

**Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geologie



Bc. Noemi Mészárosová

Variabilita chemického složení apatitů alkalických hornin Českého masívu

Variability of chemical composition of apatites from alkaline rocks of the Bohemian Massif

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Roman Skála, Ph.D.

Konzultant diplomové práce: doc. RNDr. Jaromír Ulrych, DrSc.

Praha 2015

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 10. 8. 2015

Noemi Mészárosová

Abstrakt

Náplní této diplomové práce je chemicky a strukturně charakterizovat apatity alkalických hornin Českého masívu. Pro toto studium bylo vybráno 15 vzorků vulkanických hornin, které jsou především kenozoického stáří. Vzorek č. 5 je stáří silurského. Vzorek č. 15 pochází ze Slovenska z hornin kenozoického stáří a byl do této práce vybrán pro svůj rozmanitý chemismus. Obsahy hlavních a vedlejších prvků v apatitech byly měřeny na elektronovém mikroanalyzátoru, obsahy některých vedlejších a stopových prvků určeny hmotnostním spektrometrem s indukčně vázaným plazmatem. Vybrané vzorky apatitů byly zkoumány katodovou luminiscencí. Strukturně byly apatity charakterizovány Ramanovou spektroskopií a rentgenovou difrakcí. Dominantním aniontem v pozici X je převážně fluor. U některých vzorků jsou významné obsahy OH, jehož množství je ale dopočítáno na základě plně obsazené pozice X. Obsahy Cl jsou obecně nízké, výjimkou je vzorek č. 15, ve kterém dosahují až 0,6 apfu pro $Z = 2$. Studované apatity obsahují velké množství různých substitucí, jejichž obsahy jsou ale obecně nízké. V pozici M jsou nejčastějšími a nejvýznamnějšími substituenty za vápník Sr, Fe, REE a u vzorků č. 10 a č. 14 Mg. V tetraedricky koordinované pozici je nejvýznamnějším substituentem za fosfor Si. Katodoluminiscenční vlastnosti jsou pravděpodobně způsobeny prvky vzácných zemin a/nebo Mn. Vzhledem k nízkému rozlišení spekter a překryvu jednotlivých pásů od různých REE, nebylo možné určit konkrétní prvky, které u studovaných apatitů katodoluminiscenci způsobily. Prvky vzácných zemin také způsobily laserem vyvolanou fotoluminiscenci, která byla detekována při měření Ramanových spekter. Numerickým rozkladem Ramanových spekter na jednotlivé pásy byla u studovaných apatitů prokázána přítomnost CO_3 v tetraedrické i X pozici. Přítomnost CO_3 v tetraedrické pozici se projevuje pásem v maximu $\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ a v X pozici $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$. Tyto pásy byly s různou intenzitou pozorovány ve všech spektrech. Velmi intenzivní pás v 1070 cm^{-1} byl pozorován ve vzorcích č. 10 a č. 14. Pás způsobený vibrací CO_3 v pozici X byl v mnoha případech jen velmi málo intenzivní. Ramanovou spektroskopií lze při absenci spolehlivých kalibrací prokázat pouze přítomnost CO_3 , nikoliv však obsažené množství. U vzorků č. 2, č. 4, č. 8, č. 10 a č. 14 byla přesněněna v programu JANA2006 také krystalová struktura. Parametry základní buňky jsou blízké parametrům koncového členu fluorapatitu, což také dobře koreluje s měřeným chemickým složením.

Summary

This thesis is focused on crystal chemistry and crystal structure of apatites from alkaline rock of the Bohemian Massif. Fifteen samples of volcanic rocks, mostly of the Cenozoic age was selected for the study. Sample No. 5 is of the Silurian age. Sample No. 15 originates from volcanic rock of the Cenozoic age from the Slovak Western Carpathians. This sample was chosen for this study due to its substantially different chemical composition. The contents of major and minor elements in apatites were measured on an electron microprobe, the contents of some minor and trace elements were determined by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. Selected samples were investigated by cathodoluminescence (CL) spectrometry. Crystal structure of studied apatites was characterized by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. It was found that dominant anion at position X is fluorine. The OH content calculated on the basis of the fully occupied position X is significant in some samples. The amount of Cl is generally low. The exception is the sample No. 15 where Cl reached up to 0.6 apfu ($Z = 2$). Studied apatites contain many substitutions but they are generally of minor extent. Strontium, iron and REE at position M belong to the most common and most important substituents for calcium in studied samples. Magnesium is the most important substituent for calcium in samples No. 10 and No. 14. Silicon substitution for phosphorus in tetrahedral coordinated position is typical. The CL properties are probably caused by rare earth elements and/or Mn contents. Due to low resolution of spectra and overlaps of individual bands of different REE it was not possible to determine the specific band of REE causing the cathodoluminescence. Rare earth elements probably caused the laser induced photoluminescence detected in the Raman spectra. It was found the presence of CO_3 in tetrahedral and X position by deconvolution of Raman spectra. The band at 1070 cm^{-1} caused by presence of CO_3 in tetrahedral position and band at $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ is caused by the presence of CO_3 in X position. These bands were, in various intensity, observed in all measured apatite spectra. It was found the very intense band at 1070 cm^{-1} in samples No. 10 and No. 14. Observed intensity of the band caused by presence of CO_3 in X position is often very low. There is not possible to determinate amount of CO_3 in samples without reliable calibrations by Raman spectroscopy. It is only possible to check its presence. The crystal structure of samples No. 2, No. 4, No. 8, No. 10 and No. 14 was refined by Rietveld method using the program JANA2006. The unit cell parameters of the studied apatites correlate with data presented for end-member of fluorapatite composition.

Obsah

1. ÚVOD	1
2. KRYSTALOCHEMIE APATITU	2
2. 1. KRYSTALOVÁ STRUKTURA	2
2. 1. CHEMICKÉ SUBSTITUCE V APATITECH.....	9
3. VULKANISMUS ČESKÉHO MASÍVU	17
3. 1. PALEOZOICKÝ VULKANISMUS	17
3. 2. KENOZOICKÝ VULKANISMUS	17
4. STUDOVANÉ VZORKY V KONTEXTU GEOLOGICKÉ SITUACE.....	20
5. METODIKA STUDIA	26
5. 1. PŘÍPRAVA VZORKŮ	26
5. 2. CHEMICKÁ CHARAKTERISTIKA.....	26
5. 3. STRUKTURNÍ CHARAKTERISTIKA.....	32
6. VÝSLEDKY	33
6. 1. KATODOVÁ LUMINISCENCE (CL)	35
6. 2. CHEMICKÉ SLOŽENÍ	37
6. 3. STRUKTURNÍ CHARAKTERISTIKA.....	49
7. DISKUZE	59
7. 1. CHEMICKÉ SLOŽENÍ	59
7. 2. STRUKTURNÍ CHARAKTERISTIKA.....	63
8. ZÁVĚR.....	71
9. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	73
10. PŘÍLOHY	77

Seznam obrázků

Obr. 1. Pohledve směru osy *c* na krystalovou strukturu apatitu. Základní buňka je vyznačena černou linkou. Převzato z Hughes a Rakovan 2015.

Obr. 2. Vizualizace polyedrů M1 a M2, které jsou obsazovány vápníkem. Převzato z Hughes a Rakovan 2015.

Obr. 3. Roviny definované třemi vápníky v pozicích M2 a možná postavení sloupcových aniontů vzhledem k těmto rovinám a vůči sobě. Převzato z Hughes a kol. 1990.

Obr. 4. Uspořádání sloupcových aniontů v hexagonálním fluorapatitu, hydroxylapatitu a chlorapatitu, které jsou složením blízké koncovým členům. Ve fluorapatitu (sloupec F) anionty leží v pozicích (00 z) o $z = \frac{1}{4}$ a $\frac{3}{4}$. Pro zachování hexagonální symetrie musí sekvence v hydroxylapatitu (sloupec OH) obsahovat poruchu v podobě vmezeženého aniontu F nebo vakance, která umožní obrátit smysl uspořádání hydroxylové skupiny. V případě chlorapatitu (sloupec Cl) jsou anionty chloru příliš velké, aby byl mezi ně umístěn aniont F, tudíž může být smysl uspořádání obrácen pouze vakancí. Převzato z Hughes a kol. (1989).

Obr. 5. Porovnání struktury koncových členů a ternárních apatitů se strukturou apatitů se složením blízkým koncovým členům. Přerušované čáry spojují odpovídající si pozice v různých strukturách. Převzato z Hughes a Rakovan (2002).

Obr. 6. Vlevo jsou uvedeny strukturální modely popisující obsazení sloupcových kanálů aniontovou skupinou CO₃. Schéma (a) představuje pozici A1, schéma (b) pozici A2 popsané v textu. Pravá část obrázku představuje vizualizaci zpřesněných krystalových struktur syntetizovaných apatitů a jejich strukturální distorze nutné ke vstupu skupin CO₃ do struktury sloupcových aniontů. Šedě je znázorněn Ca v rovině s frakční souřadnicí $z = \frac{1}{4}$, bílé Ca v rovině s frakční souřadnicí $z = \frac{3}{4}$ a představují znázornění sloupcového kanálu. Větší bílé atomy s čísly představují kyslíky, a černě je znázorněn uhlík. Převzato z Fleet a kol. 2011.

Obr. 7. Řez nehomogenním tělesem monzodioritu roztockého intruzivního centra, převzato ze Skála a kol. 2014.

Obr. 8. Vulkanologický náčrt Podhorního vrchu, upraveno podle Cajze (1992), převzato z Ulrycha 2000b.

Obr. 9. Jehlice apatitu ve vzorku č. 7 po měření metodou LA-ICP-MS.

Obr. 10. Časové rozlišení signálu zpracovávané v programu Glitter (van Achterbergh a kol. 2001). Jedná se o obsahy Fe v rastru číslo 5 ve vzorku č. 11.

Obr. 11. Vybrané mikrofotografie studovaných materiálů. Fotografie vlevo jsou pořízeny v lineárně polarizovaném světle, vpravo mezi zkříženými polarizátory. Mikrofotografie odpovídají shora: vzorku č. 9, vzorku č. 10, vzorku č. 7. Vzorek č. 9 představuje argillizovaný xenolit z olivinického nefelinitu ze sokolovské sedimentární pánve, jehož původní minerály jsou přeměněny. Ve vzorku č. 10 si lze povšimnout mimo celistvého apatitu i přítomných jehliček chemicky odpovídající také apatitům. Fotografie vzorku č. 7 ukazuje přechod z pegmatoidní části vpravo do středně zrnité části horniny, která je postižena iddingsitizací, která se projevuje převážně červenými lemy kolem zrn olivínů, popřípadě kompletní přeměnou na agregáty červené barvy.

Obr. 12. Zonální šedozeleň (barva je oproti pozorování pozměněna) zrno apatitu v matrix složené z modře zářících zrn živců ve vzorku č. 3.

Obr. 13. Katodoluminiscenční spektra studovaných vzorků. Spektra jsou do jisté míry navzájem podobná.

Obr. 14. Katodoluminiscenční spektrum vzorku č. 2. Pozice jednotlivých píků byla získána upřesněním pozic pásů v programu IGOR PRO, nad samotným spektrem je vyobrazena rozdílová křivka mezi spektrem pozorovaným a spektrem upřesněným (WaveMetrics, Inc.).

Obr. 15. Obsahy sloupcových aniontů a jejich vzájemné poměry v jednotlivých vzorcích. V grafu nejsou zobrazeny obsahy vzorků č. 10 a č. 14, protože obsahy F v těchto vzorcích vždy překračují maximální obsazení pozice X, tedy 1 apfu.

Obr. 16. BSE obrazy zrn apatitů ze vzorku č. 7. Vlevo koncentricky zonální zrno, které je popsáno v textu. Vpravo zrno, ve kterém zonalita sleduje okraje zrna popřípadě okolí silikátové inkluze, která je v centru zrna. Očíslované body představují místa analýz.

Obr. 17. BSE obrazy zrn apatitů ve vzorku č. 7 ve středně zrnité části výbrusu. Tato část horniny byla postižena přeměnou, která změnila původní tvary zrn na xenomorfní. Jednotlivé hranice sousedících zrn jsou těžko postřehnutelné.

Obr. 18. Zonalita vzorku č. 10 zobrazená v BSE. Apatity tvořící agregát v tomto vzorku jsou plné dutinek. Blíže k dutinám v agregátu se projevují náznaky krystalových tvarů, které vykazují největší chemickou variabilitu. V levé části obrázku jsou krátery po LA-ICP-MS.

Obr. 19. BSE obrazy jednotlivých zrn apatitů ze vzorku č. 14. Vlevo v centru zrna tmavší část způsobena vyššími obsahy Mg, zrno v pravé části obsahuje světlejší oblasti.

Obr. 20. BSE obraz celistvého apatitu ze vzorku č. 15. Po okrajích jsou tmavší zóny, které jsou charakteristické nižšími obsahy Cl a Si.

Obr. 21. BSE obraz jehlicovitého typu apatitu ze vzorku č. 15. Mezi jednotlivými zrny jsou viditelná i zrna vláknitého typu.

Obr. 22. Vizualizace krystalové struktury vzorků č. 14 (horní část) a č. 2 (dolní část) v programu Vesta (Momma a Izumi 2011). Polohy atomů jsou vykresleny jako jejich harmonické anizotropní teplotní faktory s 90 % pravděpodobností. Kolem fosforu je vytvořen koordinační polyedr – tetraedr s kyslíky.

Vysvětlivky: červené jsou atomy kyslíku, fialový tetraedr je kolem fialového atomu fosforu, modré atomy jsou vápníku a světle namodralé atomy jsou fosforu.

Obr. 23. Ramanova spektra vzorku č. 8. Spektrum pořízené v řezu kolmém na osu *c* a v řezu jehlicí se liší nejen intenzitami, ale také mírným posunem pozic maxim. Případně se objevují maxima, které v jiném řezu nebylo možné určit.

Obr. 24. Efekt krystalové orientace pro F a) a Cl b) $K\alpha$ v součtech pulzů vs. expoziční čas. Vzorek byl analyzován za těchto podmínek: 10 kV, 4 nA a 10 μm velikost svazku. Měření krystalu s osou *c* orientovanou paralelně se svazkem a kolmo na svazek. Každý bod reprezentuje počet pulzů v 10 sekundovém intervalu, po kterém následuje 1–2 s ozařování. Převzato z Goldoff a kol. 2012.

Obr. 25. Závislost měřených obsahů F na čase měření. Na ose y jsou naměřené hodnoty v rámci jednoho subcountingového měření. Osa x vyjadřuje časovou závislost.

Obr. 26. Experimentální a počítaná Ramanovská spektra apatitů v oblasti 1000–1100 cm^{-1} . Ukázka vývoje pásu v 1070 cm^{-1} v závislosti na zvyšujícím se obsahu CO_3 : a) 0,03% (NIST standard hydroxylapatit), b) 0,3 %, c) 1,1%, d) 1,9%. Převzato z Awonusi a kol. 2007.

Obr. 27. Numerický rozklad spektra vzorku č. 10 v oblasti 1120–1000 cm^{-1} profilovými funkcemi. Modrý pás v 1071 cm^{-1} je v tomto spektru nejintenzivnější a je způsoben vibrací v1 CO_3 .

Obr. 28. Projevy různých prvků vzácných zemin ve žlutém apatitu z Koly v závislosti na vlnové délce použitého laseru: a) $\lambda = 308 \text{ nm}$ – spektrum od 800 do 1400 nm, b) $\lambda = 308 \text{ nm}$ – spektrum od 400 do 800 nm, c) $\lambda = 360 \text{ nm}$, d) $\lambda = 460 \text{ nm}$.

Seznam tabulek

Tab. 1. Mřížkové parametry koncových členů apatitu krystalizujících v hexagonální prostorové grupě $P6_3/m$. F = fluorapatit, OH = hydroxylapatit a Cl = chlorapatit. Převzato z Hughes a kol. 1989.

Tab. 2. Porovnání mřížkových parametrů hexagonálního a monoklinického apatitu. Převzato z Hughes a kol. 1990.

Tab. 3. Frakční souřadnice jednotlivých atomů ve struktuře fluorapatitu (F), hydroxylapatitu (OH) a chlorapatitu (Cl). Převzato z Hughes a kol. 1989.

Tab. 4. Chemické složení a symetrie jednotlivých minerálůapatitové superskupiny. Otazník symbolizuje, že minerál je metamiktní a jeho symetrie není známa. Převzato z Pan a Fleet (2002).

Tab. 5. Přehled lokalit a hornin vzorků.

Tab. 6. Podmínky stanovení obsahů jednotlivých prvků v apatitech elektronovým mikroanalyzátozem Cameca SX 100 a orientační hodnoty jejich detekčních limitů.

Tab. 7. Podmínky stanovení obsahů jednotlivých prvků v ostatních minerálech elektronovým mikroanalyzátozem Cameca SX 100 a orientační hodnoty jejich detekčních limitů.

Tab. 8. Stanovovné izotopy, směrodatné odchylky a detekční limity pro prvky měřené metodou (LA-ICP-MS) v nízkém rozlišení.

Tab. 9. Stanovovné izotopy, směrodatné odchylky a detekční limity pro prvky měřené metodou (LA-ICP-MS) ve středním rozlišení.

Tab. 10. Mikroskopický popis výbrusů hornin.

Tab. 11. Pozice maxim CL spekter získané upřesňováním v programu IGOR PRO (WaveMetrics, Inc.).

Tab. 12. Obsahy apfu pro $Z = 2$ jednotlivých prvků obsažených ve studovaných apatitech. V prvním sloupci je průměrná hodnota, ve druhém směrodatná odchylka. Zkratka min označuje minimální hodnotu v souboru dat, max hodnotu maximální. Symbol n uvádí počet měřených bodových analýz v jednotlivých vzorcích. M je průměrná suma kationtů v pozicích běžně obsazovaných vápníkem, T je průměrná suma kationtů v tetraedricky koordinované pozici a X je průměrná suma sloupcových aniontů.

Tab. 13. Výsledky z Rietveldova zpřesnění vzorků č. 10 a č. 14 v programu JANA2006 (Petříček a kol. 2006): mřížkové parametry, frakční souřadnice atomů v jednotlivých strukturních pozicích a příslušené hodnoty harmonických anizotropních teplotních faktorů a faktorů shody. Všechny pozice ve struktuře jsou zpřesňované jako plně obsazené.

Tab. 14. Meziatomové vzdálenosti získané zpřesněním krystalové struktury vzorků č. 10 a č. 14 v programu JANA2006 (Petříček a kol. 2006).

Tab. 15. Výsledky ze zpřesnění monokrystalových dat vzorků č. 2, č. 4 a č. 8 v programu JANA2006 (Petříček a kol. 2006): mřížkové parametry, frakční souřadnice atomů v jednotlivých pozicích a příslušené hodnoty harmonických anizotropních teplotních faktorů a faktorů shody. Všechny pozice ve struktuře jsou zpřesňované jako plně obsazené.

Tab. 16. Meziatomové vzdálenosti mezi jednotlivými atomy ve vzorku č. 2, č. 4 a č. 8 získané zpřesňováním dat v programu JANA2006 (Petříček a kol. 2006).

Tab. 17. Pozice maxim pásů získané zpracováním Ramanových spekter.

Tab. 18. Palcové pravidlo pro interpretaci významnosti korelačního koeficientu.

Tab. 19. Hodnoty okupačních faktorů jednotlivých strukturních pozic získané zpřesňováním těchto parametrů.

Tab. 20. Okupační faktory získané výpočtem z průměrných empirických vzorců přepočtených na 13 aniontů.

Tab. 21. Pozice pásů ve studovaných vzorcích získané numerickým rozkladem naměřených spekter v oblasti 1115–990 cm^{-1} .

Seznam použitých zkratek

Český masív (ČM)

Kenozoický evropský riftový systém (ECRIS)

Oherský nebo též ohárecký rift (OR)

České středohoří (ČS)

Doupovské hory (DH)

Roztocké intruzivní centrum (RIC)

Královédvorské intruzivní centrum (KIC)

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (LA-ICP-MS)

Geologický ústav AVČR v Praze (GIÚ)

Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy (ÚGMNZ PŘF UK)

Katodová luminiscence (CL)

Elektronový mikroanalyzátor (EPMA)

Prvky vzácných zemin (REE)

Infračervená spektroskopie (IČ)

Spektroskopie nukleární magnetické resonance (NMR)

Seznam příloh

Příloha I. Bc. Noemi Mészárosová, Variabilita chemického složení apatitů z alkalických hornin Českého masívu. Vybrané mikrofotografie studovaných vzorků. Fotografie vlevo jsou pořízeny v lineárně polarizovaném světle, vpravo mezi zkříženými polarizátory. Popis: shora vzorek č. 4, vzorek č. 8 a vzorek č. 7 – pegmatoidní část.

Příloha II. Bc. Noemi Mészárosová, Variabilita chemického složení apatitů z alkalických hornin Českého masívu. Bodové analýzy pořízené EPMA ve studovaných vzorcích přepočtené na empirické vzorce na základě 13 aniontů, str. 79–87.

Poděkování

Nejprve bych ráda poděkovala RNDr. Romanu Skálovi, PhD. za čas, ochotu, cenné rady a připomínky při řešení diplomové práce. Dále bych chtěla také poděkovat doc. RNDr. Jaromír Ulrych, DrCs. Za propůjčení zajímavých vzorků ke studiu a cenné rady ohledně geologie studovaných vzorků. Dále bych ráda poděkovala za ochotu a trpělivost všem, kteří se podíleli na měření dat. Jmenovitě patří dík Ing.Š. Jonášové, RNDr. Š. Matoušková, Ph.D, RNDr. Z. Korbelové a Mgr. A. Kallistové.

1. Úvod

Apatit je souhrnný název používaný pro pevný roztok tří koncových členů skupiny apatitu, které lze popsat zjednodušeným vzorcem $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$, kde $\text{X} = (\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$, když počet vzorcových jednotek na základní buňku $Z = 2$ (Pasero a kol. 2010). Podle doporučení Mezinárodní mineralogické asociace lze definovat tři samostatné minerální druhy na základě převažujícího aniontu v pozici X, a to: fluorapatit s ideálním složením $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, hydroxylapatit s ideálním složením $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ a chlorapatit s ideálním složením $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$. Čisté koncové členy nejsou v přírodě příliš běžné, obvykle se vyskytují binární či ternární druhy apatitů (Hughes a kol. 1989). Ideálně apatit krystalizuje v hexagonální prostorové grupě $P6_3/m$. Tuto symetrii poprvé popsali v roce 1930 nezávisle na sobě Náray-Szabó a Mehmel (Hughes a kol. 1989; Hughes a kol. 1990). Díky své krystalové struktuře umožňuje apatit velkou řadu chemických substitucí vedoucích ve svém důsledku mnohdy ke značným strukturním distorzím (Pan a Fleet 2002). Krystalová struktura apatitů pro svou složitost stále není plně pochopena (Hughes 2015). Apatit obsahující CO_3 ve své struktuře je přítomen v kostech a zubech všech obratlovců a dokonce i v některých patologických kalcifikacích (McConell 1973). Studium těchto biologických apatitů (hydroxylapatit s CO_3) je předmětem velkého zájmu. V poslední době se uvažuje o využití znalosti obsahu CO_3 ve struktuře apatitových kalcifikací jako o možném nástroji pro určení benigního či maligního tumoru (Hughes 2015). Hydroxylapatit je pro svou biokompatibilitu také používán jako tenký film na medicínských implantátech (Götze a kol. 2001).

Jako nejrozšířenější fosfát v zemské kůře je využíván jako hlavní zdroj fosforu (McConell 1973). Fosfor je důležitý nejen pro výrobu kyseliny fosforečné ale také pro výrobu aditiv, hnojiv a léčiv. Apatit se v přírodě vyskytuje ve všech typech hornin. V horninách magmatických, ve kterých patří mezi nejčastější akcesorie, ovlivňuje odebráním fosforu, halogenidů a dalších prvků významně magmatický krb (Piccoli a Candela 2002). Informace o textuře a chemickém složení apatitů zlepšuje pochopení chování volatilních a stopových prvků v magmatických horninách a souvisejících fluidech (Webster a Piccoli 2015). Apatit je také perfektní stopovač metasomatických přeměn fluidy v horninách, poskytuje informaci o složení, teplotách a trvání metasomatózy (Harlov 2015). Běžně je přítomen i v horninách metamorfovaných a sedimentárních (Hughes a Rakovan 2002). Také v těchto horninách ovlivňuje distribuci a vývoj stopových prvků. Dokonce se vyskytuje i extraterestrických materiálech (McCubbin a Jones 2015). Zvětráváním hornin se apatit dostává do globálního fosforového cyklu (Fillipelli 2002). Vzhledem k možným substitucím radioaktivních prvků se apatit používá také jako geochronometr (Rakovan a Hughes 2002). V případě substituce REE, Mn a dalších prvků do struktury apatitu jsou pozorovány luminiscenční vlastnosti (Waychunas 2002). Tyto vlastnosti jsou dále využívány v materiálovém inženýrství a laserovém průmyslu.

Cílem diplomové práce je chemická a strukturní charakteristika apatitů z vulkanických hornin Českého masívu. Samotné určení chemismu apatitů je doprovázeno katodoluminiscenčním studiem vzorků. Strukturní charakteristika studovaných vzorků je určena rentgenovou difrakcí a Ramanovou spektroskopií. Ramanova spektroskopie dovoluje ve struktuře pozorovat přítomnost CO_3 skupiny, která není jinými použitými metodami odhalitelná.

2. Krystalochemie apatitu

2. 1. Krystalová struktura

V krystalové struktuře apatitu existuje velké množství strukturních variací, které jsou způsobeny chemickými substitucemi nebo naopak vakancemi na kationových a/nebo aniontových pozicích (Hughes a Rakovan 2002). V přírodě obvykle krystalizuje v hexagonální prostorové grupě $P6_3/m$, ale jsou známy případy apatitů, u kterých z důvodu lokálního uspořádání monovalentních aniontů, dojde ke snížení symetrie na monoklinickou. V těchto méně častých případech pak krystalizují v prostorové grupě $P2_1/b$. V případě krystalizace v hexagonální prostorové grupě se mřížkové parametry pohybují v tomto rozmezí: $a = 9,3\text{--}9,6 \text{ \AA}$ a $c = 6,7\text{--}6,9 \text{ \AA}$. V závislosti na chemickém složení se parametry pro jednotlivé koncové členy výrazně liší, jak ukazuje **Tab. 1**. V případě krystalizace v pseudo-hexagonální monoklinické prostorové grupě $P2_1/b$ se mřížkové parametry pohybují v těchto mezích (**Tab. 2**).

Tab. 1. Mřížkové parametry koncových členů apatitu krystalizujících v hexagonální prostorové grupě $P6_3/m$. F = fluorapatit, OH = hydroxylapatit a Cl = chlorapatit. Převzato z Hughes a kol. 1989.

	$a \text{ (\AA)}$	$c \text{ (\AA)}$
F	9,397	6,878
OH	9,417	6,875
Cl	9,598	6,776

Tab. 2. Porovnání mřížkových parametrů hexagonálního a monoklinického apatitu. Převzato z Hughes a kol. 1990.

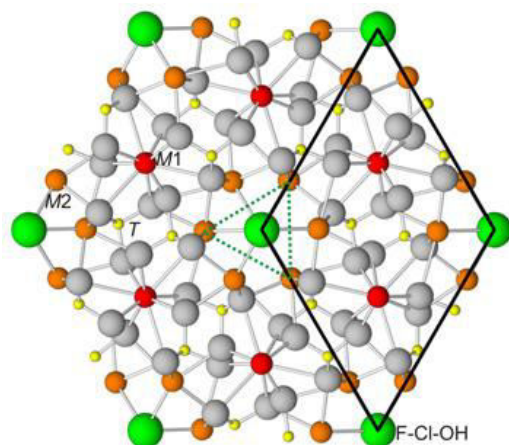
Mřížkové parametry (idealizované)	Hexagonální	Monoklinický
$a \text{ (\AA)}$	9,4615	9,4877
$b \text{ (\AA)}$	-	18,9628
$c \text{ (\AA)}$	6,8491	6,8224
$\gamma \text{ (}^\circ\text{)}$	-	119,9739

Krystalovou strukturu apatitu lze popsat krystalochemickým vzorcem: $M_1M_2M_3(TO_4)_3X$ pro $Z = 2$ (Pasero a kol. 2010). Strukturní pozice M1 a M2 jsou primárně obsazované vápníkem (Ca), poloha T fosforem (P) a pozice X jedním z monovalentních aniontů fluorem, chlorem nebo hydroxylovou skupinou (Hughes a Rakovan 2002). Kyslík (O) se v této struktuře nachází ve třech různých polohách O1, O2 a O3. Polohy M2, T, O1 a O2 leží ve speciální pozici v rovině s frakčními souřadnicemi $z = 1/4$ a $z = 3/4$ (**Tab. 3**). V těchto rovinách leží ideálně i pozice X, pokud je obsazena F. V případě substituce Cl nebo OH skupinou je tato pozice z roviny vychýlena nebo rozštěpena na dvě či dokonce čtyři symetricky ekvivalentní dílčí polohy s odpovídajícími obsazovacími faktory (Hughes a kol. 1989). Pokud je v pozici X zastoupeno více druhů aniontů, dochází ke vzniku tzv. aniontových sloupcových kanálů paralelních s osou c . Poloha M1 leží přibližně v rovinách s frakčními souřadnicemi $z = \sim 0$, $\sim 1/2$ a O3 leží v obecné poloze v rovinách s frakčními souřadnicemi $z = \sim 0,07$, $\sim 0,57$.

Tab. 3. Frakční souřadnice jednotlivých atomů ve struktuře fluorapatitu (F), hydroxylapatitu (OH) a chlorapatitu (Cl). Převzato z Hughes a kol. 1989.

	x	y	z
M1			
F	2/3	1/3	0,0010
OH	2/3	1/3	0,0014
Cl	2/3	1/3	0,0027
M2			
F	- 0,0071	0,2422	1/4
OH	- 0,0066	0,2471	1/4
Cl	0,0011	0,2576	1/4
T			
F	0,3689	0,3985	1/4
OH	0,3686	0,3987	1/4
Cl	0,3736	0,4058	1/4
O1			
F	0,4849	0,3237	1/4
OH	0,4850	0,3289	1/4
Cl	0,4902	0,3403	1/4
O2			
F	0,4667	0,5875	1/4
OH	0,4649	0,5871	1/4
Cl	0,4654	0,5908	1/4
O3			
F	0,2575	0,3421	0,0705
OH	0,2580	0,3435	0,0703
Cl	0,2655	0,3522	0,0684
X			
F	0	0	1/4
OH	0	0	0,1979
Cl	0	0	0,4323

Krystalovou strukturu hexagonálních apatitů lze popsat pomocí tří koordinačních polyedrů, které se v závislosti na obsazení pozice X liší (Hughes a kol. 1989). Fosfor je koordinován tetraedricky. Vápník leží ve dvou různých strukturních polohách, v případě polohy M1 je koordinován devítičetně a v případě M2 pozice by mohl být považován za oktaedricky koordinovaný, ale ve fluorapatitu a hydroxylapatitu existuje další slabá vazba k poloze O1, a proto je považován za sedmičetně koordinovaný. Vliv obsazení X pozice na fosforem obsazovaný tetraedr a na polyedr obsazovaný vápníkem M1 je minimální, zatímco u polyedru obsazovaného vápníkem M2 je tento vliv významný (Tab. 3).



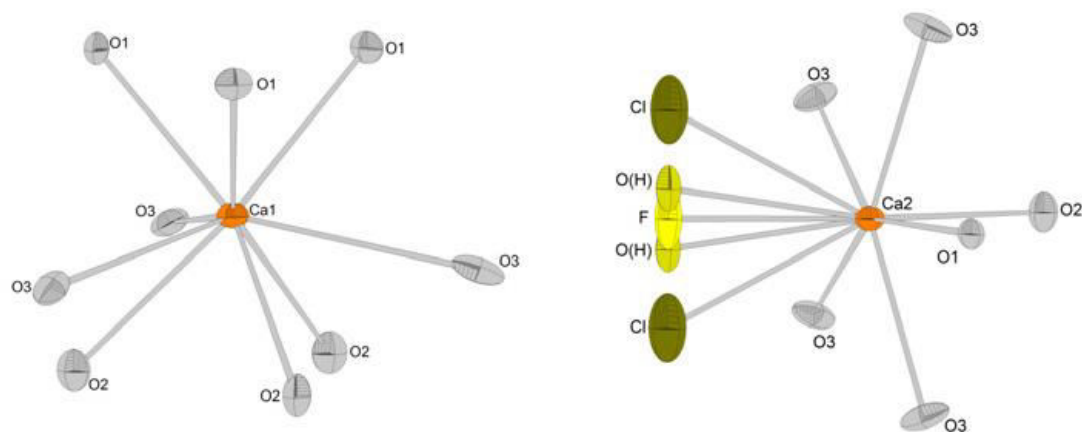
Obr. 1. Pohledve směru osy *c* na krystalovou strukturu apatitu. Základní buňka je vyznačena černou linkou. Převzato z Hughes a Rakovan 2015.

