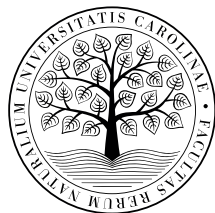


Univerzita Karlova  
Přírodovědecká fakulta

Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů



UNIVERZITA KARLOVA  
Přírodovědecká fakulta

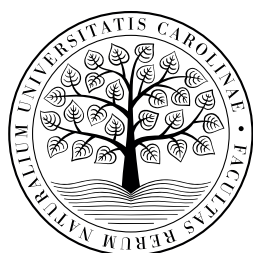
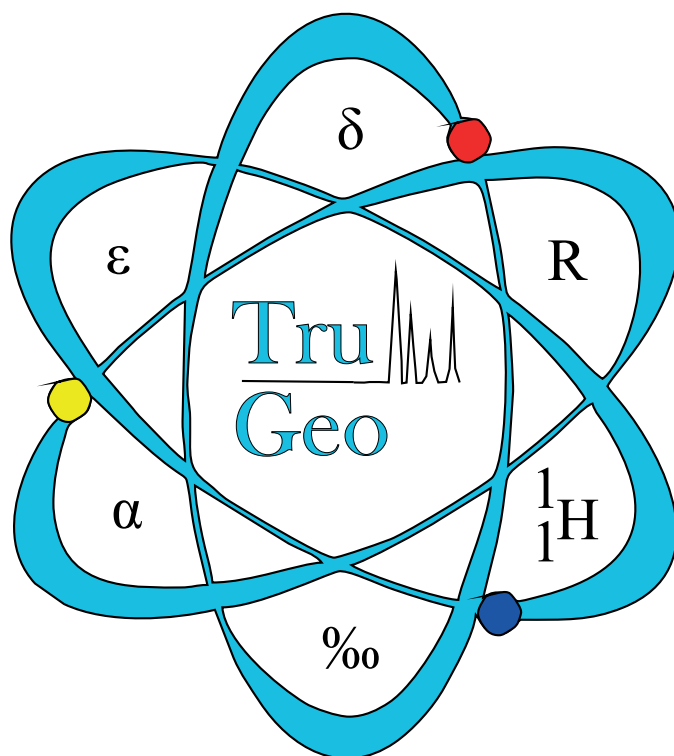
# Analytické možnosti a přínosy izotopů

aneb nenahraditelní pomocníci ve světě vědy

**Jakub Trubač**


Habilitační práce

Praha, 2022



Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů  
Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova Albertov 6  
12843 Praha, Česká republika telefon +420 604 871 400

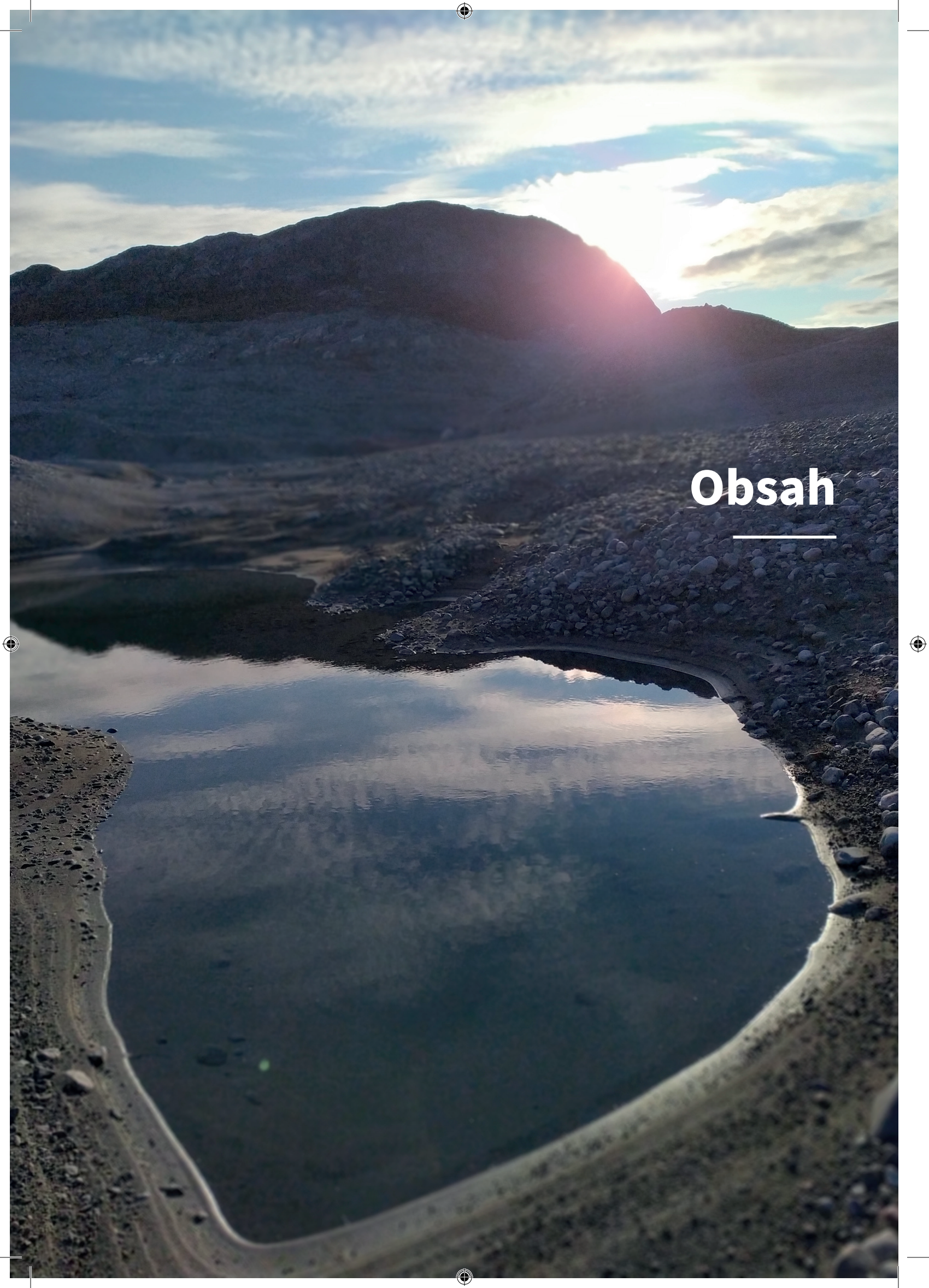




“Rock bottom became the solid foundation on which I rebuilt my life.”

– J. K. Rowling





# Obsah

---



<b>Poděkování</b> . . . . .	<b>6</b>
<b>Předmluva</b> . . . . .	<b>8</b>
<b>Cíle práce</b> . . . . .	<b>12</b>
<b>Úvod do problematiky</b> . . . . .	<b>15</b>
<b>Historie hmotnostní spektrometrie</b> . . . . .	<b>16</b>
Léta 1800–1920: objev izotopů a první hmotnostní spektrograf . . . . .	16
1920–1946: počátky oboru hmotnostní spektrometrie . . . . .	16
40. léta 20. stol.: první přesná měření přírodních látek – počátky izotopové geologie (stabilní izotopy) . . . . .	17
Současné pojetí moderní hmotnostní spektrometrie . . . . .	17
<b>Co víme o izotopech?</b> . . . . .	<b>18</b>
Nukleosyntéza jako továrna na výrobu prvků . . . . .	19
Vyjadřování izotopového složení látek a jeho změn . . . . .	21
Izotopická frakcionace . . . . .	22
Procesy ovlivňující frakcionaci . . . . .	23
<b>Metodika – přístroje využitě pro publikace habilitační práce</b> . . . . .	<b>25</b>
Hmotnostní spektrometrie s poměrem izotopů (Isotope-ratio mass spectrometry IRMS) . . . . .	26
Multikolektorová indukčně vázaná plazma ve statickém magnetickém poli (MC-ICP-MS) . . . . .	28
Iontově výměnná chromatografie (Ion-exchange column chromatography) . . . . .	29
Magnetický sektorový hmotnostní spektrometr s termální ionizací (TIMS) . . . . .	30
Plynová chromatografie s hmotovou detekcí (GC-MS). . . . .	30
<b>Publikační přehled</b> . . . . .	<b>31</b>
<b>Kapitola I – Užití izotopických systému v základní geologii</b> . . . . .	<b>33</b>
Okruh petrologie, strukturní geologie a geochemie . . . . .	34
Okruh ložiskové geologie. . . . .	60
Okruh kvartérní geologie. . . . .	64
Okruh paleontologie a paleoklimatologie . . . . .	68
<b>Kapitola II – Užití izotopických systému v enviromentální geochemii a biologických aplikacích</b> . . . . .	<b>73</b>
<b>Kapitola III – Užití izotopických systémů v archeologii</b> . . . . .	<b>109</b>
<b>Kapitola IV – Užití izotopických systémů ve vývoji nových analytických metodik a forenzních aplikacích.</b> . . . . .	<b>123</b>
<b>Slovo na závěr</b> . . . . .	<b>127</b>
<b>Literatura citovaná v textu</b> . . . . .	<b>130</b>
<b>Doporučená literatura</b> . . . . .	<b>132</b>





# Poděkování

---



Na tomto místě bych chtěl upřímně poděkovat celé mé rodině a všem svým přátelům za to, že za mnou vždy stáli a podporovali mě za každé situace. Jmenovitě obrovsky děkuji mojí sestře Kláře Trubačové, že mě dokáže usměrňovat a vést k pokoře.

Velké díky náleží i Lucii Novákové, která speciálně pro tuto habilitační práci vytvořila ilustrace inspirované popularizačním cyklem „NEZkreslená věda“, a Vladimíru Vaškovi za finální estetické úpravy této práce.

Také děkuji Přírodovědecké fakultě, a především kolegům a vedení na Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů i Ústavu pro životní prostředí za příležitosti a zkušenosti v různých etapách mého bádání a zkoumání. Jmenovitě bych zde rád poděkoval především profesoru Martinu Mihaljevičovi a profesoru Vojtěchovi Ettlerovi za poskytnutí laboratorních příležitostí a vědeckého růstu v oboru izotopové geochemie.

Dále bych chtěl vyjádřit poděkování grantovým institucím, které podporují vědecké snažení a podpořily velkou mírou můj izotopový výzkum. Konkrétně Grantové agentuře České republiky (GAČR), Technologické agentuře České republiky (TAČR), Grantovým projektům Univerzity Karlovy, Evropské radě pro výzkum (ERC) a Ministerstvu vnitra České republiky.





# Předmluva

---



Přírodní vědy jsou úchvatné. Obdivuji jejich snahu o řád. Zákonitosti, které nalézáme v přírodě, jsou pro mě často smysluplnější než zákony lidské. Během svých studií jsem se nadchl pro fyzikální aspekty hmoty, zejména mě bavilo objevovat samotnou podstatu hmoty. A tehdy započala moje cesta za izotopy.

Mou první zkušeností s aplikovanou izotopovou geochemií byla účast na významné vědecké geologické konferenci ve španělské Ávile. Na této velké konferenci jsem byl v roli doktoranda a prezentoval jsem zde první výsledky výzkumu segregace granitových tavenin v mělce uložených plutonech. A právě při této události jsem použil i izotopická data stroncia (Sr) a neodymu (Nd), která jsem měřil na hmotnostním spektrometru s termální ionizací (TIMS).

Během této konference jsem měl také možnost se seznámit s charismatickým profesorem Carlosem Gonzálezem Villasecou, což je špičkový geochemik a petrolog, který mi nabídl možnost absolvování stáže v rámci jeho excelentní španělské výzkumné vědecké skupiny. Neváhal jsem a vydal se skoro na půl roku do Madridu na Universidad Complutense de Madrid (UCM). Součástí této stáže byla mimo jiné také aplikace izotopů stroncia a neodymu.

Po návratu ze stáže jsem pokračoval v praxi hmotnostní spektrometrie na TIMS. Při práci jsem se také snažil pokračovat v doktorandském studiu a objevování tajemství izotopů v geologických aplikacích.

Čas plynul a s blížící se obhajobou disertační práce přišel velký mezník v mé izotopové cestě. Psal se rok 2015 a já jsem byl osloven tehdejšími proděkanem Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, která je i mým současným pracovištěm, panem profesorem Martinem Mihaljevičem, k vybudování Laboratoře pro výzkum stabilních a radiogenních izotopů (dále LSRI). Dostalo se mi obrovské příležitosti, ale také velkého závazku, aby se zdařilo finální laboratorní izotopické dílo. Nabídku jsem přijal a v tento moment započala moje další cesta za stabilními i radiogenními izotopy.

Chopil jsem se projektové dokumentace, která zahrnovala veškeré aspekty, jež musí moderní laboratoř splnit, aby se stala funkčním prostředím pro velmi citlivé izotopové analyzátoři. Zprvu místo pro umístění přístrojů připomínalo bitevní pole, jelikož chyběly stropy i podlahy a ze zdí koukaly jen holé dráty. Začátek výstavby tehdy vyžadoval nutnou dávku optimismu. Ale jakmile jsem čím dál tím více chodil na kontrolní dny se stavaři, elektrikáři, odborníky na vzduchotechniku a učil se za běhu porozumět do hloubky všem těmto řemeslům, uvědomil jsem si, že spolu to zvládneme. Byla to důležitá zkušenost a poznatky takto získané mnohdy využiji i v běžném životě.

Jakmile byla, po téměř půlročním úsilí, dokončena stavba, přišla další výzva. Do nových krásných a čistých prostor bylo nutné zorganizovat dovezení analytických přístrojů od vítězné firmy výběrového řízení ThermoFisher Scientific z německých Brém a započít jejich instalaci. Po jejich nastěhování včetně jejich komponent, následovalo školení a zahájení ostrého provozu. To vše se podařilo dokončit na podzim roku 2015 a již před Vánoce si LSRI nadělilo pod stromeček první izotopické poměry prvků uhlíku, dusíku a thalia.

Pokud to shrnu, na počátku vzniku laboratoře byla idea vytvořit na akademické půdě Přírodovědecké fakulty, Univerzity Karlovy, centrum, které bude podporovat základní výzkum jejích vědeckých pracovníků a spolupracujících institucí při studiu globálních geochemických a biochemických změn v ekosystémech a geologických procesů. Tato idea se podařila naplnit a LSRI se vdechl laboratorní život.

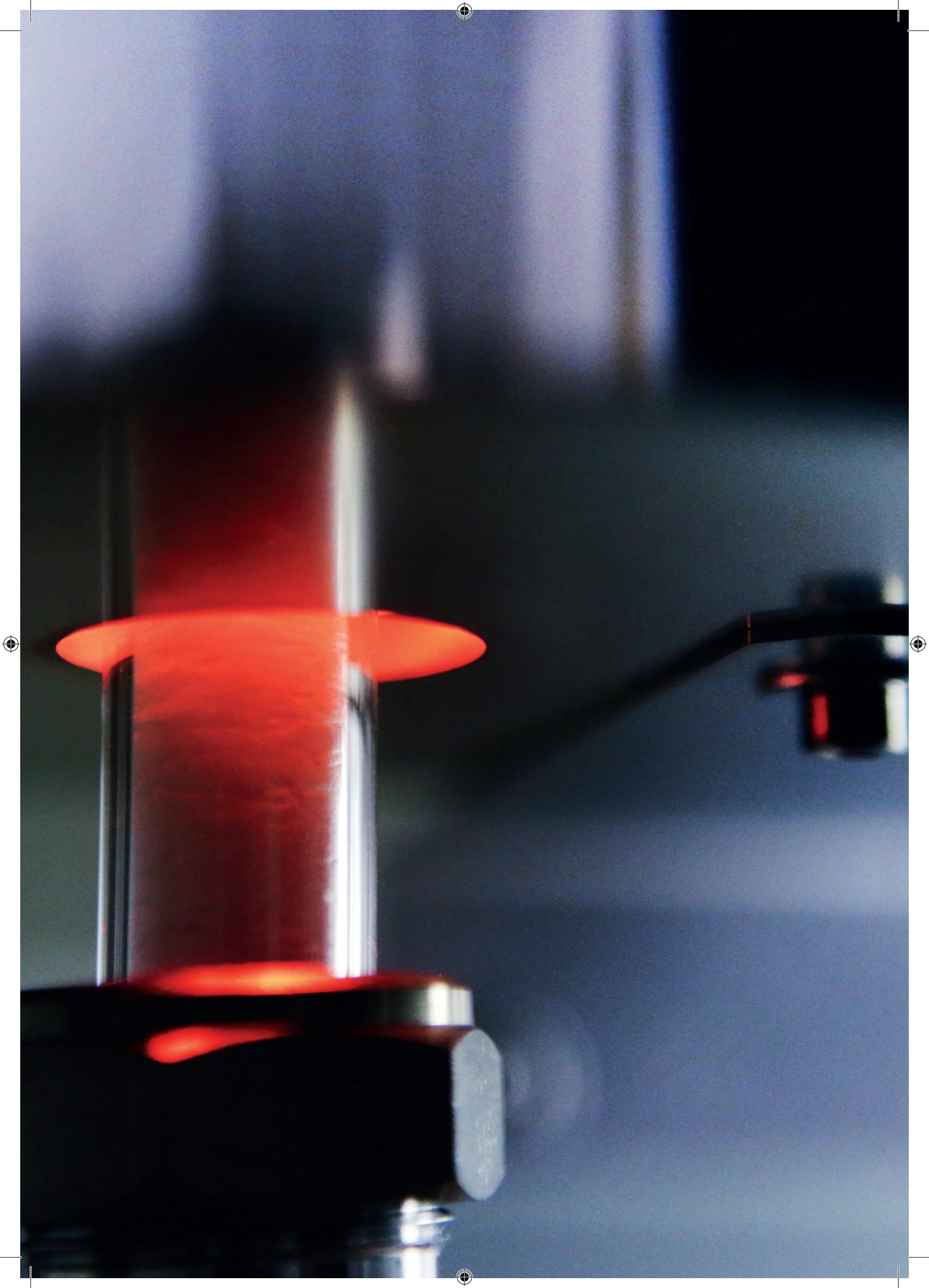
Za skoro sedmileté existence laboratoře, od instalace hmotnostních spektrometrů, jejich periférií, přes napojení na plynové referenční rozvody až do zavádění rutinních laboratorních metodik, vzniklo z velkých datasetů, značný počet impaktovaných vědeckých publikací, byly navázány spolupráce se zahraničními institucemi, získáno bylo mnoho grantových projektů typu GAČR (Grantová agentura České republiky), ale i ERC (European Research Council).

Z výše popsaného procesu a bohatých zkušeností si dovoluji nyní předložit další výstup, který má podobu habilitační práce. Tato práce je vyústěním mnohaleté laboratorní i terénní vědecké práce, jejíž

výsledky se podařilo publikovat ve významných vědeckých publikacích. Pokusil jsem se o široký záběr, který snad není na škodu a který může být inspirativním pohledem na multidisciplinární zpracování dat.

