Tyto parametry byly v potřebném rozsahu dostupné pouze v případě lokalit Žulová a Jegłowa. V případě ostatních lokalit (Vernířovice, Krásné u Hraběšic, Brtnice i Rousměrov) nebylo možné zjištění T_h použít, jelikož petrografické studium ukázalo, že inkluze vznikaly z již heterogenního fluida. Z tohoto důvodu byla pro tyto čtyři lokality použita odhadovaná teplota vzniku minerálu 250 °C. Nutno ovšem poznamenat, že tato hodnota je především v případě pegmatoidního křemene spíše minimální teplotou. Při použití vyšších teplot by vzrůstala rovněž hodnota izotopického složení fluid. I při shodné teplotě ovšem lze mezi křišťály alpské parageneze a vzorky pegmatoidního křemene sledovat rozdíly.

5.3 Studium obsažených prvků pomocí laserové ablace

Vzhledem k faktu, že koncentrace některých prvků, např. Be, Cs, Nb, Ta, nereflektuje specifickou mineralizací, a tak nemůže být použita jako petrogenetický indikátor, nebyly vzorky dále analyzovány pomocí metody LA-ICP-MS. Na druhou stranu prvky jako Al, Ge, Li, REE nebo podíl prvků Ge/Fe či Th/U jsou zřejmě spolehlivé indikátory určitých geologických podmínek. Vzhledem k těmto faktům je těžké odhadnout, jaké výsledky může použití LA-ICP-MS přinést.

6. Závěr

Pro studium proveniencí a geneze křišťálu lze využít výše zmíněných metod, tedy studia fluidních inkluzí, poměrů izotopů kyslíku $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$, případně laserové ablace ve spojení s hmotnostní spektrometrií indukčně vázaného plazmatu. Použitím studia fluidních inkluzí lze za optimálních podmínek zjistit



Obr. 8. Třífázová inkluze z Krásného u Hraběšic. L – kapalná fáze, S – pevná fáze, V – plynná fáze (podle Kontár 2010).

Abb. 8. Dreiphasige Inklusion aus Krásné bei Hraběšice. L – flüssige Phase, S – feste Phase, V – gasförmige Phase (nach Kontár 2010).

teplotu, tlak a složení fluid, z nichž hostitelský minerál vznikal. Tuto metodu je vhodné doplnit ještě metodami dalšími, běžně studiem poměrů izotopů kyslíku $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$. Samotné výsledky poměrů izotopů však nemají rozlišující schopnost. Stejně hodnoty mohou mít vzorky křišťálu náležející odlišným genetickým typům a naopak. Hodnoty získané pro samotný minerál je nutné převést na hodnoty fluid, k čemuž poslouží právě teploty homogenizace získané studiem fluidních inkluzí. Použití laserové ablace v kombinaci s hmotnostní spektrometrií indukčně vázaného plazmatu, především s ohledem na zákonitosti začleňování jistých prvků do struktury hostitelského minerálu, není ke stanovení geneze křemene nejvhodnější.

V rámci práce byly analyzovány vzorky ze šestice lokalit náležících odlišným genetickým typům křemene. Byly studovány z hlediska studia fluidních inkluzí a poměrů izotopů kyslíku. Na základě zjištěných dat lze usoudit, že kombinace metod studia poměrů izotopů kyslíku $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ a studia fluidních inkluzí je schopna rozlišit geneticky rozdílné vzorky, a to i v případě, že místo jejich odběru není známé.