TO₄ tetraedr

Fosfor leží v centru tetraedru ve speciální pozici *6h* a kolem něj leží 4 kyslíky (Hughes a Rakovan 2002). Konkrétně se jedná o jeden v poloze O1, O2 a dva v pozici O3. Tento polyedr je pro všechny tři koncové členy téměř shodný. Změny v obsazení X pozice mají na meziatomové vzdálenosti i na úhly mezi atomy v tetraedru jen malý vliv (Hughes a kol. 1989). Rozdíly ve vazebných délkách u analogických množin vazebných délek mezi tetraedry koncových členů je maximálně 0,008Å, u průměrné délky vazby je pak maximálně 0,005Å. Podobně se variace vazebných úhlů O–P–O pohybuje mezi 0,1 – 1,1°. Úhlová změna vzhledem k osám *a* a *b* mezi vazbami P–O1 a P–O2 přibližně o 1°, může odrážet mírnou dislokaci vápníku v pozici M2, která je vyvolaná posunem Cl v pozici X v rovině tvořené třemi vápníky v pozici M2 blíže k příslušnému Ca.

Polyedr M1O₉

Vápník v pozici M1 leží ve speciální pozici *4f* a je obklopen devíti kyslíky. Pro tuto pozici se hodnota frakční souřadnice *z* blíží 0 a ½, a váží se k ní tři kyslíky O1 a tři kyslíky O2, které leží v rovině $z = \frac{1}{4}$ rep. $\frac{3}{4}$ (**Obr. 2**). Další tři kyslíky O3 jsou téměř koplanární s M1 (Hughes a Rakovan 2002).



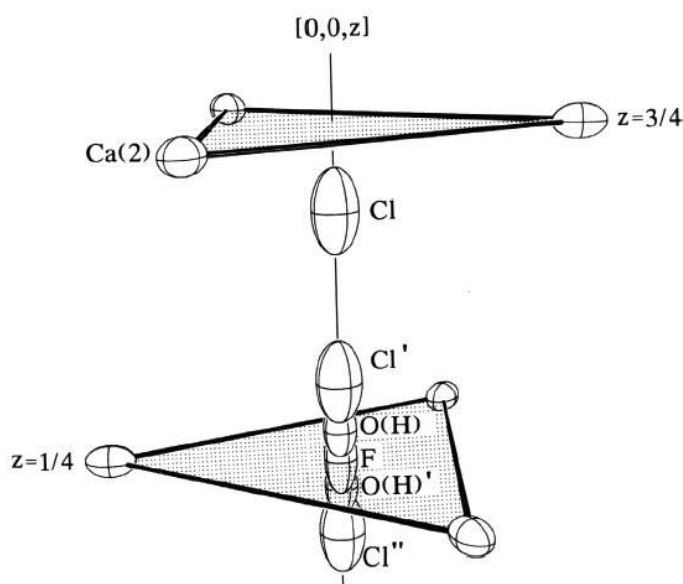
Obr. 2. Vizualizace polyedrů M1 a M2, které jsou obsazovány vápníkem. Převzato z Hughes a Rakovan 2015.

Největší variabilitu v délce vazby s ohledem na obsazení polohy X ukazuje vazba mezi M1–O3. Mezi koncovými členy se u analogických množin vazebných délek její délka liší o 0,014 Å. Průměrná délka vazby se v tomto polyedru liší jen o 0,005 Å. V závislosti na různé hodnotě frakční souřadnice z této pozice mezi koncovými členy dochází k mírnému (1–3°) odklonu orientace vazeb vůči krystalografickým osám.

Polyedr M₂O₅XO

V tomto polyedru dochází k největším strukturálním změnám v závislosti na obsazení pozice X. Vápník v pozici M2 leží ve speciální poloze $6h$. Je obklopen šesti kyslíky, konkrétně jedním O1, O2 a čtyřmi kyslíky O3. Vápník v poloze M2 je také vázán ke sloupcovému aniontu X. Délka této vazby mezi M2–X přímo závisí na typu aniontu, který se v pozici nachází (**Obr. 2**). Délka této vazby ve fluoapatitu je 2,311 Å, v hydroxylapatitu 2,385 Å a ve chlorapatitu je 2,759 Å. Největší variabilitu v délce vazby mezi vápníkem a kyslíkem představuje vazba M2–O1, která je pro fluorapatit a hydroxylapatit téměř shodná, ale v případě chlorapatitu je delší o 0,20 Å.

Kationty v pozici M2 tvoří v rovinách s frakční souřadnicí $z = 1/4$ a $3/4$ trojúhelníky, v jejichž středu leží aniont X (Hughes a Rakovan 2002). Všechny tři kationty jsou vázány k centrálnímu aniontu, který leží v případě F ve speciální poloze $2a$ se $z = 1/4$ a $3/4$. OH skupina a Cl jsou příliš velké, aby mohly ležet v této rovině, a jsou tedy posunuty nad nebo pod ní (**Obr. 3**).

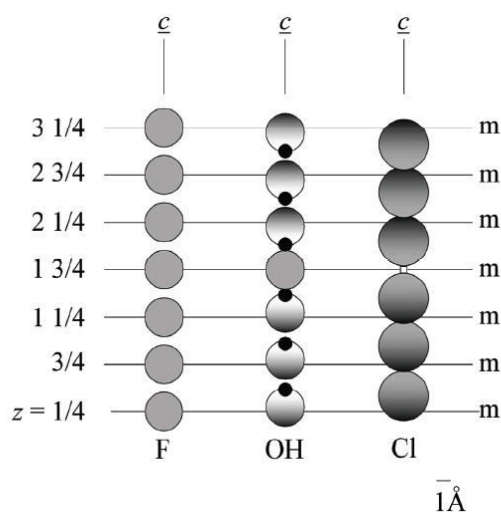


Obr. 3. Roviny definované třemi vápníky v pozicích M2 a možná postavení sloupcových aniontů vzhledem k těmto rovinám a vůči sobě. Převzato z Hughes a kol. 1990.

OH skupina je posunuta o 0,35 Å nad nebo pod rovinu tvořenou trojúhelníky vápníků, Cl je přemístěn o 1,2 Å nad nebo pod tuto rovinu (Hughes a kol. 1989). Neuspořádanost OH skupiny a Cl odráží nutné strukturální změny mezi sloupcovými anionty a M2 kationty pro přizpůsobení struktury apatitu OH a Cl aniontům. Délka vazby mezi třemi M2 kationty (a k tomu vázaná plocha trojúhelníku) kolísá od 4,002

Å (6,94 Å²) pro fluorapatit přes 4,084 Å (7,22 Å²) pro hydroxylapatit k 4,273 Å (7,91 Å²) pro chlorapatit.

S ohledem na svou velikost a v důsledku ní i délku vazby Ca–Cl je chlor vysunut z polohy (0, 0, ¼) do dvou dílčích poloh (0, 0, 0,4323) a (0, 0, 0,0677) s polovičními obsazovacími faktory. Mackie a kol. (1972) poukázal na fakt, že v případě čistého chlorapatitu se všechny anionty Cl uspořádají po jedné z pozic nad nebo pod rovinou s frakční souřadnicí $z = \frac{1}{4}$ (citováno z Hughes a kol. 1989). Sousední aniont chloru ve směru osy **b** je ve sloupcích [00z] uspořádán v opačném směru. Tímto vzniká monoklinická struktura $P2_1/b$, která má parametr b dvojnásobně delší než je délka parametru b v hexagonálním chlorapatitu. Monoklinická symetrie byla prokázána i u přírodního chlorapatitu složením velmi blízkým koncovému členu (Hughes a kol. 1989, Hughes a kol. 1990). Podle nejnovějších ustanovení Mezinárodní mineralogické asociace však nejsou monoklinické apatity samostatné minerální druhy, ale jedná se o polymorfní modifikace hexagonálních fází (Pasero a kol. 2010). Platné názvy pro monoklinické fáze jsou chlorapatit – M, případně hydroxylapatit – M. Zároveň jsou ale známé chlorapatity se složením, které se blíží složení koncového členu, s hexagonální symetrií (Hughes a kol. 1989). Anionty Cl jsou v tomto případě také vychýleny z $2a$ polohy, ale nejsou uspořádány. Sloupcové anionty mohou být uspořádány lokálně nad nebo pod rovinou definovanou M2 kationty, ale celková symetrie zůstává hexagonální. Pro zachování celkové hexagonální symetrie musí sekvence sloupcových aniontů ve směru osy **c** obsahovat vakanci, která obrátí smysl uspořádání aniontů Cl (**Obr. 4**). V chlorapatitu se může vytvořit další slabá vazba vápníku v M2 poloze k druhému Cl aniontu (Cl'), který je v pozici vzdálené o ½ délky základní buňky od polohy aniontu Cl. Vazebná délka M2–Cl' je 3,27 Å. Kvůli této vazbě je v chlorapatitu redukována vazba mezi M2–O1.



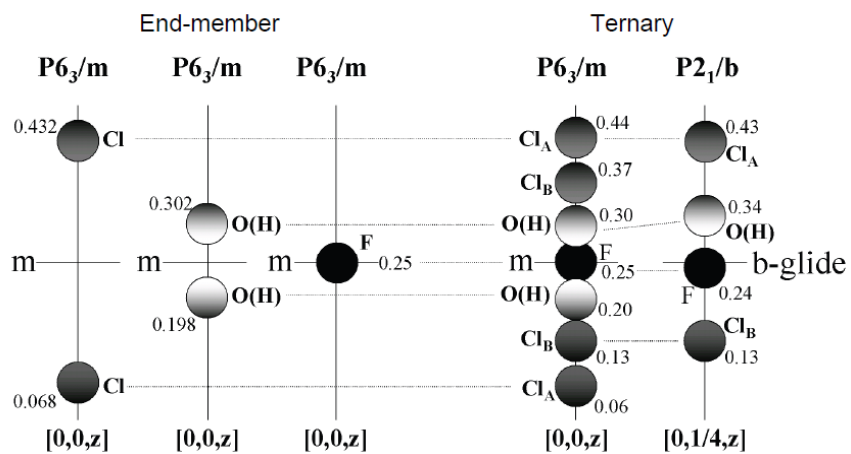
Obr. 4. Uspořádání sloupcových aniontů v hexagonálním fluorapatitu, hydroxylapatitu a chlorapatitu, které jsou složením blízké koncovým členům. Ve fluorapatitu (sloupec F) anionty leží v pozicích (00z) o $z = \frac{1}{4}$ a $\frac{3}{4}$. Pro zachování hexagonální symetrie musí sekvence v hydroxylapatitu (sloupec OH) obsahovat poruchu v podobě vmezeřeného aniontu F nebo vakance, která umožní obrátit smysl uspořádání hydroxylové skupiny. V případě chlorapatitu (sloupec Cl) jsou anionty chloru příliš velké, aby byl mezi ně umístěn aniont F, tudíž může být smysl uspořádání obrácen pouze vakancí. Převzato z Hughes a kol. (1989).

Podobně lze v hydroxylapatitu v důsledku nedostatku vakancí nebo příměsí F aniontu také dojít v jednom sloupci k uspořádání OH skupin nad (0,35 Å) nebo pod rovinu (0, 0, ¼). V sousedním sloupci pak dojde k uspořádání opačnému. Tím dojde ke snížení symetrie. Hydroxylapatit pak

krystalizuje v monoklinické prostorové grupě $P2_1/b$ s dvojnásobnou základní buňkou ve směru osy **b**. V přírodních apatitech existuje dostatečné množství vakancí nebo příměsí F, které obrací smysl uspořádání. I přes lokální uspořádání tak struktura zůstává celkově hexagonální (**Obr. 4**). I přesto Chakhmouradian a Medici (2006) poukázali na existenci přírodního hydroxylapatitu – M s monoklinickou strukturou (citováno z Pasero a kol. 2010).

Ternární apatity

Apatity složením blízké koncovým členům nejsou v přírodě běžné, mnohem častější je výskyt apatitů s binárním či ternárním složením, což sebou přináší komplikace v interpretaci zaujímání $(0,0,z)$ pozic jednotlivými anionty/aniontovými skupinami (Hughes a Rakovan 2002, Hughes a kol. 1989). Rozsah pevného roztoku mezi koncovými členy není dodnes přesně charakterizován. Z popisu struktury výše je ale zřejmé, že se mísení neobejde bez strukturních omezení. V ideálním případě obsazení pozice X fluorem jsou ve struktuře anionty ve dvou speciálních pozicích $2a$ vzájemně od sebe oddělených o $c/2$ tedy přibližně 3,4 Å. Přibližná poloha OH skupiny je v $(0, 0, 0,20)$ a $(0, 0, 0,30)$ a tedy i v pozici $(0, 0, 0,70)$ a $(0, 0, 0,80)$, polovičně obsazených. Aniont Cl by ležel v případě struktury popsané výše v pozici $(0, 0, 0,43)$ a $(0, 0, 0,07)$ a tedy i v $(0, 0, 0,93)$ a $(0, 0, 0,57)$ také polovičně obsazených (Hughes a kol. 1990). Tím dojde ke vzniku několika různých strukturních pozic, které se vzájemně ovlivňují. Reálné jsou ovšem pouze ty, u kterých je dodržena minimální meziatomová vzdálenost tedy 3,41 Å (**Obr. 5**). Nejbližším sousedem Cl aniontu ve sloupcích může být pouze další aniont Cl vychýlený ve stejném směru. Proto dochází u binárních a ternárních apatitů k posunu iontu Cl blíže k rovině definované třemi kationty Ca, oproti výše popsané struktuře. Tento posun umožňuje vstoupit ostatním aniontům do struktury. Například posun o 0,4 Å umožňuje vstup skupiny OH do následující pozice další roviny. S posunem pozice obsazované Cl ale dochází k rozštěpení pozice M2. Část atomů Ca ekvivalentního množství k množství Cl se vychýlí z původní pozice, aby zachovala ideální meziatomovou vzdálenost Ca–Cl ($\sim 2,7$ Å). Ve struktuře pak vznikají dvě pozice M2: M2_A, ve které se Ca váže k F nebo OH skupině (nebo k neposunutým Cl) a M2_B, ve které je Ca vázáno k vychýleným Cl aniontům. V tomto případě ale může dojít také k rozštěpení pozice Cl na dvě: pozici Cl_B $(0, 0, 0,37)$, která se váže k M2_B a je následována ve sloupci skupinou OH a pozici Cl_A, která je v posloupnosti aniontů podél osy **c** následována vakantní pozicí. Pokud jsou Cl atomy rozděleny mezi jednotlivé pozice stejným směrem v každé sadě, změní se lokální monoklinická symetrie na celkovou hexagonální. Sloupcové anionty tedy interakcí mezi sebou vytvářejí Markovovy řetězce ve směru $[00z]$, které umožňují mísení všech tří koncových členů bez nutnosti přítomnosti vakancí, jak je vyobrazeno na **Obr. 5** (Hughes a kol 1990). Důsledkem uspořádání sloupcových aniontů je snížení symetrie na monoklinickou. Ostatní atomy leží v pozicích podobných ternárním apatitům hexagonálním. Sloupcové anionty leží vždy jen v jedné ze symetricky ekvivalentních pozic. Pozice F a Cl se příliš nemění, ale OH skupina je velmi citlivá na přítomnost Cl, a je v důsledku jeho přítomnosti výrazně posunuta (**Obr. 5**). Není známo, jak běžné jsou monoklinické apatity v přírodě a ani za jakých podmínek dochází k jejich krystalizaci.



Obr. 5. Porovnání struktury koncových členů a ternárních apatitů se strukturou apatitů se složením blízkým koncovým členům. Přerušované čáry spojují odpovídající si pozice v různých strukturách. Převzato z Hughes a Rakovan (2002).

2. 1. Chemické substituce v apatitech

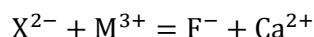
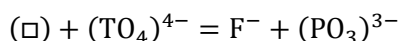
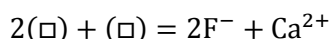
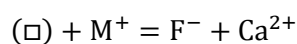
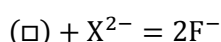
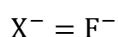
Apatity jsou řazeny do superskupiny apatitu, která je zahrnuje minerály se společným obecným vzorcem $M_1M_2M_3(TO_4)_3X$ pro $Z = 2$ (Pasero a kol. 2010). Do superskupiny apatitu patří řada minerálů, mezi nimiž existují kompletní či částečné pevné roztoky (Pan a Fleet 2002). Je sem řazeno i velké množství syntetických fází, které se v přírodě nevyskytují, ale prvky do nich vstupující jsou známy ve stopovém množství i v přírodních minerálech této superskupiny. Tyto substituce v některých případech způsobují snížení symetrie (**Tab. 4**). Do krystalové struktury apatitu může díky jeho strukturální variabilitě vstoupit do různých strukturálních pozic velké množství různých chemických prvků.

Tab. 4. Chemické složení a symetrie jednotlivých minerálůapatitové superskupiny. Otazník symbolizuje, že minerál je metamiktní a jeho symetrie není známa. Převzato z Pan a Fleet (2002).

<i>Mineral name</i>	<i>Formula</i>	<i>Space Group</i>	<i>Reference</i>
fluorapatite	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	$P6_3/m$	Hughes et al. (1989)
hydroxylapatite	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	$P2_1/b$	Ikoma et al. (1999)
chlorapatite	$Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$	$P2_1/b$	Mackie et al. (1972)
fermorite	$Ca_{10}(PO_4)_3(AsO_4)_3(OH)_2$	$P2_1/m$	Hughes & Drexler (1991)
alforsite	$Ba_{10}(PO_4)_6Cl_2$	$P6_3/m$	Newberry et al. (1981)
pyromorphite	$Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$	$P6_3/m$	Dai & Hughes (1989)
strontium-apatite	$Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	$P6_3$	Pushcharovskii et al. (1987)
belovite-(La)	$Sr_6(Na_2La_2)PO_4)_6(OH)_2$	$P\bar{3}$	Pekov et al. (1996)
belovite-(Ce)	$Sr_6(Na_2Ce_2)PO_4)_6(OH)_2$	$P\bar{3}$	Rakovan & Hughes (2000)
deloneite-(Ce)	$NaCa_2SrCe(PO_4)_3FP_3$		Khomyakov et al. (1996)
svabite	$Ca_{10}(AsO_4)_3F_2$	$P6_3/m$	Welin (1968)
johnbaumite	$Ca_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$	$P6_3/m$	Dunn et al. (1980)
clinomimetite	$Pb_{10}(AsO_4)_6Cl_2$	$P2_1/b$	Dai et al. (1991)
hedyphane	$Pb_6Ca_4(AsO_4)_6Cl_2$	$P6_3/m$	Rouse et al. (1984)
mimetite	$Pb_{10}(AsO_4)_3Cl_2$	$P6_3/m$	Dai et al. (1991)
morelandite	$Ba_{10}(AsO_4)_3Cl_2$	$P6_3/m$ or $P6_3$	Dunn & Rouse (1978)
turneaureite	$Ca_{10}(AsO_4)_3Cl_2$	$P6_3/m$	Dunn et al. (1985b)
britholite-(Ce)	$Ce_6Ca_4(SiO_4)_6(OH)_2$	$P6_3$	Oberti et al. (2001)
britholite-(Y)	$Y_6Ca_4(SiO_4)_6(OH)_2P2_1$		Zhang et al. (1992)
chlorellestadite	$Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_3)_3Cl_2$	$P6_3$ or $P6_3/m$	Rouse et al. (1982)
fluorellestadite	$Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_3)_3F_2$	$P6_3/m$	Chesnokov et al. (1987)
hydroxyllestadite	$Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_3)_3(OH)_2$	$P2_1/m$	Hughes & Drexler (1991)
mattheddleite	$Pb_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3Cl_2$	$P6_3/m$	Steele et al. (2000)
cesanite	$Na_6Ca_4(SO_4)_6(OH)_2$	$P6_3/m$	Deganello (1983)
caracolite	$Na_6Pb_4(SO_4)_6Cl_2$	$P2_1/m$	Schneider (1967)
vanadinite	$Pb_{10}(VO_4)_6Cl_2$	$P6_3/m$	Dai & Hughes (1989)
melanocerite-(Ce)	$Ce_5(Si,B)_3O_{12}(OH,F) \cdot nH_2O$?	Anovitz & Hemingway (1996)
tritomite-(Ce)	$Ce_5(Si,B)_3(O,OH,F)_{13}$?	Hogarth et al. (1973)
tritomite-(Y)	$Y_5(Si,B)_3(O,OH,F)_{13}$?	Hogarth et al. (1973)

Substituce v pozici X

Pozice X je v přírodních apatitech primárně obsazována monovalentními anionty F, Cl nebo aniontovou skupinou OH. Do této pozice mohou vstupovat další monovalentní anionty nebo aniontové skupiny jako např. Br, I, O₂, O₃, BO₂, NCO, NO₃ a NO₂, divalentní anionty nebo skupiny např. O, S CO₃, O₂, NCN a NO₂, vakance nebo neutrální či organické molekuly. Po zachování neutrality v minerálu musí substituce proběhnout jedním z těchto substitučních mechanismů.



Monovalentní substituce

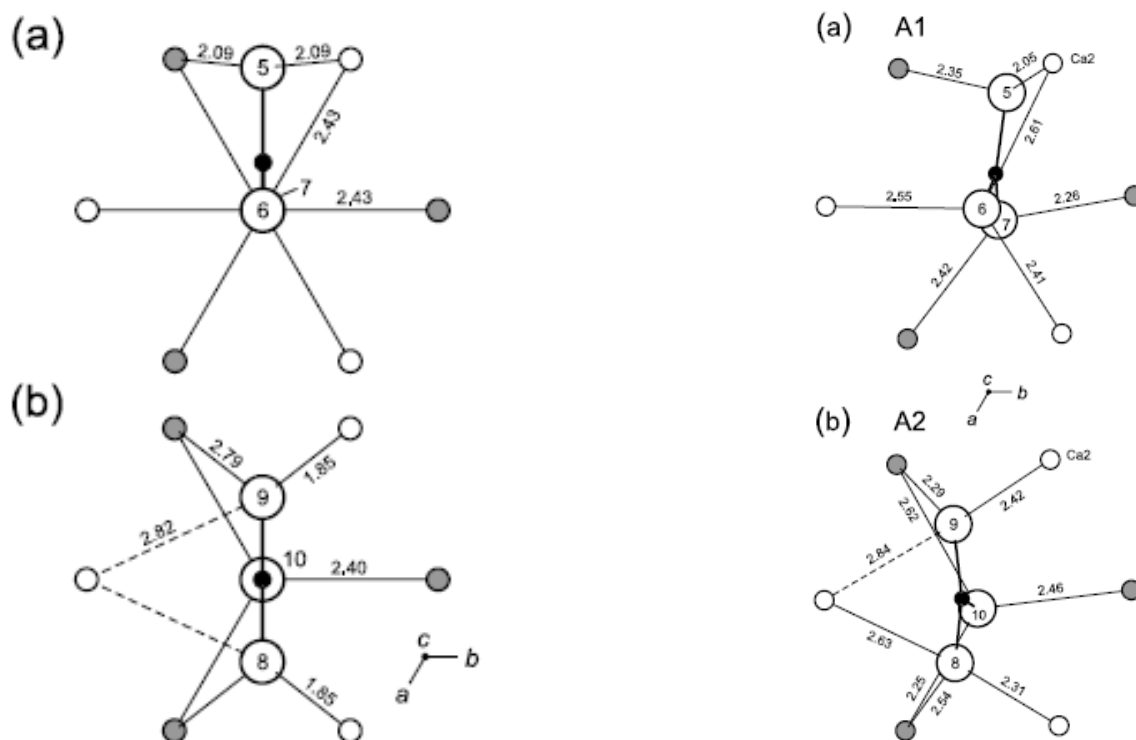
V přírodních apatitech jsou známy substituce Br a I. Ostatní monovalentní substituce jsou známy pouze ze syntetických analogů s apatitovou strukturou. V přírodních apatitech se Br a I vyskytují pouze ve stopovém množství, ale bylo syntetizováno i několik apatitů, ve kterých byla pozice X Br nebo I kompletně substituována. Na základě zpřesňování struktur fází syntetizovaných při těchto experimentech je známo, že Br ani I nevstupují do pozice 2a, ale leží ve speciální pozici 2b (0, 0, 0) resp. (0, 0, 1/2). Z tohoto uspořádání je zřejmá nekompatibilita pevného roztoku s F, Cl nebo OH, která by částečně vysvětlovala malé zastoupení Br a I v přírodních apatitech. Dalším důvodem je nekompatibilita těchto prvků, které proto zůstávají v tavenině. V přírodě jsou také známy apatity s částečně vakantní pozicí X. Ze syntetických analogů známe i členy s kompletně vakantní pozicí. Vakance ve struktuře jsou kompenzovány ztrátou Ca. S vakancemi v pozici X jsou spojeny i substituce divalentních aniontů ve sloupcových kanálech.

Divalentní substituce

Je známá částečná či kompletní substituce v pozici X divalentními anionty nebo aniontovými skupinami. Kompletní substituce jsou známy především ze syntetických analogů. Ale je předpokládána i částečná substituce O v přírodě se vyskytujícími kyslíkem bohatými fluorapatitech.

V syntetických oxyapatitech byla pozice X aniontem O kompletně nahrazena. Dalším významným substituentem v přírodních apatitech je aniontová skupina CO_3 . Tento substituent se může být v apatitech zastoupen i v pozici T. Rozlišují se pak dva typy apatitů s CO_3 skupinou: A-typ, u kterého je karbonátová skupina v pozici X, a typ-B, u kterého nahrazuje aniontovou skupinu PO_4 . V přírodních apatitech je často skupina CO_3 substituována v obou pozicích (AB-typ). Apatity obsahující aniontovou skupinu CO_3 jsou velmi důležité, protože tvoří hlavní složku kostí a zubů obratlovců. Francolit a dahlit jsou názvy dříve hojně používané k pojmenování přírodních fluorapatitu a hydroxylapatitu nesoucích CO_3 . V těchto případech se nejedná o platná pojmenování, protože v přírodních apatitech není znám případ, kdy by skupina CO_3 byla dominujícím substituentem za tetraedrickou skupinu ani za sloupcové anionty.

Jsou ale známy experimenty, ve kterých se podařilo kompletně substituovat skupinu CO_3 do pozice X (Fleet 2004, Fleet a kol. 2011 a další). Zpřesňováním krystalových struktur těchto syntetických apatitů byly objeveny tři možné strukturní pozice, do nichž může skupina CO_3 vstupovat. Jednou z nich je pozice zastupující fosfor v tetraedrech (B-typ); tento model bude popsán níže. Další dvě strukturní uspořádání skupiny CO_3 jsou v rámci sloupcových aniontů. A1-typ, u kterého je rovina definovaná třemi kyslíky paralelní s osou **c**. Dva atomy O (na **Obr. 6** jsou znázorněny čísla 5 a 6) leží na ose **c** a třetí kyslík leží mimo tuto v rovině s frakční souřadnicí $z = \sim 0,5$. A A2-typ, u kterého je jen jeden kyslík je umístěn na ose **c**. Další dva jsou vychýleny z osy **c** a leží v rovině s frakční souřadnicí $z = \sim 0,593$. Atom C je umístěn na ose **c** v rovině s frakční souřadnicí $z = 0,5$. Struktura A2-typu je popsána na pouze vysokotlakých syntetických analozích.

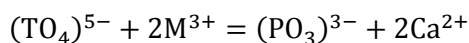
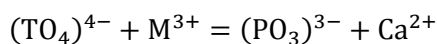
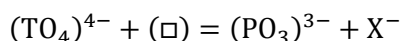
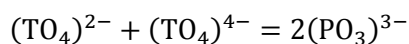
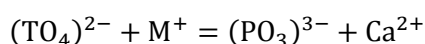
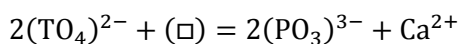
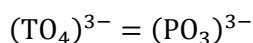


Obr. 6. Vlevo jsou uvedeny strukturní modely popisující obsazení sloupcových kanálů aniontovou skupinou CO_3 . Schéma (a) představuje pozici A1, schéma (b) pozici A2 popsané v textu. Pravá část obrázku představuje vizualizaci zpřesněných krystalových struktur syntetizovaných apatitů a jejich strukturní distorze nutné ke vstupu skupin CO_3 do struktury sloupcových aniontů. Šedě je znázorněn Ca v rovině s frakční souřadnicí $z = 1/4$, bílé Ca v rovině s frakční souřadnicí $z = 3/4$ a představují znázornění sloupcového kanálu. Větší bílé atomy s čísly představují kyslíky, a černé je znázorněn uhlík. Převzato z Fleet a kol. 2011.

Aby byl možný vstup skupiny CO₃ do kanálových dutin struktury apatitu, jsou nutné další distorze struktury např. rotace PO₄ tetraedru a další. Pokud je skupina CO₃ ve struktuře substituována i v tetraedrické pozici (AB-typ) je krystalová struktura ještě mnohem složitější. Někteří autoři uvažují na základě syntézy těchto fází i o existenci bikarbonátové skupiny v pozici X (Fleet a Liu 2007).

Substituce v pozici T

Za aniontovou skupinu PO₄ v minerálech apatitové superskupiny běžně do struktury vstupují další tetraedricky koordinované aniontové skupiny jako např. AsO₄, VO₄, SO₄, SiO₄ (Pan a Fleet 2002). Velmi diskutovaná je teoretická substituce OH), která je známa z hydrogranátů. Ale existence této substituce nebyla zatím prokázána. Za PO₄ mohou substituovat i aniontové skupiny, které nemají tetraedrickou koordinaci např. CO₃, BO₃ a ReO₅. Substituce do této strukturní pozice probíhá jedním z těchto substitučních trendů:



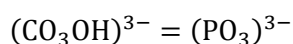
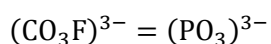
Trivalentní substituující aniontové skupiny

Mezi členy apatitové superskupiny existuje několik úplných pevných roztoků. Mezi nejvýznamnější z nich patří substituující skupiny AsO₄ a VO₄. Přítomnost těchto aniontových skupin v různém množství je známa i z přírodních apatitů. Další tetraedricky koordinované trivalentní aniontové skupiny substituující PO₄ jsou MnO₄ a CrO₄, ty jsou ale známy výhradně ze syntetických fází. Mezi

ne-tetraedricky koordinované trivalentní skupiny vyskytující je ve stopovém množství v přírodních apatitech patří aniontová skupina BO_3 .

Divalentní substituující aniontové skupiny

V přírodních apatitech je předpokládán rozsáhlý pevný roztok mezi $(\text{PO}_4)^{3-}$ a $(\text{SO}_4)^{2-}$. Tento předpoklad je potvrzen syntézou velkého množství analogů s různými obsahy S. Vzhledem k pozorované korelaci mezi S a Si v přírodních apatitech je předpokládána podvojná substituce mezi těmito prvky, která kompenzuje nižší náboj $(\text{SO}_4)^{2-}$ skupiny vyšším nábojem tetravalentní aniontové skupiny SiO_4 . Nižší náboj skupiny SO_4 může být také kompenzován podvojnou substitucí monovalentního kationtu např. Na za Ca v pozici M. Velmi důležitým substituentem je aniontová skupina CO_3 (B-typ). Podle Ivanova a kol. (2001) je CO_3 iont umístěn ve dvou náhodně obsazovaných vertikálních plochách (paralelních s osou c) substituovaného tetraedru (citováno z Fleet a kol. 2004). Tato substituce je kompenzovaná vakancí v pozici M. Není jasné, ve které z pozic M k této vakanci dochází. Někteří autoři předpokládají existenci substitucí:



Tento předpoklad je založen hlavně na chemických analýzách přírodních a syntetických apatitů s CO_3 , ve kterých suma sloupcových aniontů, které se dají měřit, tedy F + Cl, přesahuje 1 apfu pro $Z = 2$ (Pan a Fleet 2002). Aniontová skupina CO_3F resp. CO_3OH se předpokládá být tetraedricky koordinovaná. Dříve neexistovaly žádné důkazy (např. IČ spektroskopie, NMR spektroskopie) potvrzující tuto hypotézu. Přebytek aniontu F v apatitech obsahujících CO_3 někteří autoři umísťují do intersticiálních poloh (Regnier a kol. 1994). Naproti tomu nověji na základě výsledků z měření NMR spektroskopie, které ukázalo dvě různá prostředí F, lze uvažovat o umístění nadbytečný F do tetraedru CO_3F , ve kterém skupina CO_3 tvoří šikmé čelo tetraedru a F definuje zbývající vrchol (Yi a kol. 2013). Tento defekt ve struktuře vede ke vzniku pásu s maximem 864 cm^{-1} pozorovaného v IČ spektroskopii. Obecně se ale předpokládá, že přebytek F aniontu představuje experimentální artefakt při stanovování chemického složení apatitů pomocí EPMA (Stormer a kol. 1993, Goldoff a kol. 2012, a další).