Izotopová geochemie pro mě představuje mezioborovou vědní disciplínu, tvořící integračního činitele nejen mezi chemií a geologií, ale v mnoha aspektech i mezi ostatními přírodovědnými a matematicko-fyzikálními vědami. Za půlstoletí svého trvání tento vědní obor prošel bouřlivým vývojem. A troufám si tvrdit, že to byl vývoj zásadní, který prověřil žádoucí trend pro rozvoj vědy, jímž je interdisciplinární přístup. Někdy obtížně realizovatelný, ale o to cennější a plodnější, když se podaří.







# Cíle práce





Cílem této habilitační práce představit využití analytického nástroje, tj. izotopů. Chemie izotopů je fascinující svět, který mě uchvátil již v raných etapách mé vědecké kariéry a tuto práci беру jako rekapitulaci mého přispění vědě.

Řada habilitačních prací ukazuje velmi úzce zaměřený výzkum daného vědce. V mém případně chci ukázat svoji vědeckou činnost v jiném světle. Osobně nejsem zastánce úzké vědecké profilace, a proto přicházím v této práci s ukázkou možné šíře multidisciplinárního poznání.

Velké díky náleží příležitosti disponovat širokým instrumentálním zázemím, které mi umožnilo ve své podstatě nahlédnout do skoro všech možných přírodních odvětví a zkompilovat tak habilitační práci, která ukazuje, jak izotopové systémy v dnešní době představují mocný nástroj lidského pokroku.

Byl bych rád, kdyby tato práce ukázala, kde všude izotopy nacházejí své využití. Avšak cesta k plnohodnotným izotopovým datům je lemována mnoha překážkami. Proto, aby vědec v izotopové laboratoři získal kvalitní data (buď pro svůj výzkum, či svůj výzkumný tým) je potřeba získat mnoho zkušeností, naučit se pracovat s vysoce citlivými instrumenty, poznat duši těchto úžasných zařízení, pochopit mnoho fyzikálně-chemických zákonitostí, trávit v laboratoři mnoho hodin do noci, a obětovat tak společenský a rodinný život za snahou posunout kola vědy dál.

Mnoho uživatelů izotopických dat žije v představě, že analýza dat vypadá v duch „Jáchyme, hod' ho do stroje“. Že se vezme vzorek, vloží se do stroje a výsledné číslo vypadne záhy. Ale opak je pravdou, výsledná data jsou získána po většinou mnohodenním martyrii a datasheet s výsledky pro kolegu vědce představuje významné zkrácení telomerů v DNA analytika vlivem stresu.

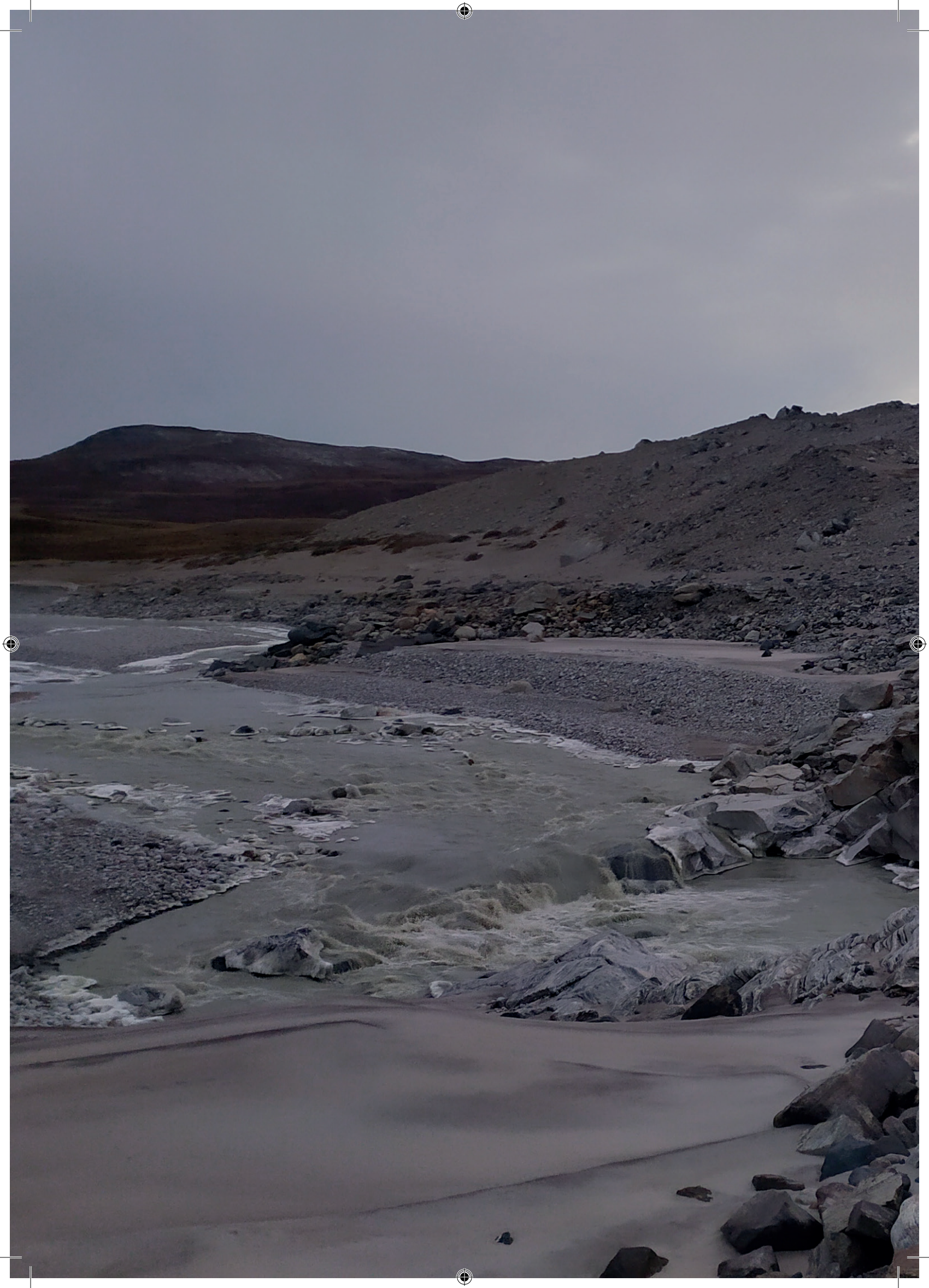
Tato habilitační práce obsahuje řadu publikací, které však poukazují na jednu důležitou věc. Co vše v dnešní době obnáší být dobrým vědcem a učitelem. Pro vědeckou i pedagogickou práci je v dnešní době nutno produkovat kvalitní data a výsledky, díky nimž můžete získat vyšší postavení a uznání. Avšak, jako jedinec je již skoro nemožné obsáhnout vše v jedné osobě. Ve snaze mít publikační činnost a dobře učit jsem došel nakonec svých limitů. Pochopil jsem, že klíčem k úspěchu na poli vědy a pedagogiky je týmová spolupráce.

Ohlédnu-li se zpět, nelituji ničeho, nedosáhl jsem toho, co jsem chtěl, ale našel jsem to, co jsem ztratil. Dnes dělat vše nelze. Věda v dnešním pojetí znamená vytvořit týmový aparát, kde každý představuje kolečko a dohromady vytváří soukolí, které pohání kola vědy dál kupředu. Pokud máte tým, jste schopni získávat kvalitní data i prvoautorské články.

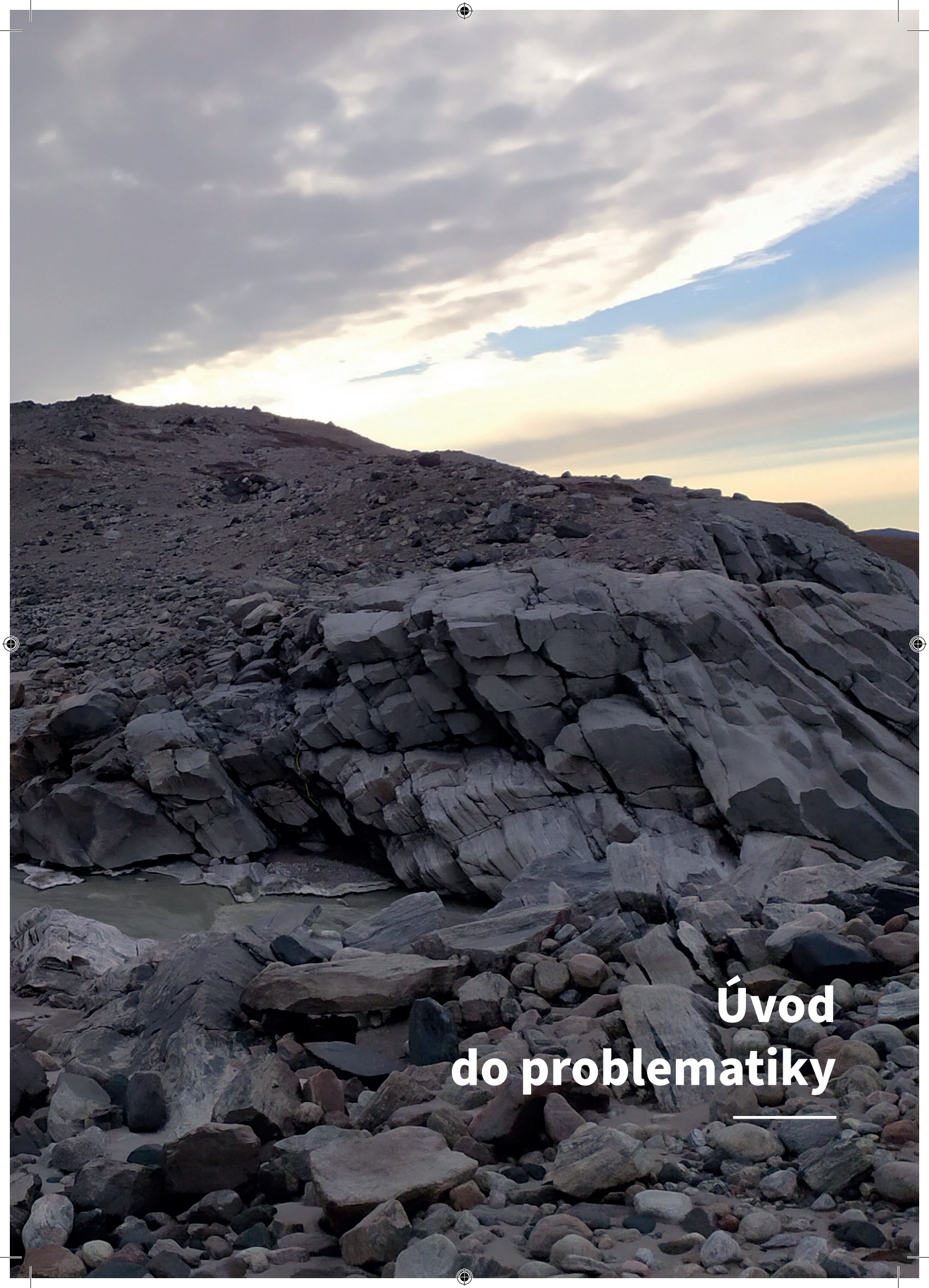
A tak si kladu otázky, na které bych si rád v závěru touto prací odpověděl.

- Proč vůbec využívat izotopy v přírodních vědách, když je tak těžké je analyzovat?
- Má hmotnostní spektrometrie dostatečné uplatnění v přírodních vědách?
- Co vše vědec musí znát a umět, chce-li dělat izotopovou geochemii?
- Je možné někdy vůbec v našem vědění obsáhnout všechny procesy frakcionace a přírodních variací izotopů?
- Je hmotové rozlišení současných spektrometrů dostatečné pro zachycení přírodních variací?









# Úvod do problematiky

---



Habilitační práce je věnována izotopům. Slovo izotop vychází z řeckých slov isos (stejný) a z topos (místo), protože v periodické tabulce se nacházejí na stejném místě. V chemii se termín izotop používá pro označení nuklidu v rámci souboru nuklidů jednoho chemického prvku. Jádra atomů izotopů jednoho prvku mají stejný počet protonů, ale mohou mít rozdílný počet neutronů. Mají tedy stejné atomové číslo a rozdílné hmotové číslo a atomovou hmotnost.

Následující řádky nastiňují stručnou historii milníků a velikánů, kteří dokázali objevit fyzikální procesy, jež se dnes využívají standardně k poznání hmoty, včetně prvních instrumentů pro měření izotopových variací.

V závěru této části je drobné technické okénko věnováno samotnému principu hmotnostní spektrometrie v současném moderním pojetí.

## Historie hmotnostní spektrometrie

To, co v dnešní době představuje hmotnostní spektrometrie, je výsledkem dlouhé experimentální, fyzikální a matematické cesty, která vyústila vytvořením sofistikovaných zařízení. A jak to tedy bylo?

### Léta 1800–1920: objev izotopů a první hmotnostní spektrograf

O složení hmoty měly poměrně jasnou představu už mnohé starověké národy. Prvenství ve výzkumu hmoty patří dozajista Řekům. Po pádu těchto významných civilizací se na výsledky jejich bádání na dlouhou dobu zapomnělo. Až 17. století přineslo větší zájem o alchymii a tím i o studium různých chemických látek. Postupně se začaly objevovat jednotlivé prvky, sloučeniny a fyzikální a chemické zákony. Přibližně v 18. století se již rozlišují sloučeniny a jednotlivé prvky, kterých je známo kolem 39 (Budiš, 1996). Avšak John Dalton (1766–1844, britský fyzik a chemik) oživuje řecký model stavby látek, tzv. „první atomový model stavby látek“. V této teorii tvrdí, že atomy jsou dále nedělitelné, všechny atomy téhož prvku mají stejné vlastnosti i hmotnost, ale atomy různých prvků mají vlastnosti odlišné (Ihde, 1984). Přibližně v roce 1870 je známo 65 prvků a Dmitrij Ivanovič Mendělejev (1834–1907, ruský chemik a fyzik) sestavuje známé prvky do periodické tabulky. V letech 1894–1900 došlo postupně k objevu a izolaci prvků vzácných plynů, tj. Ar, He, Ne, Kr, Xe a Rn. Počátkem 20. století je známa téměř kompletní periodická tabulka prvků (kromě U) a dochází k přesným měřením atomových hmotností prvků, jako je Pb, Co, Ni, Te, aj. V této době byla také objevena a postupně objasněna radioaktivní přeměna atomových jader. (Greenwood, N. N., Earnshaw, A., 1993)

Přelomový objev učinil v roce 1913 Joseph John Thompson (1856–1940, britský experimentální fyzik, nositel Nobelovy ceny za fyziku), když zjistil, že prvek neon je tvořen atomy dvou různých hmotností ( $^{20}\text{Ne}$ ,  $^{22}\text{Ne}$ ) (Ihde, 1984). Ke zjištění využil katodové trubice a měřením poměru náboje a hmotnosti ( $q/m$ ) získal rozdíl hmotností. A v roce 1914 Frederic Soddy (1877–1956, britský radiochemik, nositel Nobelovy ceny za chemii) zavádí termín „izotopy“ (Nagel, 1982). Prvek tedy může být tvořen více izotopy, které se liší svojí hmotností. Následně ještě téhož roku 1914 Francis William Aston (1877–1945, britský chemik a fyzik, nositel Nobelovy ceny za chemii) vylepšil Thompsonovu katodovou trubici pro měření těžších prvků na základě poměru náboje a hmotnosti ( $q/m$ ) a přístroj poprvé nazývá jako „hmotový spektrograf“ (De Groot, 2004). Pomocí tohoto spektrografu bylo do roku 1919 popsáno 212 z 287 přírodních izotopů. Jen pro představu, k roku 2021 bylo známo cca 2500 nuklidů (stabilních i nestabilních) od přibližně 110 prvků.

### 1920–1946: počátky oboru hmotnostní spektrometrie

V roce 1925 britští chemici Henry Vincent Aird Briscoe, Percy Luloc Robinson a Harold Cecil Smith zaznamenali rozdíly v atomové hmotnosti bóru v různých minerálech a v různém prostředí (Teng,

F.-Z. et al., 2018). To byly začátky studia frakcionace izotopů během různých přírodních procesů. Na to roku 1926 Vladimír Ivanovič Vernadskij (1863–1945, ruský mineralog a geochemik) navázal předpokladem izotopové frakcionace i v živých systémech (Baskaran, 2011). Roku 1932 Harold Clayton Urey (1893–1981, americký fyzikální chemik) spolu se svým týmem na Columbia University v Chicagu poprvé změřil deuterium a určili jeho koncentraci. V roce 1934 dostává za tento počin Nobelovu cenu za chemii. Později zpracovává základy teorie izotopových výměnných reakcí a realizuje související experimenty. V návaznosti na to v roce 1934 Malcom Dole (1903–1990, americký chemik) separuje izotopy vodíku.

## 40. léta 20. stol.: první přesná měření přírodních látek – počátky izotopové geologie (stabilní izotopy)

Alfred Nier (1911–1994, americký fyzik a průkopník v hmotnostní spektrometrii) provádí ve 40. letech pomocí hmotnostním spektrometru první izotopická měření přírodních materiálů (Baskaran, 2011). Roku 1946 výše zmíněný Harold Clayton Urey vyráží na přednáškové turné po Evropě a provádí první semiempirické výpočty izotopových frakcionací (později vyšlo jako „The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances, 1947, Transaction of Royal Society of London). Na přednášce v Zürichu je dotázán na možnost použití izotopického složení k rozlišení mezi sladkovodními a mořskými karbonáty. Urey dospěl k teoretickému předpokladu, že hodnoty frakcionace kyslíku mezi  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{H}_2\text{O}$  jsou výrazně ovlivněny teplotou. To mělo za následek počátek paleotermometrie.

Koncem 40. let ještě profesor Urey a jeho tým neměli k dispozici přesnost extrakčních technik a hmotové spektrometrie na takové úrovni, aby umožnila měření použitelná pro paleotermometrie (přesnost tehdejších měření byla  $\pm 5$  °C, dnes  $\pm 0.5$  °C) (De Groot, 2004). Avšak Harold Clayton Urey společně s velkým týmem doktorandů a spolupracovníků usilovně pracovali na zlepšení hmotnostního spektrometru. To se jim skutečně podařilo a přesnost MS desetkrát zvýšili. V roce 1950 následně H. Crai a J. McCrea pořizují reprodukovatelné extrakce  $\text{CO}_2$  z biogenních karbonátů (McCrea 1950 poznatky sepisuje do díla „On the isotopic chemistry of carbonates and paleotemperature scale“). C. Emiliani zavádí karbonátovou paleotermometrii včetně kyslíkové škály, následován paleontologem H. A. Lowenstam, který začíná aplikovat izotopy karbonátu v paleontologii (Epstein et al. 1953).