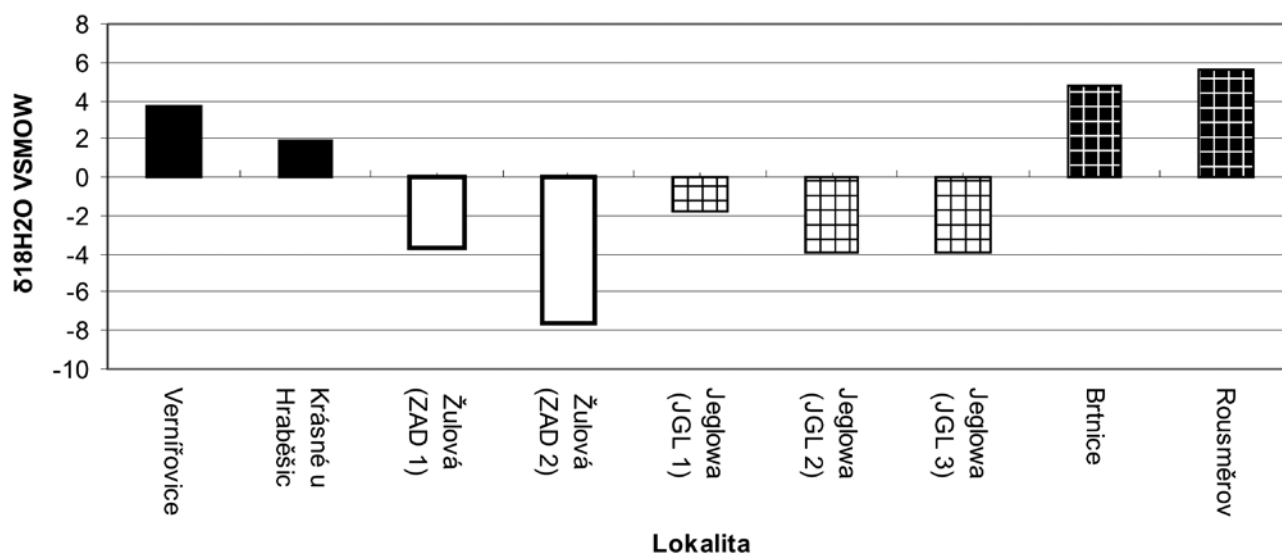
Studie provedené v rámci této práce byly podporovány výzkumným záměrem MSM 0021622427 „Interdisciplinární centrum výzkumů sociálních struktur pravěku až vrcholného středověku“.

Seznam pramenů a literatury

BENEŠOVÁ, Z. – ĎURIŠOVÁ, J., 1980: Plynokapalně uzavřené a jejich význam pro geologii. Výzkumné práce ÚÚG 23Ú. Praha: Ústřední ústav geologický.
BORISOV, O. V. – MAO, X. – RUSSO, R. E., 2000: Effects of crater development on fractionation and signal intensity during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55, 1693–1704.

CLAYTON, R. N. – O'NEIL, J. R. – MAYEDA, T. K., 1972: Oxygen Isotope Exchange between Quartz and Water, *J. Geophys. Res.*, 77, 3057–3067.
DERYAGIN, B. V. – CHURAEV, N. V., 1986: Properties of water layers adjacent to interfaces. In: *Fluid Interfacial Phenomena* (Croxtton, C. A., ed.), 663–738. John Wiley and Sons.
FERNANDÉZ, B. – CLAVERIE, F. – PÉCHEYRAN, CH. – DONARD, O. F. X., 2007: Direct analysis of solid samples by fs-LA-ICP-MS, *Trends in Analytical Chemistry* 26, 951–966.
GONZALES, J. – MAO, X. – ROY, J. – RUSSO, R. E., 2002: Comparison of 193, 213 and 266 nm laser ablation ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.* 17, 1108–1113.
GONZALES, J. – LIU, C. – MAO, X. – RUSSO, R. E., 2004: UV-femtosecond laser ablation-ICP-MS for analysis of alloy samples, *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 1165–1168.
GÖTZE, J. – PLÖTZE, M. – GRAUPNER, T. – HALLBAUER, D. K. – BRAY, C. J., 2000: Trace element incorporation into quartz: A combined study by ICP-MS, electron spin resonance, cathodoluminescence capillary ion analysis, and gas chromatography, *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 3741–3759.
GUILLONG, M. – GÜNTHER, D., 2002: Effect of particle size distribution on ICP-induced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 17, 831–837.
GÜNTHER, D. – HEINRICH, CH. A., 1999: Comparison of the ablation behaviour of 266 nm Nd:YAG and 193 nm ArF excimer lasers for LA-ICP-MS analysis, *J. Anal. At. Spectrom.* 14.
HIDDEN, W. E., 1882: A phenomenal find of fluid-bearing quartz crystals, *New York Acad. Sci. Trans.* 1, 1369–1374.
HOEFS, J., 2004: *Stable isotope geochemistry*. Berlin: Springer Verlag.
HORN, I. – GUILLONG, M. – GÜNTHER, D., 2001: Wavelength dependant ablation rates for metals and silicate glasses using homogenized laser beam profiles – implications for LA-ICP-MS, *Applied Surface Science* 182, 91–102.
HLADÍKOVÁ, J., 1988: *Základy geochemie stabilních izotopů lehkých prvků*. Brno: Univerzita J. E. Purkyně.
HURAI, M. – HURAI, V. – SLOBODNÍK, M., 2002: *Základy štúdia fluidných inklúzií v mineráloch*. Brno: Vydavatelství MU.
JERMAKOV, N. P. – DOLGOV, Y. A., 1979: *Thermobarogeochemistry*. Moscow: Nedra Press.
KERKHOF, A. M. V. D. – HEIN, F. H., 2001: Fluid inclusion petrography, *Lithos* 55, 27–47.
KONTÁR, M., 2010: *Studium geneticky významných znaků křišťálových křemenů z vybraných lokalit*. MS, diplomová práce, rešeršní část. http://is.muni.cz/th/175787/prif_m/?info.
KUHN, H. R. – GUILLONG, M. – GÜNTHER, D., 2004: Size-related vaporization and ionization of laser-induced glass particles in the inductively coupled plasma, *Anal. Bioanal. Chem.* 378, 1069–1074.
MOŽNÁ, V., 2006: *Studium laserové ablace oceli ve spojení s ICP-OES a ICP-MS*. Brno.
NEONY, S. H. – BORISOV, O. V. – YOO, J. H. – MAO, X. L. – RUSSO, R. E., 1999: Effect of particle size distribution on