Tetravalentní substituující aniontové skupiny

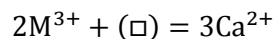
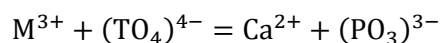
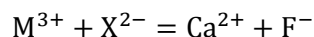
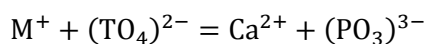
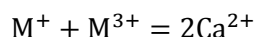
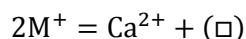
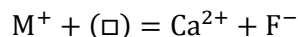
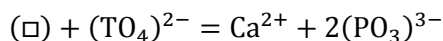
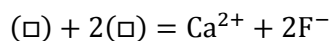
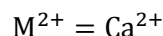
Mezi apatity obsahujícími PO_4 a SiO_4 se předpokládá rozsáhlý pevný roztok na základě dat měřených na přírodních i syntetických apatitech. Rozdílný náboj může být kompenzován skupinou SO_4 nebo substitucí trojmocného kationtu do pozice M (Pan a Fleet 2002). Nejčastěji se jedná o REE a Y. Změna náboje může být také kompenzována vakancí v pozici X. Mezi další substituující tetravalentní aniontové skupiny patří také GeO_4 . Tento substituent je v apatitech znám pouze ze syntetických analogů.

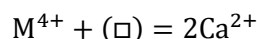
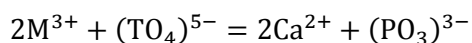
Pentavalentní substituující aniontové skupiny

Mezi tyto skupiny aniontů patří např. SiO_3N nebo BO_4 (Pan a Fleet 2002). Tyto substituce jsou provázeny substitucí trojmocných REE a Y v pozici M. Tyto substituce jsou ale opět známe jen ze syntetických analogů.

Substituce v pozici M

Ve struktuře apatitu, jak již bylo zmíněno dříve, existují dvě různě koordinované polohy primárně obsazované Ca: pozice M1 a pozice M2. Vápniček ve fázích ze superskupiny apatitu zastupuje celá řada substituentů (Sr, Pb, Ba, REE, Th, U a další). Pozice M může být také částečně vakantní (Pan a Fleet 2002). Substituce v pozici M jsou řízeny těmito substitučními mechanismy:





Divalentní kationty

Jedním z nejběžnějších substituentů za Ca je ve struktuře apatitu Sr. Dokonce i v přírodních apatitech existuje rozsáhlý pevný roztok mezi odpovídajícími koncovými členy. Na základě zpřesňování dat z difrakčních experimentů Sr bohatých apatitů je známo, že Sr upřednostňuje strukturní pozici M2 (Hughes a kol. 1991). Preference pro tuto pozici klesá s rostoucím obsahem Sr ve struktuře (Pan a Fleet 2002). V čistém chlorapatitu se také posouvá pozice X z (0, 0, 0,44) do (0, 0, 1/2), pokud je více než 48% Ca nahrazeno Sr. Tento jev vede ke vzniku SrO_6Cl_2 koordinačních polyedrů. Je známo několik Sr bohatých členů superskupiny apatitu např. stronadelfit s ideálním složením $Sr_5(PO_4)_3F$ nebo fluorstropit s ideálním složením $SrCaSr_3(PO_4)_3F$ (Pasero 2010). Úplný pevný roztok je znám pro syntetické chlorapatity a hydroxylapatity obsahující Ca a Pb (Pan a Fleet 2002). Ze zpřesněných monokrystalových difrakčních dat Pb apatitů syntetizovaných za vysokých teplot, bylo usouzeno, že Pb upřednostňuje podobně jako Sr také pozici M2. V chlorapatitech obsahujících Ca a chlorapatitech obsahujících Ba se předpokládá kompletní pevný roztok, zatímco v koncových členech složení fluorapatitu a hydroxylapatitu existuje velké pole nemísivosti. Ba upřednostňuje pozici M2 a tato preference se zvyšuje společně s narůstajícím obsahem Ba ve struktuře. Dalším významným substituentem v pozici M je Mn. Apatity obsahující Mn ve struktuře jsou v přírodě běžné. Významná je skutečnost, že přítomnost Mn, mimo jiné prvky, ve struktuře, dává apatitu schopnost fluorescence. Maximální možný obsah Mn ve struktuře přírodního fluorapatitu je 1,37 apfu pro $Z=1$ (Hughes a kol. 1991). Vzhledem k úspěšné syntéze čistě Mn-chlorapatitu, je možná existence rozsáhlejšího pevného roztoku v přírodních chlorapatitech (Pan a Fleet 2002). Ze zpřesnění difrakčních dat byla zjištěna preference Mn k pozici M1, ale není zcela vyloučen z pozice M2 (Hughes a kol. 1991). Preference Mn k pozici M1 klesá v závislosti na vzrůstajícím obsahu Mn (Pan a Fleet 2002). Železo se v přírodních apatitech objevuje v menším až stopovém množství, tedy málokdy obsahy Fe přesáhnou 1 hm. % FeO. U tohoto prvku zatím není prokázána jednoznačná preference mezi pozicemi M1 a M2. V případě Mg je prokázána částečná míšivost v fluorapatitech, ale také je známa existence kompletního pevného roztoku mezi čistými hydroxylapatity a hydroxylapatity obsahující Mg ve struktuře. Zároveň je ale dokázána možnost, ve které je část kationtů Mg sorbována na povrchu krystalu. Další divalentní kationty např. Ni, Co, Cd, Cu, Zn, Sn a Eu jsou v přírodních apatitech přítomny jen ve stopovém množství. Rozsáhlejší pevné roztoky jsou pak známy ze syntetických analogů.

Monovalentní kationty

Mezi nejvýznamnější monovalentní kationty patří Na. Sodík patří k běžným substituentům v přírodních apatitech. Společně s dalšími monovalentními kationty např. K, Li a Rb, které jsou ale v přírodních apatitech zastoupeny pouze ve stopovém množství, upřednostňuje Na pozici M1. Běžně je z důvodu zachování elektroneutality se substitucí monovalentních kationtů spojena substituce trivalentních kationtů REE.

Trivalentní kationty

Mezi nejvýznamnější trivalentní substituenty patří REE a Y (Pan a Fleet 2002). Tyto substituce, řídící se několika substitučními trendy, které musí kompenzovat vyšší náboj, jsou známy ze syntetických i přírodních apatitů. U fluorapatitů, hydroxylapatitů a oxyapatitů dávají tyto prvky přednost strukturní pozici M2. U chlorapatitů s výjimkou Nd, které má silnou afinitu k pozici M2, přednostně obsazují pozici M1. Dalšími prvky, které jsou předmětem zkoumání v syntetických fázích, patří Bi, Cr a Sb. Antimon navíc dodává fluorapatitu fluorescenční aktivační účinky.

Tetravalentní kationty

Substituce Th a U jsou známy i z přírodních apatitů (Pan a Fleet 2002). Do struktury vstupují na základě trendu, kdy jsou dva kationty vápníku nahrazeny jedním tetravalentním kationtem a vakancí. Jejich přítomnost ve struktuře se často využívá ke stanovování stáří apatitů (Hughes a Rakovan 2002).

3. Vulkanismus českého masívu

Český masív (ČM) je největším souvisle vystupujícím fragmentem variského orogénu, který vystupuje z podloží mladších povariských platformních sedimentů (Kachlík 2003). Na jeho stavbě se podílejí především horniny prekambriického a paleozoického stáří (Chlupáč a kol. 2011). Nejstarším dokladem vulkanismu na našem území jsou zachované reliktů více či méně přeměněných hornin proterozoického stáří. Již koncem kambria proběhla další éra vulkanické činnosti. Tato vulkanická činnost doprovázela v paleozoiku mořskou sedimentaci a dochovala se především v Barrandienu. Dalším projevem vulkanismu je kenozoický vulkanismus, který započal na konci křídly a pokračoval až do kvartéru.

3. 1. Paleozoický vulkanismus

Doklady o paleozoickém vulkanismu se dochovaly především na území Barrandienu (Chlupáč a kol. 2011). Nejstarším výskytem paleozoického vulkanismu jsou kambriické vyvěřeliny křivoklátsko-rokycanského komplexu. Jedná se o suchozemské výlevy andezitů, dacitů a ryolitů různého typu. Opakované výlevy jsou vázány na poruchové pásmo SV–JZ směru. Sukcese láv začala u bazičtějších členů a pokračovala ke kyselým produktům. Tato vulkanická činnost byla typicky polyfázová, výlevy se střídaly s explozivní činností. V ordoviku započala dlouhodobá vulkanická činnost komárovskeho komplexu, která je vázána také na poruchy SV–JZ směru. Produktem tohoto vulkanismu jsou bazické vyvěřeliny bazaltového typu, jejichž bazicita postupně vzrůstala od alkalických bazaltů až po olivinické bazalty. Nad samotnými výlevy, ale převládají hyaloklastika, která vznikají rychlým zchlazením lávy v kontaktu s mořskou vodou. Silurská vulkanická činnost se zachovala především v SZ křídle pražské pánve v Barrandienu. Největším je svatojanské vulkanické centrum v okolí Svatého Jana pod Skalou. Produkty vulkanismu byly především alkalické bazalty, trachybazalty a trachyandezity s množstvím pyroklastik a hyaloklastitů. Zastoupeny jsou i horniny ultrabazické. Silurský vulkanismus se vyznačoval tvorbou subvulkanických těles o mocnosti až několika desítek metrů. Velké množství silurských vulkanitů je postiženo metasomatickými a autometamorfními procesy. Díky přeměně vápenatých živců na sodné, chloritizaci olivínu a výrazné karbonatizaci jsou horniny v dnešním stavu nepodobné původním bazaltům. V praxi se označují jako diabasy. V ordoviku i siluru Barrandienu je několik druhů diabasů (Hejtman 1981). Původní složení se uchovalo pouze v afanitických diabasech z ojedinelých pravých žil, naopak efuzivní diabasy jsou značně přeměněny. Efuzivní typy jsou na více místech vyvinuty v podobě polštářových láv, které dokládají vznik podmořskou vulkanickou činností. Na základě studia chemismu těchto vulkanitů se předpokládá, že vznikaly vulkanickou činností v extenzním režimu, a mají vnitrodeskový charakter (Patočka a kol. 1993). Některé členy jsou podobné bazaltům středoocéánských hřbetů.

3. 2. Kenozoický vulkanismus

Kenozoický vulkanismus je na území České republiky spjat s procesy alpské orogeneze v alpsko-karpatké oblasti (Chlupáč a kol. 2011). Lustrino a Wilson (2007) diskutují problematiku vztahu alpského vrásnění a vzniku kenozoického evropského riftového systému (ECRIS) převážně sv.-jz. směru v západní a centrální Evropě (citováno z Skála a kol. 2014). Riftová zóna se rozkládá od španělské Valencie přes francouzský Massif Central, Vogézy a Schwarzwald až k Českému masívu, kde je reprezentován zejména oherským, nebo též oháreckým riftem (OR). V oblasti severní Moravy a Slezska se kenozoické vulkanity soustřeďují v Nížkém Jeseníku např. v okolí Bruntálu (Chlupáč a kol. 2011) a jsou obvykle řazeny k labsko-oderskému zlomovému systému (Scheck a kol. 2002), který se projevuje v Německu, Polsku i České republice. Jedná se o nejvýchodnější část střeoevropské provincie alkalických vulkanitů a vyznačují se převahou olivinických bazaltoidů. V jihovýchodní

části Moravy vystupují kenozoické vulkanity na povrch v Bílých Karpatech východně od Uherského Brodu. Jedná se o žíly bazaltového, trachybazaltového až trachyandezitového složení, které nejsou porušeny karpatskými příkrovy a tudíž se jedná pravděpodobně o postorogenní vulkanity. Geneticky jsou spjaty s jednotkami Západních Karpat (Přichystal 1993).

Oherský rift (OR) je oblast v SZ části Českého masívu (ČM), ve které je zaznamenáno zvýšení vulkanické aktivity v období od středního oligocénu až po spodní miocén, a ve které došlo k nápadným poklesům během svrchního oligocénu až pozdního miocénu (Ulrych 2002). OR je asymetrická příkopová propadlina SZ–JV směru dlouhá cca 190 km. V uvedeném riftu docházelo během kenozoika v průniku magmat ze svrchního pláště k povrchu. Vulkanismus v ČM začal už ve svrchní křídě a pokračoval kontinuálně až do kvartéru (Ulrych a kol. 2011). Byly v něm rozpoznány dvě fáze vulkanismu produkující dvě různé horninové série.

Preriftový ultramafický ultraalkalický vulkanismus, který je tvořen unimodálními sériemi olivinického melilitolu–(polzeitu)–olivinického melilitu až olivinického nefelinitu. Preriftová fáze vulkanismu trvala od svrchní křídě (79 Ma) až do paleogénu (51 Ma). Produkty této fáze kenozoického vulkanismu jsou vázány výhradně na boční bloky pozdějšího OR a mohou být projevem nezávislého plášťového diapiru nebo předzvěsti následné riftogeneze.

Riftový alkalický vulkanismus OR je spjat s pasivním vyklenutím astenosféry v důsledku alpínské orogeneze. Izotopové složení a zastoupení stopových prvků indikuje více plášťových zdrojů. Tato vulkanická fáze je tvořena dvěma koexistujícími horninovými sériemi:

4. slabě alkalickou sérii tvořenou bazanitem až trachytem
5. silně alkalickou tvořenou nefelinitem nebo tefritem až fonolitem.

Riftový vulkanismus trval od svrchního miocénu (42 Ma) až do kvartéru (přibližně 0,26 Ma) a lze ho rozdělit do tří epizod:

Hlavní vulkanická epizoda trvala od 42 Ma po 16 Ma a je charakterizována bimodálním vulkanismem obou zmíněných horninových sérií v oblasti Českého středohoří (ČS), Lužických hor a labsko-oderského zlomového systému.

Pozdně miocenní epizoda trávající od 16 Ma do 7 Ma je v ČS charakterizována horninami odpovídajícími olivinickému foiditu. V oblasti chebsko-domažlického příkopu je tato epizoda zastoupena bimodálním vulkanismem silně alkalické série a slabě alkalickou sérií tvořenou bazaltem–trachybazaltem–(bazaltickým) trachyandezitem–trachytem až ryolitem. Recentní aktivita chebsko-domažlického zlomu se projevuje výrony CO₂, přítomností minerálních pramenů a mikroseismicitou vázanou na mariánskolázeňskou zlomovou zónu. Vzácně se vyskytuje unimodální vulkanismus též v oblasti labsko-oderského zlomového systému.

Nejmladší unimodální série (6 až 0,9 Ma) se vyskytuje pouze v oblasti chebské pánve (chebského zlomu) a Nížkého Jeseníku v okolí Bruntálu, kde se nacházejí nejmladší sopky na území České republiky. Tato série je tvořena olivinickým foiditem, méně hojně až olivinickým bazaltem.

České středohoří (ČS)

ČS představuje největší vulkanický relikv v rámci OR v oblasti ČM. ČS nezahrnuje pouze samotnou oblast vulkanického komplexu, ale za jeho součást se považují i solitérní výskyty vulkanických hornin v České křídové pánvi a Krušných horách. Výskyty vulkanitů v Lužických horách jsou pokládány za severovýchodní pokračování ČS. Celkově tvoří vulkanické pohoří 20–25 km široké a 80–90 km

dlouhé. V JZ okrajové části se vyskytují granátonosné diatrémy s problematickým výskytem diamantu, moissanitu apod. (Chlupáč 2011).

K nejvýznamnějším vulkanickým centrům ČS patří roztocké intruzivní centrum ležící na křížení dvou významných zlomových systémů u obce Povrly-Roztoky u Ústí nad Labem (Ulrych 2000b). Dalším významným vulkanickým centrem je osečenský komplex u Osečné v severních Čechách. V okrajové části ČS leží např. malé býčkovické intruzivní centrum. Toto centrum je tvořeno intruzí monzosyenitového složení se sodalitem, která má charakteristický žilný doprovod lamprofyků camptonitového složení

Doupovské hory (DH)

DH patří k nejzachovalejším vulkanickým komplexům OR (Ulrych 2002). Vystupuje na území, které má v průměru 30–40 km. DH nejsou tolik postiženy erozí jako ČS. Vulkanické produkty, lávy olivínem chudého nefelinitu/tefritu až trachybazaltu a pyroklastika, dosahují v nejzachovalejších částech mocnosti až 500 m. Je známo několik solitérních intruzí fonolitu a trachytu v oblasti jižního okraje komplexu, např. Andělská hora a Šemnická skála. V blízkosti krušnohorského zlomu v severní a SZ části komplexu je foiditová intruze bohatá Ti (Stráž nad Ohří).

S labsko-oderským zlomovým systémem je nejspíše spjato i intruzivní centrum královédvorské neboli těšnovské (Ulrych 2000b). Ve středočeské oblasti vystupují z karbonských sedimentů intruzivní centra martiněvské, tvořené ložními žilami ultramafických lamprofyků obsahující karbonáty, které patrně reprezentuje nejstarší kenozoický vulkanismus, a velkoujezdské tvořené žilami lamprofyků podobného složení doprovázených žilami bostonitu, trachytu a camptonitu. V této oblasti se vyskytují i solitérní vulkány např. Vinařická hora u Kladna, Slánská hora či Říp (Chlupáč 2011).

4. Studované vzorky v kontextu geologické situace

Ke studiu krystalochemických vlastností apatitů bylo vybráno 15 vzorků hornin s různým zastoupením apatitu. Horniny pocházejí především z oblastí kenozoického vulkanismu, Českého středohoří, Doupovských hor a labsko-oderského zlomového systému. Výjimku tvoří vzorky č. 5 a č. 15 (**Tab. 5**).

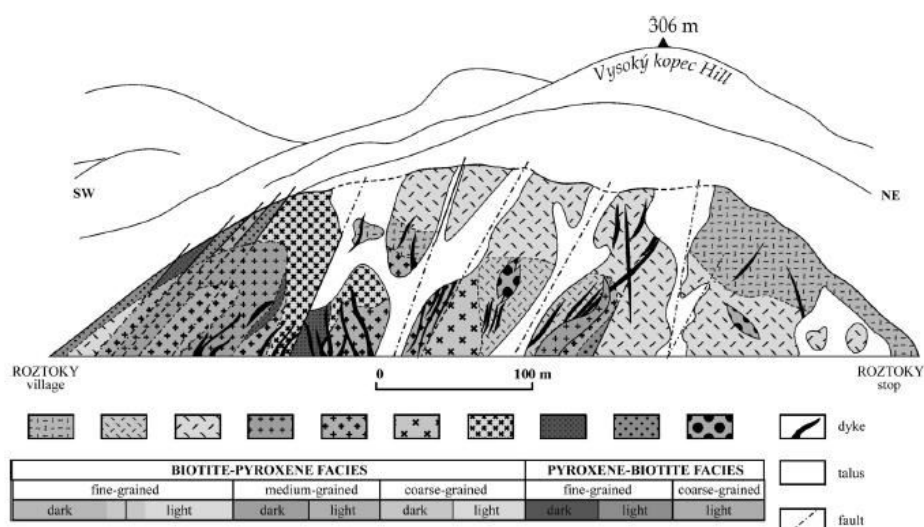
Tab. 5. Přehled lokalit a hornin vzorků.

Vzorek	hornina	lokalita	zdroj dat
1	ultramafický lamprofyr–polzenit (alterovaný)	Jiřetín pod Jedlovou, opuštěný lom u vlakové stanice Jedlová (žíla).	Skála a kol. (2015)
2	monzodiorit („rongstongit“)	údolí „Kohlergrund“ v Roztokách, štola Anna	Skála a kol. (2014)
3	camptonit (lamprofyr)	Dobkovice, opuštěný lom „Zajíček“, pravá stěna (subvertikální 1 m široká žíla v bazanitu)	Skála a kol. (2014)
4	ultramafický lamprofyr–polzenit (alterovaný)	nepojmenovaná elevace blízko Stožeckého kopce v Jiřetíně pod Jedlovou (xenolity ve vulkanické brekcii, která vyplňuje vulkanický krb/sopouch)	Skála a kol. (2015)
5	essexit - diabas	Hlásná Třebáň	Patočka a kol. (1993)
6	olivinický nefelinit	Podhorní vrch u Mariánských Lázní, opuštěný lom (žilný štok)	Ulrych (2000b)
7	ijolit–turjait pegmatoidní segregace	Podhorní vrch u Mariánských Lázní, opuštěný lom (žilný štok)	Ulrych (2000b)
8	trachyandesit	Kalich u Třebušína	Ackerman a kol. (2015)
9	zrnitý jílovitě rozložený xenolit	Smrčiny, kamenolom na olivinický nefelinit Libá u Aše	
10	korodovaný konkreciovaný xenolit fluorapatitu	Smrčiny, kamenolom na olivinický nefelinit Libá u Aše	
11	pegmatitický thomsonotický alkalický pyroxenit	přehrada Les Království, dvůr Králové nad Labem (ložní žíla v blízkosti přírodního kanálu)	Ulrych a kol. (1996)
12	olivinický melilitolit	Osečenský komplex (vrty)	Skála a kol. (2015)
13	monchiquit až camptonit	obec Veselí u Brenně	Ulrych a kol. (2014)
14	agregát apatitu na hyalitových kuličkách	Valeč	
15	diverzifikované shromáždění apatitů	jižní svah Maglovce u Vyšné Šebestové	Povondra a kol. (2007)

Detailní popis lokalit vzorků hornin

Vzorek č. 1 je ultramafický lamprofyry polzenitového typu (alterovaný) z lokality v Jiřetíně pod Jedlovou (Skála a kol. 2015). Vzorek pochází z opuštěného lomu u vlakové stanice Jedlová. Tato hornina patří nejspíše mezi žilné melilitické horniny vyskytující se v okolí řeky Ploučnice v severních Čechách. Melilitické horniny se v této oblasti projevovaly během pre-riftové periody. Jedná se o masivní, holokrystalickou, porfyrickou horninu s afanitickou základní hmotou. Obsahuje porfyrické vyrostlice klinopyroxenu a olivínu s obsahem forsteritové složky 82-88 mol. %. Základní hmota je tvořena převážně klinopyroxenem, flogopitem, nefelinem a melilitem. Jako akcesorické fáze se objevují magnetit a apatit. V této hornině se vyskytuje i monticelit.

Vzorky č. 2 a č. 3 pochází z roztockého intruzivního centra, dále RIC (Skála a kol. 2014). RIC leží na křížení centrálních zlomů oherského riftu a labsko-oderského zlomového systému v Českém středohoří (Ulrych 2000a). Toto intruzivní centrum je tvořeno třemi subvulkanickými horninovými sériemi a je prostorově doprovázené intruzivními horninami starší felzické série. Starší felzická série (43–38 Ma), složením bostonit–(nefelinický) fonolit, představuje intruzivní aktivitu předcházející vzniku samostatného RIC. V žíle bostonitu se vyskytují ryolity stejného stáří (43 Ma), které vznikly natavením rul z krystalinického podloží vystupujícím magmatem hornin série RIC a jsou s jejich vznikem spjaty pouze nepřímo. Vlastní hypabysální těleso RIC je tvořeno slabě alkalickou sérií (33--28 Ma) essexitu–monzodioritu s diferenciací leukomonzodioritu až sodalitického syenitu s diopsidicko-kaersutitovými kumuláty, které se také vyskytují v camptonitech a gauteitech mladších sérií. Mladší (31–26 Ma) silně alkalická žilná série je tvořena monchiquitem či camptonitem – tefrifonolitem až fonolitem nebo tinguaitem či nefelinickým syenitovým porfyrem. Slabě alkalická žilná série je tvořena gauteitem I–camptonitem až mondhaldeitem–(bostonitem II) až sodalitickým syenitovým porfyrem a končí gauteitem II či trachytem. Vlastní těleso roztocké monzodioritové intruze má nehomogenní vývoj s vertikálním rytmickým zvrstvením tvořeným zrnitostním, modálním (klinopyroxen–biotit) a skrytým mikrozvrstvením (**Obr. 7**).



Obr. 7. Řez nehomogenním tělesem monzodioritu roztockého intruzivního centra, převzato ze Skála a kol. 2014.

V okolí vlastního tělesa je systém velkého množství převážně radiálně uspořádaných žil. Složením se jedná z větší části o lamprofyry v menším množství o semilamprofyry, v malém množství jsou tvořeny fyzickými deriváty a bazaltickými horninami. S tělesem monzodioritu je spjatá neoidní epitermální

žilná Pb-Zn-Cu-(Ag,Te) mineralizace. Toto zrudnění je tvořeno sfaleritem, galenitem, méně častý je chalkopyrit a tetradrit. Žilovina je tvořena rodochrozit, dolomit, méně kalcitem, dále je přítomen chalcedon, křemen a baryt.

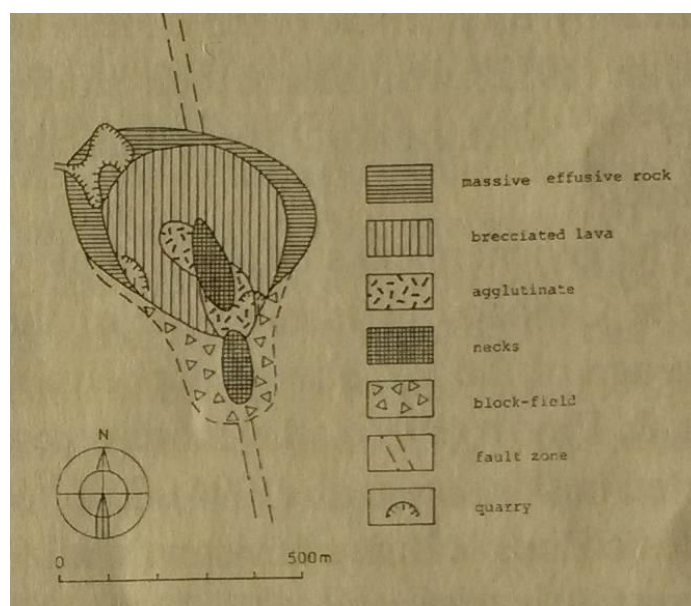
Vzorek č. 2 je středně zrnitý monzodiorit, který je tvořen plagioklasem a klinopyroxenem (Skála a kol. 2014). V závislosti na konkrétním zvrstvení mohou monzodiority vzácně obsahovat sektorově zonální klinopyroxeny, hornblendy (dříve obecné amfiboly - pouze v srůstech s klinopyroxeny).

Vzorek č. 3 představuje camptonit, který je spolu s monchiquitem nejčastější žilnou horninou v oblasti RIC. Hornina je složena z fenokrystů kaersutitu a flogopitu v jemnozrné základní hmotě.

Vzorek č. 4 je xenolit ultramafického lamprofyrového složení z vulkanické brekcie, vyplňující diatremu (Skála a kol. 2015). Jedná se nejspíše o alterovaný polzenit. Tento vzorek také patří k horninám z oblasti okolí řeky Ploučnice. Hornina je masivní, holokrystalická a porfyrická s afanitickou základní hmotou. Obsahuje porfyrické vyrostlice klinopyroxenu a olivínu s obsahem forsteritové složky 82–88 mol %. V základní hmotě se vyskytují klinopyroxen, flogopit a nefelin. Jako akcesorické fáze jsou přítomny magnetit a apatit.

Vzorek č. 5 je představitelem vulkanismu v siluru a pochází z Hlásné Třebáně (Patočka a kol. 1993). V této práci byl popsán jako essexitický diabas a přiřazen k sérii vulkanitů podobajících se intradeskovým tholeitům až přechodným bazaltům. Samotný vulkanismus je tvořen diferenciační sérií alkalických bazaltů–essexitických bazaltů–essexitů až ultrabazitů.

Vzorek č. 6 a č. 7 pocházejí z opuštěného lomu na Podhorním vrchu u Mariánských Lázní (Ulrych a kol. 2000b). Vulkán Podhorní vrch je situován blízko křížení mariánskolázeňské zlomové zóny. Podhorní vrch je tvořen dvěma výraznými morfologickými vyvýšeninami a je nejvyšším bodem Tepelské vysočiny. Stáří Podhorního vrchu bylo určeno na 15–12 Ma (Ulrych 2000a).



Obr. 8. Vulkanologický náčrt Podhorního vrchu, upraveno podle Cajze (1992), převzato z Ulrycha (2000b).

Vzorek č. 6 představuje masivní převládající horninu složení olivinického nefelinitu, který je tvořen převážně fenokrysty olivínu a mikrofenokrysty klinopyroxenu s částečně sklovitou základní hmotou (u efuzivních typů) tvořenou z nefelínu, klinopyroxenu, (skla), olivínu, Ti-magnetitu, biotitu a apatitu (Ulrych a kol. 2000b). V této hornině jsou hrubozrnné pegmatoidní šlíry tvořeny vyloučeninami ijolitového až turjaitového složení. Tuto horninu představuje **vzorek č. 7**. Jedná se o pegmatoidní šlír nefelinit–melilitového pyroxenu. Ve výlevné části olivinického nefelinitu je charakterizován přechody z hrubozrnné pegmatoidní horniny po jemnozrnnou porézní horninu složení olivinického nefelinitu. Minerální paragenese pegmatoidních šlír je tvořena nefelínem, klinopyroxenem, melilitem a/nebo vzácně leucitem a sanidinem. Dále jsou přítomny Ti-magnetit, apatit, olivín a sodalit.

Vzorek č. 8 pochází z vypreparovaného tělesa fonolitu kopce Kalich u Třebušína v Českém středohoří (Ackerman a kol. 2015). Konkrétně se jedná o horninu trachyandesitového složení. Tato hornina obsahuje velké vyrostlice plagioklasů (větší než 1 cm) a klinopyroxenů. Dále mohou v hornině být menší vyrostlice amfibolu, rhönitu, biotitu, olivínu, živců a foidů. Základní hmota převážně obsahuje plagioklas, klinopyroxen a Fe-Ti oxidy.

Vzorky č. 9 a č. 10 byly ke studiu zapůjčeny Dr. Rojíkem a pocházejí z oblasti sokolovské pánve. Konkrétně pocházejí z činného lomu na olivinický nefelinit Libá u Aše, Smrčiny (p. Rojík emailová komunikace). V kráteru (**Obr. 9**), který byl letos na jaře převážně odtěžen, se nacházela argillizovaná pyroklastika s vysokými obsahy Sr, P, REE.



Obr. 9. Kráter, v Kamenolomu olivinického nefelinitu Libá u Aše, obsahující argillizovaná pyroklastika s xenolity bohaté na Sr, REE a P, ze kterých pocházejí vzorky č. 9 a č. 10 (FOTO: Dr. Rojík).

Tato pyroklastika obsahovala hojné i značně velké (až několik dm) pevné i kaolinizované xenolity granitu. V menší míře obsahovala malé (do několika cm), zrnité, jílovitě rozložené xenolity obsahující minerály crandallitové skupiny. Tuto horninu představuje **vzorek č. 9**. Vzácně obsahovala bílé korodované konkrecionární útvary čistého fluorapatitu veliké v řádu několika cm. **Vzorek č. 10** je xenolit čistého fluorapatitu.

Vzorek č. 11 představuje pegmatoidní vývoj alkalických ultramafických hornin v královédvorském či těšnovském intruzivním centru (Ulrych a kol. 1996). Královédvorské intruzivní centrum (KIC) je geneticky spjato s labsko-oderským zlomovým systémem a je u něj prokázáno svrchnokřídové stáří podobně jako u hornin osečenského komplexu (Ulrych 2000a). KIC je tvořeno nehomogenní alkalickou ultramafickou ložní intruzí, ve které převládá (thomsonitický) olivinický klinopyroxenit. V oblasti přírodní dráhy, která je lokalizována v blízkosti labské přehrady Les Království u Těšnova, je tvořeno subvertikálním rytmickým zvrstvením a šlírý, které mají složení (flogopitického olivinického) klinopyroxenitu s vzácnou amygdaloidní facií a pegmatoidního (thomsonitického) alkalického pyroxenitu (konkrétní hornina **vzorku č. 11**). Tato hrubozrnná hornina je tvořena především klinopyroxenem a thomsonitem, může obsahovat flogopit, perovskit, apatit a magnetit.

Vzorek č. 12 je olivinický melilitolit pocházející z vrtu lopolitovou strukturou z osečenského komplexu (Skala a kol. 2015). Olivinický melilitolit je masivní, středně zrnitý až porfyrický. Minerální parageneze zahrnuje nefelin, melilit, flogopit, sodalit, zonální spinel a apatit. Tento intruzivní komplex se nachází v křížení lužické zlomové zóny a oherské riftové zóny. Centrální část osečenského intruzivního komplexu je tvořena podpovrchovou ložní intruzí olivinického melilitolitu (**vzorek č. 12**) lopolitického tvaru. Tato hornina představuje nejstarší horninový typ tohoto intruzivního centra (79 Ma) a je charakteristická následným rozvojem diferenciátů jako pegmatoidů, ijolitů a flogopitů (Ulrych 2000a). Prstovitými apofýzami centrální intruze přechází do systému plošně uložených kuželovitých žil s úklonem 35° porfyrického olivinického mikromelilitolitu stejného složení. Dále je tvořeno strmějšími systémy kuželových žil polzenitů a pravých žil téhož složení. Nejmladší generaci představují strmé systémy pravých žil SSV–JJZ směru tzv. Čertovy zdi melilit obsahujících olivinických nefelinitů.

Vzorek č. 13 je hornina monchiquitového až camptonitového složení (Ulrych a kol. 2014). Tento konkrétní vzorek pochází přímo z obce Veselí a je složením mela-camptonit s velmi vysokým Mg# = 81. Jedná se o lamprofyrickou horninu, původně označenou Scheumanem (1922) jako wesselit. Nejčastěji tvoří žíly SSE–JJZ směru v oblasti Mimoň–Doksy. Datování K-Ar metodou (~ 25 Ma) zařadilo tyto horniny k oligocenním vulkanickým horninám tefrit/bazanitové až fonolit/trachytové horninové série do syn-riftové fáze vulkanismu oherského riftu severozápadních Čech.