Díky práci elektrotechnického inženýra Nier-McKinneyho se výrazně posouvají technické možnosti hmotnostního spektrometru. Zavádí možnost tzv. „gas-isotope-ratio mass spectrometer“ (McKinney et al. 1950). Obecně lze tedy říct, že od roku 1949 vzniká řada základních prací, které byly klíčové pro výzkum izotopů. Hlavními světovými centry izotopické chemie se stávají univerzity v Chicagu, Hamiltonu, Kodani, Moskvě. Od roku 1970 vznikají i jiné typy přístrojů pro měření izotopových poměrů a od poloviny 90. let začíná větší rozšíření a přesnost nových přístrojů.

## Současné pojetí moderní hmotnostní spektrometrie

Hlavním předpokladem pro rozvoj moderní hmotnostní spektrometrie byl vývoj ionizačních technologií. Do hmotnostního spektrometru mohou být zavedeny a dále analyzovány pouze ionizované částice. Proces ionizace je zcela kruciólní a tento proces v hmotnostní spektrometrii nemůžeme vynechat. Nicméně velkou nevýhodou ionizace je efekt, kdy prolétávající ionty dokáží výrazně hmotnostní spektrometr znečistit a způsobit řadu problémů, které mimo jiné představují zvýšené nároky na údržbu stroje.

Kromě procesu ionizace je ve hmotnostní spektrometrii důležitý samotný hmotnostní analyzátor. Ten bychom mohli označit jako srdce spektrometru, protože je zásadní pro třídění iontů podle poměru  $m/z$  ( $m$  představuje hmotnost,  $z$  nábojové číslo, tedy počet kladných a záporných iontů vzniklých ionizací analyzované látky). Jednotkou tohoto poměru je buď atomová hmotnostní jednotka  $u$  ( $1 u$  je

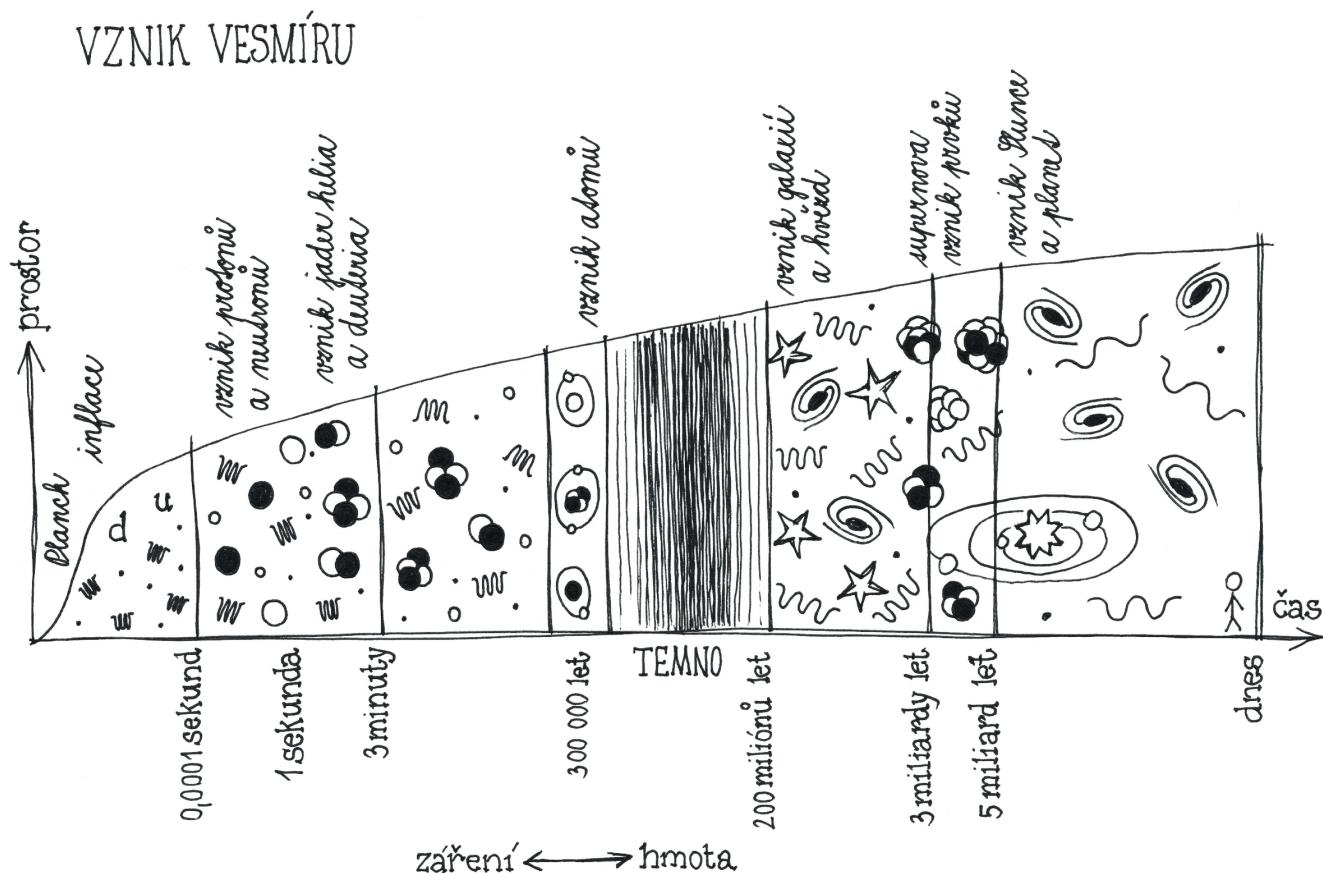
definována jako jedna dvanáctina atomové hmotnosti izotopu uhlíku  $^{12}\text{C}$ ), nebo dalton (kdy 1 Da reprezentuje hmotnost atomu vodíku).

Hmotnostní spektrometrie je v porovnání s jinými instrumentálními metodami výjimečná tím, že pro hmotnostní analýzu využívá velké množství zcela odlišných fyzikálních principů. Úplně první hmotnostní spektrometry látky detekovaly na principu sledování trajektorie nabitých částic v magnetickém poli v závislosti na poměru  $m/z$ . Doba pokročila a dnes se standardně využívá hned několik typů hmotnostních analyzátorů. Pro stanovení poměru  $m/z$  využívají nastavení různé stabilní dráhy v lineárních kvadrupólech a kvadrupólových iontových pastech, měření frekvence periodického pohybu iontů v iontové cyklotronové rezonanci nebo v orbitrapu nebo měření doby průletu v analyzátoru, případně doby letu či hybnosti v magnetických sektorech (Volný, Slaviček, 2021).

Možnost zkombinovat různé iontové zdroje a různé hmotnostní analyzátoři dává vzniknout velkému množství hmotnostních spektrometrů. Vědci tak dostávají do rukou opravdu velkou škálu analytických zařízení pro své výzkumy.

## Co víme o izotopech?

Než si vysvětlíme, co jsou izotopy samotné, je nutné udělat mírnou odbočku k tomu, kde se vůbec vzaly hmotné částice. Jelikož izotopy jsou součástí hmoty a neobjevily se jen tak z ničeho nic. A kde se zrodila hmota, která tvoří náš současný Newtonovský svět? Jaký proces mohl vytvořit hmotný svět, v kterém lze vnímat jednu z možných realit tohoto Vesmíru? Odpovědí na tuto otázku budiž nukleosyntéza.



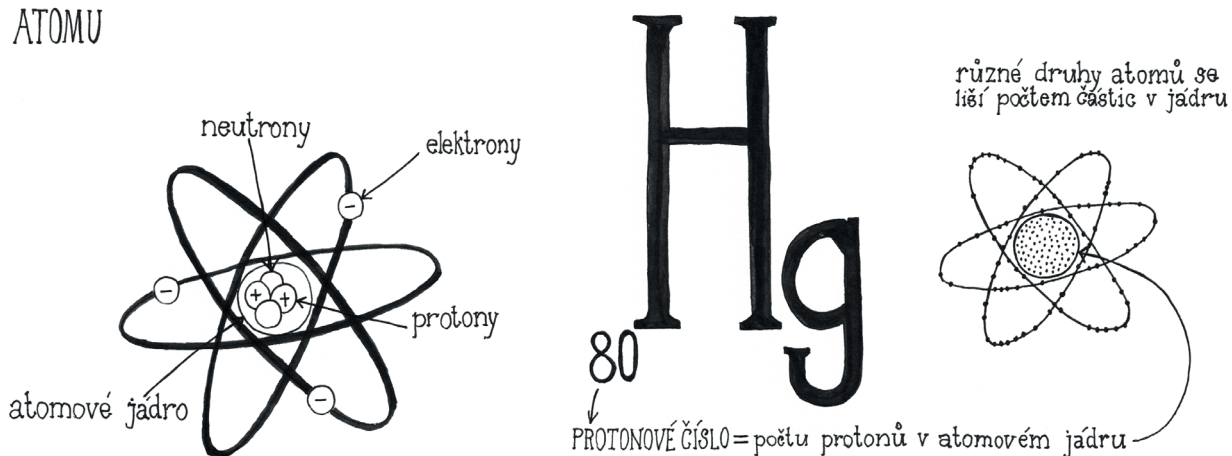


## Nukleosyntéza jako továrna na výrobu prvků

Jako nukleosyntézu označujeme procesy vzniku různých prvků. Tyto procesy po většinu času, kdy se vyvíjel vesmír, nebyly přímo spojeny s existencí hvězd, jak známe nukleosyntézu dnes. Ty nejjednodušší jádra vznikaly díky slučování elementárních částic při rozpínání a chladnutí vesmíru. Tak vznikly původní a nejvíce zastoupené prvky kosmu – vodík a helium (Weinberg, 1998). Teprve poté se vlivem gravitace mohly slučovat v hmotné objekty, v jejichž nitru jsou možné díky obrovským tlakům a teplotám jaderné procesy, ve hvězdy. Ve hvězdách se díky těmto reakcím mohou rodit hmotnější prvky. Ty jsou poté během konečných stádií vývoje hvězdy – výbuchu supernovy – rozmetány do okolního prostoru a mohou se tak podílet na stavbě heterogenní hmoty, která tvoří náš svět včetně nás samotných (Grygar, 1997).

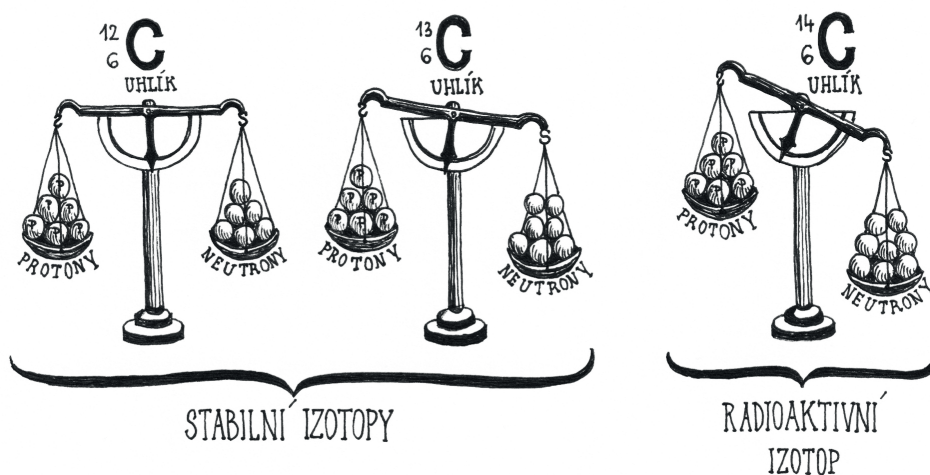
Hmota je tedy tvořena sloučeninami z různých atomů. Atomy různých prvků jsou vlastně totožné až na počet protonů v jádře, známý také jako protonové číslo, na jehož základě jsou prvky také řazeny v periodické tabulce prvků.

### STAVBA ATOMU



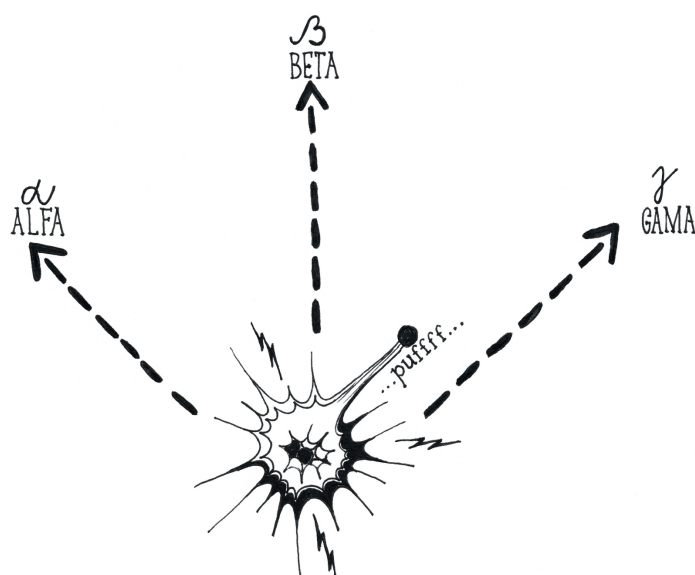
Kromě protonů máme v jádře atomů ještě neutrony. Ty nám sice neurčují, o jaký prvek se jedná, ale hrají důležitou roli v celkové hmotnosti prvku. Rozdílná hmotnost atomů daného prvku je dána právě odlišným počtem neutronů v jádře. V přírodě se pak běžně nacházejí atomy jednoho prvku s různou hmotností, které označujeme jako izotopy.

ATOMY stejného prvku lišící se jen počtem neutronů se nazývají IZOTOPY...  
 ...UHLÍK má dva stabilní izotopy  $^{12}\text{C}$  a  $^{13}\text{C}$ , všechny ostatní jsou radioaktivní.



Izotopy rozdělujeme do dvou hlavních skupin. Radioaktivní izotopy nemají stabilní jádra a rozpadají se na dceřiné atomy za současné emise záření ( $\alpha$ ,  $\beta$  nebo  $\gamma$ ). Stabilní izotopy mohou být buď koncovým produktem rozpadových řad radioaktivních izotopů, nebo je jejich spontánní rozpad je z hlediska pravděpodobnosti zanedbatelný a prakticky neměřitelný. Jejich celkový počet tedy není funkcí času, ale důsledkem nukleosyntézy.

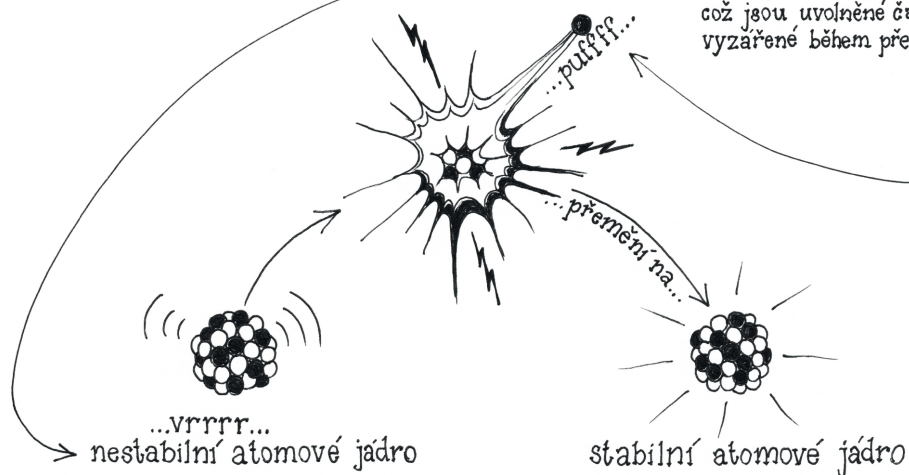
## EXISTUJÍ TŘI ZÁKLADNÍ TYPY RADIOAKTIVITY



## RADIOAKTIVITA

...je samovolný proces, kdy se

Během procesu přeměny se uvolňuje radioaktivní záření, což jsou uvolněné částice vyzařené během přeměny jádra.



## Vyjadřování izotopového složení látek a jeho změn

Veličina, kterou nejčastěji používáme pro kvantifikaci izotopů je **izotopový poměr**, což je poměr četnosti minoritního (v přírodě většinou těžšího) izotopu k četnosti majoritního izotopu. Izotopový poměr se značí  $R$  a jedná se o bezrozměrnou veličinu. Četnost izotopů může být vyjádřena v jednotkách hmotnosti, látkového množství, počtu částic či v jiných jednotkách vyjadřujících množství izotopů v dané látce. Vzhledem k přirozenému výskytu stabilních izotopů v přírodě, není jejich kvantifikace pomocí veličiny  $R$  vhodná.

Zastoupení minoritního izotopu je totiž zpravidla velmi malé, u biogenních prvků nejvíce kolem 1 %. Proto bylo pro izotopové složení látek a jejich změny navrženo **relativní vyjádření izotopového zastoupení** (Urey, 1948). Relativní v tomto smyslu znamená, že složení vyjadřujeme vzhledem ke standardu. Značí se pomocí řeckého písmene **delta ( $\delta$ )** a je dáno vztahem:

$$\delta = [(R_{vz} - R_s) / R_s] \cdot 1000 [‰]$$

$R_{vz}$  (vzorek) a  $R_s$  (standard) představují izotopové poměry u vzorku a standardu; násobení 1000 převádí výsledek na promile (McKinney *et al.* 1950). I přes svůj nezastupitelný význam nemá tato veličina dodnes svůj všeobecně přijímaný název. Vzhledem k matematické konstrukci výrazu by tato veličina mohla být nazývána **poměrné izotopové složení**. Tento vztah udává, jak se izotopový poměr zkoumané látky liší od izotopového poměru mezinárodně uznaného standardu (Fry, 2006). Pokud je  $\delta > 0$ , znamená to, že ve vzorku je více minoritního izotopu než ve standardu a vzorek je o minoritní izotop ve srovnání se standardem **obohacen**. Naopak  $\delta < 0$  znamená, že ve vzorku je méně minoritního izotopu než ve standardu a vzorek je o minoritní izotop ve srovnání se standardem **ochuzen** (Šantrůčková *et al.*, 2018). Podmínka  $\delta = 0$  je prakticky definována jen pro standard, protože znamená, že ve vzorku je přesně tolik minoritního izotopu jako ve standardu.

Pro určování absolutních izotopových poměrů je zcela kruciólní známý izotopový standard! Každá dvojice izotopů, které chcete měřit pro absolutní přírodní poměr, musí mít svůj standard. Jako standardy byly zvoleny přírodní látky, které jsou izotopově homogenní a nepodléhají ani pomalým chemickým změnám. (Šantrůčková *et al.*, 2018) U takovýchto látek byl změřen jejich izotopický poměr a stanovil se jako referenční pro všechny další látky. Množství takovýchto přírodnin je ovšem omezené, a tak jsou v dnešní době už některé z nich vyčerpány. Místo vyčerpaných standardů byly v koordinaci s Mezinárodní agenturou pro atomovou energii ve Vídni připraveny standardy nové o shodném izotopovém složení jako standardy původní. Nové standardy mají proto před zkratkou svého názvu předřazené písmeno „V“ podle počátečního písmene „Vienna“ – Vídeň.