Izotopické složení fluid



Obr. 9. Izotopické složení matečných fluid, z nichž krystalizovaly studované křišťály (podle Kontár 2010).

Abb. 9. Isotopische Zusammensetzung der Mutterflüssigkeiten, aus denen sich die untersuchten Kristalle kristallisierten (nach Kontár 2010).

inductively coupled plasma mass spectrometry signal intensity dutiny laser ablation of glass samples, *Anal. Chem.* 71, 5123–5130.

ROEDDER, E., 1967: Metastable “superheated” ice in liquid-water inclusions under high negative pressure, *Science* 155, 1414–1417.

– 1984: Fluid inclusions, *Rev. Mineral.* 12., Mineral. Soc. Am. Blacksburg.

RUSSO, R. E. – MAO, X. L. – LIU, C. – GONZALES, J., 2004: Laser assisted plasma spectrochemistry: laser ablation, *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 1084–1089.

SHEPHERD, T. J., 1977: Fluid inclusion study of the Witwatersrand gold-uranium ores, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser.* 268, 549–565.

SHEPHERD, T. J. – RANKIN, A. H. – ALDERTON, D. H. M., 1985: A practical guide to fluid inclusion studies. Glasgow: Blackie & Sons.

ZHENG, Y. F., 1993: Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals, *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 1079–1091.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Übersicht mineralogischer Methoden, die für die Untersuchung der Herkunft gespaltener Kristallindustrie herangezogen werden können

Als für die vorliegende Arbeit herangezogenes Material dienten Proben von sechs Fundstellen, die absichtlich so gewählt wurden, damit sie sich in ihrer Genese unterscheiden. Zwei Quarzproben stammten aus hydrothermalen Adern (Fundstellen Žulová und Jęglowa), weitere zwei Proben gehörten

zum pegmatoiden Quarz (Fundstellen Brtnice und Rousměrov), und die letzten beiden Proben gehörten zur alpinen Paragenese (Fundstellen Vernířovice und Krásné bei Hraběšice). Für die Analyse der Proben wurden drei Methoden gewählt, und zwar eine Untersuchung der Fluid-Inklusionen, eine Bestimmung des Sauerstoffisotopenverhältnisses $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ und die Laserablation.

Fluid-Inklusionen sind mikroskopisch kleine, in der Struktur des Wirtskristalls eingeschlossene Fluide. Ihre Existenz fanden bereits zu Beginn des 19. Jahrhunderts Erwähnung. Fluid-Inklusionen können anhand vieler Kriterien klassifiziert werden. Die am häufigsten verwendete Methode ist eine Klassifikation aufgrund der bei Zimmertemperatur gemachten Beobachtungen, bei welcher wir die Einschlüsse nach Anzahl der Phasen und anhand ihres Typs unterteilen, ferner nach ihrem relativen Vorkommen sowie eine genetische Klassifikation, in deren Rahmen primäre, sekundäre und primär-sekundäre Einschlüsse unterschieden werden. Meistens sind die Einschlüsse mit freiem Auge nicht zu erkennen, die am häufigsten vorkommende Größe beträgt um die 10 μm . Bei der Untersuchung der Einschlüsse konzentrieren wir uns auf ihre Größe, Form, Phasenzusammensetzung, auf ihr Phasenverhältnis und ihre Anordnung. Einen wesentlichen Teil der Untersuchung machen mikrothermometrische Messungen aus. Sie bestehen aus einer Homogenisierungsmethode, bei welcher wir bei Zimmertemperatur heterogene Einschlüsse durch Erhitzen zu homogenisieren versuchen, und aus der kryometrischen Methode, bei welcher ein Einschluss einem Kühlmedium – meist Stickstoff – ausgesetzt wird und wir die Phasenübergänge beobachten, zu denen es während des Kühlvorgangs kommt. Fluid-Inklusionen können bei der Klärung vieler Fragen hilfreich sein, etwa bei der Zusammensetzung der Fluide, in der Geothermometrie, Geobarometrie, bei der Untersuchung von Kohlenwasserstoffen, der Klärung der Herkunft u.a.