Vzorek č. 14 pochází z lokality u obce Valeč, která je známá pro mineralogické sběry hyalitu. Valeč leží na JV svahu Doupovských hor (<http://lokality.geology.cz/3>, cit. 9. 7. 2015). Ve spodní části doupovského vulkanického komplexu jsou erozivně obnažena vulkanoklastika, ve kterých jsou vyvinuty nátekové a výpňové formy sklovitého opálu hyalitu. Tento vzorek je reprezentován apatitem, který tvoří sférické agregáty na hyalitu.

Vzorek č. 15 pochází z jižního svahu (v hydrotermálně alterovaném andezitu) lomu Maglovec u Vyšné Šebestové v jižní části Slánských vrchů, které leží 8 km od Prešova ve východní části Slovenska (Povondra a kol. 2007). Jedná se o agregát složený z různých druhů apatitů v asociaci s opálem s asbestovou formou amfibolu. Celkově jsou obsaženy tři různé druhy apatitů. Celistvý žlutý fluorapatit, který je v centrální části vyplněn opálem, obklopený jehlicovitým fluorapatitem a

chlorapatitem, které přecházejí do hydroxylapatitu, který tvoří srůsty s velmi jemnými jehličkami karbonát-hydroxylapatitu.

5. Metodika studia

5. 1. Příprava vzorků

V rámci této diplomové práce bylo vybráno 15 vzorků hornin ke studiu chemických a strukturních vlastností apatitů. Ze vzorků č. 1 – č. 13 byly připraveny leštěné výbrusy zatímco vzorky č. 14 a č. 15 představují leštěné nábrusy vypreparovaných apatitových zrnzalitych do epoxidové pryskyřice o průměru 2,5 cm. U vzorků č. 1 – č. 13 byly zhotoveny dvě sady výbrusů. První sada, která má standardní tloušťkou (30 μm), byla určena pro studium metodami optické mikroskopie a katodové luminiscence. Druhá sada o tloušťce 300–400 μm byla zhotovena speciálně pro účely studia vzorků metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (LA-ICP-MS).

Optická mikroskopie

Všechny vzorky byly charakterizovány pomocí optické mikroskopie. Pro pozorování v menším zvětšení byl použit binokulární mikroskop OLYMPUS SZX16 (Geologický ústav AVČR v Praze, dále GIÚ AVČR) a pro pozorování ve větším zvětšení pak byly použity polarizační mikroskop OLYMPUS BX51 (Geologický ústav AVČR v Praze) a polarizační mikroskop Leica (Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy - ÚGMNZ PŘF UK v Praze).

Katodová luminiscence

Vybrané vzorky č. 2, č. 3, č. 4, č. 5, č. 6 a č. 12 byly zkoumány metodou katodové luminiscence. K tomuto výzkumu byla použita katodoluminiscenční aparatura CLmk4 (Cambridge) a spektrometr Avantes připojený k mikroskopu Leica (ÚGMNZ PŘF UK).

5. 2. Chemická charakteristika

Prouleštění a orientace ve výbrusech hornin při následných kvantitativních chemických analýzách byly vzorky č. 1 – č. 13 analyzovány pomocí analytického rastrovacího elektronového mikroskopu TIMA (TESCAN Integrovaný Mineralogický Analyzátor) s kompletně integrovaným EDX systémem (GIÚ AVČR, analytik Ing. Š. Jonášová). Dále byly vzorky zkoumány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu TESCAN VEGA3XMU s energiově disperzním rtg-spektrometrem Bruker QUANTAX200 (GIÚ AVČR, analytik Ing. Š. Jonášová).

Ve vzorcích bylo určeno chemické složení apatitů, které jsou předmětem této diplomové práce, a také byl stanoven chemismus ostatních minerálů obsažených ve studovaných horninách. Obsahy hlavních a některých vedlejších prvků byly určeny elektronovým mikroanalyzátozem (EPMA) Cameca SX 100 vybaveným čtyřmi krystalovými spektrometry (GIÚ AVČR, analytik Ing. Š. Jonášová). Na analyzátozu Cameca SX 100 se při analýzách apatitů určovaly obsahy těchto prvků: F, Na, Si, Al, K, P, S, Cl, Ca, Ti, Sr, V, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Nd. Budící napětí bylo 15 kV, proud svazku 10 nA a průměr svazku 2 μm . U vzorků č. 6 a č. 9 bylo použito měření s plně fokusovaným svazkem z důvodu malé velikosti měřených částic. Detailní informace o použitých spektrálních čarách, standardech a orientačních hodnotách detekčních limitů jednotlivých stanovovaných prvků jsou uvedeny v **Tab. 6**. Prvky, jejichž obsahy byly pod detekčním limitem, nebyly pro další manipulaci s daty uvažovány. Analýzy byly podle nejnovějších doporučení Mezinárodní mineralogické asociace pro klasifikaci

superskupiny apatitů přepočteny na 13 aniontů, 8 kationtů a 3 T kationty na vzorcovou jednotku o $Z = 2$ (Pasero a kol. 2010). Obsahy vody resp. OH skupiny nelze pomocí EPMA stanovit a proto byly dopočteny na základě předpokladu plně obsazené pozice X.

Tab. 6. Podmínky stanovení obsahů jednotlivých prvků v apatitech elektronovým mikroanalyzátozem Cameca SX 100 a orientační hodnoty jejich detekčních limitů.

prvek	krystal	spektrální čára	Standard	detekční limity [ppm]
F	PCO	K α	Fluorit	2240
Na	TAP	K α	Jadeit	830
Si	TAP	K α	Křemen	360
Al	TAP	K α	Jadeit	350
K	LPET	K α	Sanidin	260
P	LPET	K α	Apatit	400
S	LPET	K α	Baryt	270
Cl	LPET	K α	Tugtupit	330
Ca	LPET	K α	Apatit	520
Ti	LPET	K α	Rutil	370
Sr	LPET	L α	Celestit	460
V	LLIF	K α	V	710
Mn	LLIF	K α	MnCr-spinel	760
Fe	LLIF	K α	Magnetit	910
Mg	TAP	K α	Periklas	500
La	LLIF	L α	Monazit	1230
Ce	LLIF	L α / L β	Monazit	1890
Nd	LPET	L α	Monazit	430

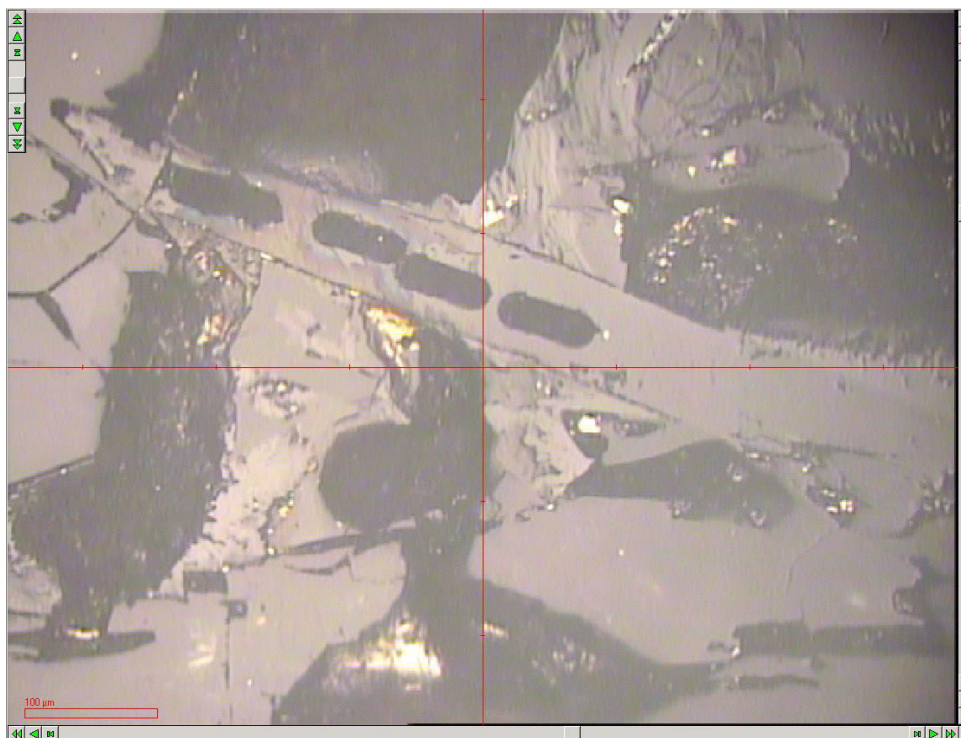
U vzorků č. 1–č. 13 bylo EPMA stanoveno rovněž chemické složení dalších minerálů přítomných ve studovaných horninách. Konkrétně byly stanovovány obsahy těchto prvků: Na, Mg, Si, Al, K, Cl, P, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Ba, Zn, S. Budící napětí bylo 15 kV, proud svazku 10 nA a průměr svazku 2 μ m. Detailní informace o použitých spektrálních čarách, standardech a orientačních hodnotách detekčních limitů jednotlivých prvků jsou uvedeny v **Tab. 7**.

Tab. 7. Podmínky stanovení obsahů jednotlivých prvků v ostatních minerálech elektronovým mikroanalyzátozem Cameca SX 100 a orientační hodnoty jejich detekčních limitů.

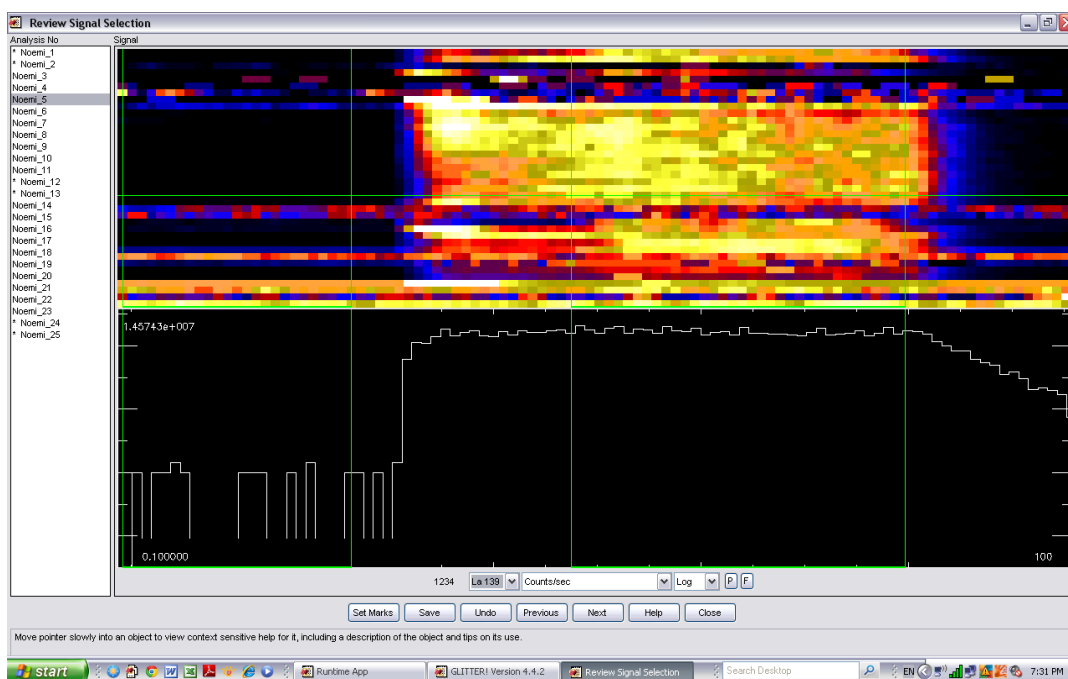
prvek	krystal	spektrální čára	standard	detekční limity [ppm]
Na	TAP	K α	jadeit	658
Mg	TAP	K α	periklas	496
Si	TAP	K α	křemen	479
Al	TAP	K α	jadeit	465
K	LPET	K α	sanidín	251
Cl	LPET	K α	tugtupit	159
P	LPET	K α	apatit	179
Ca	LPET	K α	diopsid	324
Ti	LPET	K α	rutil	397
Cr	LLIF	K α	Cr	426
Mn	LLIF	K α	rodonit	659
Fe	LLIF	K α	magnetit	980
Ni	LLIF	K α	Ni	587
Ba	LPET	L α	baryt	506
Zn	TAP	L α	willemit	1047
S	LPET	K α	baryt	220

Obsahy stopových prvků v apatitech byly určeny hmotnostním spektrometrem s indukčně vázaným plazmatem (LA-ICP-MS) na přístroji ICP-MS ELEMENT 2 (ThermoFisher Scientific) se systémem laserové ablace UP213 (GIÚ AVČR, analytik RNDr. Š. Matoušková, Ph.D.). Byl použit NdYAG laser s vlnovou délkou 213 nm. Použitá frekvence laseru byla 5 Hz. Délka rastru použitého k měření byla 50 μm . Průměr rastru byl 30 μm s výstupní energií laseru 35 % tedy 4-5 J/sm². Přejezdová rychlost laseru byla 1 $\mu\text{m/s}$. V každém zrnu, pokud to jeho velikost umožnila, byly měřeny dvě linie v nízkém rozlišení ($m/\Delta m = 300$), a dvě linie v rozlišení středním ($m/\Delta m = 4\ 000$). Pokud byla zrna apatitů příliš malá pro čtyři rastry, byly v každém zrnu vypáleny linie dvě, jedna pro nízké rozlišení a druhá pro střední rozlišení (**Obr. 9**). Každá linie se měřila 1 min. a 30 s. Detaily o prvcích a jejich měřených izotopech v nízkém rozlišení jsou uvedeny v **Tab. 8** a ve středním rozlišení v **Tab. 9**.

Ablatovaný materiál byl transportován proudem hélia smíšeným s argonem do plasmy. Jako interní standard pro obě rozlišení byl použit izotop vápníku ⁴³Ca, který byl korelován obsahem CaO stanoveným pomocí EPMA. Signály byly zpracovány v programu Glitter (van Achterbergh a kol. 2001). Jako externí standardy byly použity syntetické silikátové sklo NIST 612 (Jochum a kol. 2011) a syntetické fosfátové sklo STDP3-150 (Klemme a kol. 2008).



Obr. 9. Jehlice apatitu ve vzorku č. 7 po měření metodou LA-ICP-MS.



Obr. 10. Časové rozlišení signálu zpracovávané v programu Glitter (van Achterbergh a kol. 2001). Jedná se o obsahy Fe v rastru číslo 5 ve vzorku č. 11.

Tab. 8. Stanovované izotopy, směrodatné odchylky a detekční limity pro prvky měřené (LA-ICP-MS) v nízkém rozlišení.

Prvek	izotop	směrodatná odchylka měření [ppm]	detekční limit [ppm]
Li	⁷ Li	0,6	1
Be	⁹ Be	0,4	0,8
B	¹¹ B	0,6	1
Na	²³ Na	268	4
Ca	⁴³ Ca	12234	130
As	⁷⁵ As	1	0,2
Rb	⁸⁵ Rb	0,05	0,06
Sr	⁸⁸ Sr	579	0,2
Y	⁸⁹ Y	16	0,2
Zr	⁹⁰ Zr	0,9	0,1
Nb	⁹³ Nb	0,3	0,04
Sb	¹²¹ Sb	0,01	0,02
Cs	¹³³ Cs	0,02	0,03
Ba	¹³⁷ Ba	16	0,2
La	¹³⁹ La	137	0,02
Ce	¹⁴⁰ Ce	224	0,02
Pr	¹⁴¹ Pr	14	0,007
Nd	¹⁴⁶ Nd	44	0,04
Sm	¹⁴⁷ Sm	5	0,04
Eu	¹⁵³ Eu	2	0,02
Gd	¹⁵⁷ Gd	11	0,1
Tb	¹⁵⁹ Tb	0,8	0,02
Dy	¹⁶³ Dy	3	0,02
Ho	¹⁶⁵ Ho	0,4	0,007
Er	¹⁶⁶ Er	0,9	0,02
Tm	¹⁶⁹ Tm	0,13	0,005
Yb	¹⁷² Yb	0,4	0,04
Lu	¹⁷⁵ Lu	0,07	0,04
Hf	¹⁷⁸ Hf	0,02	0,02
Ta	¹⁸¹ Ta	0,02	0,02
W	¹⁸² W	0,02	0,01
Re	¹⁸⁵ Re	0,004	0,008
Pb	²⁰⁸ Pb	0,08	0,01
Bi	²⁰⁹ Bi	0,004	0,006
Th	²³² Th	5	0,005
U	²³⁸ U	0,8	0,002

Tab. 9. Stanovovné izotopy, směrodatné odchylky a detekční limity pro prvky měřené (LA-ICP-MS) ve středním rozlišení.

Prvek	izotop	směrodatná odchylka měření [ppm]	detekční limit [ppm]
Na	Na ²³	144	18
Mg	²⁴ Mg	3500	115
Al	²⁷ Al	12	25
Si	²⁹ Si	352	730
P	³¹ P	183308	3
S	³² S	164	53
Ca	⁴³ Ca	12958	685
Sc	⁴⁵ Sc	0,5	1
Ti	⁴⁷ Ti	5,4	9
V	⁵¹ V	11	0,6
Cr	⁵² Cr	0,3	0,8
Mn	⁵⁵ Mn	33	0,5
Fe	⁵⁶ Fe	146	2
Co	⁵⁹ Co	0,3	0,6
Ni	⁶⁰ Ni	8	17
Cu	⁶³ Cu	1	2
Cu	⁶⁵ Cu	1	1
Zn	⁶⁶ Zn	3	6
Zn	⁶⁸ Zn	3	7
Bi	²⁰⁹ Bi	0,03	0,07

5. 3. Strukturální charakteristika

U všech studovaných apatitů byla změřena Ramanova spektra na disperzním Ramanově mikroskopu ThermoScientific DXR RamanMicroscope (firma Nicolet CZ v Praze). Použit byl DPSS laser s vlnovou délkou záření 532 nm. Výstupní výkon laseru byl 10 mW. Při měření spekter byl použit objektiv (50x). Spektra byla měřena od 50 cm^{-1} do 3500 cm^{-1} se spektrálním rozlišením 5 cm^{-1} . Laterální prostorové rozlišení bylo $0,7\text{ }\mu\text{m}$. Spektra byla zpracována v programu OMNIC (Thermo Fisher Scientific Inc).

Ze vzorků hornin č. 2, č. 4 a č. 8 byly vyseparovány monokrystaly apatitů, které byly snímkovány na čtyřkruhovém difraktometru Gemini (Oxford diffraction) s plošným detektorem Atlas (Fyzikální ústav AVČR v Praze, analytik Mgr. J. Plášil Ph.D.). Bylo použito $\text{MoK}\alpha$ záření (vlnová délka $0,71073\text{ \AA}$), které bylo kolimováno pomocí skleněných vláken (kolimátor Mo-Enhance) do tloušťky paprsku $0,3$ až $0,8\text{ mm}$.

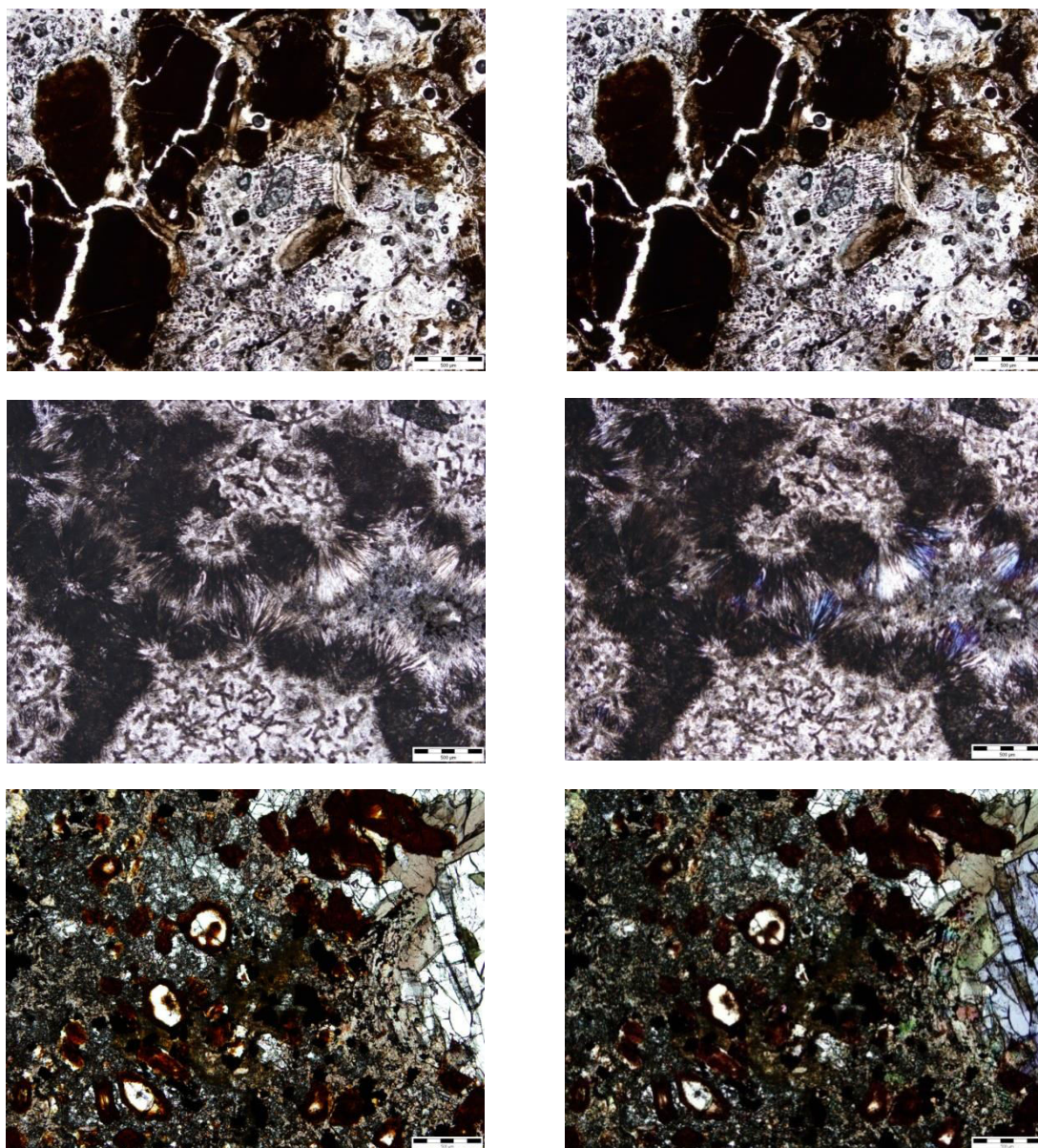
Ze vzorků č. 10 a č. 14 bylo vyseparováno dostatečné množství krystalů apatitů pro účely práškové rentgenové difrakce. Všechny vzorky určené k práškové difrakci byly rozetřeny na požadovanou velikost v korundových třecích miskách (CoorsTek). Rozetřený prášek byl poté umístěn na bezdifrakční křemíkový nosič (řez [510]). Vzorky byly změřeny na difraktometru Bruker D8 DISCOVER v θ - 2θ Bragg-Brentanově uspořádání na odraz s primárním asymetrickým fokusačním monochromátorem Johanssonova typu Ge[111] (GIÚ AVČR). Použité záření bylo $\text{CuK}\alpha 1$ (napětí na rentgence bylo 40 kV a proud 40 nA). Pro úpravu geometrie svazku byla použita $0,1\text{ mm}$ široká fokusační štěrbina na primární straně, a Sollerovy clony s divergencí $2,5^\circ$ na sekundární straně goniometru. Pro detekci difraktovaného záření byl použit pozičně citlivý lineární detektor LynxEye s úhlovou aperturou cca 3° .

Pro fázovou analýzu byly pořízeny difrakční záznamy v rozmezí 4° (v některých případech 5°) až 90° 2θ s krokem $0,2^\circ$ a efektivní expozicí na krok 70 – 75 s . Fázová analýza byla provedena v programu Bruker DIFFRAC-EVA s použitím databáze ICDD-PDF2 verze 2007.

Difrakční záznamy určené ke zpřesňování krystalových struktur byly pořízeny v rozmezí 9 – 145° 2θ s krokem detektoru $0,009^\circ$ a expozicí optimalizovanou podle kvality preparátu (množství, „packing-density“, krystalinita atd.). Krystalové struktury byly zpřesněny programem JANA2006 (Petříček a kol. 2014).

6. Výsledky

Struktura hornin a jejich minerální složení byly zjištěny v optickém mikroskopu (**Tab. 10**). Výbrusy hornin vzorku č. 9 a č. 10 nejsou v tabulce uvedeny. U vzorku č. 9 je důvodem kompletní přeměnění původních minerálů v hornině na velké množství různě srostlých mikroskopicky neidentifikovatelných agregátů (**Obr. 11**). Vzorek č. 10 není mikroskopicky charakterizován, protože je tvořen téměř výhradně agregáty apatitu (**Obr. 11**). Ze stejného důvodu nebyly mikroskopicky popsány ani nábrusy tedy vzorky č. 14 a č. 15. Vzorek č. 7 se skládá z pegmatoidní a na jemnozrnnější tedy středně zrnité části, která je postižena iddingsitizací (**Obr. 11**). Další mikrofotografie jsou uvedeny v **Příloze I**.



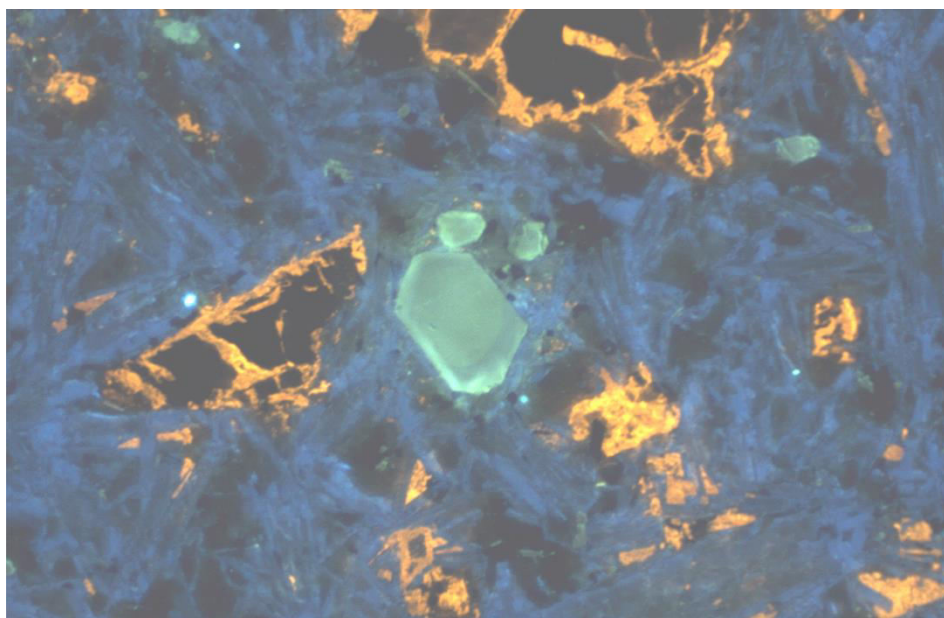
Obr. 11. Vybrané mikrofotografie studovaných materiálů. Fotografie vlevo jsou pořízeny v lineárně polarizovaném světle, vpravo mezi zkříženými polarizátory. Mikrofotografie odpovídají shora: vzorku č. 9, vzorku č. 10, vzorku č. 7. Vzorek č. 9 představuje argillizovaný xenolit z olivinického nefelinitu ze sokolovské sedimentární pánve, jehož původní minerály jsou přeměněny. Ve vzorku č.10 si lze povšimnout mimo celistvého apatitu i přítomných jehliček chemicky odpovídající také apatitům. Fotografie vzorku č. 7 ukazuje přechod z pegmatoidní části vpravo do středně zrnité části horniny, která je postižena iddingsitizací, která se projevuje převážně červenými lemy kolem zrn olivínů, popřípadě kompletní přeměnou na agregáty červené barvy.

Tab. 10. Mikroskopický popis výbrusů hornin.

Vz.	struktura horniny		
1	porfyrická s mikrohypidiomorfně zrnitou základní hmotou	porfyrické vyrostlice základní hmota	olivín mellit, flogopit, foid, apatit, perovskit, rudní minerály
2	porfyrická	porfyrické vyrostlice základní hmota	klinopyroxen plagioklas, K-živec, biotit, apatit, rudní minerály
3	mírně porfyrická	porfyrické vyrostlice základní hmota	nefelín, klinopyroxen, amfibol plagioklas, foid, biotit, amfibol?, apatit, rudní minerály
4	stejněměrně zrnitá	porfyrické vyrostlice základní hmota	klinopyroxen, olivín, biotit, apatit, perovskit?, rudní minerály, kalcit?, zeolity?
5	původně ofitická, silně přeměněná	porfyrické vyrostlice základní hmota	klinopyroxen, reliktky plagioklasů, serpentín, mastek, kalcit, epidot?, rudní minerály
6	porfyrická s velmi jemnozrnnou základní hmotou	porfyrické vyrostlice základní hmota	olivín klinopyroxen, foidy?
7	hrubozrnná část - stejnoměrně zrnitá jemnozrnná část - porfyrická	porfyrické vyrostlice základní hmota	olivín s iddingsitovými lemy klinopyroxen (zonální), nefelín, kalcit, apatit, rudní minerály
8	porfyrická	porfyrické vyrostlice základní hmota	plagioklas, amfibol, klinopyroxen K-živec, foid?, kalcit, apatit, rudní minerály
11	porfyrická	porfyrické vyrostlice základní hmota	klinopyroxen (zonální) zeolit, biotit, kalcit, perovskit, apatit, rudní minerály
12	porfyrická	porfyrické vyrostlice základní hmota	olivín mellit, flogopit, hauyne?, kalcit, perovskit, rudní minerály
13	porfyrická	porfyrické vyrostlice základní hmota	klinopyroxen, amfibol (zonální) zeolit, biotit, kalcit, apatit, rudní minerály

6. 1. Katodová luminiscence (CL)

Pro potvrzení přítomnosti apatitu ve vzorcích, u kterých nebyl v důsledku malé velikosti zrn pozorován výhradně opticky, byla využita metoda optické katodové luminiscence. Studované vzorky byly zobrazeny a také byla změřena CL spektra. Touto metodou byly charakterizovány vzorky č. 2, č. 3, č. 4, č. 5, č. 6 a č. 12. Ve všech studovaných vzorcích zrna apatitu vykazovala šedomodrou luminiscenci. Ve vzorku č. 3 byla pozorována i zonalita (**Obr. 12**).

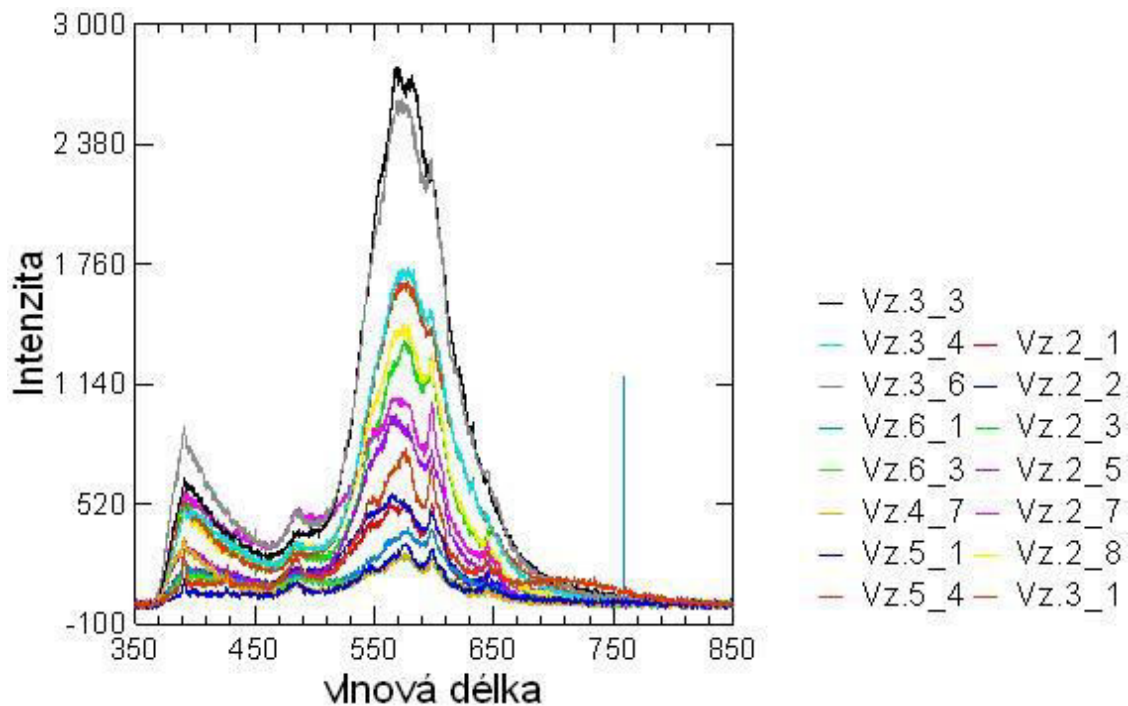


Obr. 12. Zonální šedozelené (barva je oproti pozorování pozměněna) zrno apatitu v matrix složené z modře zářících zrn živců ve vzorku č. 3.