Tab. 1: Dnes běžně používané standardy pro izotopy vybraných prvků

Prvek	Standard	Izotopický poměr	
Vodík	Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW)	$^2\text{H}/^1\text{H}$	0.0001558
Kyslík	Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW)	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	0.0020052
Uhlík	Vienna Pee Dee Belemnite (V-PDB)	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	0.0112372
Dusík	Atmospheric air ( $\text{N}_2$ )	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	0.0036765
Síra	Vienna Canyon Diablo Troilite (V-CDT)	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	0.0450045

Zdroj: Slater *et al.* 2001

## Izotopická frakcionace

A proč je vlastně nutné vyjadřovat izotopické poměry a používat standardy? Jak je možné, že poměr izotopů daného prvku není pořád všude stejný? Jak už bylo zmíněno výše, prvek určuje počet protonů. U neutrálního atomu tomuto počtu (protonovému číslu) odpovídá i počet elektronů. To, kolik má atom elektronů a jakou mají konfiguraci, ovlivňuje výslednou chemickou reaktivitu prvku, atomový poloměr, elektronegativitu a další chemické vlastnosti.

Izotopy se však liší počtem neutronů, což se projevuje ve více či méně významných rozdílech ve hmotnosti jádra. Variace v počtu neutronů proto neovlivňují zásadně chemické vlastnosti prvku, ale způsobují drobné variace v jeho fyzikálních vlastnostech (např. hustota, viskozita, teplota tání/varu, kritická teplota), které se projevují frakcionací izotopů. Ta se projevuje právě změnou zastoupení izotopů v různých substancích a během různých procesů. Tyto změny jsou výraznější, a proto i lépe pozorovatelné u lehkých prvků.

Rychlosti chemických reakcí a transportu molekul závisí mimo jiné také na hmotnosti jader a různě těžké izotopy v molekulách reaktantu proto tyto rychlosti ovlivňují. Odchylka v rychlostech reakce, které se účastní lehčí nebo těžší molekuly je příčinou **izotopového efektu**, tj. skutečnosti, že produkty reakce mají jiné složení než počáteční reaktanty (Šantrůčková et al., 2018). Vlivem izotopových efektů není přirozený výskyt prakticky žádných izotopů účastníků se geochemických a biologických procesů stejný, mění se v čase i prostoru.

Pro studium dynamiky přirozeného výskytu je tedy potřeba izotopový efekt definovat kvantitativně. Vyjádříme velikost izotopového efektu a poměrem izotopového složení výchozí látky (reaktantu) a produktu reakce:

$$\alpha = R_r / R_p$$

$R_r$  a  $R_p$  jsou po řadě izotopové poměry u reaktantu a produktu. Izotopový efekt je tedy poměrem izotopových poměrů. Poskytuje nám údaje o procesech, v nichž dochází k izotopové frakcionaci. Biologické i fyzikální systémy a reakce v nich jsou poměrně málo citlivé na hmotnost molekul. Izotopový efekt  $\alpha$  je proto desetinné číslo velmi blízké číslu 1. Postupem času se ukázalo jako názornější a užitečnější zavést odvozenou veličinu nazývanou **izotopová diskriminace** jako odchylku izotopového efektu  $\alpha$  od jedničky a označovanou symbolem  $\Delta$  (Šantrůčková et al., 2018, Fry, 2006):

$$\Delta = (\alpha - 1) \cdot 1000 [\text{‰}]$$

Po dosazení za  $\alpha$  dostaneme výraz formálně matematicky shodný s výrazem pro výpočet  $\delta$ :

$$\Delta = [(R_r - R_p) / R_p] \cdot 1000 [\text{‰}]$$

Na rozdíl od poměrného izotopového složení, které nám udává relativní odchylku izotopového složení vzorku od standardu, izotopová frakcionace vyjadřuje izotopovou změnu během procesu (reakce). Je proto častěji používána např. v biologii nebo chemii, kde se posuzují procesy a reakce a jejich izotopový výsledek.

Veličina  $\Delta$  byla zavedena při zkoumání izotopových efektů během fotosyntetické fixace  $\text{CO}_2$ . Při fotosyntéze téměř všechny dílčí procesy znevýhodňují (diskriminují) těžší izotop  $^{13}\text{C}$  (Marshall, 2007). Produkt (v tomto případě rostlinné tkáně tvořené celulózou) je proto vždy ochuzen o těžší izotop proti reaktantu, kterým je atmosférické  $\text{CO}_2$  a  $\Delta$  má tedy kladnou hodnotu ( $R_r > R_p$ ). Z výše uvedených vztahů tedy vyplývá, že pro  $\Delta > 0$  je produkt ochuzen o minoritní (těžší) izotop; naopak pokud je  $\Delta < 0$ , znamená to, že produkt obsahu těžšího izotopu více (Šantrůčková et al., 2018).

Matematickými úpravami můžeme dojít ke vzájemnému vztahu izotopové diskriminace  $\Delta$  a poměrného izotopového složení reaktantu a produktu  $\delta_r$  a  $\delta_p$ :

$$\Delta = (\delta_r - \delta_p) / [1 + (\delta_p / 1000)] [\text{‰}]$$

Výraz se významně zjednoduší, když je  $\delta_p$  v absolutní hodnotě výrazně menší číslo než 1000. Tento požadavek bývá pro většinu chemických a biologických systémů splněn. V takovém případě je zlomek ve jmenovateli výrazu zanedbatelně malé číslo ve srovnání s číslem 1 a můžeme jej zcela zanedbat. Výraz se tak zjednoduší do tvaru

$$\Delta = \delta r - \delta p [\text{‰}]$$

a umožňuje získat jednoduchý odhad izotopové frakcionace odečtením poměrného izotopového složení produktu od poměrného izotopového složení reaktantu. Například, je-li produkt ochuzený o minoritní izotop ve srovnání s výchozím reaktantem,  $\delta p$  bude menší než  $\delta r$  a  $\Delta$  bude kladné číslo (a to i v případě, že  $\delta r$  i  $\delta p$  budou záporná čísla). Během reakce tak došlo k diskriminaci minoritního izotopu.

## Procesy ovlivňující frakcionaci

Nyní si ukážeme, proč jsou izotopy tak důležité pro poznání mnoha přírodních procesů. Už jsme si definovali frakcionaci jako změnu izotopové poměru během různých procesů. Tyto procesy si nyní popíšeme trochu podrobněji. Jednoduše by se daly všechny procesy, které mají vliv na frakcionaci rozdělit na chemické, fyzikální a biologické. Chemické procesy odkazují zejména na typ vazby v molekulách a reakční kinetiku. Řadíme sem dva významné typy chemických reakcí – rovnovážné izotopické výměnné reakce a kinetické pochody. Na tyto reakce se nyní podíváme trochu podrobněji.

**Rovnovážné izotopické výměnné reakce** zahrnují celou řadu procesů s různým mechanismem. Na rozdíl od chemických reakcí zde ale vždy platí, že nejsou doprovázeny změnami koncentrací reagujících látek. Množství reaktantů se nemění, dochází pouze k přeskupení stabilních izotopů mezi různé chemické sloučeniny (tzv. izotopová výměna) (Fry, 2006).

Snahu systému dosáhnout stabilního uspořádání v daném prostředí vyjadřuje následující rovnice:



kde jsou a, b stechiometrické faktory, A1 a B1 molekuly s lehčím izotopem a A2 a B2 molekuly s těžším izotopem.

Tyto reakce je možné popsat rovnovážnou konstantou K, pro kterou platí následující vztah:

$$K = (A2/A1)^a / (B2/B1)^b$$

Pokud vychází  $K > 1$ , znamená to preferenci těžšího izotopu v molekule s vyšší molekulovou hmotností. Rovnovážná konstanta je závislá na teplotě, a proto se využívá u některých izotopických systémů k izotopové termometrii. Častěji, než rovnovážná konstanta K se využívá **koeficient frakcionace  $\alpha$**  vyjadřující vztah dvou izotopů prvku ve sloučenině A dělený stejným vztahem ve sloučenině B.

$$\alpha(A-B) = R(A) / R(B)$$

Pro většinu izotopických výměn jsou  $\alpha$  a K spojeny vztahem:

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

kde **n** označuje maximální počet atomů prvku (např. kyslíku) způsobilý k výměně. Veličina  $\alpha$  je také závislá na teplotě. V praxi se však nejčastěji izotopické složení látek **A** a **B** vyjadřuje odchylkou  $\delta$ , která byla zmíněna výše (Bouška, 1980).

Druhou skupinou reakcí jsou **kinetické izotopové efekty**. Pro tyto reakce je typické, že na frakcionaci má vliv různá reakční rychlost molekul obsahujících lehké a těžké izotopy (lehčí molekuly reagují zpravidla snáze a rychleji, protože lehčí izotopy jsou vázány slabší vazbou). Kinetické efekty se projevují především u oxidace a redukce. Obecně lze říct, že lehčí izotop se hromadí v reakčním produktu.

Kromě chemických procesů ovlivňují frakcionaci ještě procesy biologické (vazby na organickou hmotu, procesy metabolismu v živých organismech, rozklad organických látek aj.) a procesy fyzikální. Fyzikální



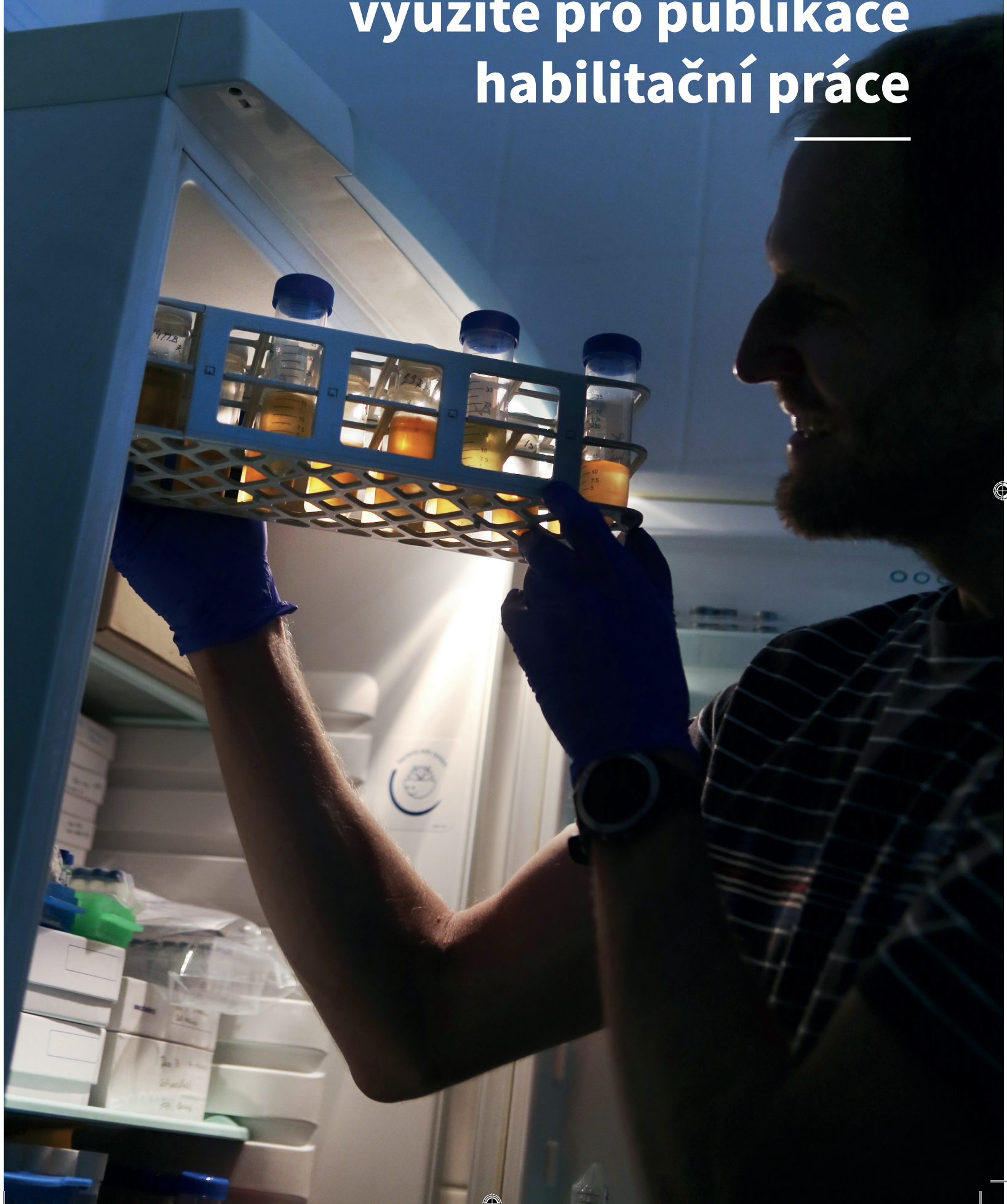
procesy jsou nejčastěji spojeny se změnou skupenství látek a s procesy adsorpce/desorpce. Stručně bychom je mohli shrnout tak, že molekuly s těžšími atomy mají zpravidla pevnější vazby a bývají méně reaktivní. Lehčí izotopy přecházejí do produktu s vyšší vnitřní energií (např. při vypařování do plynného skupenství). Tyto efekty lze nejlépe pozorovat při výparu vody z hladiny oceánu a následných srážkách. Při vypařování vody je vzniklá pára v porovnání s povrchovou vrstvou oceánu relativně izotopicky lehčí. Při následné kondenzaci vodní páry nad pevninou zase jako první kondenzuje voda s izotopicky těžšími molekulami. Takto srážky při postupu nad kontinentem postupně izotopicky lehknou, protože těžší molekuly vody vypadávají při dešti rychleji (Pačes, 1983).





# Metodika – přístroje využité pro publikace habilitační práce

---





Izotopická data v publikacích, jež jsou prezentována v této habilitační práci, byla získána pomocí následujících instrumentů, umístěných v laboratoři pro Stabilní a radiogenní izotopy na Přírodovědecké Univerzity Karlovy a Laboratoři pro radiogenní izotopy na České geologické službě. Barrandov, Praha.

V dnešní době existuje řada analytických metod pro měření absolutních izotopových poměrů. Představuji zde ale jen ty metodiky, které jsem aktivně používal při své vědecké a publikační činnosti.

## Hmotnostní spektrometrie s poměrem izotopů (Isotope-ratio mass spectrometry IRMS)

Izotopová poměrová hmotnostní spektrometrie (IRMS) je obecný termín pro hmotnostní spektrometrické metody, které se používají k měření relativního množství různých izotopů prvku ve vzorku.

IRMS specifikace:

Přiměřenou délkou kovových kapilár (cca 1m) je dosaženo viskózního toku plynu do iontového zdroje. Pokud by tok plynu byl molekulární, pak by docházelo k frakcionaci (lehčí molekuly by přednostně vstupovaly do oblasti nízkého vakua iontového zdroje). Ve zdroji je plyn ionizován, dále je urychlen a soustředěn do souvislého svazku. V magnetickém poli je svazek iontů podle jejich  $m/z$  separován do různých drah (lehčí ionty mají více zakřivenou dráhu než těžší ionty o stejném náboji). Ionty dopadají na kolektory Faradayova typu. Vzniká proud, ten je transformován na napětí a zaznamenám v záznamové části přístroje. Intenzita proudu (iontů, elektronů) je přímo úměrná četnosti daného isotopologu. Izotopové poměry a hodnoty delta jsou automaticky spočítány softwarem přístroje po aplikaci kalibračních korekcí.

V současné době se však IRMS obvykle označuje jako hmotnostní spektrometrie poměru izotopů zdroje plynu. Plynový zdroj IRMS (GC-IRMS - Gas chromatograph IRMS) se tradičně používá pro stabilní izotopovou analýzu lehkých prvků (C, H, N, O, S), vzácných plynů (He, Ne, Ar, Kr, Xe) a příležitostně pro Si a Cl. Při této technice musí být vzorek zaveden v plynné formě pomocí buď elementární spalovací, nebo vysokoteplotní konverzní rozkladné jednotky.

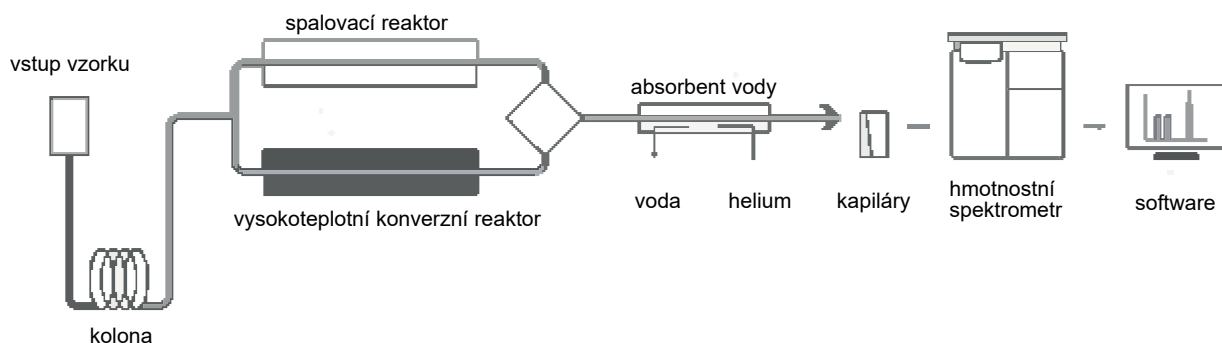
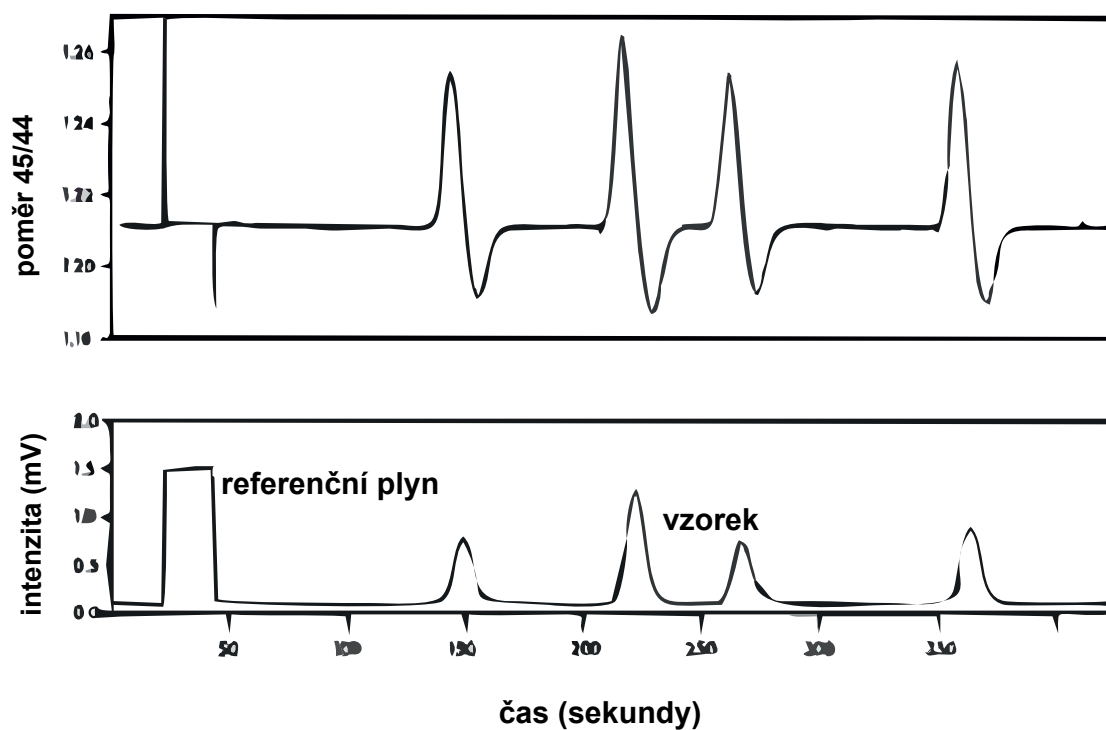
Tento vzorek plynu je později porovnán s referenčním plynem kalibrovaným pomocí mezinárodního izotopového referenčního materiálu s dobře definovaným izotopovým složením, tzv. dual inlet, kde systém ventilů (elektromagnetických) a expanzních měchů zaručuje stejný objem/tlak referenčního plynu a měřeného vzorku.