Isotopen sind Atome mit gleicher Protonenanzahl, aber unterschiedlicher Anzahl Elektronen. Dadurch entstehen Unterschiede in den Atommassen der Isotopen eines Elements. Isotopen werden in zwei Gruppen unterteilt, in stabile und in radioaktive. Sie können künstlich sein, oder natürlich, was für die Geologie von größerer Bedeutung ist. Das Vorkommen von Isotopen in unterschiedlichem geologischen Material hat sich während der Entwicklung des Planeten geändert, was auf zwei Prozesse zurückgeführt werden kann – auf den radioaktiven Zerfall und auf die Fraktionierung von Isotopen, wodurch Unterschiede bewirkt werden in den chemischen und physikalischen Eigenschaften verschiedener Isotopen eines bestimmten Elements, die durch die unterschiedliche Atommasse der Isotopen gegeben sind. Sie ist bei den leichten Elementen H, C, N, O und S am größten. Aus diesem Grund beschäftigt sich die Geochemie stabiler Isotopen mit ihnen am meisten. Die Fraktionierung von Isotopen ist ein Prozess, bei dem es zur Zerteilung der Isotopen zwischen Verbindungen oder Phasen kommt, die das gleiche Element enthalten. Die mit der Isotopenfraktionierung verbundenen Hauptprozesse sind ausgeglichene Isotopenaustauschreaktionen, kinetische Vorgänge und physikalisch-chemische Prozesse. In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhältnis der Sauerstoffisotopen $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ untersucht, was am häufigsten bestimmt wird, da die Häufigkeit von Isotop ^{18}O größer ist, als die Häufigkeit von Isotop ^{17}O , und der Unterschied der Atommassen zwischen den Isotopen ^{16}O und ^{18}O größer ist, als zwischen ^{17}O und ^{16}O . In Verbindungen gebundener Sauerstoff muss für die Massenspektrometer-Analyse in CO_2 oder in O_2 umgewandelt werden.

Ab 1985 begann man in Verbindung mit der Massenspektrometrie induktiv gekoppelten Plasmas die Laserablation als effiziente Analyseverfahren zu verwenden. Sie fand in vielen Wissenschaftszweigen Anwendung, wurde aber auch in weiteren Bereichen herangezogen, etwa in der Geologie, im Umweltschutz, der Abfallwirtschaft, Justiz, Biologie oder in der Leiterindustrie. Die Laserablation nahm unter den für die direkte chemische Analyse fester Proben verwendeten Technologien eine führende Position ein, darüberhinaus handelt es sich bei ihr um eine der wenigen Methoden, die sowohl im Labor, als auch im Gelände bei Atmosphärendruck genutzt werden kann. Die Verwendung dieser Methode bringt jedoch einige Schwierigkeiten mit sich, wegen denen sie für die Analyse der Proben schließlich doch nicht herangezogen wurde. Die Verwendung der Laserablation wird durch das Verhalten von Elementen wie etwa Be, Cs, Nb, Ta eingeschränkt. Das Vorkommen dieser Elemente spiegelt nämlich die spezifische Mineralisierung nicht wider, was die Verwendung der Laserablation zwecks Unterscheidung der Genese des gegebenen Materials umstritten macht.

Aufgrund der gewonnenen Daten kann man darauf schließen, dass durch die Kombination der Methoden, das Verhältnis der Sauerstoffisotopen $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ und Fluid-Inklusionen zu untersuchen, Proben unterschiedlicher Genesen unterschieden werden können, sogar auch dann, wenn der Ort ihrer Entnahme unbekannt ist. Eine Unterscheidung von Fundstellen mit gleichen genetischen Fluidtypen ist ebenfalls möglich, wie es etwa bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben der Fundstellen Žulová und Jegłowa der Fall war.