Obr. 13 ukazuje katodoluminiscenční (CL) spektra. Spektra jsou si navzájem podobná, ale jednotlivé pásy jsou různě široké a vzájemně se překrývají. Poměry intenzit jednotlivých pásů jsou různé i pro spektra měřená v jednom vzorku. V programu IGOR PRO (WaveMetrics, Inc.) byla u reprezentativních spekter pro jednotlivé vzorky upřesněna poloha píků (**Obr. 14, Tab. 11**)

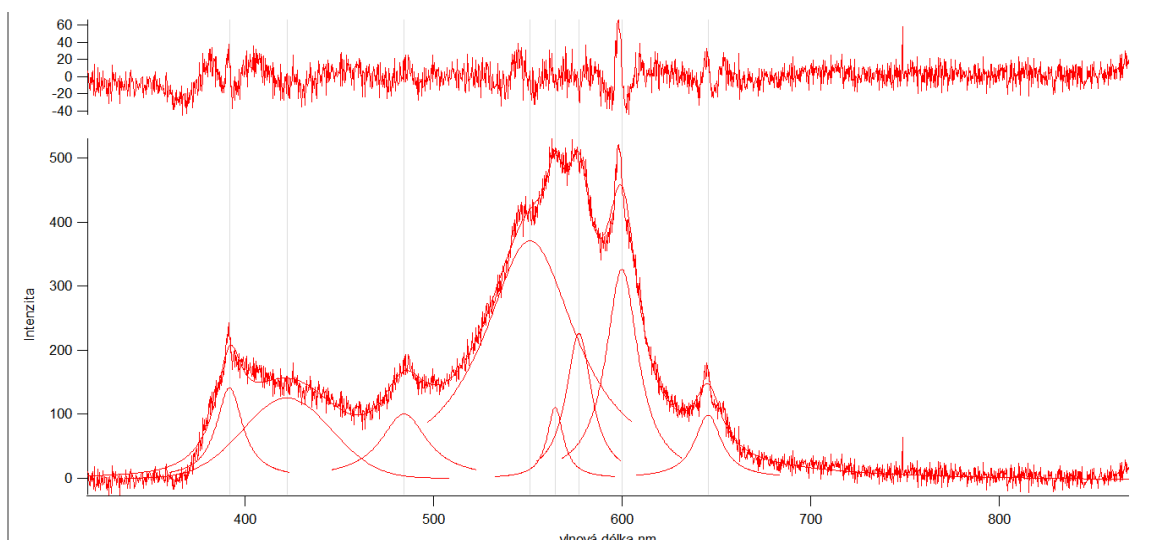
číslo vzorku	Vz. 2_1
pozice maxim [nm]	392, 422, 484, 551, 565, 577, 600, 646
číslo vzorku	Vz. 3_1
pozice maxim [nm]	390, 410, 484, 573, 601, 625
číslo vzorku	Vz. 4_7
pozice maxim [nm]	389, 406, 486, 552, 579, 599, 611, 637
číslo vzorku	Vz. 5_1
pozice maxim [nm]	391, 417, 436, 484, 545, 562, 563, 577, 598, 647
číslo vzorku	Vz. 6_3
pozice maxim [nm]	391, 427, 487, 547, 574, 599, 603, 588, 645
číslo vzorku	Vz. 12_7
pozice maxim [nm]	391, 405, 427, 470, 563, 761

Tab. 11. Pozice maxim CL spekter získané upřesňováním v programu IGOR PRO (WaveMetrics, Inc.).



Obr. 13. Katodoluminescenční spektra studovaných vzorků. Spektra jsou do jisté míry navzájem podobná.

Pro různé prvky vzácných zemin (REE) a Mn jsou empiricky známy charakteristické pozice píků v těchto spektrech. Vzhledem k jejich překrývání pro různé prvky, je jejich interpretace diskutabilní, a je proto vhodné kombinovat informace pro známé polohy píků s koncentracemi REE a Mn získanými jinými metodami např. pomocí LA-ICP-MS. Tato konkrétní metoda je však omezena velikostí částic, a proto bylo možné ji použít pouze u vzorku č. 3 a č. 4. Katodoluminiscenční efekty byly pozorovány i u některých jiných minerálů ve studovaných horninách např. živců nebo kalcitu.



Obr. 14. Katodoluminiscenční spektrum vzorku č. 2. Pozice jednotlivých píků byla získána upřesněním pozic pásů v programu IGOR PRO, nad samotným spektrem je vyobrazena rozdílová křivka mezi spektrem pozorovaným a spektrem upřesněným (WaveMetrics, Inc.).

6. 2. Chemické složení.

Celkem bylo ve studovaných vzorcích apatitů pořízeno 544 bodových chemických analýz pomocí EPMA. Přepočtené analýzy jsou v **Příloze II**. Vzhledem k nutnosti elektroneutrálnosti minerálů byly u všech přepočtů vypočten teoretický kladný náboj způsobený kationty a teoretický záporný náboj způsobený anionty. Nejmenší odchylky od neutrálního náboje minerálu byly zjištěny u přepočtu na 13 aniontů. Z tohoto důvodu jsou dále diskutované výsledky přepočtu na 13 aniontů. Množství vody resp. obsah OH skupiny bylo dopočteno na základě předpokladu plně obsazené pozice X. Distribuce prvků v jednotlivých strukturních pozicích je uvedena v **Tab. 12**. U vzorku č. 9 byly pořízeny pouze 3 analýzy. Ve výbrusu tohoto vzorku byla zjištěna pouze dvě zrna apatitu. Ostatní fosfáty byly určeny jako minerály ze skupiny crandalitu.

V pozici M obecně převažuje vápník, obsahy ostatních prvků typicky nepřesahují 0,0X apfu. Obsahy Mn a K byly často pod hranicí detekce. Nejčastějšími substituenty jsou Sr a Fe. Výjimkou je vzorek č. 15, ve kterém ale nebyly obsahy Sr vůbec měřeny. Obsahy Fe jsou pod hranicí detekce u vzorků č. 10 a č. 14. V některých vzorcích byly zjištěny významnější obsahy Na a Mg, ve vzorku č. 3 dosahují průměrně obsahy Na 0,04 apfu. Ve vzorku č. 10 dosahuje průměrný obsah Mg 0,02 apfu. V tomto vzorku je zajímavé, že dalšími substituenty za vápník jsou pouze Na a v menší míře Sr. U některých měřených bodů jsou vyšší obsahy REE, nicméně jejichž koncentrace někdy byly pod hranicí detekce. V tetraedricky koordinované pozici převažuje fosfor. Jeho významným substituentem je Si, jehož obsahy jsou variabilní i v rámci jednotlivých vzorků, a dosahují hodnot až 0,X apfu. Obsahy dalších substituujících prvků nepřekračují 0,0X apfu. Významnější jsou obsahy, S než V.

Obsahy Al a Ti velmi nízké. V některých vzorcích se jedná pouze o ojedinělá měření, proto lze předpokládat, že jde u těchto měření o kontaminaci z okolí. Maximálních hodnot dosahují 0,0X apfu. Tyto hodnoty jsou naměřené pouze ve vzorku č. 10.

V pozici X se obecně předpokládá přítomnost F, Cl a OH skupiny. Pozice je ve studovaných apatitech převážně obsazena F, jedná se tedy dominantně o fluorapatity (**Obr. 15**). U některých bodových analýz jsou ale změřené obsahy vyšší než maximální možné koncentrace u čistého koncového členu (3,71 hm. %), což po přepočtu na empirické vzorce vede k hodnotám apfu pro F v pozici X vyšším než 1, pro Z = 2. U vzorků č. 3 a č. 8 jsou maximální nominální hodnoty obsahu F v pozici X překročeny jen mírně, u vzorků č. 5, č. 6 a č. 7 je však maximální hodnota větší již o 0,2 apfu. U těchto vzorků se ale vždy jedná pouze o extrémní hodnoty, které byly zjištěny jen u některých měření. Ve vzorcích č. 10 a č. 14 obsahy F však vždy překračují 1 apfu, minimálně tento nadbytek dosahuje 0,16 apfu a vyšší z hodnot jsou až o 0,8 apfu. V extrémním případě je obsah F dokonce vyšší než 2 apfu. Obsahy Cl jsou obecně nízké, jedinou výjimkou jsou analýzy pořízené ve vzorku č. 15. V některých případech, kdy jsou v sumě obsahy F a Cl nižší než 1 apfu, ze OH odhadnout při absenci jiných potenciálně kanálových iontů jako rozdíl mezi absolutním obsazením polohy X (1 apfu) a sumou změřených F a Cl. Takto odvozené obsahy OH skupiny jsou potom blízké 0,5 apfu. V těchto případech odpovídají studované apatity ternárním hydroxyl–fluorapatitům s malou příměsí Cl.

Tab. 12. Obsahy apfu pro $Z = 2$ jednotlivých prvků obsažených ve studovaných apatitech. V prvním sloupci je průměrná hodnota, ve druhém směrodatná odchylka. Zkratka min označuje minimální hodnotu v souboru dat, max hodnotu maximální. Symbol n uvádí počet měřených bodových analýz v jednotlivých vzorcích. M je průměrná suma kationtů v pozicích běžně obsazovaných vápníkem, T je průměrná suma kationtů v tetraedricky koordinované pozici a X je průměrná suma sloupcových aniontů.

	Vz č. 1 lamprofyry - Jiřetín pod Jedlovou n=19				Vz č. 2 monzodiorit - Roztoky n=20			
	průměr	chyba	min	max	průměr	chyba	min	max
Ca	5,086	0,033	5,022	5,150	4,910	0,032	4,845	4,973
Na	0,006	0,009	0,014	0,025	0,024	0,006	0,017	0,038
K	-	-	-	-	0,008	0,006	0,003	0,019
Sr	0,020	0,003	0,016	0,028	0,005	0,001	0,003	0,007
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0,010	0,008	0,007	0,027	0,018	0,011	0,006	0,052
Mg	0,009	0,006	0,007	0,020	-	-	-	-
La	-	-	-	-	0,007	0,002	0,004	0,010
Ce	-	-	-	-	0,016	0,003	0,010	0,022
Nd	-	-	-	-	0,005	0,001	0,003	0,007
P	2,913	0,040	2,793	2,976	3,003	0,018	2,962	3,030
Si	0,123	0,033	0,068	0,214	0,021	0,004	0,016	0,031
S	0,028	0,005	0,014	0,037	0,002	0,001	0,002	0,004
Al	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-
V	0,004	0,003	0,008	0,053	-	-	-	-
O	12,000	0,000	-	-	11,995	0,015	11,950	12,000
F	0,549	0,063	0,446	0,665	0,889	0,066	0,795	1,020
Cl	0,008	0,005	0,009	0,015	0,031	0,011	0,019	0,052
OH	0,443	0,059	0,330	0,544	0,094	0,048	0,010	0,162
M	5,131	-	-	-	4,986	-	-	-
T	3,070	-	-	-	3,026	-	-	-
X	1,000	-	-	-	1,005	-	-	-
	Vz č. 3 camptonit - Dobkovice n=24				Vz č. 4 lamprofyry - u Jiřetína pod Jedlovou n=25			
	průměr	chyba	min	max	průměr	chyba	min	max
Ca	4,839	0,055	4,751	4,926	4,951	0,048	4,869	5,047
Na	0,042	0,012	0,020	0,063	-	-	-	-
K	0,010	0,005	0,003	0,019	-	-	-	-
Sr	0,011	0,003	0,007	0,017	0,022	0,007	0,015	0,047
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0,024	0,007	0,009	0,038	0,014	0,006	0,007	0,028
Mg	0,016	0,008	0,007	0,032	0,011	0,004	0,007	0,023
La	0,006	0,002	0,004	0,008	0,005	0,001	0,004	0,007
Ce	0,011	0,003	0,006	0,017	0,008	0,002	0,006	0,011
Nd	0,003	0,001	0,001	0,005	0,002	0,001	0,001	0,003
P	2,942	0,044	2,825	3,008	2,940	0,038	2,870	3,031
Si	0,054	0,013	0,036	0,086	0,082	0,022	0,043	0,140
S	0,059	0,012	0,037	0,080	0,026	0,010	0,003	0,047
Al	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-
V	-	-	-	-	-	-	-	-
O	11,988	0,030	11,887	12,000	12,000	0,000	12,000	12,000
F	0,814	0,153	0,532	1,090	0,740	0,113	0,549	0,958
Cl	0,038	0,011	0,012	0,060	0,047	0,024	0,010	0,123
OH	0,191	0,120	0,004	0,408	0,213	0,099	0,030	0,379
M	4,948	-	-	-	5,011	-	-	-
T	3,058	-	-	-	3,052	-	-	-
X	1,012	-	-	-	1,000	-	-	-

Tab. 12. Obsahy jednotlivých prvků obsažených ve studovaných apatitech (Pokračování pokračování z předchozí strany).

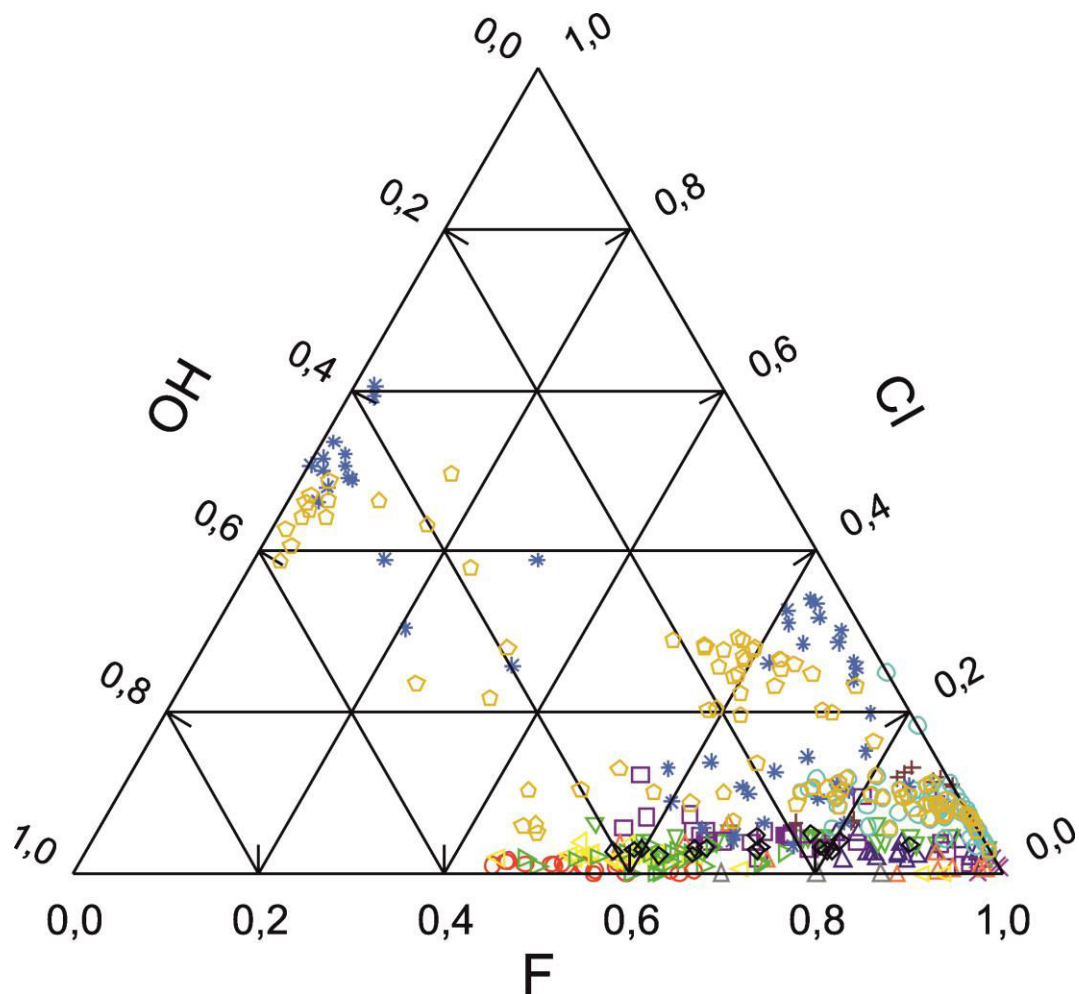
	Vz č. 5 essexit-diabas - Hlásná Třebáň n=25				Vz č. 6 olivinický nefelinit - Podhorní vrch n=18			
	průměr	chyba	min	max	průměr	chyba	min	max
Ca	4,817	0,033	4,729	4,894	4,852	0,045	4,743	4,922
Na	-	-	-	-	0,011	0,005	0,001	0,022
K	-	-	-	-	0,007	0,004	0,002	0,016
Sr	0,004	0,001	0,002	0,005	0,069	0,002	0,066	0,073
Mn	-	-	-	-	0,002	0,001	0,000	0,006
Fe	0,061	0,015	0,031	0,085	0,026	0,004	0,020	0,036
Mg	0,022	0,006	0,013	0,041	0,018	0,007	0,009	0,039
La	-	-	-	-	0,009	0,002	0,005	0,013
Ce	0,008	0,002	0,005	0,014	0,014	0,002	0,010	0,018
Nd	0,002	0,001	0,001	0,004	0,004	0,001	0,004	0,006
P	2,982	0,021	2,943	3,015	2,913	0,027	2,860	2,945
Si	0,031	0,013	0,017	0,059	0,078	0,024	0,049	0,161
S	-	-	-	-	0,002	0,002	0,000	0,006
Al	-	-	-	-	0,009	0,012	0,002	0,048
Ti	-	-	-	-	0,001	0,001	0,000	0,003
V	-	-	-	-	0,002	0,001	0,000	0,004
O	11,878	0,090	11,719	12,000	11,920	0,136	11,549	12,000
F	1,113	0,091	0,974	1,271	0,948	0,167	0,747	1,379
Cl	0,010	0,004	0,005	0,020	0,096	0,022	0,063	0,132
OH	-	-	-	-	0,064	0,060	0,007	0,190
M	4,917				5,012			
T	3,015				3,005			
X	1,122				1,080			
	Vz č. 7 pegmatoidní šlír - Podhorní vrch n=95				Vz č. 8 trachyandesit - Kalich u Třebušína n=27			
	průměr	chyba	min	max	průměr	chyba	min	max
Ca	4,878	0,092	4,550	5,002	4,863	0,029	4,816	4,916
Na	-	-	-	-	0,050	0,013	0,032	0,087
K	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	0,062	0,069	0,021	0,441	0,020	0,004	0,009	0,025
Mn	-	-	-	-	0,007	0,002	0,003	0,012
Fe	0,019	0,017	0,006	0,122	0,012	0,008	0,001	0,029
Mg	0,008	0,004	0,001	0,021	-	-	-	-
La	0,009	0,006	0,001	0,034	0,006	0,002	0,004	0,010
Ce	0,016	0,011	0,004	0,060	0,011	0,004	0,005	0,021
Nd	0,005	0,004	0,001	0,019	0,004	0,001	0,002	0,006
P	2,931	0,034	2,826	2,999	2,903	0,021	2,848	2,939
Si	0,076	0,025	0,030	0,175	0,058	0,011	0,045	0,093
S	-	-	-	-	0,056	0,013	0,036	0,081
Al	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-
V	-	-	-	-	-	-	-	-
O	11,947	0,072	11,685	12,000	11,939	0,059	11,842	12,000
F	0,953	0,120	0,733	1,218	0,993	0,161	0,570	1,157
Cl	0,070	0,041	0,007	0,328	0,016	0,015	0,005	0,063
OH	0,065	0,049	0,002	0,166	0,155	0,131	0,015	0,393
M	4,996				4,972			
T	3,009				3,017			
X	1,053				1,061			

Tab. 12. Obsahy jednotlivých prvků obsažených ve studovaných apatitech (Pokračování pokračování z předchozí strany).

	Vz č. 9 argillizovaný xenolit - Libá u Aše n=3				Vz č. 10 apatitový xenolit - Libá u Aše n=40			
	průměr	chyba	min	max	průměr	chyba	min	max
Ca	5,072	0,026	5,039	5,103	5,242	0,122	4,986	5,434
Na	0,008	0,003	0,004	0,012	0,019	0,004	0,012	0,028
K	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	0,001	0,000	0,000	0,001	0,004	0,001	0,002	0,006
Mn	0,002	0,001	0,002	0,003	-	-	-	-
Fe	0,034	0,009	0,027	0,046	-	-	-	-
Mg	0,003	0,002	0,001	0,005	0,021	0,012	0,005	0,053
La	0,001	0,000	0,001	0,001	-	-	-	-
Ce	0,004	0,000	0,003	0,004	-	-	-	-
Nd	-	-	-	-	-	-	-	-
P	2,986	0,008	2,975	2,995	2,829	0,053	2,741	2,959
Si	0,008	0,000	0,008	0,008	-	-	-	-
S	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	0,002	0,002	0,000	0,005	0,007	0,005	0,004	0,024
Ti	0,001	0,000	0,000	0,001	0,008	0,005	0,003	0,017
V	-	-	-	-	0,005	0,001	0,004	0,007
O	12,000	0,000	12,000	12,000	11,704	0,079	11,540	11,839
F	0,788	0,071	0,697	0,869	1,295	0,079	1,161	1,460
Cl	0,001	0,000	0,001	0,002	-	-	-	-
OH	0,210	0,070	0,130	0,302	-	-	-	-
M	5,125				5,273			
T	2,997				2,835			
X	1,000				1,296			
	Vz č. 11 pyroxenit - Dvůr Králové n. Labem n=22				Vz č. 12 olivinický melilitolit - Osečná n=22			
	průměr	chyba	min	max	průměr	chyba	min	max
Ca	4,992	0,041	4,921	5,064	5,006	0,075	4,745	5,134
Na	0,018	0,004	0,013	0,027	0,019	0,005	0,014	0,030
K	-	-	-	-	0,007	0,006	0,003	0,023
Sr	0,020	0,006	0,013	0,042	0,019	0,004	0,014	0,030
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0,011	0,003	0,007	0,017	0,024	0,015	0,008	0,068
Mg	0,009	0,004	0,006	0,020	0,009	0,003	0,005	0,016
La	0,005	0,001	0,004	0,007	-	-	-	-
Ce	0,007	0,001	0,006	0,010	-	-	-	-
Nd	0,002	0,000	0,002	0,003	-	-	-	-
P	2,964	0,021	2,917	3,007	2,933	0,056	2,827	3,062
Si	0,073	0,014	0,038	0,100	0,090	0,034	0,036	0,183
S	0,027	0,011	0,005	0,049	0,030	0,013	0,003	0,047
Al	-	-	-	-	0,004	0,001	0,003	0,006
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-
V	0,007	0,002	0,004	0,011	0,008	0,003	0,004	0,017
O	12,000	0,000	12,000	12,000	12,000	0,000	12,000	12,000
F	0,614	0,113	0,445	0,936	0,626	0,068	0,480	0,755
Cl	0,022	0,008	0,006	0,040	0,021	0,008	0,009	0,036
OH	0,367	0,106	0,064	0,535	0,356	0,069	0,220	0,501
M	5,039				5,074			
T	3,067				3,061			
X	1,000				1,000			

Tab. 12. Obsahy jednotlivých prvků obsažených ve studovaných apatitech (Pokračování pokračování z předchozí strany). Ve vzorku č. 15 jsou dvě sady měření.

	Vz č. 13 t-camptonit - Veselí u Brené n=17				Vz č. 14 apatit - Valeč n=82			
	průměr	chyba	min	max	průměr	chyba	min	max
Ca	4,922	0,060	4,761	5,009	5,161	0,094	4,997	5,375
Na	0,016	0,004	0,012	0,023	0,019	0,005	0,012	0,030
K	0,012	0,005	0,005	0,023	-	-	-	-
Sr	0,018	0,002	0,015	0,023	0,004	0,001	0,002	0,008
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0,031	0,009	0,020	0,052	-	-	-	-
Mg	0,022	0,009	0,014	0,054	0,014	0,009	0,006	0,060
La	-	-	-	-	-	-	-	-
Ce	0,008	0,003	0,005	0,014	-	-	-	-
Nd	0,002	0,001	0,001	0,004	-	-	-	-
P	2,929	0,035	2,832	2,987	2,818	0,047	2,704	2,914
Si	0,081	0,032	0,058	0,198	-	-	-	-
S	0,035	0,008	0,022	0,053	-	-	-	-
Al	0,010	0,010	0,002	0,033	-	-	-	-
Ti	0,005	0,002	0,003	0,008	-	-	-	-
V	-	-	-	-	0,008	0,003	0,004	0,016
O	12,000	0,000	12,000	12,000	11,485	0,183	10,963	12,000
F	0,715	0,090	0,568	0,883	1,515	0,186	0,938	2,037
Cl	0,033	0,007	0,023	0,050	-	-	-	-
OH	0,252	0,093	0,081	0,404	-	-	-	-
M	5,021				5,184			
T	3,056				2,828			
X	1,000				1,515			
	Vz č. 15 apatit - Vyšná Šebestová n=57				Vz č. 15 apatit - Vyšná Šebestová n=47			
	průměr	chyba	min	max	průměr	chyba	min	max
Ca	4,933	0,110	4,747	5,130	4,937	0,125	4,618	5,180
Na	0,035	0,024	0,002	0,069	0,022	0,022	0,001	0,060
K	0,001	0,001	0,000	0,002	0,002	0,001	0,000	0,003
Sr	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	0,004	0,002	0,000	0,009	0,003	0,002	0,001	0,008
Fe	0,017	0,012	0,000	0,035	0,013	0,012	0,000	0,034
Mg	0,018	0,005	0,005	0,026	-	-	-	-
La	0,009	0,007	0,000	0,019	0,006	0,006	0,000	0,019
Ce	0,020	0,013	0,000	0,039	0,015	0,013	0,000	0,040
Nd	0,007	0,004	0,000	0,014	0,007	0,004	0,000	0,013
P	3,042	0,020	3,000	3,083	3,022	0,026	2,959	3,070
Si	-	-	-	-	0,027	0,018	0,002	0,064
S	0,001	0,002	0,000	0,009	0,002	0,001	0,001	0,005
Al	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-
V	-	-	-	-	-	-	-	-
O	12,000	0,000	12,000	12,000	12,000	0,000	12,000	12,000
F	0,456	0,243	0,015	0,780	0,484	0,299	0,002	0,845
Cl	0,260	0,126	0,049	0,497	0,276	0,171	0,035	0,606
OH	0,284	0,166	0,042	0,584	0,240	0,169	0,023	0,506
M	5,044				5,005			
T	3,043				3,052			
X	1,000				1,000			



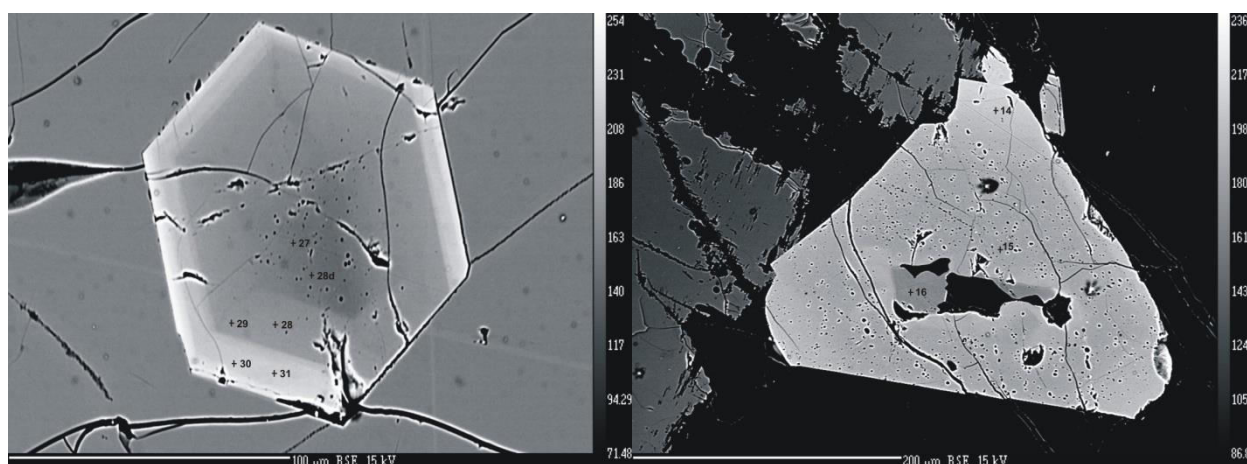
- | | |
|---------------|------------------|
| ○ Vzorek č. 1 | △ Vzorek č. 8 |
| △ Vzorek č. 2 | △ Vzorek č. 9 |
| ▽ Vzorek č. 3 | △ Vzorek č. 11 |
| □ Vzorek č. 4 | △ Vzorek č. 12 |
| × Vzorek č. 5 | ◇ Vzorek č. 13 |
| + Vzorek č. 6 | ○ Vzorek č. 15_1 |
| ○ Vzorek č. 7 | * Vzorek č. 15_2 |

Obr. 15. Obsahy sloupcových aniontů a jejich vzájemné poměry v jednotlivých vzorcích. V grafu nejsou zobrazeny obsahy vzorků č. 10 a č. 14, protože obsahy F v těchto vzorcích vždy překračují maximální obsazení pozice X, tedy 1 apfu.

U vzorků č. 7, č. 10, č. 14 a č. 15 byla při měření pozorovaná chemická zonalita projevující se světlejšími a tmavšími zónami v obrazech pořízených zpětně odražených elektronech (BSE).

Ve vzorku č. 7 se nejčastěji jedná o světlejší oblasti v okolí puklin nebo na okrajích zrn. Zrna také často obsahují, hlavně v centrálních částech drobné dutinky (v průměru 1–20 μm), v některých

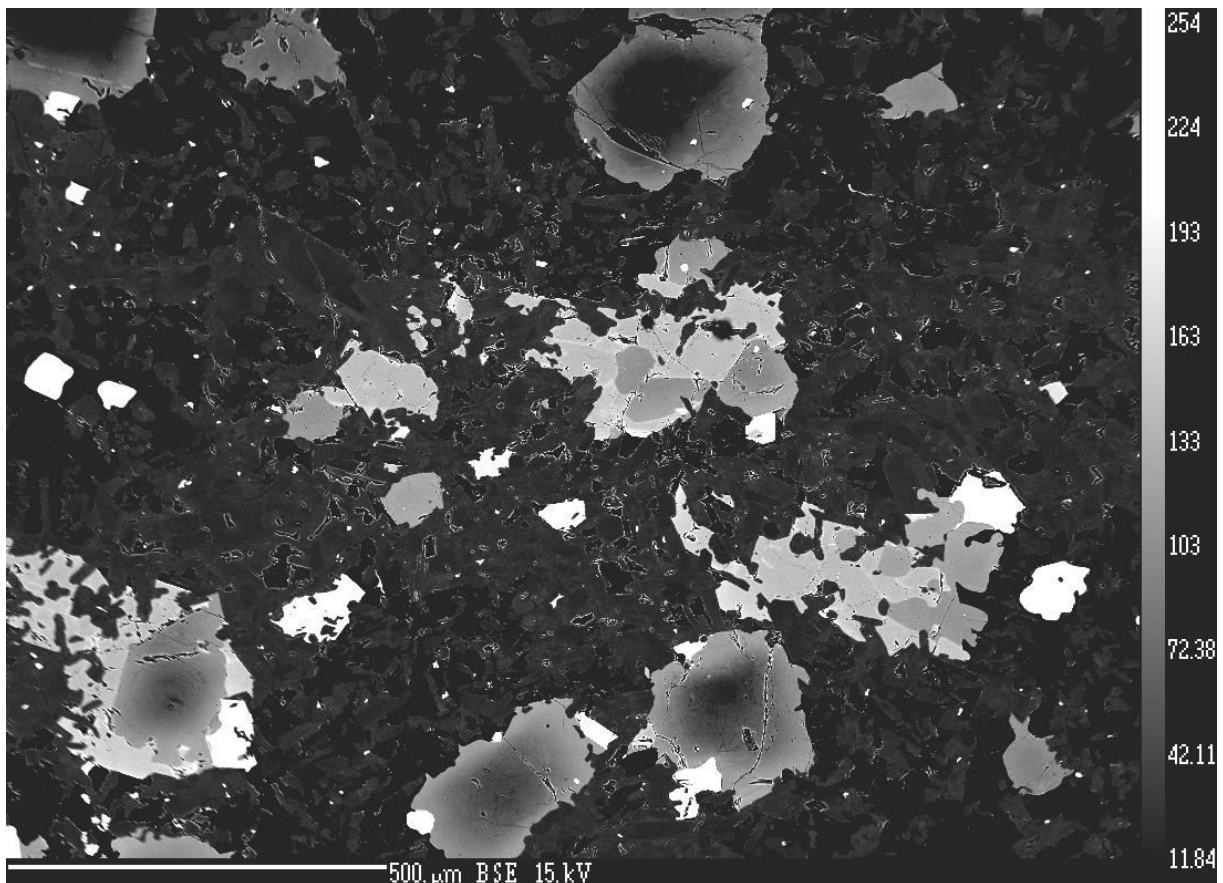
případech silikátové inkluze (**Obr. 16**). U jednoho jediného koncentricky zonálního zrna je zonalita způsobena mimo jiné i rozdílnými obsahy La, Ce a Nd. Jejich obsahy se zvyšují od středu po okraj, tedy od v BSE tmavších zón po světlejší. (**Obr. 16**). Ve střední části je celkový obsah REE 0,02 apfu, ve světlejší 0,07 apfu a v okrajové části dosahuje hodnot až 0,1 apfu. Ve středně zrnité části horniny mají apatity hypidiomorfni až xenomorfni tvar (**Obr. 17**). U ostatních zrn je těžké určit, jaké prvky způsobují zonalitu, velmi variabilní jsou obsahy Fe, Sr a Si. Variabilní jsou také obsahy REE a Na a K. Vzhledem k jejich vysokým detekčním limitům se střídají analyzované body s obsahy vyššími než je detekční limit a s obsahy, které jsou pod hranicí detekce. Tato variabilita ale ne vždy sleduje světlejší či naopak tmavší části. Zřetelné variace jsou i v obsazích Cl, ale opět nesledují žádný trend spojený se zonalitou.