Nejmodernější měřicí přístup absolutních izotopických poměrů představuje systém GC-(C)-IRMS „continuous flow-IRMS capillary gas chromatography (GC). Namísto „dual inlet system“ jsou zde stopová množství analytu zavedena do proudu He (a unášena jím až do iontového zdroje). Cestou jsou v plynovém chromatografu plyny separovány/přečištěny a do iontového zdroje (MS) vstupují různé plyny s různým časovým zpožděním. Různé isotopology téhož plynu jsou měřeny na více kolektorech současně. Integrací ploch píků a porovnáním se standardem se určí hodnota delta.

Současné nové kolektory umožňují měření dvou látek ( $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ , nebo  $\text{CO} + \text{H}_2$ ) najednou pomocí hmotového skoku. Např.:  $\text{CO}_2$  se měří jako napětí na hmotě 44 a s poměry 45/44 a 46/44.



## Schématický obrázek principu IRMS

Určení izotopových poměrů z intenzity příslušných  $m/z$ 

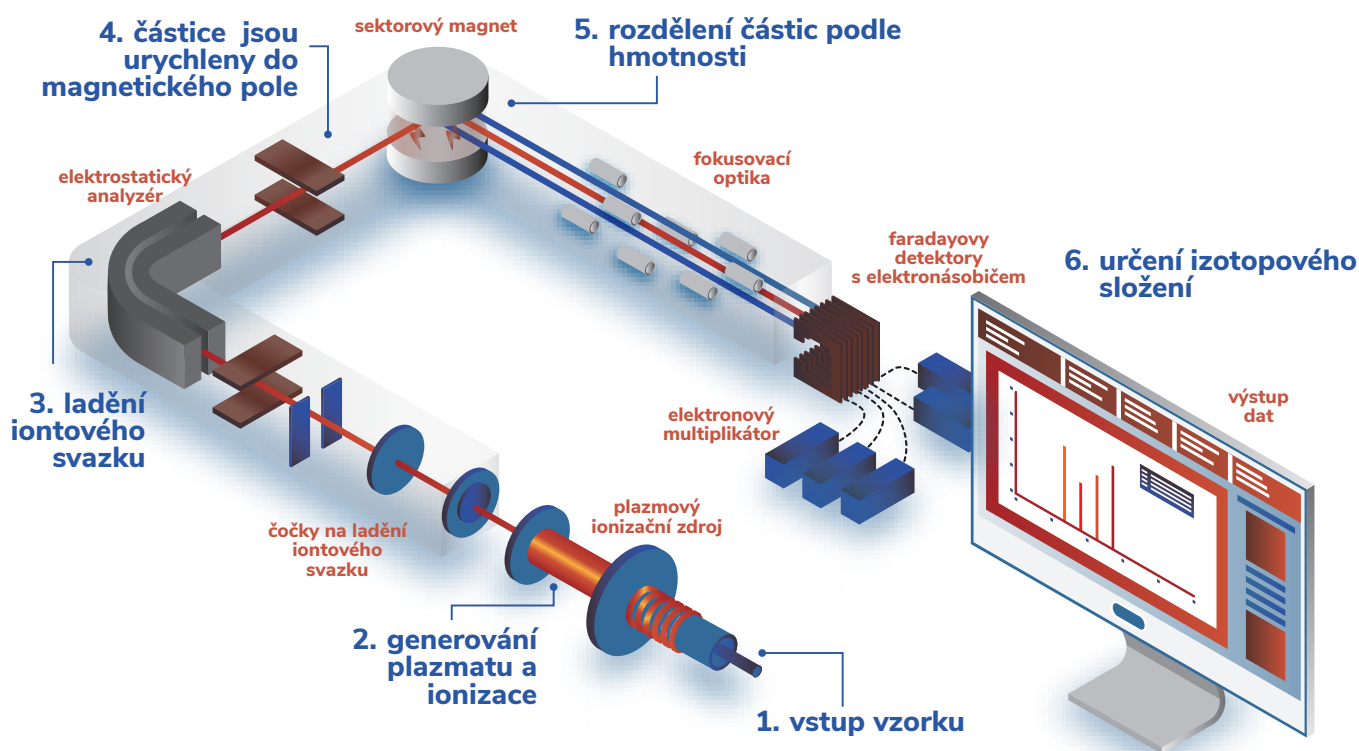
Plyny běžně měřené pomocí IRMS		
Prvek	Plyn	Hmoty měřených izotopů
vodík	H <sub>2</sub>	2, 3 (interference s H <sub>3</sub> <sup>+</sup> )
uhlík	CO <sub>2</sub>	44, 45, 46
dušík	N <sub>2</sub>	28, 29, 30
kyslík	CO <sub>2</sub>	44, 45, 46
	O <sub>2</sub>	32, 33, 34 (florinace)
	CO	28, 30 (pyrolýza)
síra	SO <sub>2</sub>	64, 66
	SF <sub>6</sub>	146, 147, 148, 150

## Multikolektorová indukčně vázaná plazma ve statickém magnetickém poli (MC-ICP-MS)

Při hmotnostní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) jsou kapalné vzorky zaváděny přes nebulizér, aby se vytvořil jemný aerosol, který je následně přemístěn do vysokoteplotní (do 15 000 K) Ar plazmy. Plazma je ionizovaný plyn obsahující kladně nabitě ionty a nevázané elektrony, umožňující atomizaci a ionizaci vzorku. Vytvořené ionty jsou poté extrahovány do hmotnostního analyzátoru.

Typický iontový zdroj v ICP-MS se skládá z křemenného hořáku, na jehož konci se generuje plazma, a zátěžové cívky napájené radiofrekvenční energií pro generování oscilačního magnetického pole, které urychluje a zpomaluje ionty a elektrony plazmy za účelem indukčního ohřevu plazmatu.

Existuje několik typů hmotnostních spektrometrů kombinovaných se zdrojem ICP, například sektorové hmotnostní spektrometry (ICP-SFMS) a multikolektorové (MC-ICP-MS) přístroje – mezi ně patří více detektorů (obvykle Faradayovy misky) pro současnou detekci iontů s různou hmotností poskytující výjimečnou přesnost pro měření poměru izotopů v rozsahu částí na milion (ppm) až miliarda (ppb).



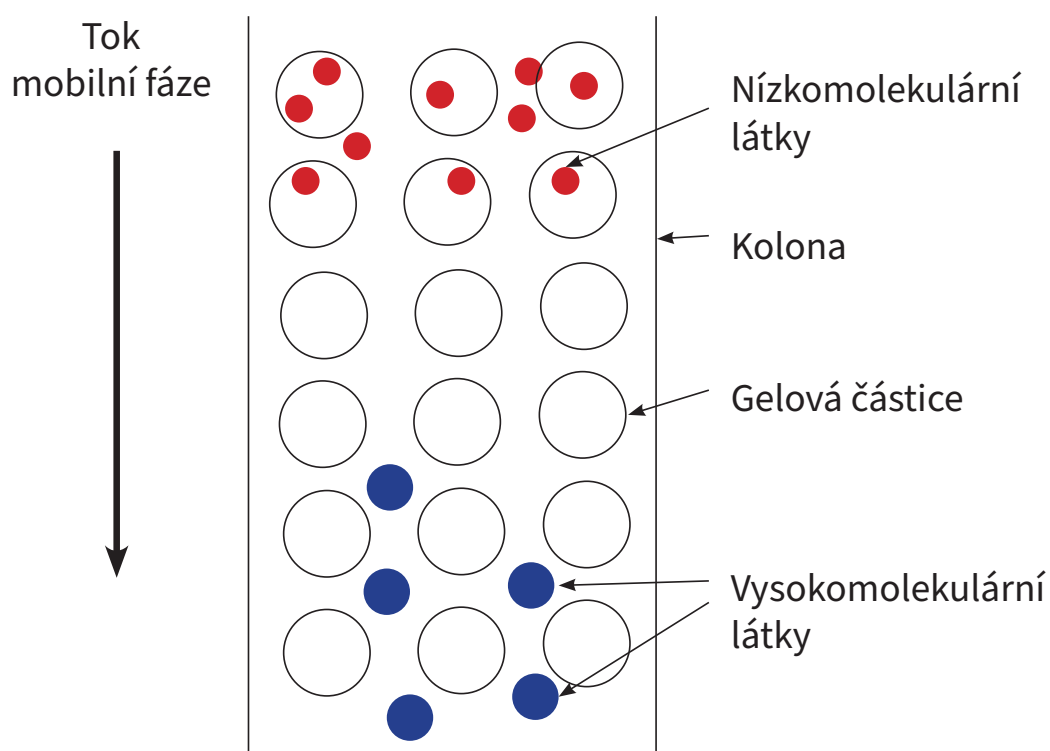
Více než 50 prvků může být ionizováno s více než 90% účinností v ICP-MS s Ar plazmatem. Pouze několik prvků nelze ionizovat, protože mají ionizační potenciál vyšší než Ar, například halogeny (At, Br, Cl, F, I). V takových případech může být Ar nahrazen He, aby byla zajištěna lepší účinnost ionizace. Tato metoda je univerzální a citlivá, často se používá pro analýzu anorganických sloučenin, včetně měření izotopového poměru a analýzy stopových prvků.

## Iontově výměnná chromatografie (Ion-exchange column chromatography)

Pro izotopovou analýzu pomocí techniky MC-ICP-MS, je velmi často nutné vyseparovat v dostatečné koncentraci zájmový prvek, který až poté je možný zavést v kapalné podobě do vstupního systému. Separace zájmového prvku (většinou kovů) od ostatních zbylých, jež obsahuje matrice daného vzorku (např. kost, ingot, struska, mince, půda), se děje pomocí metody chromatografie.

Chromatografie je soubor řady fyzikálně-chemických separačních metod, jejichž principem je rozdělení jednotlivých složek ve směsi vzorku nejčastěji do dvou fází. V rámci této metody získáváme vždy fázi nepohyblivou (tzv. stacionární) a pohyblivou (tzv. mobilní). Každá z fází se odlišuje základní fyzikálně-chemickou vlastností (barva, hustota, polarita). Následně v pohybující se mobilní fázi je chromatografickou kolonou unášen také vzorek. Jednotlivé části vzorku (tzv. analyty) pak následně interagují se stacionární a mobilní fází. Ty analyty, které jsou vázány více ke stacionární fázi, se následně pohybují výrazně pomaleji a díky tomuto jevu jsou zadržovány déle než analyty, které se ke stacionární fázi pouštají méně. Tímto principem se rozdělují jednotlivé složky směsi (např. Akash a Rehman, 2020, Bisen a Sharma 2012).

V laboratoři používám nejčastěji typ chromatografie podle uspořádání stacionární fáze, tzv. sloupcová chromatografie. Sloupcová chromatografie je adsorpční metoda, která se běžně používá pro izolaci a čištění jednotlivých složek zájmu přítomných ve směsi. Mobilní fáze je kapalná a působí jako rozpouštědlo (zavedení vzorku), vyvíjecí činidlo (oddělování složek) a eluční činidlo (odstranění oddělených složek). V zásadě se sloučenina, kterou je třeba oddělit, rozpustí v mobilní fázi a zavede se z hlavy kolony. Složky přítomné ve směsi s nižší rychlostí adsorpce a nižší afinitou k stacionární fázi ve srovnání s jinými součástmi se bude pohybovat rychleji. Budou se tedy eluovat jako první, zatímco ostatní složky s vyšší adsorpční rychlostí a větší afinitou se stacionární fází se budou pohybovat pomalu a budou odstraněny později.



Chemické separace přechodných kovů se často dosahuje pomocí iontoměniče kolonové chromatografie. Oddělení v tomto technika je založena na reverzibilní elektrostatické interakci mezi opačně nabitými částicemi (ionty) a závisí na stupni přitahování (afinity) iontů v mobilní fázi elektrolytu k pryskyřičné stacionární fázi. Když stacionární fáze (iontoměnič) nese záporný náboj a přitahuje kladně nabité kationty v analytu, proces se nazývá kationtová chromatografie. Naopak v aniontové výměně chromatografii, stacionární fáze nese kladný náboj a vyměnitelné ionty jsou záporně nabitě anionty. Ionť měničový materiál lze připravit buď z přirozeně se vyskytujících biopolymerů (např. celulózy) nebo z určitých syntetických pryskyřic.

## Magnetický sektorový hmotnostní spektrometr s termální ionizací (TIMS)

Magnetický sektorový hmotnostní spektrometr s termální ionizací, který je schopen provádět velmi přesná měření izotopových poměrů prvků, které mohou být tepelně ionizovány, obvykle průchodem proudu přes tenkou kovovou pásku nebo pásky ve vakuu (tantalové, wolframové, či rheniové vlákno).

Ionty vytvořené na pásce (páskách) jsou urychlovány přes gradient elektrického potenciálu (až 10 KV) a zaostřeny do paprsku prostřednictvím řady štěrbin a elektrostaticky nabitých desek. Tento ionťový paprsek pak prochází magnetickým polem a původní ionťový paprsek se rozptýlí do samostatných paprsků na základě poměru jejich hmotnosti k náboji. Tyto hmotnostně rozlišené paprsky jsou pak směřovány do kolektorů, kde je ionťový paprsek přeměněn na napětí. Porovnáním napětí odpovídajících jednotlivým ionťovým svazkům se získá přesné poměry izotopů.

## Plynová chromatografie s hmotovou detekcí (GC-MS)

Pokud zkombinujeme plynovou chromatografii (GC) a hmotnostní spektrometrii (MS), umožní nám to separovat a následně detekovat látek v závislosti na jejich molekulové hmotnosti. Přístroj je vybaven chromatografickou kolonou pro separaci (ne)polárních látek. Detekce je možná pro látky o molekulové hmotnosti až 1050 Da. Výsledný záznam sestává z chromatografu (eluce sloučenin v závislosti na čase) a hmotového spektra každé z eluovaných látek.

V Laboratoři pro stabilní a radiogenní izotopy byla zavedena též metodika sloučeninově specifické izotopové analýzy (CSIA – Compound-Specific Isotope Analysis). Na rozdíl od hromadné analýzy (bulk) určuje izotopové poměry (například  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , D/H,  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) na molekulární úrovni. Separaci a čištění organických sloučenin lze dosáhnout plynovou chromatografií (GC) nebo kapalinovou chromatografií (LC). Analýza těchto stabilních izotopů vyžaduje opět hmotnostní spektrometr s poměrem izotopů (IRMS).



A photograph of a glacier's edge. In the foreground, a dark, rocky outcrop is partially covered in snow and ice. A large, flat, snow-covered ledge of the glacier extends from the left side of the frame towards the center. From the edge of this ledge, several icicles hang down. In the background, a large body of blue water is filled with numerous icebergs of various sizes. The sky is a clear, bright blue.

# Publikační přehled

---



“What I see here is nothing but a shell. What is most important is invisible...”

– Antoine de Saint Exupery, The Little Prince

Tato habilitační práce je založena na následujících publikacích, které jsou následně děleny do tematických kapitol. V každé z kapitol je vybrán tematický výčet publikací, které představují, jaký izotopický systém přispěl k vědeckému poznání. Pro lepší orientaci je u každé publikace zmíněno, jaký izotopický systém byl využit a čím přispěl vědecké komunitě.

“Never interrupt your enemy when he is making a mistake.”

— Napoleon Bonaparte

## **Kapitola I – Užití izotopických systému v základní geologii**

---

Tato kapitola je věnována základní výzkumu, který představuje experimentální a teoretickou práci. Publikace v této části obsahují data, jež jsou získávána za účelem nových vědomostí o základních principech jevů nebo pozorovatelných skutečností a nejsou primárně zaměřena na uplatnění nebo využití v praxi. Vědecké okruhy, v kterých se zde izotopy uplatňují, jsou: petrologie, strukturní geologie, geochemie, ložisková, paleontologie či kvartérní geologie.

## Okruh petrologie, strukturní geologie a geochemie

### Impaktivý článek:

Žák, J., Kratinová, Z., **Trubač, J.**, Janoušek, V., Sláma, J. and Mrlina, J., 2011. Structure, emplacement, and tectonic setting of Late Devonian granitoid plutons in the Teplá–Barrandian unit, Bohemian Massif. *International Journal of Earth Sciences*, 100(7), pp.1477-1495.

Izotopický systém: **U-Pb**



**Impaktový článek:**

**Trubač J.**, Ackerman L., Vondrovicová L., 2011. Re-Os geochemistry of wolframite from Jeřmanice W-(Sn) mineralization, Bohemian Massif, Czech Republic. *In the 11th Biennial SGA Meeting*

Izotopický systém: **Re-Os**

**Kapitola v knize:**

Žák, J., Verner, K., Janoušek, V., Holub, F.V., Kachlík, V., Finger, F., Hajná, J., Tomek, F., Vondrovic, L. and **Trubač, J.**, 2014. A plate-kinematic model for the assembly of the Bohemian Massif constrained by structural relationships around granitoid plutons. *Geological Society, London, Special Publications*, 405(1), pp.169-196.

