

## Abstrakt

Tato disertace se věnuje aplikaci laserově ablační plazmové hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (LA ICP-MS) v geologických vědách. Jejím cílem bylo prozkoumat vliv frakcionace a složení matrice na přesnost a správnost analýz pro některé geologicky významné aplikace LA ICP-MS a připsat tyto vlivy některému ze základních procesů souvisejících s laserovou ablací pevných látek, které vedou k oddělení jednotlivých složek původně homogenní směsi v průběhu samotné analýzy. Lepší pochopení mechanismů, které způsobují prvkovou frakcionaci a maticové efekty, je nezbytné pro dosažení požadované přesnosti a správnosti při analýze geologických vzorků metodou LA ICP-MS.

Chemické a fázové složení částic aerosolu vzniklého laserovou ablací (266 nm Nd:YAG) silikátového skla NIST 610 a zirkonu bylo studováno pomocí hmotové spektrometrie sekundárních iontů (SIMS) a transmisní elektronové mikroskopie (TEM) s důrazem na frakcionaci poměru Pb/U. Tento poměr je v geologii významný pro určování stáří akcesorických minerálů a jeho frakcionace v průběhu analýzy nepříznivě zkresluje přesnost a správnost datování těchto minerálů. Výsledkem této studie bylo zjištění, že během bodové analýzy se výrazně mění jak velikost částic, tak i jejich fázové a chemické složení jak ve vztahu ke složení původního vzorku, tak mezi jednotlivými velikostními frakcemi. V důsledku toho může docházet k frakcionaci (nestechiometrickému vzorkování) materiálu, který je kvantitativně analyzován v hmotovém spektrometru ICP-MS. Důkaz o rozdílném chemickém složení jednotlivých velikostí částic je zachován v podobě zonálního depozitu částic v bezprostředním okolí ablačního kráteru. Doklad o fázové změně zirkonu v baddeleyit a  $\text{SiO}_2$  je zakonzervován ve stěnách ablačního kráteru a pomocí tohoto mechanismu je možné uspokojivě vysvětlit prvkovou frakcionaci Pb/U (nárůst tohoto poměru s počtem laserových pulsů) během analýzy silikátů pomocí LA ICP-MS. Z toho vyplývá, že pro dosažení vysoce přesných a správných výsledků LA ICP-MS analýzy Pb a U v silikátových materiálech by měly použité externí kalibrační standardy mít stejné fázové a chemické složení jako analyzované vzorky, protože mechanismu frakcionace poměru Pb/U souvisí s fázovým a chemickým složením analyzovaného materiálu.

S využitím LA ICP-MS a hmotové spektrometrie sekundárních iontů (SIMS) jsme analyzovali dva mezinárodní referenční materiály (BCR-2, NIST 610), přírodní albit ve dvou krystalografických orientacích (010 a 001) a sadu laboratorně připravených skel andezitového složení obohacenou alkalickými prvky v různých koncentracích tak, abychom zjistili změny v chemickém složení vzorku v důsledku jeho interakce s laserovým paprskem. Pozornost byla

věnována zejména chování alkalických prvků, které se v geologii zejména využívají k datování (metody Rb-Sr, K-Ar) a v termobarometrii. Frakcionační trendy alkalických prvků se liší od chování ostatních litofilních prvků a míra frakcionace se mění v závislosti na matrici vzorku a je také rozdílná pro jednotlivé alkalické prvky ve stejném vzorku. Analýza složení depositu částic v okolí ablačního kráteru metodou SIMS ukázala systematickou změnu složení částic s ohledem na jejich velikost. Stupeň frakcionace se liší pro jednotlivé alkalické prvky a je nezávislý na jejich iontovém poloměru. Hloubkové SIMS profilování pode dnem laserového kráteru ukázalo systematickou změnu složení analyzovaného materiálu v důsledku interakce laserového paprsku se vzorkem nejen pro alkalické prvky, ale také pro hlavní prvky matrice jako jsou Si a Ca. Výsledky této studie ukazují na možnou kombinaci teplem řízené difuze a frakcionaci související s rozdílným složením jednotlivých velikostních frakcí částic jako zdroje pozorované frakcionace alkalických prvků během laserové ablace.

Laserová ablace MC ICP-MS a hmotové spektrometrie sekundárních iontů (SIMS) byla použita ke studiu izotopického složení bóru několika přírodních turmalínů s rozdílným chemickým složením. Tato studie vyhodnocuje vliv parametrů naladění LA MC ICP-MS a složení matrice vzorku na přesnost a správnost analýzy izotopického složení bóru, které je významným indikátorem rozmanitých geochemických procesů. Výsledky této studie jednoznačně potvrdily systematický vliv chemického složení matrice na výsledné hodnoty  $\delta^{11}\text{B}$  a přesnost a správnost jejich stanovení, pokud použité standardy nemají stejné chemické složení, jako analyzované vzorky. Nejenom chemické složení matrice, ale také parametry nastavení MC ICP-MS pro analýzu výrazně ovlivňují výsledný měřený poměr  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ , zejména rozdílná intenzita signálu mezi vzorkem a standardem má vliv, stejně jako interference  $^{40}\text{Ar}^{4+}$  peaku na hmotě  $^{10}\text{B}$ . Vztah mezi odchylkou měřené hodnoty od očekávaného výsledku a rozdílu v chemických složeních vzorku a standardu zůstává stejný pro všechny studované vzorky, což naznačuje systematický vliv matrice na výsledky. Vztah mezi odchylkou měřené hodnoty od očekávaného výsledku a rozdílu v chemických složeních vzorku a standardu zůstává stejný pro všechny studované vzorky. V případě standardizace materiálem o stejném složení je správnost laserové ablace ICP-MS srovnatelná s hodnotami publikovanými v literatuře pro analýzy pomocí termálně ionizačního hmotového spektrometru (TIMS). Přesnost stanovení hodnoty izotopického složení bóru v turmalínech metodou LA MC ICP-MS je přibližně dvojnásobná ve srovnání s TIMS a pohybuje se v rozpětí 0.2 až 0.5‰ (1s).