Obr. 16. BSE obrazy zrn apatitů ze vzorku č. 7. Vlevo koncentricky zonální zrna, které je popsáno v textu. Vpravo zrna, ve kterém zonalita sleduje okraje zrna popřípadě okolí silikátové inkluze, která je v centru zrna. Očíslované body představují místa analýz.

Vzorek č. 10 je složen převážně z různých agregátů apatitů. Na okraji agregátu a v okrajích dutin jsou viditelné krystalové tvary jehličkovitých zrn apatitů, které byly viditelné v optickém mikroskopu. V BSE zobrazení lze pozorovat koncentrickou zonalitu těchto jehliček (**Obr. 18**). V BSE je také viditelná sektorová zonalita masivního apatitu. Zrna obsahují drobné dutinky (1–20 μm). V těchto zónách lze sledovat také chemickou variabilitu. Chemická variabilita vzorku č. 10 je pravděpodobně u nejtmažších zón způsobena zvýšenými obsahy Mg proti světlejším částem. Ostatní zóny nelze chemicky charakterizovat, jejich chemismus je velmi podobný. Je možné, že zonalita je způsobena jiným, neměřeným chemickým prvkem. Pozice X je téměř výhradně obsazena F, obsahy Cl jsou pod hranicí detekce. Obsahy F ve vzorku č. 10 překračují 1 apfu, tedy pozice X je plně obsazena.

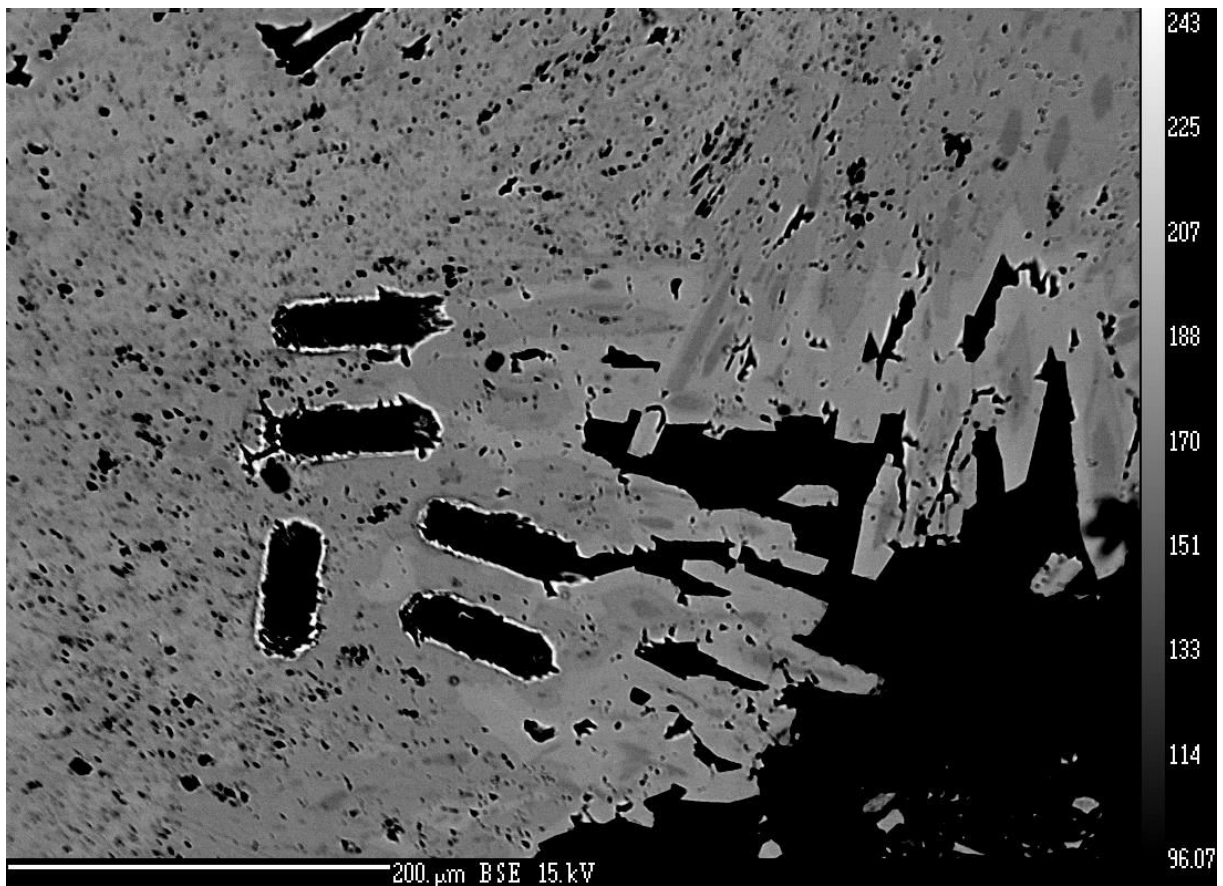
Vzorek č. 14 odpovídá varietě apatitu označované jako staffelit, která je představována apatitovými radiálně paprčitými agregáty. V centru jednotlivých jehlic tvořících agregáty jsou tmavší části, které se vyznačují vyššími obsahy Mg (**Obr. 19**). I v těchto zrnech apatitů lze pozorovat dutinky (1–20 μm). Naopak na okrajích jsou v některých případech světlé oblasti, které jsou charakteristické obsahy zvýšenými obsahy měřených REE, tedy Ce, La a Nd. Tyto prvky mají bohužel vysoké detekční limity (pro Ce – cca. 1900 ppm, pro La – cca. 1200 ppm a Nd – cca. 430 ppm), a proto se tato závislost projevila jen u některých měřených bodů. Nelze proto tvrdit, že je chemická zonalita světlejších oblastí způsobena zvýšenými obsahy REE.



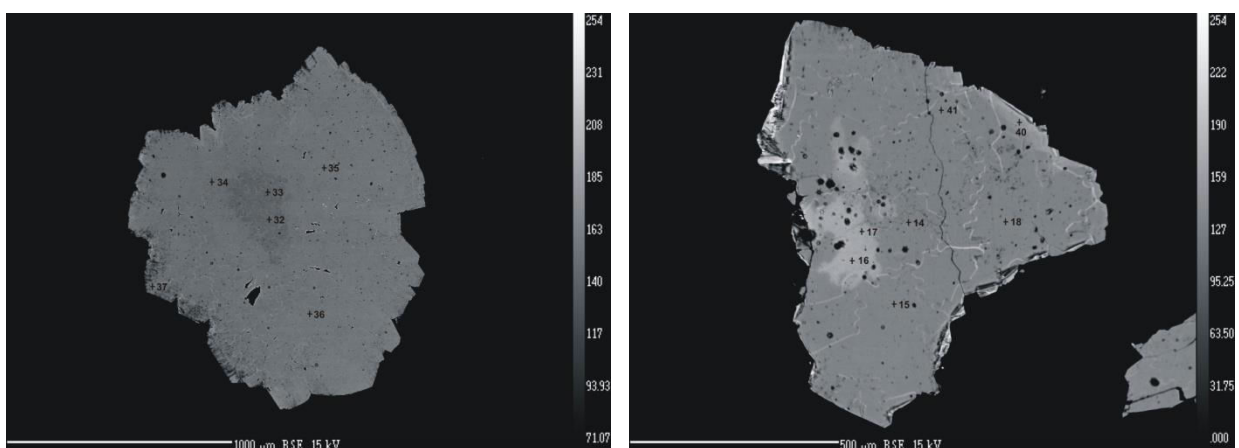
Obr. 17. BSE obrazy zrn apatitů ve vzorku č. 7 ve středně zrnité části výbrusu. Tato část horniny byla postižena přeměnou, která změnila původní tvary zrn na xenomorfní. Jednotlivé hranice sousedících zrn jsou těžko postřehnutelné.

Obsahy ostatních chemických prvků jsou navzájem velmi podobné pro v BSE světlé tak i středně šedé části. U těchto apatitů byly zjištěny nadnormativní obsahy Ca, překračující 5 apfu pro $Z = 2$ průměrně o 0,16 apfu a maximálně o 0,37 apfu. Zvýšené jsou také obsahy F, které průměrně překračují 1 apfu o 0,5 apfu, v extrémních případech dokonce až o 1 apfu. Tetraedrická pozice je naopak částečně vakantní. Průměrně dosahují obsahy P hodnot 2,8 apfu. Obsahy ostatních prvků obsazující tetraedrickou pozici jsou velmi nízké, často pod hladinou detekčních limitů. Více je zastoupen pouze V, jehož maximální obsahy dosahují 0,16 apfu.

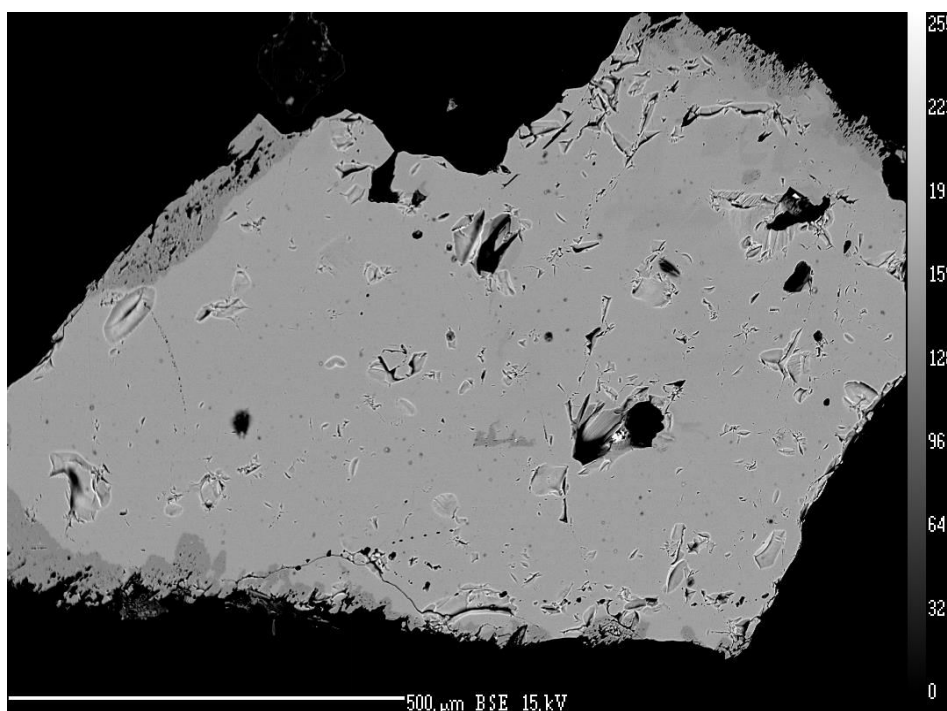
Ve vzorku č. 15 se vyskytují tři různé druhy apatitů. Odlišit je lze již z podle tvaru jejich zrn. V centru se nachází celistvý apatit, který je ale po okrajích a prasklinách měněn na vláknitý typ, kterým je obklopen. Jehlice jsou ve vzorku dvojího typu. Masivnější, které jsou chemicky zonální, a velmi drobná vlákna, která obklopují jehlice masivnější (**Obr. 20**). Chemickou variabilitu u celistvého apatitu v oblastech světlejších v BSE, které převažují, způsobují vyšší obsahy Fe, Cl a Si. Tento celistvý apatit má obecně vysoké obsahy REE a Na. V pozici X převažuje F, ale obsahy Cl se pohybují okolo hodnot 0,3apfu. V tmavých oblastech, které přecházejí do vláknitého typu, jsou obsahy Cl nižší.



Obr. 18. Zonalita vzorku č. 10 zobrazená v BSE. Apatity tvořící agregát v tomto vzorku jsou plné dutinek. Blíže k dutinám v agregátu se projevují náznaky krystalových tvarů, které vykazují největší chemickou variabilitu. V levé části obrázku jsou krátery po LA-ICP-MS.

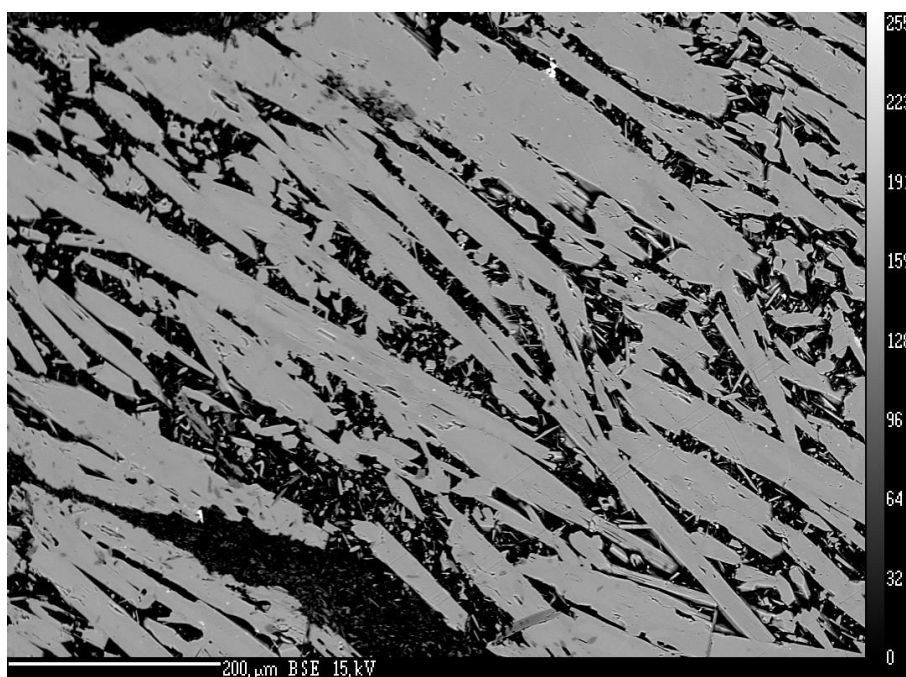


Obr. 19. BSE obrazy jednotlivých zrn apatitů ze vzorku č. 14. Vlevo v centru zrna tmavší část způsobena vyššími obsahy Mg, zrno v pravé části obsahuje světlejší oblasti.



Obr. 20. BSE obraz celistvého apatitu ze vzorku č. 15. Po okrajích jsou tmavší zóny, které jsou charakteristické nižšími obsahy Cl a Si.

Jehlicovité apatity také vykazují zonalitu. Ve oblastech světlejších v BSE je dominujícím aniontem Cl. Obsahy F jsou velmi nízké ~ 0,0X apfu, v maximálním obsahu 0,1 apfu. Vyšší jsou také obsahy REE a Si. V oblastech tmavších v BSE v pozici X dominuje F zatímco, Cl je zastoupen pouze v malém množství ~ 0,0X apfu. Jemnozrný vláknitý typ se pro malou velikost částic nepodařilo analyzovat.



Obr. 21. BSE obraz jehlicovitého typu apatitu ze vzorku č. 15. Mezi jednotlivými zrny jsou viditelná i zrna vláknitého typu.

Množství stopových prvků bylo zkoumáno LA-ICP-MS. K tomuto studiu byly použity pouze vzorky se zrnny apatitů vhodné velikosti. Množství stopových prvků tak bylo stanoveno ve vzorcích č. 3, č. 4, č. 7, č. 8, č. 10, č. 11, č. 14 a č. 15. Průměrné hodnoty měření jsou uvedeny v **Tab.** V LR byly obsahy Li, Be a B až na ojedinělé případy pod mezí detekce. Obsahy Be nad detekčním limitem byly změřeny pouze ve vzorku č. 10. Změřitelné obsahy B byly detekovány ve vzorku č. 15. Při měření v MR byly ve všech vzorcích pod mezí detekce Zn, Cu, Ni a Co. Obsahy Mg, často také Si a S měly velmi vysoké chyby. Ve většině případů byly větší než samotné obsahy. Tyto hodnoty byly z dalšího zpracování vyloučeny. Vysoká chyba měření byla zjištěna také na Ca a P vzhledem k jejich vysokým obsahům.

U vzorků, u nichž byla pozorována chemická zonalita v EPMA, byla tato skutečnost studována i pomocí LA-ICP-MS, pokud to velikost zón umožnila. Ve vzorku č. 7 se ale patrně jedná o směsné analýzy. Některé linie vzorku č. 14 ukazují výrazně jiné chemické složení hlavně v obsazích REE a Y. Jedná se však pouze o ojedinělé případy. U vzorku č. 15 lze naopak vysledovat větší množství odlišností v chemickém složení. V celistvých zrnech, která jsou v BSE světlejší, lze pozorovat zvýšené obsahy REE a Y (**Tab. 13**). Světlejší zóna se podařilo také naměřit v širší jehlici a vykazuje složení stopových prvků podobné v BSE světlé zóně celistvého apatitu.

Tab. 13. Průměrné obsahy stopových prvků měřené LA-ICP-MS. Ve vzorku č. 15 se dají odlišit dvě odlišná chemická složení.

	vz. č. 3	vz. č. 4	vz. č. 7	vz. č. 8	vz. č. 10	vz. č. 11	vz. č. 14	vz. č. 15_1	vz. č. 15_2
LR	průměrné obsahy								
Be	-	-	-	-	-	-	42,34	-	-
B	-	-	-	-	-	-	-	-	10,90
Na	1578	4575	2260	1979	610	663	667	176	1886
Ca	385939	385938	385939	389512	407380	407379	400233	385938	385938
As	8,7	7,7	7,1	5,2	-	17,4	8,2	23,5	23,1
Rb	0,30	-	1,04	0,71	-	-	-	0,18	0,30
Sr	2002	3973	6912	4025	590	4371	719	258	645
Y	245	265	242	271	-	235	23	1233	1708
Zr	16,9	26,2	67,5	19,0	2,8	11,3	1,3	8,5	9,9
Nb	0,25	1,16	26,59	0,78	2,55	1,91	4,77	0,13	0,13
Sb	-	-	-	-	0,09	-	0,35	1,07	0,10
Cs	-	-	-	-	-	-	-	0,14	0,07
Ba	17,2	125,9	363,8	22,1	20,5	74,7	-	1,2	11,5
La	1046	866	1429	1389	1,48	1032	12,39	567	4802
Ce	1974	1676	2097	2300	0,79	1847	3,37	1891	8508
Pr	226	183	247	273	0,42	241	2,50	319	996
Nd	760	660	853	842	2,66	896	10,40	1356	3293
Sm	107	118	125	113	0,70	150	1,96	330	571
Eu	26	34	32	30	0,23	40	0,63	20	29
Gd	99	100	102	90	0,99	116	1,96	348	537
Tb	10,60	11,91	11,61	10,42	0,16	12,48	0,28	47,47	68,80
Dy	50,99	56,54	52,99	52,51	0,63	55,79	1,33	255,03	365,31
Ho	9,22	9,31	8,55	9,71	0,14	8,66	0,26	48,48	68,36
Er	23,19	19,75	18,63	24,93	0,35	18,03	0,70	121,44	172,51
Tm	2,73	2,03	1,86	2,95	0,06	1,68	0,10	13,65	20,03
Yb	15,75	9,92	9,41	16,99	0,26	7,88	0,66	66,45	107,47
Lu	2,22	1,18	1,10	2,37	0,13	0,96	0,17	7,38	13,66
Hf	-	0,26	-	0,13	-	-	0,08	0,09	0,10
Ta	-	-	-	-	-	-	0,14	0,06	-
W	-	0,42	0,82	-	0,14	-	1,08	1,47	0,09
Re	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01
Pb	2,00	0,51	1,90	2,22	0,05	0,83	0,35	1,32	1,15
Bi	-	-	-	0,05	0,03	-	-	0,29	0,04
Th	34,98	30,61	95,98	36,54	-	59,59	0,08	897,05	1182,86
U	5,02	5,81	7,53	3,97	2,20	3,00	15,23	29,89	39,56
ΣREE	4352	3748	4990	5157	9,01	4428	36,70	5389	19552
LREE	4238	3638	4886	5037	7,28	4322	33,21	4829	18735
HREE	114,70	110,64	104,16	119,88	1,74	105,47	3,49	559,89	816,14
LREE/HREE	36,95	32,88	46,91	42,02	4,19	40,98	9,50	8,63	22,96

	vz. č. 3	vz. č. 4	vz. č. 7	vz. č. 8	vz. č. 10	vz. č. 11	vz. č. 14	vz. č. 15_1	vz. č. 15_2
MR	průměrné obsahy								
Al	-	-	-	-	-	-	187	-	-
Si	-	2694	1944	1459	-	2196	-	-	-
P	16710	52859	83445	87890	58085	50436	105214	52108	63448
S	-	2732	515	4343	-	-	-	-	265
Ca	385938	385938	365626	389512	407380	407380	400232	385938	385938
Sc	2,17	-	-	-	-	-	-	-	1,31
Ti	13	-	-	-	-	-	153	-	-
V	45	284	72	38	209	311	630	5	22
Mn	587	117	192	712	-	112	2,1	150	341
Fe	779	560	1077	714	-	381	97	428	2074

6. 3. Strukturální charakteristika

Rentgenová difrakce

Prášková rentgenová difrakce

Vzorky č. 10, č. 14 a č. 15 byly zkoumány metodou práškové rentgenové difrakce. Nejprve byla u naměřených záznamů provedena fázová analýza v programu Bruker DIFFRAC-EVA.

Ve vzorku č. 15 je několik různých apatitů, které se bohužel nepodařilo odseparovat s dostatečnou kvalitou potřebnou pro získání jednofázového difrakčního záznamu. V naměřených záznamech jsou přítomny vždy minimálně dva různé apatity. Je to zřejmé z výrazného rozšíření píků případně z jejich rozdělení. K dispozici byla pouze difraktoramy naměřené pro fázovou analýzu s rychlým krokem, která mají vysokou hodnotu šumu pozadí. Tato data nejsou vhodná k dalšímu zpracování resp. upřesňování krystalové struktury. Pro další studium by bylo vhodné, pokud by bylo to možné, od sebe odseparovat tyto různé druhy apatitů, popřípadě nalézt vhodný monokrystal. V měřených záznamech jsou navíc přítomny i další fáze: korund, který představuje znečištění z korundové třecí misky a vláknitý amfibol, který obrůstá vláknitou formu apatitu.

Kvalita záznamů vzorků č. 10 a č. 14 byla vhodná k dalšímu zpracování dat. V těchto záznamech se také objevují píky korundu, ale jejich intenzita je velmi nízká. Tato naměřená data byla zpřesňována Rietveldovou metodou v programu JANA2006 (Petříček a kol. 2006). Jako iniciální strukturální model byla použita krystalová struktura čistého fluorapatitu (Hughes a kol. 1989) a jako profilová funkce zvolená pro upřesňování byla použita funkce pseudo-Voigtova. Byla pozorována přednostní orientace ve směru $[00l]$, která byla upravována pomocí March-Dollasovy multiaxialní korekční funkce. Jednotlivé strukturální polohy byly považovány za plně obsazené. Zpřesněné mřížkové parametry a polohy jednotlivých atomů v základní buňce společně s faktory shody (Rp, Rwp, Rall, GOF) jsou uvedeny v **Tab. 13** a meziatomové vzdálenosti v **Tab. 14**. Získané faktory shody ukazují dobrou shodu naměřených dat se strukturálním modelem fluorapatitu.

Tab. 14. Meziatomové vzdálenosti získané zpřesněním krystalové struktury vzorků č. 10 a č. 14 v programu JANA2006 (Petříček a kol. 2006).

Vz. č. 10_1	Vz. č. 10_2	Vz. č. 14_1	Vz. č. 14_2
Ca1:O1 2,3877(18)	Ca1:O1 2,3876(19)	Ca1:O1 2,3700(19)	Ca1:O1 2,3819(18)
Ca1:Ca1 3,4610(19)	Ca1:Ca1 3,4663(19)	Ca1:Ca1 3,4743(16)	Ca1:Ca1 3,4753(16)
Ca1:P 3,2026(15)	Ca1:P 3,1990(15)	Ca1:P 3,1971(14)	Ca1:P 3,1990(13)
Ca2:F 2,3001(9)	Ca2:F 2,2958(10)	Ca2:F 2,2933(10)	Ca2:F 2,2863(9)
Ca2:O2 2,347(2)	Ca2:O2 2,353(2)	Ca2:O2 2,359(2)	Ca2:O2 2,352(2)
Ca2:O3 2,3241(18)	Ca2:O3 2,3167(19)	Ca2:O3 2,3191(17)	Ca2:O3 2,3145(16)
Ca2:O3 2,3241(18)	Ca2:O3 2,3167(19)	Ca2:O3 2,3191(17)	Ca2:O3 2,3145(16)
Ca2:Ca2 3,9838(13)	Ca2:Ca2 3,9764(14)	Ca2:Ca2 3,9721(13)	Ca2:Ca2 3,9600(13)
Ca2:P 3,0713(14)	Ca2:P 3,0681(15)	Ca2:P 3,0627(14)	Ca2:P 3,0643(14)
P:O1 1,536(3)	P:O1 1,541(3)	P:O1 1,562(3)	P:O1 1,544(3)
P:O2 1,551(2)	P:O2 1,545(2)	P:O2 1,542(2)	P:O2 1,533(2)
P:O3 1,5571(17)	P:O3 1,5663(18)	P:O3 1,5489(16)	P:O3 1,5670(15)

Tab. 13. Výsledky z Rietveldova zpřesnění vzorků č. 10 a č. 14 v programu JANA2006 (Petříček a kol. 2006): mřížkové parametry, frakční souřadnice atomů v jednotlivých strukturálních pozicích a příslušené hodnoty harmonických anizotropních teplotních faktorů a faktorů shody. Všechny pozice ve struktuře jsou zpřesňované jako plně obsazené.

		Vz. č. 10_1	Vz. č. 10_2	Vz. č. 14_1	Vz. č. 14_2
	a [Å]	9,35188(7)	9,35114(7)	9,34442(6)	9,34414(6)
	c [Å]	6,88952(6)	6,88969(6)	6,89031(5)	6,89065(5)
	V [Å ³]	521,796(7)	521,746(7)	521,043(6)	521,038(6)
Ca (M1)	z	0,00158(19)	0,00117(19)	0,00211(17)	0,00218(16)
	U11	0,0274(4)	0,0327(3)	0,0205(4)	0,0193(3)
	U22	0,0274(4)	0,0327(3)	0,0205(4)	0,0193(3)
	U33	0,0257(7)	0,0248(7)	0,0180(5)	0,0140(5)
	U12	0,01372(18)	0,01633(16)	0,01027(18)	0,00965(16)
	U13	0	0	0	0
	U23	0	0	0	0
Ca (M2)	x	-0,00819(11)	-0,00842(10)	-0,00836(11)	-0,00807(10)
	y	0,24129(9)	0,24165(9)	0,24113(9)	0,24055(9)
	U11	0,0253(4)	0,0328(4)	0,0189(5)	0,0152(4)
	U22	0,0285(5)	0,0350(5)	0,0204(5)	0,0192(5)
	U33	0,0277(6)	0,0280(6)	0,0171(4)	0,0167(4)
	U12	0,0139(4)	0,0162(4)	0,0096(4)	0,0096(4)
	U13	0	0	0	0
	U23	0	0	0	0
P (T)	x	0,36891(13)	0,36898(13)	0,36841(13)	0,36898(12)
	y	0,39859(15)	0,39797(14)	0,39858(14)	0,39871(13)
	U11	0,0315(8)	0,0426(8)	0,0323(8)	0,0254(7)
	U22	0,0311(7)	0,0373(7)	0,0214(7)	0,0242(7)
	U33	0,0423(10)	0,0402(10)	0,0263(7)	0,0235(6)
	U12	0,0165(6)	0,0194(6)	0,0140(6)	0,0140(5)
	U13	0	0	0	0
	U23	0	0	0	0
O (1)	x	0,4853(2)	0,4859(2)	0,4877(2)	0,4854(2)
	y	0,3263(2)	0,3270(2)	0,3268(2)	0,3259(2)
	U11	0,0249(17)	0,0299(16)	0,0253(19)	0,0072(15)
	U22	0,0295(17)	0,0368(16)	0,0298(17)	0,0141(16)
	U33	0,034(2)	0,032(2)	0,0155(17)	0,0359(18)
	U12	0,0194(15)	0,0240(14)	0,0206(16)	0,0095(14)
	U13	0	0	0	0
	U23	0	0	0	0
O (2)	x	0,4688(3)	0,4692(2)	0,4679(3)	0,4695(3)
	y	0,5893(2)	0,5895(2)	0,5890(2)	0,5881(2)
	U11	0,0148(13)	0,0316(13)	0,0243(15)	0,0191(14)
	U22	0,0125(15)	0,0177(14)	0,0087(15)	0,0099(14)
	U33	0,025(2)	0,0114(19)	0,0106(15)	0,0064(14)
	U12	0,0046(11)	0,0112(11)	0,0118(13)	0,0072(12)
	U13	0	0	0	0
	U23	0	0	0	0
O (3)	x	0,25376(19)	0,25418(17)	0,25671(18)	0,25411(18)
	y	0,3368(2)	0,3369(2)	0,3385(2)	0,33635(18)
	z	0,0674(2)	0,0688(2)	0,0675(2)	0,0671(2)
	U11	0,0352(12)	0,0339(10)	0,0216(11)	0,0301(11)
	U22	0,0586(14)	0,0664(13)	0,0411(14)	0,0479(14)
	U33	0,0188(13)	0,0278(14)	0,0216(10)	0,0226(10)
	U12	0,0342(11)	0,0355(10)	0,0277(10)	0,0304(10)
	U13	-0,0099(10)	-0,0162(10)	-0,0053(8)	-0,0086(9)
	U23	-0,0144(11)	-0,0237(11)	-0,0127(9)	-0,0082(9)
F (X)	U11	0,0205(11)	0,0299(10)	0,0213(12)	0,0204(11)
	U22	0,0205(11)	0,0299(10)	0,0213(12)	0,0204(11)
	U33	0,084(3)	0,067(3)	0,048(2)	0,037(2)
	U12	0,0102(5)	0,0149(5)	0,0107(6)	0,0102(6)
	U13	0	0	0	0
	U23	0	0	0	0
	GOF (obs)	2,19	2,19	2,24	1,98
	GOF (all)	-	-	-	-
	R (obs)	4,14	4,3	4,09	3,83
	wR (obs)	6,41	6,67	5,59	4,87
	R (all)	4,2	4,38	4,14	3,9
	wR (all)	6,41	6,67	5,6	4,88

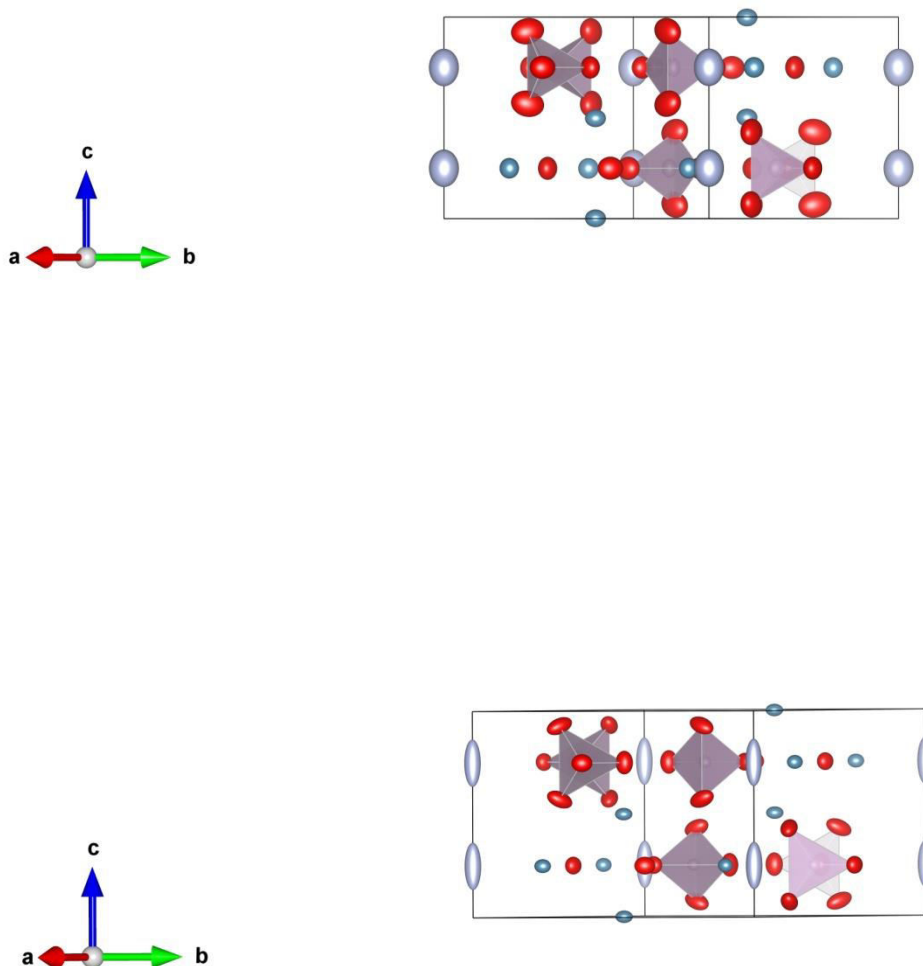
Monokrystalová rentgenová difrakce

Vzorky č. 2, č. 4 a č. 8 byly studovány pomocí monokrystalové rentgenové difrakce. Zpřesněním v programu JANA2006 (Petříček a kol. 2006) byly získány frakční souřadnice atomů v základní buňce (**Tab. 15**) a vzdálenosti mezi jednotlivými atomy (**Tab. 16**). V **Tab. 15** jsou uvedeny i příslušné faktory shody. Všechny vzorky jsou zpřesňovány za předpokladu plně obsazených poloh. Dalším předpokladem je, že pozice X je výhradně obsazena jen F.