Izotopický systém: **U-Pb a Pb-Pb**

**Impaktový článek:**

**Trubač, J.**, Vrána, S., Haluzová, E. and Ackerman, L., 2015. Petrology and geochemical characteristics of phlogopite pyroxenite related to durbachites, Moldanubian Zone, Bohemian Massif. *Journal of Geosciences*, 60(2), pp.73-90.

Izotopický systém: **Re-Os, Sr-Nd**

**Impaktový článek:**

Kochergina, Y.V., Ackerman, L., Erban, V., Matusiak-Matek, M., Puziewicz, J., Halodová, P., Špaček, P., **Trubač, J.** and Magna, T., 2016. Rhenium–osmium isotopes in pervasively metasomatized mantle xenoliths from the Bohemian Massif and implications for the reliability of Os model ages. *Chemical Geology*, 430, pp.90-107.

Izotopický systém: **Re–Os**



**Impaktivní článek:**

**Trubač, J.**, Janoušek, V., Žák, J., Somr, M., Kabele, P., Švancara, J., Gerdes, A. and Žáčková, E., 2017. Origin of reverse compositional and textural zoning in granite plutons by localized thermal overturn of stratified magma chambers. *Lithos*, 277, pp.315-336.

Izotopický systém: **Sr-Nd, U-Th-Pb**

**Impaktový článek:**

**Trubač, J.**, Janoušek, V. and Gerdes, A., 2019. Petrogenesis of fractionated nested granite intrusions: the Sedmihoří Composite Stock (Bohemian Massif). *Journal of Geosciences*, 64(4), pp.271-294.

Izotopický systém: **Sr-Nd, U-Pb**

**Impaktový článek:**

Ackerman, L., Kotková, J., Čopjaková, R., Sláma, J., **Trubač, J.** and Dillingerová, V., 2020. Petrogenesis and Lu–Hf dating of (ultra) mafic rocks from the Kutná Hora crystalline complex: implications for the Devonian evolution of the Bohemian Massif. *Journal of Petrology*, 61(8), p. ega075.

Izotopický systém: **Lu–Hf; Sr–Nd–Os**



**Impaktový článek:**

**Trubač, J.**, Žák, J. and Kondrová, L., 2020. Magmatic tempos in large hot orogens in comparison with continental margin arcs. *The Journal of Geology*, 128(5), pp.465-475.

Izotopický systém: **U-Pb**

**Impaktový článek:**

Ackerman, L., Pašava, J., Žák, J., Žák, K., Kachlík, V., Šebek, O., **Trubač, J.**, Svojtka, M., Veselovský, F., Strnad, L. and Santolík, V., 2021. Arc-related black shales as sedimentary archives of sea-level fluctuations and plate tectonics during the late Neoproterozoic: An example from the Bohemian Massif. *Marine and Petroleum Geology*, 123, p.104713.

Izotopický systém: **Mo, Cr,  $\delta^{34}\text{S}$**

**Impaktový článek:**

Pašava, J., Ackerman, L., Žák, J., Veselovský, F., Creaser, R.A., Svojtka, M., Luais, B., Pour, O., Šebek, O., **Trubač, J.** and Vosáhlová, E., 2021. Elemental and isotopic compositions of trench-slope black shales, Bohemian Massif, with implications for oceanic and atmospheric oxygenation in early Cambrian. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 564, p.110195.

Izotopický systém:  **$\delta^{98}\text{Mo}$ ,  $\delta^{53}\text{Cr}$ ,  $\delta^{56}\text{Fe}$ , U-Pb,  $\delta^{34}\text{S}$**

**Impaktový článek:**

Ackerman, L., Žák, J., Kachlík, V., Svojtka, M., Tomek, F., Santolík, V., Sláma, J., **Trubač, J.**, Strnad, L. and Vacek, F., 2022. The diversity of sources of late Archean granites reflects a transition from plume-dominated to plate tectonics in the Superior Province, Canada. *Precambrian Research*, 370, p.106525.

Izotopický systém: **U–Pb, Sr, Nd, Hf**



**Impaktový článek:**

Grosch, E. G., Ndlela, S., Murphy, D., McLoughlin, N., **Trubač, J.**, & Slama, J., 2022. Geochemistry of mafic-ultramafic rocks of the 3.33 Ga Kromberg type-section, Barberton greenstone belt, South Africa: Implications for early Earth geodynamic processes. *Chemical Geology*, 120947.

Izotopický systém: **Lu-Hf**

## Okruh ložiskové geologie

### Impaktivý článek:

Kohut, M., **Trubač, J.**, Novotny, L., Ackerman, L., Demko, R., Bartalsky, B. and Erban, V., 2013. Geology and Re-Os molybdenite geochronology of the Kuriskova U-Mo deposit (Western Carpathians, Slovakia). *Journal of Geosciences*, 58(3), pp.271-282.

Izotopický systém: **Re-Os**

**Impaktivní článek:**

**Trubač, J.**, Ackerman, L., Gauert, C., Ďurišová, J. and Hrstka, T., 2018. Platinum-group elements and gold in base metal sulfides, platinum-group minerals, and Re-Os isotope compositions of the Uitkomst Complex, South Africa. *Economic Geology*, 113(2), pp.439-461.

Izotopický systém: **Re-Os**

## Okruh kvartérní geologie

### Impaktivý článek:

Hošek, J., Pokorný, P., Prach, J., Lisá, L., Grygar, T.M., Knésl, I. and **Trubač, J.**, 2017. Late Glacial erosion and pedogenesis dynamics: Evidence from high-resolution lacustrine archives and paleosols in south Bohemia (Czech Republic). *Catena*, 150, pp.261-278.

Izotopický systém:  $\delta^{15}\text{N}$

**Impaktový článek:**

Kubovčík, V., Hošek, J., Heiri, O., Rojik, F., Vaterková, S., **Trubač, J.** and Pokorný, P., 2021. Chironomid-based temperature and environmental reconstructions of the Last Glacial Termination in southern Bohemia, Czech Republic. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 567, p.110239.

Izotopický systém:  $\delta^{13}\text{C}$ ;  $\delta^{15}\text{N}$



## Okruh paleontologie a paleoklimatologie

### Impaktivý článek:

Hudáčková, N., Holcová, K., Halásová, K., Kováčová, M., Doláková, N., **Trubač, J.**, Rybář, S., Ruman, A., Stárek, D., Suján, M., Jamrich, M., Kováč, M. (2020). The Pannonian Basin System northern margin paleogeography, climate, and depositional environments in the time range during MMCT (Central Paratethys, Novohrad-Nógrád Basin, Slovakia). *Palaeontologia Electronica*, 23(3), a50.

Izotopický systém:  $\delta^{13}\text{C}$ ;  $\delta^{18}\text{O}$

**Impaktový článek:**

Laurin, J., Uličný, D., Čech, S., **Trubač, J.**, Zachariáš, J. and Svobodová, A., 2021. Chronology and eccentricity phasing for the Early Turonian greenhouse (~ 93-94 Ma): constraints on astronomical control of the carbon cycle. *Earth and Space Science Open Archive ESSOAr*.

Izotopický systém:  $\delta^{13}\text{C}$







„Circumstances don't make the man, they only reveal him to himself.“

— Epictetus

## Kapitola II – Užití izotopických systému v enviromentální geochemii a biologických aplikacích

Tato kapitola poukazuje na moji spolupráci s výzkumnými skupinami, které jsou zaměřeny na enviromentální problematiku či biologické aplikace. Ve svých výzkumech používají různorodé izotopové systémy. V rámci spolupráce s těmito skupinami vzniklo větší množství publikací či abstraktů.

Skupina enviromentální geochemie se zabývá výzkumem procesů spojených s biogeochemickými cykly prvků v blízkosti zemského povrchu (zejména kovů a metaloidů uvolněných z antropogenních zdrojů), interakcí mezi jednotlivými sférami prostředí (půda, voda, atmosféra, odpadové materiály) a vývoj nových analytických metod v geologii životního prostředí.

Skupina Ekosystémová ekologie a obnova ekosystémů zkoumá interakce jednotlivých složek ekosystémů a jejich změnami během sukcese.

Skupina Limnologie a hydrobiologie studuje metabolismus vodních ekosystémů.

Skupina Ekotoxikologie a enviromentální chemie zkoumá a vyvíjí metodiky pro dekontaminace škodlivých látek z životního prostředí.

Dále jsem měl možnost spolupracovat s Mikrobiologickým ústavem Akademie věd v oblasti mikrobiální biodegradace persistentních organických polutantů a nově se objevujících mikropolutantů (např. endokrinních disruptorů).

Díky zkušenosti v oblasti hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem se mi naskytla možnost analyzovat obsah stopových množství jednotlivých prvků a jejich izotopů, téměř od lithia po uran s citlivostí až jednotek ppt po stovky ppm.

V neposlední řadě si vážím též spolupráce se skupinou Cryosphere Ecology, která studuje interakce mezi organismy a jejich prostředím v kryosférických ekosystémech, jako je sníh, ledovec a ledovcové sedimenty. Kombinujeme terénní odběry vzorků a experimenty, laboratorní analýzy a počítačové modelování, abychom řešili důležité otázky o tom, jak se změní obrovské kryosférické ekosystémy v oteplovajícím se světě. Jejich výzkumné projekty se zaměřují na různé aspekty ekologie kryosféry, včetně koloběhu uhlíku na povrchu a dně grónského ledového příkrovu, shromažďování mikrobiálních komunit v sítích proudů napájených arktickým ledovcem a fylogenezi a evoluční historii ledovcových řas.

**Impaktivní článek:**

Vaněk, A., Grösslová, Z., Mihaljevič, M., **Trubač, J.**, Ettlér, V., Teper, L., Cabala, J., Rohovec, J., Zádorová, T., Penížek, V., Pavlů, L., 2016. Isotopic tracing of thallium contamination in soils affected by emissions from coal-fired power plants. *Environmental science & technology*, 50(18), pp.9864-9871.

Izotopický systém:  $\epsilon^{205}\text{Tl}$



**Impaktivní článek:**

Grösslová, Z., Vaněk, A., Oborná, V., Mihaljevič, M., Ettler, V., **Trubač, J.**, Drahota, P., Penížek, V., Pavlů, L., Sracek, O., Kříbek, B., 2018. Thallium contamination of desert soil in Namibia: chemical, mineralogical and isotopic insights. *Environmental Pollution*, 239, pp.272-280.

Izotopický systém:  $\epsilon^{205}\text{Tl}$

**Impaktivní článek:**

Mihaljevič, M., Jarošíková, A., Ettler, V., Vaněk, A., Penížek, V., Kříbek, B., Chrástný, V., Sracek, O., **Trubač, J.**, Svoboda, M., Nyambe, I., 2018. Copper isotopic record in soils and tree rings near a copper smelter, Copperbelt, Zambia. *Science of the Total Environment*, 621, pp.9-17.

Izotopický systém:  $\delta^{65}\text{Cu}$

**Impaktivní článek:**

Vaněk, A., Grösslová, Z., Mihaljevič, M., Ettlér, V., **Trubač, J.**, Chrástný, V., Penížek, V., Teper, L., Cabala, J., Voegelin, A., Zádorová, T., 2018. Thallium isotopes in metallurgical wastes/contaminated soils: A novel tool to trace metal source and behavior. *Journal of hazardous materials*, 343, pp.78-85.

Izotopický systém:  $\epsilon^{205}\text{Tl}$

**Impaktový článek:**

Borovička, J., Braeuer, S., Sácký, J., Kameník, J., Goessler, W., **Trubač, J.**, Strnad, L., Rohovec, J., Leonhardt, T., Kotrba, P., 2019. Speciation analysis of elements accumulated in *Cystoderma carcharias* from clean and smelter-polluted sites. *Science of the total environment*, 648, pp.1570-1581.

Izotopický systém:  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$



**Impaktový článek:**

Knappová, M., Drahota, P., Falteisek, L., Culka, A., Penížek, V., **Trubač, J.**, Mihaljevič, M., Matoušek, T., 2019. Microbial sulfidogenesis of arsenic in naturally contaminated wetland soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 267, pp.33-50.

Izotopický systém:  $\delta^{34}\text{S}$

**Impaktový článek:**

Mihaljevič, M., Baieta, R., Ettler, V., Vaněk, A., Kříbek, B., Penížek, V., Drahot, P., **Trubač, J.**, Sracek, O., Chrastný, V., Mapani, B.S., 2019. Tracing the metal dynamics in semi-arid soils near mine tailings using stable Cu and Pb isotopes. *Chemical Geology*, 515, pp.61-76

Izotopický systém:  $\delta^{65}\text{Cu}$ ; **Pb** ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ )

**Impaktový článek:**

Sracek, O., Rahobisoa, J.J., **Trubač, J.**, Buzek, F., Andriamamonjy, S.A., Rabeloson, R.A., 2019. Geochemistry of thermal waters and arsenic enrichment at Antsirabe, Central Highlands of Madagascar. *Journal of Hydrology*, 577, p.123895.

Izotopický systém:  $\delta^{34}\text{S}$ ;  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ;  $\delta^2\text{H}$ ;  $\delta^{18}\text{O}$ ;  $\delta^{13}\text{C}$

**Impaktový článek:**

Vaněk, A., Holubík, O., Oborná, V., Mihaljevič, M., **Trubač, J.**, Ettler, V., Pavlů, L., Vokurková, P., Penížek, V., Zádorová, T., Voegelin, A., 2019. Thallium stable isotope fractionation in white mustard: Implications for metal transfers and incorporation in plants. *Journal of hazardous materials*, 369, pp.521-527.

Izotopický systém:  $\epsilon^{205}\text{Tl}$



**Impaktový článek:**

Falteisek, L., Drahotka, P., Culka, A., Laufek, F., **Trubač, J.**, 2020. Bioprecipitation of As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> polymorphs in an abandoned mine adit. *Applied Geochemistry*, 113, p.104511.

Izotopický systém: **δ<sup>34</sup>S**

**Impaktový článek:**

Vaněk, A., Voegelin, A., Mihaljevič, M., Ettler, V., **Trubač, J.**, Drahot, P., Vaňková, M., Oborná, V., Vejvodová, K., Penížek, V., Pavlů, L., 2020. Thallium stable isotope ratios in naturally Tl-rich soils. *Geoderma*, 364, p.114183.

Izotopický systém:  $\epsilon^{205}\text{Tl}$

**Impaktivní článek:**

Vejvodová, K., Vaněk, A., Mihaljevič, M., Ettler, V., Trubač, J., Vaňková, M., Drahot, P., Vokurkova, P., Penížek, V., Zadorova, T., Tejnecký, V., 2020. Thallium isotopic fractionation in soil: the key controls. *Environmental Pollution*, 265, p.114822.

Izotopický systém:  $\epsilon^{205}\text{Tl}$



**Impaktivní článek:**

Baieta, R., Mihaljevič, M., Ettlér, V., Vaněk, A., Penížek, V., **Trubač, J.**, Kříbek, B., Ježek, J., Svoboda, M., Sracek, O., Nyambe, I., 2021. Depicting the historical pollution in a Pb–Zn mining/smelting site in Kabwe (Zambia) using tree rings. *Journal of African Earth Sciences*, 181, p.104246.

Izotopický systém:  $\delta^{13}\text{C}$ ;  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$

**Impaktový článek:**

Novotná Jaroměřská, T., **Trubač, J.**, Zawierucha, K., Vondrovicová, L., Devetter, M., Žárský, J.D., 2021. Stable isotopic composition of top consumers in Arctic cryoconite holes: revealing divergent roles in a supraglacial trophic network. *Biogeosciences*, 18(5), pp.1543-1557.

Izotopický systém:  $\delta^{13}\text{C}$ ;  $\delta^{15}\text{N}$

**Impaktový článek:**

Al Souki, K.S., Burdová, H., **Trubač, J.**, Štojdl, J., Kuráň, P., Kříženecká, S., Machová, I., Kubát, K., Popelka, J., Malinská, H.A., Nebeská, D., 2021. Enhanced Carbon Sequestration in Marginal Land Upon Shift towards Perennial C<sub>4</sub> Miscanthus× giganteus: A Case Study in North-Western Czechia. *Agronomy*, 11(2), p.293.

Izotopický systém:  $\delta^{13}\text{C}$ ;  $\delta^{15}\text{N}$



**Impaktový článek:**

Teutscherová, N., Vázquez, E., **Trubač, J.**, Villegas, D.M., Subbarao, G.V., Pulleman, M., Arango, J., 2022. Gross N transformation rates in soil system with contrasting Urochloa genotypes do not confirm the relevance of BNI as previously assessed in vitro. *Biology and Fertility of Soils*, 58(3), pp.321-331.

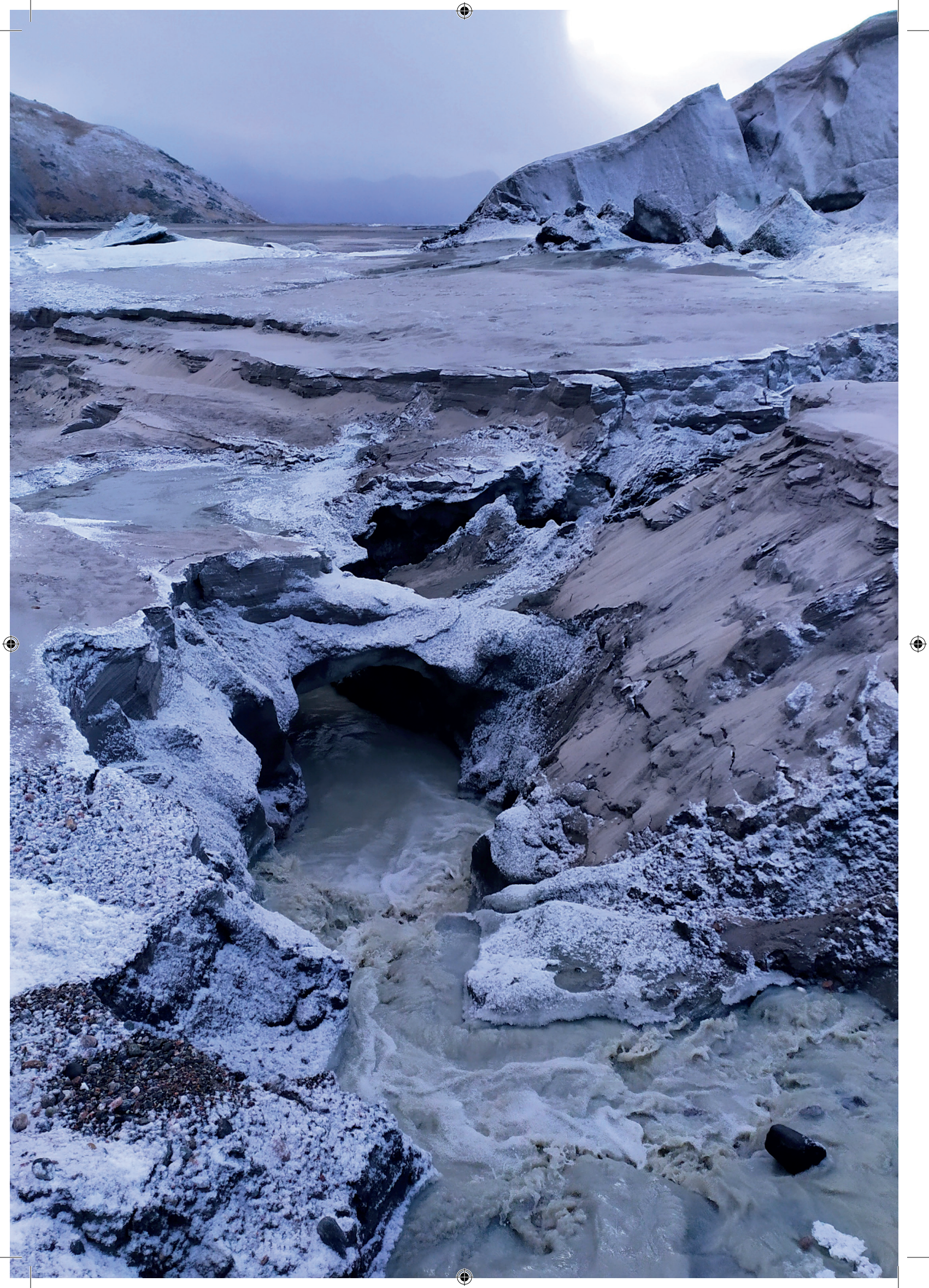
Izotopický systém:  $\delta^{15}\text{N}$

**Impaktivní článek:**

Vaněk, A., Vejvodová, K., Mihaljevič, M., Ettlér, V., **Trubač, J.**, Vaňková, M., Teper, L., Cabala, J., Sutkowska, K., Voegelin, A., Göttlicher, J., 2022. Evaluation of thallium isotopic fractionation during the metallurgical processing of sulfides: An update. *Journal of Hazardous Materials*, 424, p.127325.

Izotopický systém:  $\delta^{15}\text{N}$







“Saying nothing sometimes says the most.”

— Emily Dickinson

### **Kapitola III – Užití izotopických systémů v archeologii**

---

Archeologové často diskutují o pohybu obyvatel na určitém území, spolu s antropology uvažují také o výživě lidí v minulosti a ve spolupráci s archeozoology a archeobotaniky sledují spektrum biologických druhů, které daná společnost využívala především ke své obživě. Avšak základní argumenty těchto oborů se opírají o nepřímé svědectví kulturních předmětů, jako jsou kamenné a kovové nástroje, keramika, v nejlepším případě pak jde o morfologii kostí a zubů.

V posledních desetiletích proniká do archeologických disciplín nová technika založená na studiu přímých svědků aktivit člověka i zvířat z období bez písemných svědectví. Touto technikou je studium kvantitativních poměrů obsahu přirozených izotopů obsažených v jejich tkáních. Většina prvků se totiž v přírodě vyskytuje v různých formách, kterým říkáme izotopy.

V archeologii začínají být izotopové systémy nezastupitelné a díky nim odhaluje více do hloubky životní cykly našich předků a provenienci věcí, které byly součástí jich životů.

**Scopus článek:**

Danielisová, A., Bursák, D., Strnad, L., **Trubač, J.**, Čižmářová, H., Daněček, D., Smíšek, K., 2020. Rituals, Hoards and Travellers? Archaeometry of the Iron Age Bronze Wheel Amulets. *Interdisciplinaria. Archaeologica*, 11.

Izotopický systém: **Pb**

**Impaktový článek:**

Dreslerová, D., Kozáková, R., Metlička, M., Brychová, V., Bobek, P., Čišecký, Č., Demján, P., Lisá, L., Pokorná, A., Michálek, J., Strouhalová, B., **Trubač, J.**, 2020. Seeking the meaning of a unique mountain site through a multidisciplinary approach. The Late La Tène site at Sklářské Valley, Šumava Mountains, Czech Republic. *Quaternary International*, 542, pp.88-108.

Izotopický systém:  **$\delta^{13}\text{C}$  v methylester kyseliny palmitové a stearové**



**Impaktivní článek:**

Danielisová, A., Pajdla, P., Bursák, D., Strnad, L., **Trubač, J.**, Kmošek, J., 2021. Claiming the land or protecting the goods? The Duchcov hoard in Bohemia as a proxy for 'Celtic migrations' in Europe in the 4th century BCE. *Journal of Archaeological Science*, 127, p.105314.

Izotopický systém: **Pb**

**Impaktový článek:**

Dreslerová, D., Hajnalová, M., **Trubač, J.**, Chuman, T., Kočár, P., Kunzová, E., Šefrna, L., 2021. Maintaining soil productivity as the key factor in European prehistoric and Medieval farming. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 35, p.102633.

Izotopický systém:  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$

**Impaktový článek:**

Bursák, D., Danielisová, A., Magna, T., Pajdla, P., Míková, J., Rodovská, Z., Strnad, L., **Trubač, J.**, 2022. Archaeometric perspective on the emergence of brass north of the Alps around the turn of the Era. *Scientific reports*, 12(1), pp.1-21.

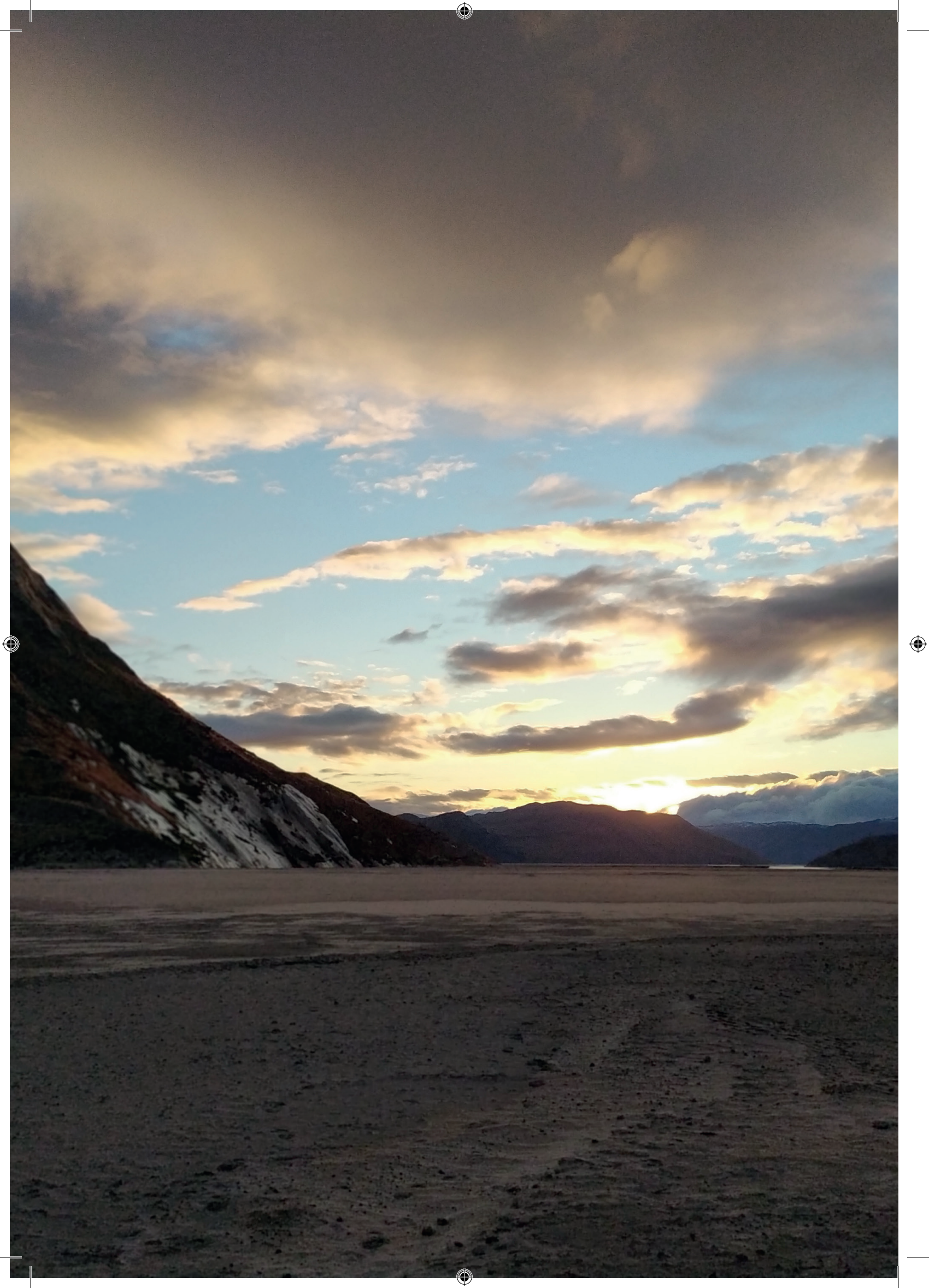
Izotopický systém: **Pb**



**Kapitola v knize:**

Smrčka, V., Gábor, O. (Eds.), 2022. Health and Disease in the Neolithic Lengyel Culture. Charles University in Prague. Karolinum Press

Izotopický systém:  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$





“Let silence be your general rule, say only what is necessary and in few words.”

— Epictetus

## Kapitola IV – Užití izotopických systémů ve vývoji nových analytických metodik a forenzních aplikacích

Tato poslední kapitola popisuje snahu o vývoj metod či optimalizaci metodik pro analýzu izotopových systémů ve spolupráci s dalšími vědeckými týmy.

Díky zkušenostem z IRMS instrumentací jsem se stal členem Centra environmentálních forenzních věd (CEFV). Toto centrum je specializované univerzitní pracoviště zaměřené na aplikovaný výzkum forenzních metod používaných pro dokazování v případech environmentální kriminality páchané na volně žijících druhích živočichů a rostlin a na odbornou podporu orgánů státní správy v této oblasti.

Environmentální kriminalita je považována za závažný a velmi lukrativní druh trestné činnosti, který má prokazatelné negativní dopad na biodiverzitu, ekonomiku, bezpečnost i veřejné zdraví po celém světě. Kriminalita páchaná na volně žijících druhích zvířat a rostlin, tzv. wildlife crime zahrnuje případy pytláctví, nelegálního lovu či sběru, nezákonného obchodu či týrání zvířat. Pachatelé se zaměřují na cenné komodity jako je slonovina, nosorožčí rohy, tygří kosti, vzácní papoušci, plazi, lovecké trofeje atd. Do porušování zákonů bývají zapojeny i organizované kriminální skupiny často působící ve více státech.

ČR náleží bohužel mezi země s vysokou mírou této kriminality a čeští občané jsou zapojeni v mnoha nelegálních činnostech. Odhalování případů je velmi složité a vyžaduje pomoc odborníků disponujících biologickými znalostmi, informacemi z prostředí nebo schopných provést potřebné laboratorní analýzy. A právě stabilní izotopy v tkáních živočichů mohou sloužit k určení nebo vyloučení geografického původu živočichů nebo stanovení zdroje potravy, tj. k rozlišení, zda jde o jedince odchované v zajetí, nebo odchycené ve volné přírodě. Podobně mohou sloužit i analýzy prvkového složení tkání.

Forenzní použití těchto metod je dosud omezené, neboť pro určité skupiny zvířat a typy tkání dosud nejsou k dispozici dostatečná data. ČR také nemá pro své území zpracovanou referenční mapu geografického rozložení stabilních izotopů (vodík, kyslík, síra, stroncium).

Vědecký tým této části projektu ForWild zkoumá stabilní izotopy v tkáních nativních českých chráněných druhů (medvěd, vlk, rys, tetřev), jež jsou nelegálně loveny pro trofeje.

Dalším cílem je ověření, jak izotopová a prvková analýza funguje u ektotermních obratlovců (plazů), jejichž metabolismus je odlišný od metabolismu savců a ptáků. Zkoumány jsou želvy rodu *Testudo* a krajty zelené *Morelia viridis*, u nichž je prokázána vysoká míra mezinárodního nelegálního obchodu.

Pro forenzní účely by mohla být užitečná vyvinutá metodika, pro kterou jsem využil stabilní izotopy dusíku a uhlíku, stanovení izotopového signálu z lidských čoček. Takovéto data by pomohla kriminalistům s dodatečnou identifikací obětí zločinu. Obecně izotopy dobře slouží pro identifikaci neznámé osoby, jelikož tkáň odráží časový rámec týdnů/měsíců před analýzou, což odpovídá současnému místu pobytu. Naopak fosfát v kostech, zubech nese informace o tom, kde člověk vyrostl. Také stravovací rozdíly/preference, složení potravy se odrazí na izotopových poměrech C, N v tkáních.

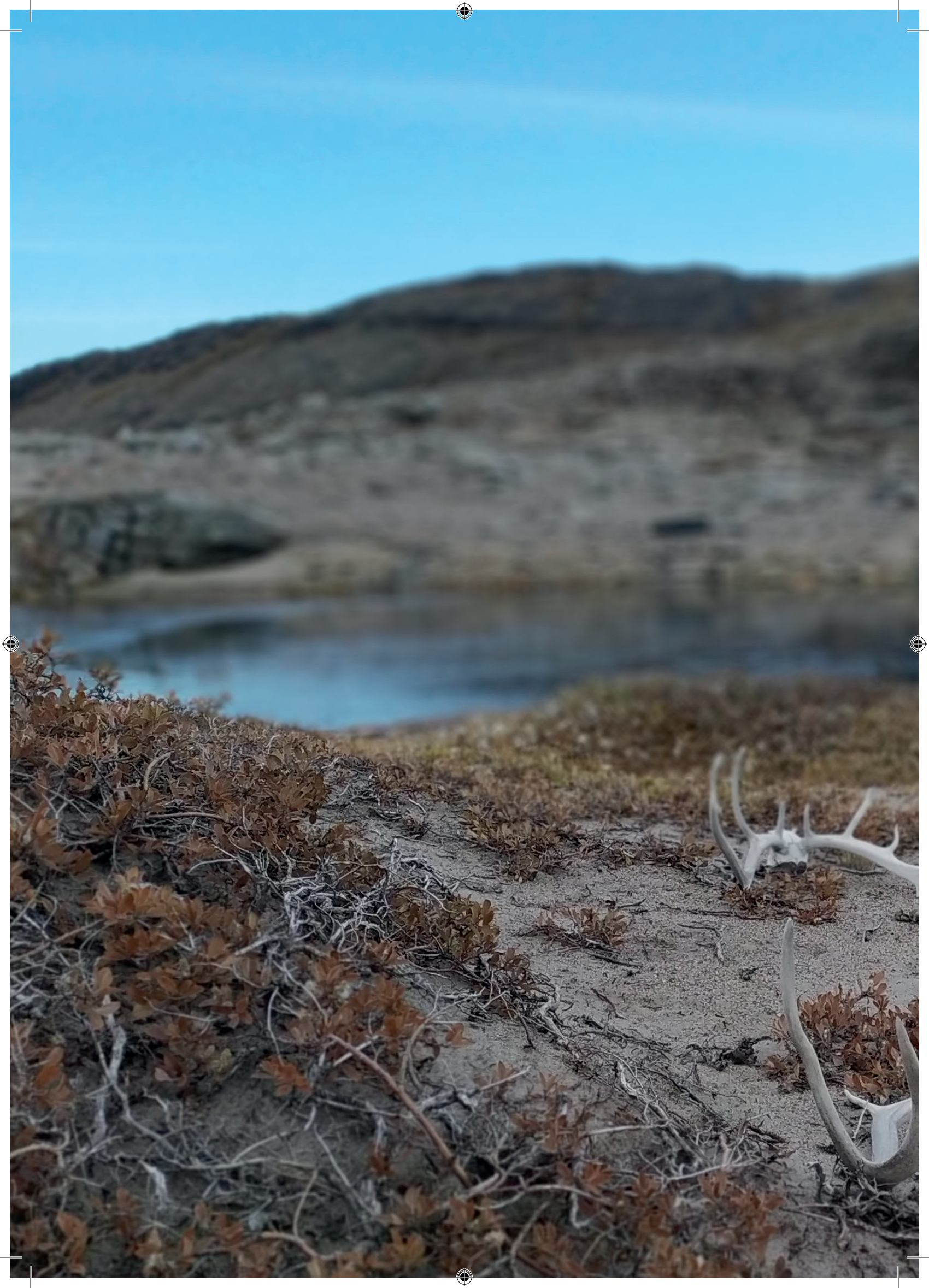
Za velký úspěch považuji vyvinutí metodiky pro stanovení izotopů uhlíku v karbonatitech pomocí elementární analýzy. Pomocí této metody lze dosáhnout velmi podobných výsledku, které by se jinak musely stanovovat metodou dual inletu či continuous flow IRMS. Tyto metody jsou časově náročnější i dražší a případná vědecká komunita dostává do ruky užitečný nástroj pro stanovení izotopů levnější a efektivnější cestou. Myslím že i tato práce v laboratoři měla smysl.

**Impaktový článek:**

**Trubač, J.**, Magna, T., Čejková, B., Vondrovicová, L., Rapprich, V., 2019. Rapid determination of carbon isotope composition in carbonatites using isotope ratio mass spectrometry–Comparison of dual-inlet, elemental-analyzer and continuous-flow techniques. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 33(16), pp.1355-1362.