Tab. 16. Meziatomové vzdálenosti mezi jednotlivými atomy ve vzorku č. 2, č. 4 a č. 8 získané zpřesňováním dat v programu JANA2006 (Petříček a kol. 2006).

Vz. č. 2	Vz. č. 4	Vz. č. 8
Ca1:O1 2,399(5)	Ca1:O1 2,407(3)	Ca1:O1 2,401(3)
Ca1:Ca1 3,453(3)	Ca1:Ca1 3,458(2)	Ca1:Ca1 3,4489(18)
Ca1:P 3,206(3)	Ca1:P 3,2096(18)	Ca1:P 3,1980(17)
Ca2:F 2,313(2)	Ca2:F 2,3250(15)	Ca2:F 2,2948(14)
Ca2:O2 2,363(6)	Ca2:O2 2,371(4)	Ca2:O2 2,372(4)
Ca2:O3 2,347(4)	Ca2:O3 2,353(3)	Ca2:O3 2,350(3)
Ca2:Ca2 4,007(4)	Ca2:Ca2 4,027(2)	Ca2:Ca2 3,9747(19)
Ca2:P 3,068(3)	Ca2:P 3,077(2)	Ca2:P 3,0623(19)
P:O1 1,536(8)	P:O1 1,528(6)	P:O1 1,521(5)
P:O2 1,542(6)	P:O2 1,532(4)	P:O2 1,527(4)
P:O3 1,533(4)	P:O3 1,528(3)	P:O3 1,524(3)

U všech zpřesňovaných vzorků apatitů si lze povšimnout, že největší harmonické anizotropní teplotní faktory vykazuje F tedy aniont v pozici X. Výjimku tvoří vzorky č. 10 a č. 14, které naopak vykazují velmi malé harmonické teplotní faktory F v porovnání s ostatními atomy ve struktuře. Obecně jsou teplotní faktory těchto dvou vzorků větší, což je zřejmě způsobeno tím, že data byla zpřesňována z práškových difrakčních záznamů (**Obr. 22**).



Obr. 22. Vizualizace krystalové struktury vzorků č. 14 (horní část) a č. 2 (dolní část) v programu Vesta (Momma a Izumi 2011). Polohy atomů jsou vykresleny jako jejich harmonické anizotropní teplotní faktory s 90 % pravděpodobností. Kolem fosforu je vytvořen koordinační polyedr – tetraedr s kyslíky.

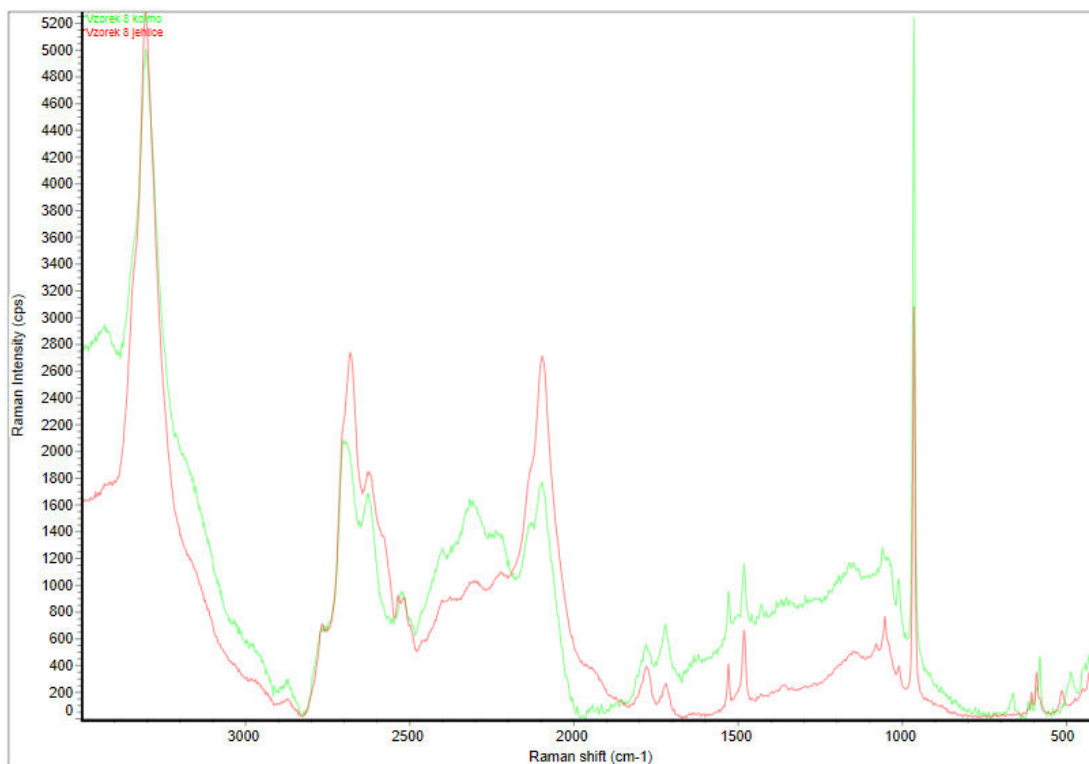
Vysvětlivky: červené jsou atomy kyslíku, fialový tetraedr je kolem fialového atomu fosforu, modré atomy jsou vápníku a světle namodralé atomy jsou fosforu.

Tab. 15. Výsledky ze zpřesnění monokrystalových dat vzorků č. 2, č. 4 a č. 8 v programu JANA2006 (Petříček a kol. 2006): mřížkové parametry, frakční souřadnice atomů v jednotlivých pozicích a příslušné hodnoty harmonických anizotropních teplotních faktorů a faktorů shody. Všechny pozice ve struktuře jsou zpřesňované jako plně obsazené.

		Vz. č. 2	Vz. č. 4	Vz. č. 8
	<i>a</i> [Å]	9,3834(5)	9,40317(10)	9,3535(3)
	<i>c</i> [Å]	6,8798(4)	6,88583(10)	6,8734(2)
	<i>V</i> [Å ³]	524,59(5)	527,273(11)	520,77(3)
Ca (M1)	<i>z</i>	0,0009(3)	0,0011(2)	0,00089(19)
	U11	0,0120(3)	0,137(2)	0,0148(2)
	U22	0,120(3)	0,137(2)	0,0148(2)
	U33	0,0072(5)	0,0072(3)	0,0091(3)
	U12	0,00601(17)	0,00684(11)	0,00741(11)
	U13	0	0	0
	U23	0	0	0
Ca (M2)	<i>x</i>	-0,0068(2)	-0,00673(15)	-0,00726(14)
	<i>y</i>	0,2430(2)	0,24381(14)	0,24163(13)
	U11	0,0067(4)	0,0099(2)	0,0104(2)
	U22	0,0100(4)	0,0118(3)	0,0114(2)
	U33	0,0064(4)	0,0083(3)	0,0093(3)
	U12	0,0041(3)	0,00514(19)	0,00568(19)
	U13	0	0	0
U23	0	0	0	
P (T)	<i>x</i>	0,3689(3)	0,36919(18)	0,36903(18)
	<i>y</i>	0,3983(3)	0,39872(18)	0,39824(17)
	U11	0,0065(5)	0,0077(3)	0,0085(3)
	U22	0,0073(5)	0,0086(3)	0,0094(3)
	U33	0,0070(5)	0,0077(3)	0,0092(3)
	U12	0,0042(4)	0,0044(2)	0,0046(2)
	U13	0	0	0
U23	0	0	0	
O (1)	<i>x</i>	0,4845(6)	0,4841(4)	0,4833(4)
	<i>y</i>	0,3266(6)	0,3277(5)	0,3264(5)
	U11	0,0114(15)	0,0135(8)	0,0136(8)
	U22	0,0142(15)	0,0159(8)	0,0163(8)
	U33	0,0121(14)	0,0113(9)	0,0137(8)
	U12	0,0100(13)	0,0102(7)	0,0098(7)
	U13	0	0	0
U23	0	0	0	
O (2)	<i>x</i>	0,4668(6)	0,4657(4)	0,4663(4)
	<i>y</i>	0,5880(7)	0,5868(5)	0,5867(5)
	U11	0,0122(15)	0,0126(8)	0,0127(8)
	U22	0,0100(15)	0,0110(9)	0,0108(8)
	U33	0,0200(16)	0,0226(10)	0,0238(9)
	U12	0,0055(13)	0,0060(7)	0,0058(7)
	U13	0	0	0
U23	0	0	0	
O (3)	<i>x</i>	0,2573(5)	0,2581(3)	0,2577(3)
	<i>y</i>	0,3420(5)	0,3424(3)	0,3417(3)
	<i>z</i>	0,0703(6)	0,0712(4)	0,0713(4)
	U11	0,0129(11)	0,0154(6)	0,0157(6)
	U22	0,0249(12)	0,0289(7)	0,0274(7)
	U33	0,0124(11)	0,0119(7)	0,0133(6)
	U12	0,0120(10)	0,0143(6)	0,0134(5)
U13	-0,0039(9)	-0,0047(5)	-0,0036(5)	
U23	-0,0060(9)	-0,0076(6)	-0,0067(5)	
F (X)	U11	0,0116(14)	0,0152(8)	0,0149(8)
	U22	0,0116(14)	0,0152(8)	0,0149(8)
	U33	0,071(4)	0,105(3)	0,0498(18)
	U12	0,0058(7)	0,0076(4)	0,0075(4)
	U13	0	0	0
	U23	0	0	0
	GOF (obs)	1,48	1,81	1,79
	GOF (all)	1,44	1,72	1,74
	R (obs)	2,65	1,53	1,7
	wR (obs)	2,71	2,26	2,49
	R (all)	3,97	1,96	1,91
	wR (all)	2,95	2,31	2,51

Ramanova spektroskopie

Všechny vzorky byly zkoumány Ramanovou spektroskopií. Změřená spektra se navzájem liší pro různé řezy krystaly apatitu (**Obr. 23**). Různá je nejen intenzita, ale v některých případech se mírně posunují i pozice pásů, popřípadě se objevují zřetelné nové pásy. Všechna spektra byla zpracována v programu OMNIC (Thermo Fisher Scientific Inc), ve kterém bylo odečteno pozadí a vyhledány pozice pásů.



Obr. 23. Ramanova spektra vzorku č. 8. Spektrum pořízené v řezu kolmém na osu *c* a v řezu jehlicí se liší nejen intenzitami, ale také mírným posunem pozic maxim. Případně se objevují maxima, které v jiném řezu nebylo možné určit.

Pozice pásů v různých řezech v jednotlivých vzorcích jsou uvedeny v **Tab. 17**. Ve vzorku č. 9 byla při použité vlnové délce (532 nm) laseru příliš velká fluorescence, která neumožnila interpretaci spekter. Spektra jsou měřena pouze do 3500 cm⁻¹. Pás potvrzující přítomnost OH skupiny má maximum až mírně nad touto hodnotou ~ 3570 cm⁻¹ (Penel a kol. 1997). Tento pás je ovšem obvykle velmi široký, a proto lze na usuzovat jeho nástup i v hodnotách nižších než 3500 cm⁻¹. Polohy pásu od vibrací tetraedru PO₄ a jsou známy z literatury a uvedeny v diskuzi. Mírné posuny v pozicích maxim a jejich důvody jsou předmětem diskuze.

Tab. 17. Pozice maxim pásů získané zpracováním Ramanových spekter.

Vzorek č.1			Vzorek č.2			Vzorek č.3			
pozice píků			pozice píků			pozice píků			
jehlice	řez II	řez	jehlice	jehlice_2	řez_2	jehlice	jehlice	obecný řez	řez
3433	3434	3420	3421	3424	3432	3493	3426	3430	3423
3343	3306	3306	3298	3301	3302	3414	3306	3344	3303
3302	2691	3198	2866	2865	2688	3306	2871	3306	3208
2693	2628	2865	2688	2755	2627	2875	2757	3175	2968
2631	2526	2806	2629	2680	2577	2768	2680	310	2936
2571	2459	2686	2576	2629	2521	2680	2630	2865	2872
2525	1787	2631	2516	2577	2381	2630	2573	2813	2765
2461	1746	2527	2386	2517	2302	2581	2521	2699	2677
2100	1505	2460	2312	2386	2231	2519	2463	2636	2631
2049	1068	2151	2212	2304	2089	2460	2384	2573	2521
1806	1042	2101	2090	2222	1810	2403	2299	2518	2441
1738	1008	2051	1480	2095	1529	2306	2223	2459	2317
1545	964	1803	1367	1777	1482	2224	2097	2420	2237
1532	917	1737	1140	1531	1137	2097	1929	2386	2099
1505	861	1536	1079	1503	1060	1781	1782	2318	1775
1059	661	1506	1053	1481	1043	1724	1721	2230	1726
1032	618	1485	1039	1138	1034	1530	1529	2150	1527
1003	589	1439	1014	1080	965	1503	1502	2102	1502
965	582	1086	965	1053	620	1482	1482	2041	1480
617	451	1068	857	1042	608	1361	1364	1800	1428
608	431	1050	779	965	592	1149	1148	1783	1371
592		1032	666	607	582	1078	1081	1736	1078
581		1010	607	592	446	1053	1053	1621	1051
448		965	592	581	431	1037	1039	1530	1032
432		866	580	578		1011	1011	1504	1010
		675	473	455		965	965	1475	964
		648	430	431		607	607	1367	618
		608	407			592	592	1164	607
		592				579	576	1079	591
		582				515	515	1051	582
		449				473	473	1032	446
		432				452	448	1011	431
						431	431	965	
								619	
								608	
								592	
								581	
								449	
								431	

Tab. 17. Pozice maxim pásů získané zpracováním Ramanových spekter (Pokračování).

Vzorek č.4			Vzorek č.5		Vzorek č.6			Vzorek č.7		
pozice píků			pozice píků		pozice píků			pozice píků		
jehlice	řez	obecný řez	jehlice	řez	jehlice	řez	obecný řez	kolmo	jehlice	střed
3433	3424	3432	3420	3485	3427	3461	3437	3424	3481	3421
3346	3349	3340	3302	3432	3305	3344	3304	3342	3459	3346
3306	3305	3305	2875	3287	2824	3303	2824	3305	3418	3305
2813	3062	3069	2684	3065	2768	2824	2768	3067	3350	3162
2686	2966	2816	2631	2969		2770	2677	2811	3305	2765
2631	2873	2773	2578	2865	2676	2674	2630	2770	3144	2700
2570	2703	2688	2520	2670	2629	2630	2579	2695	3070	2630
2518	2627	2631	2386	2628	2566	2565	2515	2630	2966	2521
2460	2522	2576	2307	2578	2514	2515	2459	2574	2935	2458
2432	2460	2517	2212	2522	2453	2465	2403	2517	2871	2397
2399	2397	2460	2094	2453	2404	2392	2306	2461	2767	2307
2312	2313	2430	1809	2380	2303	2297	2220	2426	2710	2225
2235	2230	2387	1774	2308	2217	2216	2096	2400	2682	2135
2095	2133	2305	1713	2234	2093	2140	1798	2296	2626	2096
1805	2095	2231	1529	2136	1781	2096	1780	2226	2578	2043
1775	2061	2096	1501	2087	1725	1783	1766	2093	2536	1805
1737	1862	1809	1480	1888	1527	1721	1724	1931	2517	1768
1547	1810	1782	1361	1810	1498	1528	1528	1813	2461	1724
1527	1780	1726	1136	1785	1480	1500	1500	1772	2401	1526
1501	1742	1610	1076	1740	1355	1479	1481	1724	2290	1504
1479	1718	1527	1053	1721	1150	1357	1354	1527	2229	1480
1077	1616	1502	1041	1610	1078	1150	1149	1501	2185	1427
1050	1527	1480	965	1529	1050	1079	1075	1479	2126	1357
1037	1503	1145	677	1503	1010	1051	1050	1137	2096	1143
1022	1480	1079	619	1481	963	1039	1041	1075	1941	1075
963	1150	1049	607	1393	850	1010	1026	1061	1818	1058
650	1081	1038	592	1360	817	963	1011	1050	1775	1031
606	1058	1005	578	1296	666	664	963	1041	1717	963
590	1032	963	453	1149	607	607	666	1028	1607	664
576	1012	616	431	1060	590	590	617	962	1528	614
533	963	606		1034	580	576	606	615	1479	606
447	615	590		965	533	467	590	604	1190	580
429	606	578		822	446	424	580	589	1154	446
	592	444		641	429		467	579	1116	421
	580	429		617			428	445	1079	
	445			607				429	1051	
	429			593					1041	
				581					1013	
				447					988	
				427					963	
									637	
									605	
									590	
									577	
									465	
									428	

Tab. 17. Pozice maxim pásů získané zpracováním Ramanových spekter (Pokračování).

Vzorek č.8		Vzorek č.10				Vzorek č.11		Vzorek č.12		
pozice píků		pozice píků				pozice píků		pozice píků		
jehlice	kolmo	10_1 šeda	10_1 bíla	jehličky_1	jehličky_2	jehlice	řez	jehlice	jehlice_2	řez_2
3433	3429	1072	1072	1079	1080	3414	3426	3353	3353	3429
3340	3348	1039	1059	1072	1072	3348	333	304	3302	3306
3305	3304	965	1035	1053	1053	3305	3303	2811	2870	3161
2873	2872	617	965	1042	1041	2962	2816	2688	2809	2824
2763	2768	606	615	965	965	2817	2696	2629	2690	2691
2699	2703	591	607	606	606	2765	2631	2578	2630	2633
2681	2629	580	590	590	590	2686	2568	2523	2581	2571
2624	2522	446	581	578	579	2635	2525	2461	2523	2525
2576	2402	430	447	447	448	2571	2559	2379	2461	2462
2536	2318		431	430	430	2517	2456	2130	2428	2105
2512	2223					2459	2395	2096	2392	2045
2491	2134					2433	2372	2056	2144	1813
2407	2097					2377	2299	1877	2098	1740
2300	1943					2290	2228	1736	2045	1530
2230	1916					2185	2138	1531	1809	1503
2136	1817					2097	2092	1503	1744	1474
2097	1781					2047	2053	1473	1552	1076
1933	1721					1932	1813	1076	1503	1050
1780	1529					1807	1776	1050	1476	1044
1721	1482					1780	1739	1041	1076	1031
1530	1459					1729	1720	1009	1050	1009
1482	1428					1541	1547	963	1040	963
1151	1353					1526	1524	922	1026	921
1077	1162					1500	1503	863	1009	864
1053	1060					1477	1476	664	963	681
1037	1036					1077	1076	629	796	666
1010	1012					1049	1057	607	674	628
965	965					1022	1041	590	617	614
606	663					1008	1028	580	607	607
591	616					1001	1008	516	590	591
579	607					963	963	452	579	580
514	590					605	616	430	472	449
450	581					589	607		447	431
430	487					576	589		430	
	447					446	579			
	432					428	445			
							427			

Tab. 17. Pozice maxim pásů získané zpracováním Ramanových spekter (Pokračování).

Vzorek č.13		Vzorek č.14		Vzorek č.15	
pozice píků		pozice píků		pozice píků	
jehlice	řez	14_1	14_2	jehlice	celistvý
3437	3437	1072	1072	3493	3430
3341	3353	1054	1059	3412	3294
3307	3304	1039	1035	3306	2629
2976	3163	1009	965	2826	2564
2860	2700	965	899	2688	2508
2816	2631	902	615	2637	2388
2745	2577	617	607	2576	2297
2682	2520	607	591	2515	2224
2631	2459	592	581	2423	2087
2581	2400	581	447	2382	1915
2518	2376	448	431	2300	1784
2461	2306	431		2235	1720
2402	2221			2094	1523
2315	2139			2051	1476
2239	2097			1856	1135
2138	2059			1812	1044
2097	1943			1783	1019
1813	1809			1736	962
1780	1780			1499	614
1725	1742			1470	590
1634	1723			1076	678
1531	1548			1048	428
1502	1526			962	
1481	1503			607	
1428	1480			590	
1360	1430			572	
1077	1357			448	
1052	1141			429	
1041	1077				
1005	1058				
964	1032				
666	1003				
619	963				
607	666				
590	617				
580	607				
480	580				
429	447				
	425				

7. Diskuze

7. 1. Chemické složení

Na základě přepočtených empirických vzorců bylo provedeno studium substitučních trendů metodou Pearsonovy korelační analýzy. Prvky, které mají v souboru dat jen malou četnost, není vhodné používat ke statistickým výpočtům, a proto jsou tedy ze souboru použitých dat ke korelaci vyloučeny resp. jakákoliv korelace mezi těmito prvky a ostatními prvky se nepovažuje za prokázanou. Jedná se o prvky, které byly v měření EPMA často pod hranicí detekce např. Mn, Ti, Al. Vzhledem k rozsahu zpracovávaných dat, $n = 544$, není nutné provádět test významnosti korelačního koeficientu (Cihelský 2009). Z aplikace testovacího kritéria při uplatnění nulové hypotézy totiž vyplývá, že všechny korelační koeficienty s absolutní hodnotou větší než 0,5 jsou statisticky významné na 1 % hladině statistické významnosti. Obecně se používá 5 % hladina. Pro test významnosti korelačního koeficientu se také dá použít palcové pravidlo pro interpretaci (Hinkle a kol. 1998). Toto pravidlo umožňuje popsat míru korelace (**Tab. 18**).

Tab. 18. Palcové pravidlo pro interpretaci významnosti korelačního koeficientu.

Velikost korelačního koeficientu	Interpretace
0,90 to 1,00 (-0,90 to -1,00)	Velmi vysoká korelace
0,70 to 0,90 (-0,70 to -0,90)	Vysoká korelace
0,50 to 0,70 (-0,50 to -0,70)	Střední korelace
0,30 to 0,50 (-0,30 to -0,50)	Nízká korelace
0,00 to 0,30 (0,00 to -0,30)	Malá, pokud nějaká korelace

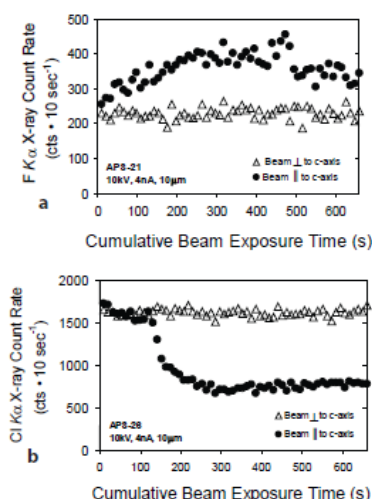
Na základě použití těchto pravidel lze považovat za statisticky významné negativní korelace mezi Ca a Fe, La, Ce, Nd a P. Nízkou pozitivní korelaci lze pozorovat mezi Ca a V a Ca a F. Nízkou zápornou korelaci pak lze pozorovat mezi Ca a Si. Výše zmíněná významná záporná korelace mezi Ca a Fe, La, Ce a Nd, potvrzuje předpoklady o substituci těchto prvků za vápník. Zvláštní je záporná korelace mezi Ca a P. Na základě korelačního koeficientu 0,226 ukazujícího tedy na nízkou pozitivní závislost, nebyla předpokládána významná korelace mezi Ca a P (Povondra 1992). Ani v předchozí práci o substitučních trendech nebyla zjištěna statisticky významná korelace mezi těmito prvky (Mészárosová 2013). Hodnota korelačního koeficientu byla 0,44, ukazovala tedy také na nízkou kladnou korelaci těchto prvků. Korelace mezi Ca a P samostatně ve studovaném vzorku č. 10 vykazovala vysokou zápornou korelaci ($r = -0,947$). U vzorku č. 14 byla také vypočítána vysoká korelace mezi těmito prvky ($r = -0,638$). Navíc byla pozorována u obou zmíněných studovaných vzorků i vysoká záporná korelace mezi P a F. Po vyloučení dat těchto studovaných vzorků ze souboru byl vypočítán velmi rozdílný korelační koeficient ($r = 0,09$). Nebyla tedy prokázána žádná závislost mezi Ca a P. Také se objevila významná záporná korelace Ca a F, která byla pozorována i v předchozích pracích (Povondra 1992). Vzhledem k významné změně výsledků po vyloučení dat studovaných vzorků č. 10 a č. 14, je možné předpokládat, že pro celý soubor dat neexistuje statisticky významná korelace Ca P. Naopak u studovaných vzorků č. 10 a č. 14, které jsou pravděpodobně metasomatického či sedimentárního původu, lze usuzovat, že existuje velmi významná negativní korelace mezi Ca a P.

V celém souboru dat mezi sebou významně korelují prvky vzácných zemin tedy La, Ce a Nd. Tyto prvky také vykazují mírnou korelaci s Na. Vyšetření korelace mezi těmito prvky bylo provedeno také analýzou dat získaných LA-ICP-MS. Korelační analýzou těchto dat byla zjištěna velmi vysoká

pozitivní korelace mezi jednotlivými prvky vzácných zemin a Y. Hodnoty jednotlivých korelačních koeficientů se pohybují mezi ~ 0,7 až 0,9. Nižší hodnoty korelačního koeficientu s ostatními REE vykazuje Lu (~ 0,5–0,6). Velmi vysokou pozitivní korelaci mezi sebou vykazují také Th, U a Pb. Tyto tři prvky vykazují také významnou kladnou korelaci s prvky REE a Y (s výjimkou Yb a Lu), a také s Ba a Nb. Baryum a Nb také pozitivně korelují spolu, Ba navíc vykazuje významnou korelaci s některými REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu a Dy), hodnoty korelačních koeficientů jsou ale nižší než s U, Th a Pb. Sr vykazuje vysokou, anebo významnou kladnou korelaci s téměř všemi výše zmíněnými prvky. Výjimkou jsou Zr, Yb a Lu. Dále také kladně koreluje s Rb. Rubidium vykazuje pozitivní významnou korelaci s Ba, Nb, U, Th a Pb. Dále mají mezi sebou významnou pozitivní korelaci Mn a S. Při této korelační analýze se neprojevila závislost REE a Y na Na ani na Si. U Si může být tato skutečnost způsobena velmi vysokými chybami měření.

Nadbytek fluóru

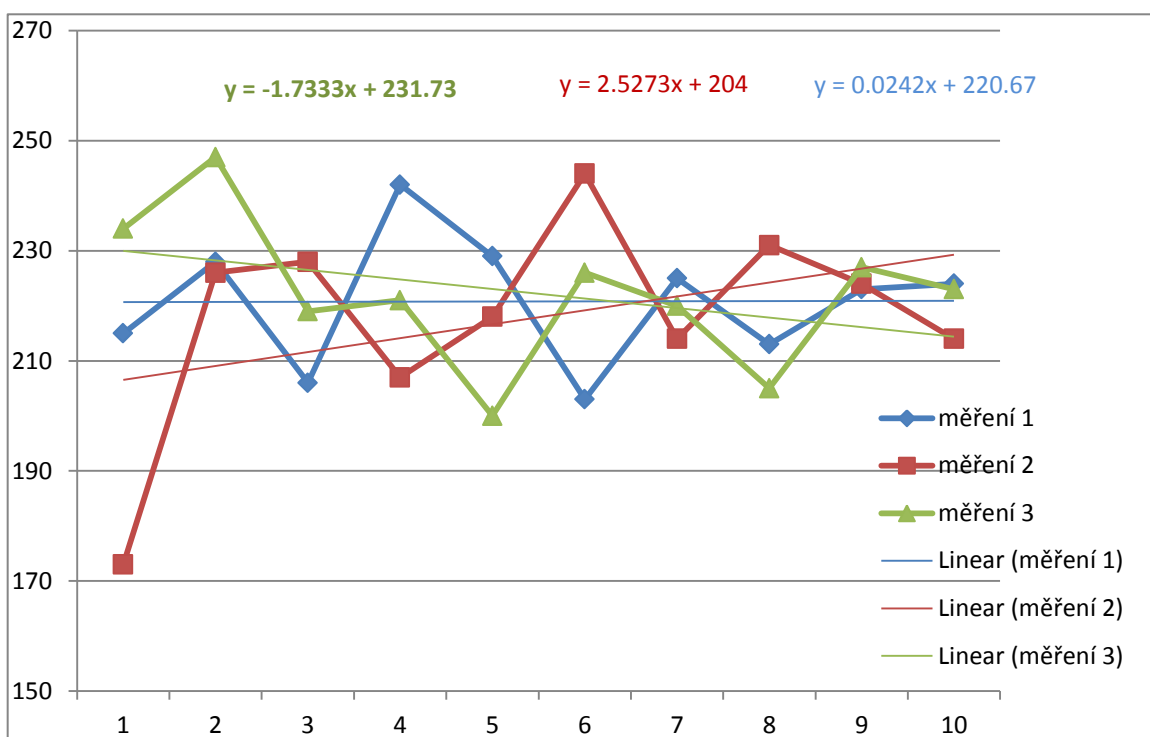
V případě vzorků č. 5, č. 10 a č. 14 bylo EPMA stanoveno vyšší množství F než může vstoupit do plně obsazené pozice X. Ve vzorku č. 5 je překročena hodnota plně obsazené pozice – 1 apfu (pro $Z = 2$) jen mírně: průměrně o 0,1 apfu a maximálně o 0,23 apfu. Příležitostně lze tyto vysoké obsahy F pozorovat i v dalších vzorcích. Ve vzorku č. 10 je hodnota plně obsazené pozice překročena v průměru o 0,3 apfu a v maximu až o 0,43 apfu. Ve vzorku č. 14 se pak hodnota F průměrně pohybuje kolem 1,5 apfu na $Z = 2$, v maximální hodnotě je až 2 apfu na $Z = 2$. Menší nadbytek nad strukturou danou maximální hodnotou obsahu F v koncovém členu fluorapatitu 3,76 hm. % by bylo možno vysvětlit difúzí F a Cl ve směru osy c. Tato skutečnost poprvé pozorovali Stormer a kol. (1993). Při porovnání dat z EPMA s orientací měřených zrn však není pozorována žádná korelace. Vliv na chování F a Cl ve struktuře apatitu při měření EPMA mají ale i jiné faktory např. velikost budícího napětí, proudu svazku i velikost svazku, závislost na expozičním čase a mimo jiné i na samotných obsazích F a Cl (Stormer a kol. 1993, Goldoff a kol. 2012, Stock a kol. 2015). Doporučené jsou následující podmínky měření: 10 kV, 4 nA a velikost svazku 10 μm . I při těchto podmínkách však bylo v literatuře (Goldoff s kol. 2012) pozorováno různé chování při ozáření elektrony ve směru osy c a kolmo na osu c (**Obr. 24**).



Obr. 24. Efekt krystalové orientace pro F a) a Cl b) $K\alpha$ v součtech pulzů vs. expoziční čas. Vzorek byl analyzován za těchto podmínek: 10 kV, 4 nA a 10 μm velikost svazku. Měření krystalu s osou c orientovanou paralelně se svazkem a kolmo na svazek. Každý bod reprezentuje počet pulzů v 10 sekundovém intervalu, po kterém následuje 1–2 s ozařování. Převzato z Goldoff a kol. 2012.

U většiny studovaných vzorků je ale tato literaturou doporučená velikost svazku nepoužitelná. I další autoři pozorují i při mírných podmínkách měření (10–15 kV a 15 nA) při ozáření svazkem ve směru osy *c* zvýšenou koncentraci F a Cl při povrchu vzorku, která vede ke zvýšení naměřených hodnot F $K\alpha$ případně Cl $K\alpha$ (Stock a kol. 2015).

U studovaného vzorku č. 10 byla možnost ovlivnění měření difúzí F v apatitu testována. Byly naměřeny tři analytické body metodou subcountingu, tedy metodou implementovanou v ovládacím programu mikroanalyzátoru CAMECA, tedy měření obsahů určených časových intervalech a jejich následného sečtení, a 3 analytické body naměřené ve standardních podmínkách používaných při měření všech studovaných vzorků. Hodnoty měření pořízené metodou subcountingu jsou v tomto případě dokonce vyšší.