Izotopický systém:  $\delta^{13}\text{C}$









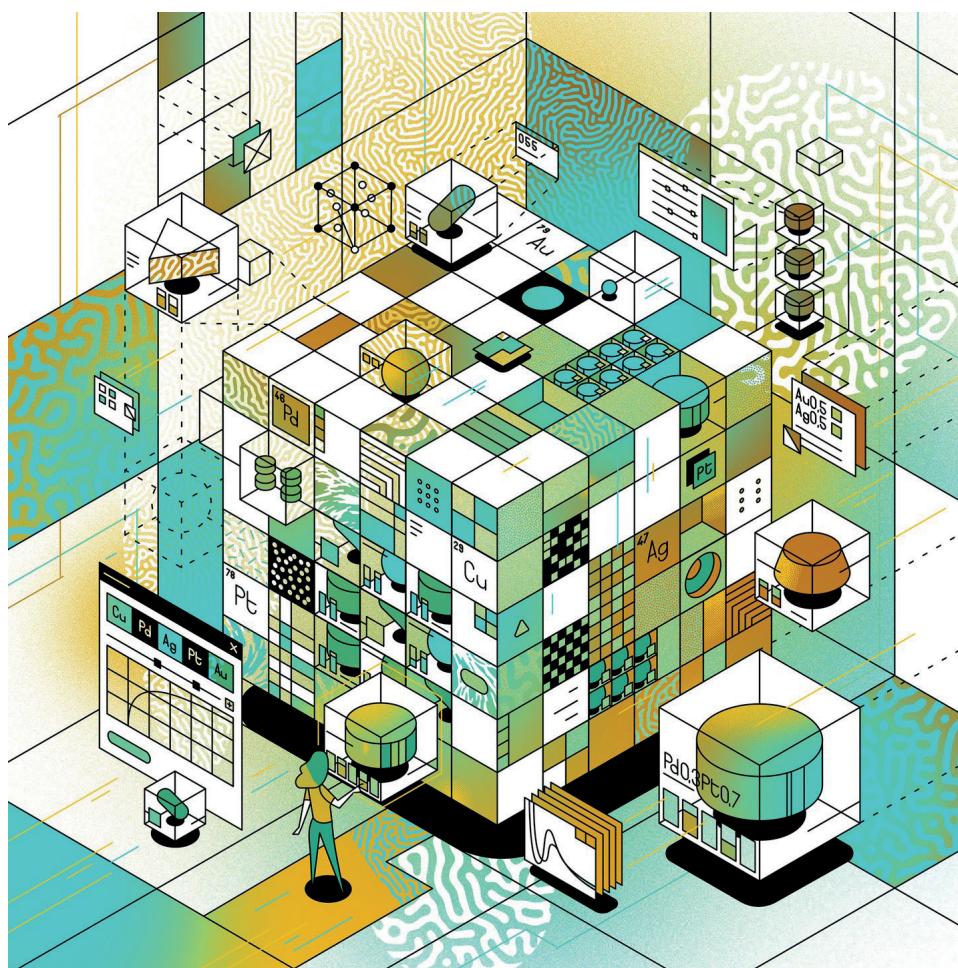
**Slovo na závěr**

---



Při psaní těchto posledních řádků mé habilitační práce mě přepadá pocit lehké nostalgie. Mnoho práce bylo uděláno, mnohem víc práce lze však ještě udělat. Bohužel ne jako jedinec. Mnohem více člověk zmůže jako součást týmu. Jedna kapitola je u konce a já za všechny možnosti a zkušenosti obrovsky moc děkuji.

Izotopová geochemie, nebo-li izotopová analýza je bezesporu část analytické chemie, která je velmi náročná. Tato práce shrnuje publikační činnost a její prezentaci pomocí izotopových dat a odráží moji patnáctiletou zkušenost s izotopovou analýzou. Myslet si, že jsem odborníkem v izotopové geochemii, by bylo bláhové. Každý den se během práce s analýzou izotopů učím něco nového. S pokorou děkuji za tuto příležitost a zároveň přeji dalším generacím mnoho trpělivosti s posouváním pokroku v této analytické oblasti. V přírodních vědách mají izotopy nezpochybnitelný význam. Každý izotopový poměr, který odhalí zákonitosti přírody, se počítá a je odměnou pro nás „izotopáře“.



V dnešní době se hmotové rozlišení instrumentů pro stanovení izotopů natolik posunulo, že luštění přírodních variací ukazuje nádhernou rozmanitost přírody. Vědci tak dostávají do ruky nástroj, který umí vidět za zatáčku, dokáže číst mezi řádky, a i díky tomuto nástroji začínáme chápat, jak je hmota kolem nás definována, alespoň v naší inerciální soustavě.

Pokud se vás někdy někdo zeptá, k čemu jsou izotopy užitečné, prosím odvěte mu, že právě izotopy umí identifikaci neznámých látek, určování izotopového složení prvků umožňuje poznání principů přírodních procesů, identifikování zdrojů látek a určování stáří objektů. A kdyby ani tyto obecné informace nepřesvědčily, je možno dodat, že díky izotopům, které jsou obsaženy v letokruzích, schránkách živočichů, zubech, kostech a dalších přírodních materiálech, získáváme informace o klimatu či postavení jedince v potravním řetězci. Jsme schopni zjistit zdroje potravin pro organismy i člověka nebo to, jak se chová voda v hydrologickém cyklu nebo jak interaguje s minerály, potažmo horninou. S izotopy je

určování teploty fluid v ložiskové geologii hračkou. V biologii izotopy lehce odhalí změny živin u symbiontů (jako příklad za všechny lze uvést symbiózu mezi mravenci a rostlinou, mykorhizu či bakteriální vazače dusíku). V medicíně s izotopy stopujeme metabolické dráhy. Ve forezních vědách snadno díky izotopům určíme původ a složení potravin (med, víno). Sledováním izotopů lze odhadnout i to, jaká bude teplota oceánské vody. A pokud je to stále ještě málo, tak lze ještě doplnit, že izotopy spolehlivě určí zdroje látek v půdách, rostlinách, organismech, mechanismus pohybu těchto látek v prostředí a způsoby jejich transformace. Lze s nimi také vypátrat provenienci archeologických objektů nebo migraci obyvatel a zvířat během historie. Ano, správně, to vše nám izotopy řeknou.

Bylo mi ctí se na mnohých výše zmíněných aplikacích přímo osobně podílet. Tato zkušenost je nedocenitelná. V každé aplikaci jsem vědecky rostl a poodhaloval tajemství přírodních zákonů. Musel jsem však studovat fyziku, matematiku, chemii, medicínu. Pochopit nepřeborné množství souvislostí. Naučit se zámečnickému, vzduchotechnickému, elektrikářskému a stavebnímu řemeslu. To vše jsem dělal rád a s pokorou. Až po letitém úsilí a mnoha nezdarech, přišel čas, kdy začaly věci do sebe zapadat a já jsem párkrát zažil moment, že snad chvíli něco vím a že to všechno má smysl.

Ale stále se ptám sám sebe: „Je možné vůbec někdy v našem vědění obsáhnout všechny procesy frakcionace a přírodních variací izotopů?“ Víím, že se snažíme se. Avšak bez pokory k Přírodě nám zůstane studnice vědění zapovězena. Dokážeme sestavit instrumenty, které zachytí hmotu díky svému rozlišení. Ale už Albert Einstein pochopil, že limity matematicko-fyzikálního aparátu, nám nedovolí vidět to pravé absolutní poznání. Nejprve musíme pochopit vlastní omezující axiomy, na kterých stavíme tento svět. Až tyto omezení odstraníme, pochopíme o trochu více. Stůjme tedy na ramenou obrů, tam kde si Newton s úctou podává ruku s Einsteinem.



# Literatura citovaná v textu

---





- Akash, M.S.H., Rehman, K. 2020. Column Chromatography. *Essentials of Pharmaceutical Analysis*. Springer, Singapore. [https://doi.org/10.1007/978-981-15-1547-7\\_13](https://doi.org/10.1007/978-981-15-1547-7_13)
- Baskaran, M. (Ed.). 2011. Handbook of environmental isotope geochemistry. *Springer Science & Business Media*.
- Bisen, P.S., Sharma, A. 2012. Introduction to instrumentation in life sciences. *Crc Press*.
- Bouška, J. a kol. 1980. Geochemie, *Academia*, Praha
- Budiš, J. a kol. 1996. Stručný přehled historie chemie. *Skripta PdF MU*, Brno. ISBN 80-210-1463-6.
- De Groot, P. A. (Ed.). 2004. Handbook of stable isotope analytical techniques (Vol. 1). *Elsevier*.
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H. A., Urey, H. C. 1953. Revisited carbonate-water isotopic temperature scale. *GSA Bulletin*, 64 (11): 1315–1326. doi: [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1953\)64\[1315:RCITS\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1953)64[1315:RCITS]2.0.CO;2)
- Fry, B. 2006. Isotope notation and measurement. In: Stable isotope ecology. *Springer*, New York. 1-39.
- Greenwood, N. N., Earnshaw, A. 1993. Chemie prvků. *Informatorium*, Praha. 1. díl, 1. vydání ISBN 80-85427-38-9
- Grygar J. 1997. Vesmír, jaký je, *KOLUMBUS, Mladá fronta*, Praha.
- Ihde, A.J., 1984. The development of modern chemistry. *Courier Corporation*.
- Marshall, J. D., Brooks, J. R., Lajtha, K. 2007. Sources of variation in the stable isotopic composition of plants. *Stable isotopes in ecology and environmental science*, 2, 22-60.
- McCrea, J. M. 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *The Journal of Chemical Physics*, 18(6), 849-857.
- McKinney, C. R., McCrea, J. M., Epstein, S., Allen, H. A., Urey, H. C. 1950. Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios. *Review of Scientific Instruments*, 21(8), 724-730.
- Nagel, M. C. 1982. Frederick Sody: From Alchemy to Isotopes. *Journal of Chemical Education*. Volume 59. Number 9
- Pačes, T. 1983. Základy geochemie vod, *Academia*, Praha
- Slater, C., Preston, T., Weaver, L. T. 2001. Stable isotopes and the international system of units. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 15(15), 1270-1273.
- Šantrůčková, H., Šantrůček, J. 2018. Stabilní izotopy biogenních prvků: použití v biologii a ekologii. *Akademie*.
- Teng, F.-Z. (Ed.), Watkins, J. (Ed.), Dauphas, N. (Ed.). 2018. Non-traditional stable isotopes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 82.
- Urey, H. C. 1948. Oxygen isotopes in nature and in the laboratory. *Science*, 108(2810), 489-496.
- Urey, H. C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 562-581.
- Volný, M., Slavíček, P. 2021. Nenápadný hrdina 20. století: Hvězdné role hmotnostního spektrometru. *Vesmír*. (100), 319-323.
- Weinberg, S. 1998. První tři minuty, *KOLUMBUS, Mladá fronta*, Praha.





**Doporučená  
literatura**

---

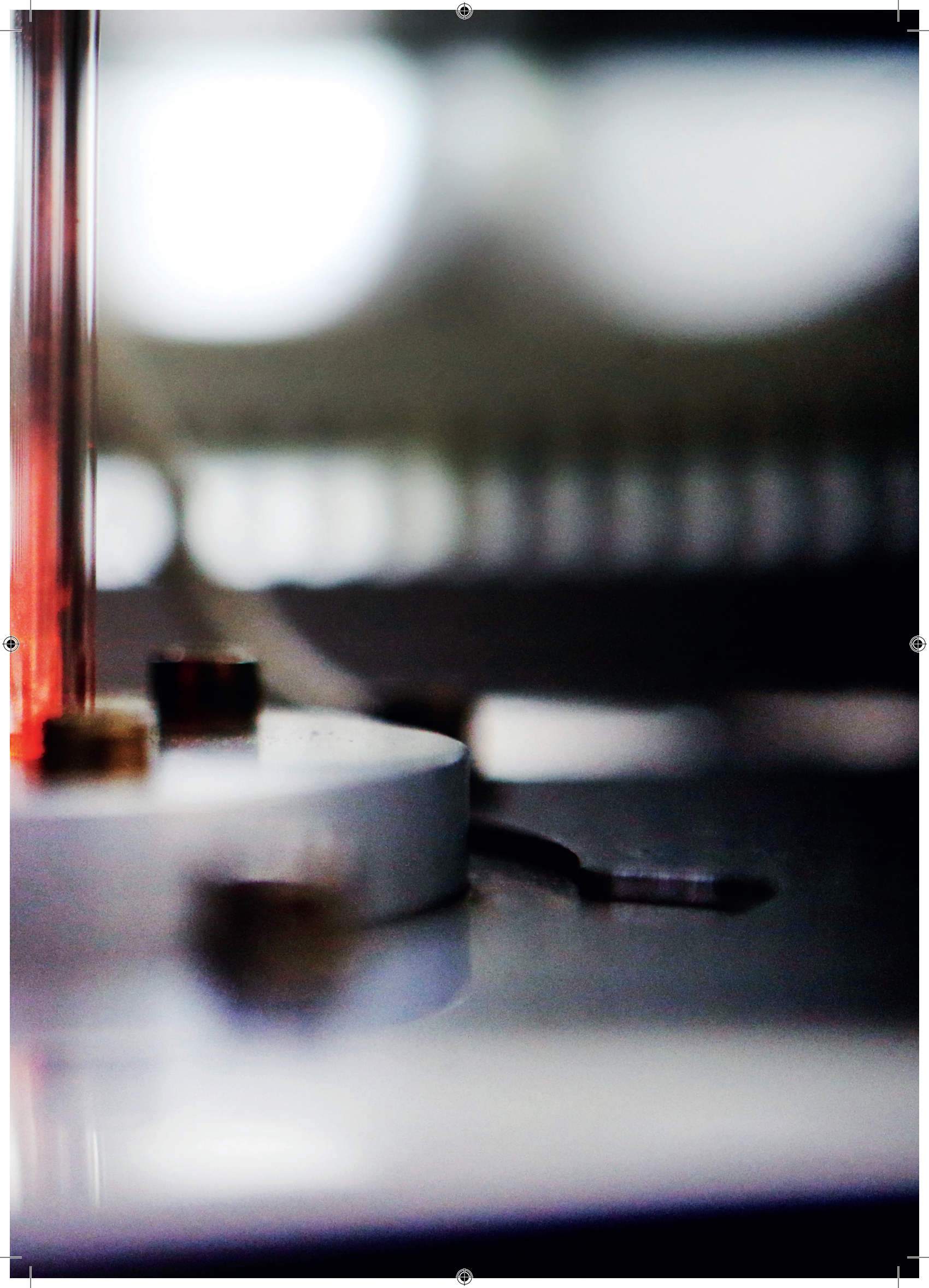


- Alexandre, P. 2020. Isotopes and the natural environment. *Springer Nature*.
- Allègre, C. J. 1987. Isotope geodynamics. *Earth and Planetary Science Letters*, 86(2-4), 175-203.
- Attendorn, H. G., Bowen, R. 2012. Radioactive and stable isotope geology. *Springer Science & Business Media*.
- Dickin, A. P. 2018. Radiogenic isotope geology. *Cambridge University Press*.
- Faure, G. 1977. Principles of isotope geology.
- Grupe, G., McGlynn, G. C. (Eds.). 2016. Isotopic landscapes in bioarchaeology. *Springer Berlin Heidelberg*.
- Hladíková, J. 1988. Základy geochemie stabilních izotopů lehkých prvků. *Skripta UJEP, Brno*.
- Hobson, K. A., Wassenaar, L. I. (Eds.). 2018. Tracking animal migration with stable isotopes. *Academic Press*.
- Hoefs, J. 2008. Stable isotope geochemistry. *Springer*.
- Meier-Augenstein, W. 2017. Stable isotope forensics: methods and forensic applications of stable isotope analysis. *John Wiley & Sons*.
- Michener, R., Lajtha, K. (Eds.). 2008. Stable isotopes in ecology and environmental science. *John Wiley & Sons*.
- Rasskazov, S. V., Brandt, S. B., Brandt, I. S. 2009. Radiogenic isotopes in geologic processes. *Springer Science & Business Media*.
- Sharp, Z. 2017. Principles of stable isotope geochemistry.
- Valley, J. W., Cole, D. R. (Eds.). 2018. Stable isotope geochemistry.
- White, W. M. 2013. Geochemistry. *John Wiley & Sons*.
- Wiederhold, J. G. 2015. Metal stable isotope signatures as tracers in environmental geochemistry. *Environmental science & technology*, 49(5), 2606-2624.
- Zou, H. 2007. Quantitative geochemistry. *World Scientific*.

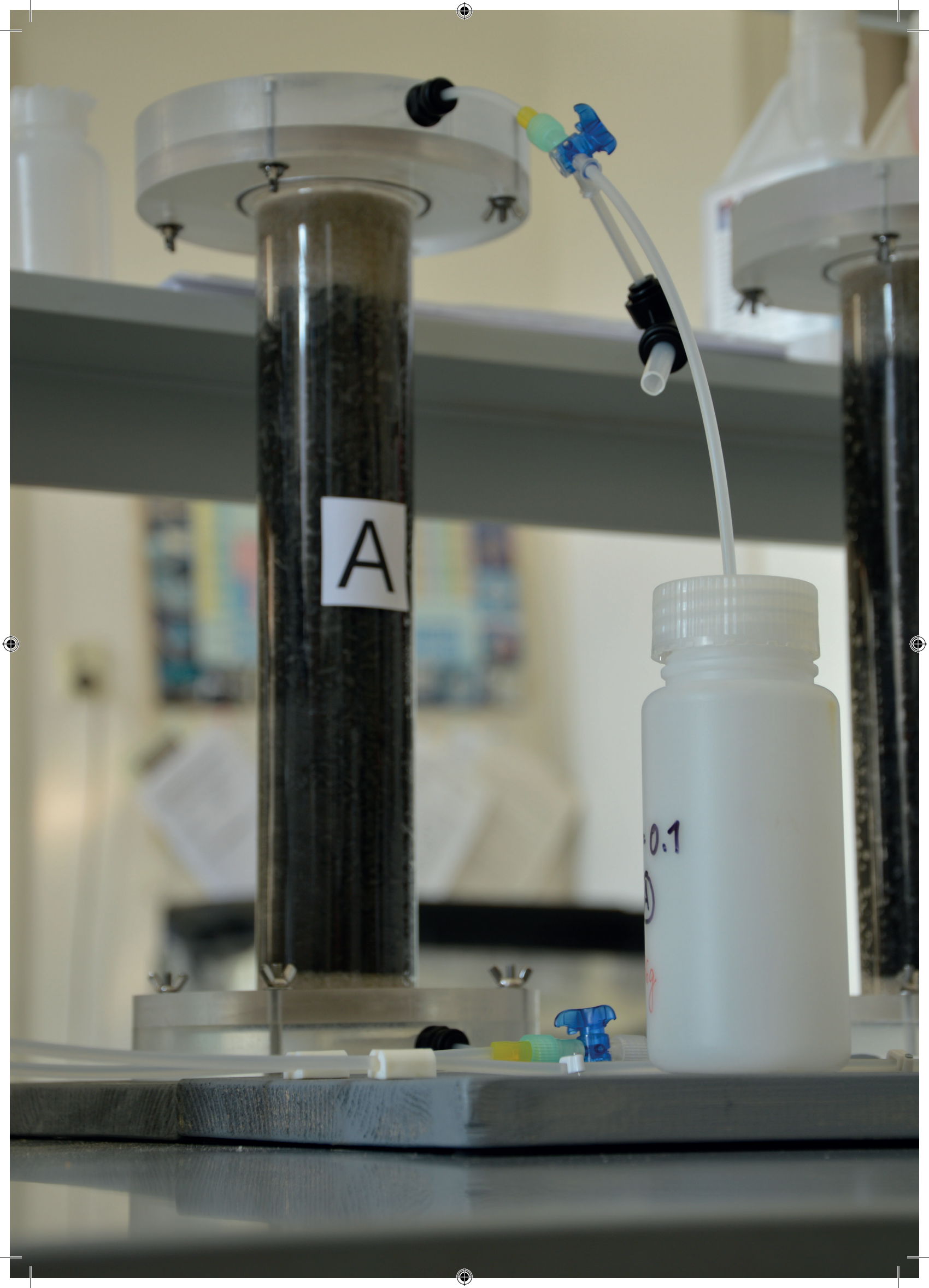












A

0.1  
D