Obr. 25. Závislost měřených obsahů F na čase měření. Na ose y jsou naměřené hodnoty v rámci jednoho subcountingového měření. Osa x vyjadřuje časovou závislost.

Ve vzorcích č. 10 a č. 14 není úplně zaplněná pozice T. Suma kationtů v tetraedrické pozici je u těchto vzorků v průměru pouze 2,8 apfu pro $Z = 2$. Pokud by v těchto vzorcích bylo přítomné strukturně významné množství CO_3 , které do této pozice může vstupovat, (ale nelze ho rutinně změřit EPMA), bylo by možno uvažovat o podvojně substituci vedoucí ke vzniku skupin CO_3F . K ověření této možnosti by bylo zapotřebí aplikovat případně další analytické metody, např. NMR spektroskopii, která by umožnila ověřit, zda se F vyskytuje ve dvou různých krystalografických koordinacích. Ačkoliv přítomnost CO_3 byla potvrzena Ramanovou spektroskopií, nedá se díky absenci

odpovídajících kalibrací určit jeho obsah této skupiny. Proto není možno získaná data použít ke studiu korelací. Regnier a kol. (1994) nepovažují na základě výpočtů tetraedr CO_3F za reálný a přebytečný F umísťuje do intersticiálních poloh. Tetraedr CO_3F by měl v centru atom C a kolem něj by byly umístěny tři kyslíky a fluor. Yi a kol. (2013) na základě výsledků z měření NMR spektroskopie, které ukázalo dvě různá prostředí F, umísťuje nadbytečný F do tetraedru CO_3F . Skupina CO_3 tvoří šikmé čelo tetraedru a naproti leží F, který definuje zbývající vrchol. Ve výsledku je uvažován tento model pro všechny apatity s B-typem substituce. Tedy i v případech, kdy není změřen nominální nadbytek F, se předpokládá vnik tohoto tetraedru. V pozici X nahradí potřebný F jiný aniont či aniontová skupina např. substituce A-typu CO_3 . Tento defekt ve struktuře vede ke vzniku vibrace pozorované v IČ v 864 cm^{-1} . V této práci není bohužel IČ spektroskopie měřená. Pro další postup by bylo vhodné korelovat Ramanovskou spektroskopii, která je v této studii používána, s IČ spektroskopií a NMR pro potvrzení existence skupiny CO_3F .

Katodová luminiscence

Intenzity i výskyty jednotlivých pásů jsou kontrolovány mimo chemickými vlastnostmi také krystalovou orientací vzorku (Barbarand a Pagel 2001). Intenzita pro bazální řez je nižší než pro řez prizmatický. Rozdíl mezi intenzitami v různých orientacích může být vysvětlen rozdílnou rychlostí difúze podobně jako u analýz EPMA, kde byla pozorována rychlejší difúze F a Cl ve směru osy *c* (Stormer a kol. 1993). Vzhledem k překrytí jednotlivých maxim od různých REE a Mn, je těžké přiřadit konkrétní pásy jednotlivým prvkům (Barbarand a Pagel 2001). I přes získání jednotlivých pozic pásů zpřesňováním spekter je vzhledem k blízkým pozicím pásů od různých REE, konkrétní přiřazení pásu konkrétnímu prvku bez znalosti chemismu diskutabilní. Pomocí LA-ICP-MS byl pro vzorky studované CL ale určen chemismus pouze pro vzorky č. 3a č. 4. Pás s maximem v 390 nm lze interpretovat jako pás Ce. Obsah Ce ve vzorku se pohybuje okolo 2000 ppm. Barbarand a Pagel (2001) přiřadili Ce pozice v 350, 380 a 458 nm. Blanc a kol. (1995) pozorovali také pás v 458 nm. Mitchel a kol. (1997) pozorovali pásy v 350 a 380 nm a také další široký pás v 440 nm. Podle Kempe a Gotze (2002) reprezentuje Ce jeden pás v 365 nm. Vzhledem k posunu pásu o minimálně o 10 nm a nepřítomnosti ostatních pozorovaných pásů se přítomnost Ce v katodoluminiscenčním spektru jeví velmi nepravděpodobná. Žádný pás se v literatuře na pozici 390 nm nevyskytuje. Proto zůstane jeho příčina nevysvětlena. V oblasti kolem 400 nm leží pásy odpovídající trivalentnímu Er a divalentnímu Eu (Barbarand a Pagel 2001, Mariano a Ring 1975). Mariano a Ring (1975) v pozici ležící v 410 nm pozorovali velmi široký pás o pološifce 75 nm. Pás ve vzorku č. 3 má pološifku pouze 44 nm. Pozice pásu Er je 403 nm (Barbarand a Pagel 2001). Obsahy změřené LA-ICP-MS jsou u obou těchto prvků podobné: Er – 23 ppm, Eu – 26 ppm. Množství Eu ve studovaných vzorcích ale hodnota odpovídá součtu Eu divalentního a Eu trivalentního. Maximum pásu v pozici 484 nm by mohlo být přiřazeno Dy. Tohoto prvku bylo naměřeno 60 ppm. Barbarand a Pagel (2001) pozorovali od tohoto prvku tři pásy: 482, 577 a 667 nm. Kempe a Gotze (2002) Dy přiřadili pásy dva: 470 a 570 nm. Podle Roeder a kol. (1987) má Dy také dva pásy: 480 a 568 nm. V katodoluminiscenčním spektru vzorku č. 3 se také objevuje pás v 573 nm. To je s určitým posunem v dobré shodě s citovanými autory. Další pás má maximum v 601 nm. Podle Kempe a Gotze (2002) má maximum v 600 nm trojmocné Sm. Další pás pozorovali v 420 a 640 nm. Tyto pásy jsou všechny s mírným posunem pozorovány ve vzorku č. 2. Barbarand a Pagel (2001) pozorovali pásy indukované Sm v 566, 599 a 649 nm. Roeder a kol. (1987) pozorovali podobné pozice. Mitchell s kol. (1997) pozorovali navíc ještě pás v 701 nm. Pásy pozorované ve vzorku č. 2 byly s mírným posunem pozorovány i ve vzorcích č. 5 a č. 6. Ve vzorku č. 3 je změřeno 107 ppm Sm. Gotze a kol. (2000) pozorovali v 600 nm pás způsobený přítomností dvojmocného Mn. Obecně jsou ale pásy, které vznikly působením Mn velmi široké (pološifka 70 nm -

Kempe a Gotze (2002)). Tento pás ve vzorku č. 3 má FWHM jen 14 nm. Barbarand a Pagel (2001) pozorovali pás od Mn v 577 nm. Roeder a kol. (1987) pozorovali pás Mn v 560 nm. S předpokladem posunu se dá pás v 625 nm přisoudit přítomnosti trojmocnému Eu. Mariano a Ring (1975) přiřadili trivalentnímu Eu pás s maximem v 617 nm, Roeder a kol. (1987) v 615 nm. Tak velký posun se ale zdá nepravděpodobný a přiřazení tohoto pásu Eu diskutabilní. Obecně se dá usuzovat, že katodoluminiscenční vlastnosti studovaným vzorkům apatitů dávají REE a Mn, ale vzhledem k překrývání jednotlivých pásů emitovaných různými prvky je velmi diskutabilní s určitostí tyto pásy přiřazovat jednotlivým prvkům i po zpřesnění získaných spekter.

7. 2. Strukturní charakteristika

Rentgenová difrakce

Velikost mřížkových parametrů se blíží hodnotám mřížkových parametrů čistého fluorapatitu podle Hughes a kol. (1989): $a = 9,397 \text{ \AA}$ a $c = 6,878 \text{ \AA}$. Parametr a je blízký $9,39 \text{ \AA}$ u vzorku č. 2. Vzorek č. 4 má poněkud vyšší $a = 9,4 \text{ \AA}$. Tato hodnota se pohybuje mezi hodnotami pro fluorapatit a hydroxylapatit, což také odpovídá stanovenému chemickému složení, kdy bylo do plně obsazené pozice X dopočítáno v průměru 0,21 apfu OH na $Z = 2$. Vzorky č. 8, č. 10 a č. 14 mají velikost parametru základní buňky a blízkou $9,35 \text{ \AA}$. Parametr c je u všech zpřesňovaných apatitů blízký $6,88 \text{ \AA}$, podíl Cl složky je na velikost základní buňky minimální.

Pro výsledky zpřesnění uvedené v předchozí kapitole je důležitý předpoklad plně obsazených pozic, který také vychází ze struktury fluorapatitu tedy v pozici X se nachází pouze fluor. Pokud se zpřesní i okupační faktory pozic obsazovaných primárně vápníkem, fosforem a fluorem, dojde k mírné změně frakčních souřadnic a také harmonických teplotních faktorů. V důsledku zpřesňováním více parametrů se přirozeně také mírně zlepší faktory shody. Hodnoty okupačních faktorů získaných zpřesněním jsou uvedeny v **Tab. 19**.

Tab. 19. Hodnoty okupačních faktorů jednotlivých strukturních pozic získané zpřesňováním těchto parametrů.

	Vz. č. 2 OCC	Vz. č. 4 OCC	Vz. č. 8 OCC	Vz. č. 10_1 OCC	Vz. č. 10_2 OCC	Vz. č. 14_1 OCC	Vz. č. 14_2 OCC
Ca (M1)	0,959(5)	0,961(4)	0,959(3)	0,955(2)	0,961(2)	0,956(2)	0,945(2)
Ca (M2)	0,980(5)	0,972(3)	0,978(3)	0,969(2)	0,952(2)	0,964(2)	0,953(2)
P (T)	0,937(6)	0,945(4)	0,945(3)	0,890(4)	0,867(4)	0,881(4)	0,856(3)
F (X)	0,955(12)	0,923(10)	0,947(8)	1,172(4)	1,099(4)	1,080(5)	1,100(5)

Po vypočtení okupačních faktorů na základě průměrných empirických vzorců apatitů přepočtených na 13 aniontů jsou získána data uvedená v **Tab. 20**. Z pouhé znalosti chemického složení nelze usuzovat, ve které pozici M1 nebo M2 jsou umístěny konkrétní substituované prvky, a proto je zde uveden okupační obsazovací faktor pro obě pozice dohromady.

Tab. 20. Okupační faktory získané výpočtem z průměrných empirických vzorců přepočtených na 13 aniontů.

	Vz. č. 2 occ	Vz. č. 4 occ	Vz. č. 8 occ	Vz. č. 10_1 occ	Vz. č. 14 occ
Ca (M1+M2)	1,009	1,012	1,003	1,054	1,037
P (T)	1,008	1,015	1,006	0,952	0,944
F (X)	1,042	1,042	1,178	1,295	1,515

Na první pohled je zřejmé, že se hodnoty v obou tabulkách liší. Tyto odlišnosti mohly v první řadě vzniknout samotným přepočtem empirických vzorců na 13 aniontů, který předpokládá plně obsazenou pozici X. Pro plné obsazení je pak dopočten obsah OH skupiny ve struktuře. Je tedy možné, že je tato pozice částečně vakantní. Tato odchylka se pak promítne do všech přepočtených hodnot. Nicméně je ale možné sledovat mírnou korelaci u vzorků č. 10 a č. 14, u kterých jsou v obou případech hodnoty okupačních faktorů pro P nižší než 1. Hodnoty okupačních faktorů pro F jsou v obou případech naopak vyšší než 1. Toto chování by se dalo vysvětlit přítomností CO₃ skupiny, která nebyla kvantitativně stanovena, v obou strukturních pozicích.

Ramanova spektroskopie

Změny intenzity ve vztahu k různé orientaci měřených zrn lze pozorovat u všech analyzovaných apatitů. Většina autorů pracuje s práškovými vzorky s náhodnou orientací, a proto tento jev ve svých článcích nediskutují (Anatakos a kol. 2007, Penel a kol. 1998, Awonusi a kol. 2007 a další). S ohledem na to, že i ostatní spektroskopické metody poskytují data, která jeví směrovou závislost na krystalové struktuře, lze očekávat, že podobný jev bude přítomen i ve vibračních spektrech pořízených z větších zrn a tedy chovajících se v podstatě jako monokrystal.

Všechna změřená spektra vykazují nejintenzivnější pás vibrace v1 PO₄, jejíž maximum se mezi vzorky pohybuje od 962 cm⁻¹ do 965 cm⁻¹. V rámci spektrálního rozlišení 5 cm⁻¹, kterého dosahuje použitý spektrometr, se dají takové hodnoty považovat za shodné. U jediného měření vzorku č. 1 se objevila další málo intenzivní vibrace v 972 cm⁻¹. V literatuře tento pás není zmiňován, je tedy možné, že se jedná pouze o šum. V pozorovaném rozmezí mezi 962 cm⁻¹ do 965 cm⁻¹ se pohybují i pásy v publikacích (Anatakos a kol. 2007, Penel a kol. 1997, Penel a kol. 1998). Při B-typu substituce CO₃ Penel a kol. (1997) zmiňují mírný posun pásu o 4 cm⁻¹ na hodnotu 960 cm⁻¹. Tato pozice se nemění s množstvím obsaženého CO₃. U apatitu A-typu substituce CO₃ pozorují dva pásy, intenzivnější v 957 cm⁻¹ a méně intenzivní rameno v 947 cm⁻¹. Tento vzorek apatitu byl připraven synteticky, a tudíž lze předpokládat, že v pozici X převažovala CO₃ skupina. Awonusi a kol. (2007) naopak objevili málo intenzivní rameno v oblasti 940–950 cm⁻¹, o kterém předpokládá, že se jedná o dodatečný v1 pás. Tento pás odůvodňuje přítomností zbytku amorfního materiálu, který ve struktuře zůstal po syntéze, nebo přítomností krystalograficky neuspořádaného materiálu. Ani jeden z popsaných pásů se u studovaných vzorků nevyskytuje.

V oblasti vibrace v2 PO₄ se objevují 2 rozeznatelné pásy přibližně ve 430 a 450 cm⁻¹ (Anatakos a kol. 2007, Penel a kol. 1997, Penel a kol. 1998). Tato oblast není ovlivňována substitucemi F, Cl a OH skupinou resp. posuny pásů nejsou významné vzhledem k rozlišení (Penel a kol. 1997). Při substituci CO₃ skupiny dochází k velmi mírným posunům a u A-typu substituce se objevuje několik obtížně rozeznatelných pásů v ~ 440 cm⁻¹ (Penel a kol. 1998). U studovaných vzorků jsou také pozorovány dva pásy v oblasti 430–450 cm⁻¹ s různým posunem, který je nevýznamný s ohledem na rozlišení

přístroje. U některých měření v jednotlivých studovaných vzorcích nejsou pozorovány oba pásy. Příčinou může být nízká intenzita pásu. Určitý náznak přítomnosti pásu se však objevuje vždy. U některých studovaných vzorků a opět jen v některých měřeních lze pozorovat i další pásy v oblasti $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$ (po přepočtení je to pás s 546 nm).

Oblast vibrace $\nu_4 \text{ PO}_4$ se mírně mění se substitucí CO_3 i vzájemnou substitucí mezi sloupcovými anionty F a OH skupinou. Penel a kol. (1997) popisují vliv vzájemné substituce F a OH skupinou. Popisují v této oblasti čtyři vibrační pásy: 581, 592, 608 a 617 cm^{-1} . Intenzita pásů 617 cm^{-1} klesá s rostoucím obsahem F. Ve spektru čistého fluorapatitu jsou nakonec pozorovány pouze dva pásy: 591 a 608 cm^{-1} . Posuny mezi pozicemi pásu čistého hydroxylapatitu a fluorapatitu, a směsného F-OH apatitu považují za nevýznamné vzhledem k rozlišení přístroje (2 cm^{-1}). Anatakos a kol. (2007) popisují velmi podobné pozice pásů: 580, 590, 609 a 615 cm^{-1} u vzorků apatitů s různým stupněm karbonizace. Za projev obsahu CO_3 autoři považují velmi široký asymetrický pás, na kterém jsou pozorována zmíněná maxima. Penel a kol. (1998) pozoruje u hydroxylapatitu stejné pásy: 579, 590, 608 a 614 cm^{-1} . U vzorků apatitů obsahujících CO_3 není pozorován pás v 614 cm^{-1} . To zmínění autoři považují za důsledek rozšíření pásů, které je způsobeno přítomností CO_3 skupiny ve struktuře. V této spektrální oblasti se také nachází pás, který je způsobený libračním módem OH skupiny v $\sim 630 \text{ cm}^{-1}$. Ve studovaných vzorcích lze pásy vibrace $\nu_4 \text{ PO}_4$ s mírným nevýznamným posunem detekovat také. Vzhledem k různé intenzitě v závislosti na orientaci zrna nemá význam diskutovat o možném rozlišení fluorapatitu, binárního F-OH apatitu a hydroxylapatitu. Studované vzorky č. 5, č. 10 a č. 14, které mají chemické složení blízké koncovému členu, vykazují rozdíl intenzit mezi pásy 590 a 580 cm^{-1} v závislosti na orientaci. Není tedy možné usuzovat, že se jedná o fluorapatity na základě více intenzivního pásu v 590 cm^{-1} , který je zde pozorován v různých řezech. V opačném řezu k řezu s nejintenzivnějším pásem této oblasti v 590 cm^{-1} , je intenzivnější pás v 580 cm^{-1} . Pás od librace OH skupiny v $\sim 630 \text{ cm}^{-1}$ je pozorován pouze ve studovaném vzorku č. 12. U některých studovaných vzorků je pozorován pás v $\sim 660 \text{ cm}^{-1}$, který je příliš vzdálen, aby mohl být vysvětlen touto vibrací.

Oblast $\nu_3 \text{ PO}_4$ vibračních pásů je nejvíce ovlivněna substitucemi. Při vzájemné substituci mezi F a OH skupinou se v této oblasti mění počty pásů (Penel a kol. 1997). Čistý hydroxylapatit má v této oblasti sedm rozeznatelných pásů: 1077, 1063, 1056, 1048, 1040, 1034 a 1030 cm^{-1} . U směsného binárního apatitu F-OH apatitu je pozorováno pásů jen pět: 1059, 1051, 1042 a 1032 cm^{-1} . U čistého fluorapatitu jsou pozorovány čtyři pásy: 1081, 1053, 1042 a velmi slabý pás v 1034 cm^{-1} . Se zvětšujícím se obsahem F se zvyšuje intenzita pásů v ~ 1080 a $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$. Vliv CO_3 substituce je v této oblasti také zřejmý, nachází se zde vibrace $\nu_1 \text{ CO}_3$ (Penel a kol. 1998, Anatakos a kol. 2007, Awonusi a kol. 2007). Anatakos a kol. 2007 pozorují v této oblasti asymetrický široký pás pro spektra všech hydroxylapatitů. Poukazují na nerozlišitelnost jednotlivých pásů a možný překryv s $\nu_1 \text{ CO}_3$. Pozice pásu vibrace $\nu_1 \text{ CO}_3$ je různá pro A-typ substituce: $\sim 1103 \text{ cm}^{-1}$ a B-typ substituce: $\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$. Penel a kol. (1998) popisují podobné pozice $\nu_1 \text{ CO}_3$ pásů pro různé substituce: A-typ v 1103 cm^{-1} a B-typ v 1071 cm^{-1} . Posun pásu z 1076 cm^{-1} pro hydroxylapatit do 1070 cm^{-1} u vzorků karbonizovaných, tedy indikuje B-typ substituce. Intenzita tohoto pásu roste s obsahem CO_3 v tetraedrické pozici. Pás pozorovaný v 1018 cm^{-1} by mohl být, vzhledem k pozorování tohoto pásu také v oxyapatitech, charakteristický pro apatity, které obsahují dvojmocné anionty a vakance místo jednomocných aniontů v pozici X. Awonusi a kol. (2007) poukazují na přisuzování pásu v 1076 cm^{-1} $\nu_3 \text{ PO}_4$ vibraci, $\nu_1 \text{ CO}_3$ vibraci nebo vibraci vzniklé překrytím těchto dvou vibrací. Numerickým rozkladem křivky spektra hydroxylapatitu v této oblasti byly získány následující pozice pásů: 1076, 1061, 1053, 1047, 1040 a 1029 cm^{-1} . Numerickým rozkladem spekter experimentálně syntetizovaných apatitů obsahujících CO_3 pouze s B-typem substituce, byl pozorován další pás v 1070 cm^{-1} , který byl přiřazen vibraci $\nu_1 \text{ CO}_3$. I malé obsahy CO_3 způsobují významné rozšíření pásů v oblasti $1065\text{--}1080 \text{ cm}^{-1}$ (**Obr. 26**). Při obsahu

CO₃ větším než 3% byly pozorovány pouze tři pásy: 1076–1070, 1046 a 1030 cm⁻¹. V této spektrální oblasti se objevují také projevy vibrace náležející HPO₄ skupině (Penel a kol. 1998). Vibrace v důsledku přítomnosti této skupiny způsobují dva pásy v ~ 1003 a také v ~ 873 cm⁻¹.

U studovaných vzorků č. 1, č. 10 a č. 14 byl pozorován pás v ~ 1070 cm⁻¹. Z tohoto důvodu bylo proveden numerický rozklad oblasti 1115–990 cm⁻¹ u všech studovaných apatitů. Opět byly pozorovány různé intenzity nalezených pásů v různé orientaci měřených zrn (**Tab. 19**). Téměř u všech vzorků apatitů byl v numericky rozložených spektrech pozorován někdy málo intenzivní pás v ~ 1070 cm⁻¹. V případech studovaných vzorků č. 10 a č. 14 byl tento pás pozorován velmi intenzivní. Ve vzorku č. 14 byl tento pás dokonce nejintenzivnějším pásem v této spektrální oblasti (**Obr. 27**). Ve vzorku č. 10 u náhodně orientovaného masivního apatitu byla také pozorována vyšší intenzita tohoto pásu než u ostatních pásů od vibrací PO₄. U jehliček apatitu v tomto vzorku byla intenzita pásu v ~ 1070 cm⁻¹ nižší než sousedního pásu od v3 PO₄ vibrace v ~ 1080 cm⁻¹. U všech studovaných apatitů byl ve spektru také pozorován pás v ~ 1100 cm⁻¹, který je přisuzován A-typu substituce. Tento pás byl ovšem ve všech případech málo intenzivní a může se tak jednat i pouze o šum.

Tab. 21. Pozice pásů ve studovaných vzorcích získané numerickým rozkladem naměřených spekter v oblasti 1115–990 cm⁻¹.

Vzorek č.1			Vzorek č.2			Vzorek č.3		Vzorek č.4			Vzorek č.5	
pozice píků			pozice píků			pozice píků		pozice píků			pozice píků	
jehlice	řez II	řez	jehlice	jehlice_	kolmý II	jehlice	řez	jehlice	kolmo	řez	jehlice	řez
1096	1101	1102	1080	1115	1119	1115	1103	1117	1116	1113	1090	1122
1086	1096	1098	1069	1109	1110	1103	1090	1104	1108	1102	1080	1113
1076	1087	1085	1060	1102	1101	1091	1079	1088	1100	1095	1070	1102
1068	1078	1075	1052	1089	1089	1079	1067	1077	1092	1088	1060	1091
1059	1070	1068	1042	1080	1080	1063	1060	1057	1077	1077	1052	1081
1049	1059	1058	1033	1068	1071	1053	1051	1049	1058	1058	1042	1072
1041	1050	1050	1024	1060	1060	1041	1042	1040	1043	1049	1033	1061
1031	1042	1042	1014	1052	1051	1030	1031	1027	1031	1040	1024	1051
1025	1031	1032	1001	1042	1042	1011	1010	1009	1024	1031	1014	1043
1010	1022	1010		1031	1033				1012	1009	1003	1034
1003	1014			1013	1025							1024
	1008				1014							1014
	1001				1005							1006
												999

Ve většině studovaných vzorků byl také pozorován málo intenzivní pás v oblasti ~ 1000 cm⁻¹. Tento pás se přisuzuje vibraci HPO₄ skupiny. I tento pás, pokud je pozorován, je velmi málo intenzivní a mohlo by se tedy také jednat pouze o šum. Ve vzorku č. 1 byl pozorován pás v ~ 860 cm⁻¹. Pokud by se jednalo o další pás HPO₄ byl by jeho posun velmi významný. Ve vzorku č. 14 je pozorován kromě pásu v 1009 cm⁻¹ také pás v ~ 900 cm⁻¹. Jeho interpretace je nejasná.

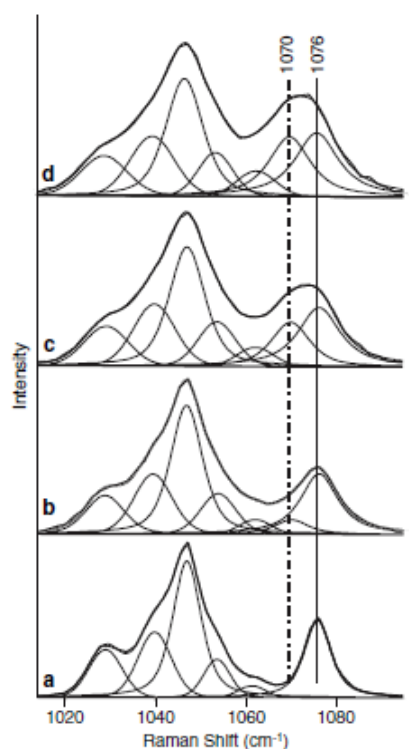
Tab. 21. Pozice pásů ve studovaných vzorcích získané numerickým rozkladem naměřených spekter v oblasti 1115–990 cm⁻¹ (Pokračování).

Vzorek č.6			Vzorek č.7			Vzorek č.8		Vzorek č.10			
pozice píků			pozice píků			pozice píků		pozice píků			
jehlice	kolmo	řez	kolmo	pegmatoid	střed	jehlice	kolmo	10_1 šedá	10_1 bílá	jehličky1	jehličky2
1118	1079	1077	1116	1116	1117	1090	1101	1127	1106	1106	1079
1107	1068	1059	1108	1112	1108	1079	1091	1116	1098	1098	1070
1096	1059	1050	1101	1101	1102	1069	1084	1108	1089	1087	1061
1086	1051	1041	1092	1093	1089	1061	1076	1100	1078	1080	1053
1077	1040	1030	1077	1087	1084	1053	1069	1093	1071	1072	1042
1061	1029	1011	1066	1079	1077	1042	1060	1078	1061	1061	1033
1050	1010		1058	1069	1069	1032	1050	1071	1052	1053	1011
1041	1001		1049	1059	1058	1023	1041	1060	1042	1043	
1030	991 bez obr		1041	1052	1049	1010	1033	1052	1034	1035	
1010			1031	1040	1041		1024	1042	1024	1018	
				1031	1032		1011	1039	1017		
				1022	1026		998	1034	1011		
				1014				1029			
				1011				1023			
				987				1013			
								1007			

Tab. 21. Pozice pásů ve studovaných vzorcích získané numerickým rozkladem naměřených spekter v oblasti 1115–990 cm⁻¹ (Pokračování).

Vzorek č.11		Vzorek č.12			Vzorek č.13		Vzorek č.14		Vzorek č.15	
pozice píků		pozice píků			pozice píků		pozice píků		pozice píků	
jehlice	kolmo	jehlice	jehlice 2	kolmo 2	jehlice	kolmo	14_1	14_2	jehlice	X
1115	1116	1099	1102	1108	1104	1102	1113	1111	1111	1099
1108	1110	1092	1088	1096	1100	1097	1102	1101	1101	1083
1097	1100	1085	1077	1090	1090	1085	1078	1095	1091	1075
1089	1091	1076	1069	1086	1077	1078	1072	1079	1076	1066
1077	1082	1069	1058	1078	1067	1069	1060	1072	1059	1059
1068	1074	1059	1050	1071	1058	1062	1052	1060	1049	1044
1060	1066	1050	1041	1058	1048	1051	1044	1051	1041	1025
1050	1057	1041	1031	1051	1042	1041	1036	1042	1031	1011
1039	1049	1029	1022	1041	1032	1032	1010	1034	1023	1001
1030	1040	1009	1009	1031	1013	1025	1002	1008	1016	
1021	1030			1010	1006	1015		1003	1009	
1009	1018			1001		1011			999	
1003	1008					1005			980	
						998				

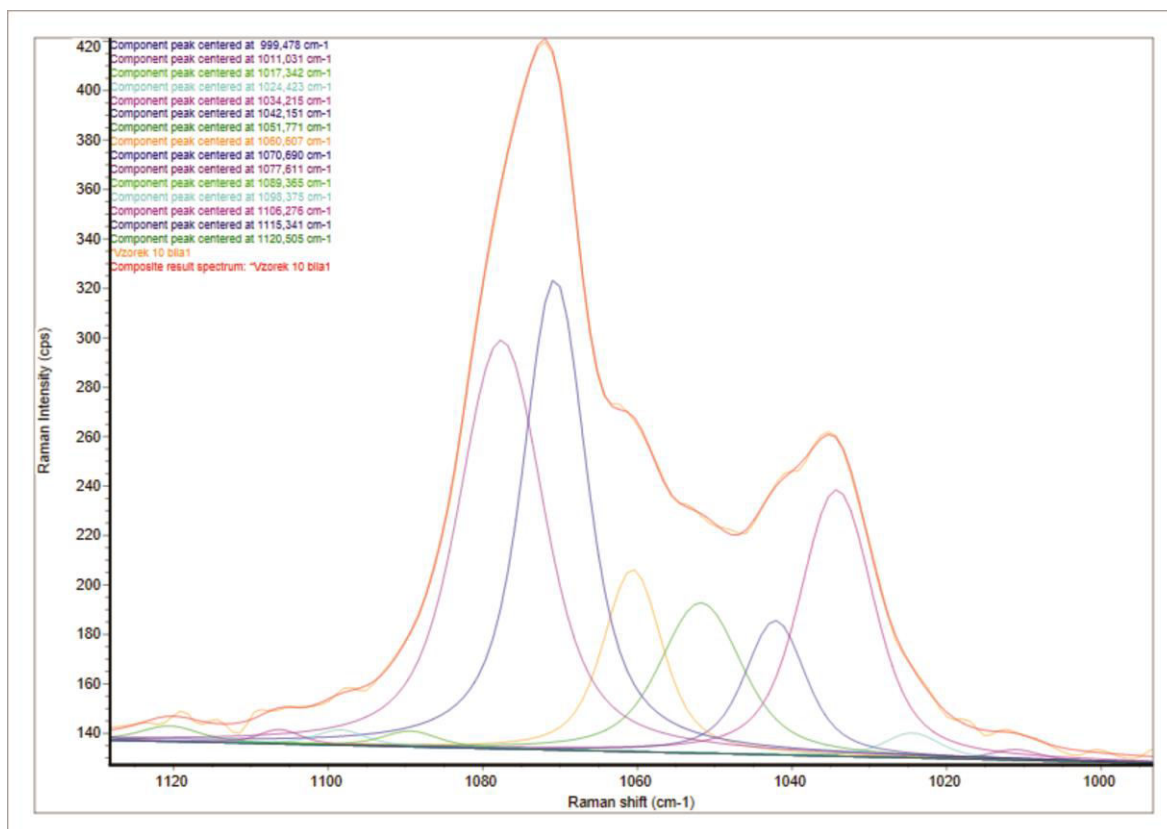
Dalšími případnými projevy přítomnosti CO₃ ve struktuře jsou pásy od vibrace v₄ CO₃. Projevem této vibrace je buď jeden pás v 750–760 cm⁻¹, nebo 3 pásy v 750, 716 a 690 cm⁻¹, nebo čtyři pásy v 758, 714, 694 a 671 cm⁻¹ (Awonusi a kol. 2007). Žádný z těchto pásů nebyl ve spektrech studovaných vzorků pozorován. Anatakos a kol. (2007) přiřazují vibračním skupiny CO₃ i pásy v oblasti 1600–1800 cm⁻¹ (substituce v X pozici), a tři slabé pásy v oblasti 1339–1415 cm⁻¹. Tyto tři pásy jsou považovány za projev přítomnosti CO₃ ve více než jedné pozici. V této oblasti jsou u studovaných apatitů velmi intenzivní široké pásy. Vzhledem k velmi nízké intenzitě v₁ CO₃ se nepředpokládá souvislost mezi těmito intenzivními pásy a přítomnosti CO₃ ve struktuře.



Obr. 26. Experimentální a počítaná Ramanovská spektra apatitů v oblasti 1000–1100 cm^{-1} . Ukázka vývoje pásu v 1070 cm^{-1} v závislosti na zvyšujícím se obsahu CO_3 : a) 0,03% (NIST standard hydroxylapatit), b) 0,3 %, c) 1,1%, d) 1,9%. Převzato z Awonusi a kol. 2007.

Vzhledem k nízkým intenzitám pásů odpovídajícím CO_3 ve studovaných vzorcích lze předpokládat, že obsahy CO_3 jsou velmi nízké. Vyšší obsahy CO_3 se dají předpokládat u vzorků č. 10 a č. 14. Tyto závěry jsou ve shodě s měřeným chemismem těchto vzorků. Oba vzorky mají nižší obsahy P resp. a v tetraedrické pozici nastává deficit až 0,5 apfu.

Projevy vibrace v1 OH skupiny jsou až za 3500 cm^{-1} , tedy mimo spektrální oblast pokrytou použitým zařízením (Penel a kol. 1997). V případě dalšího zkoumání studovaných vzorků by bylo vhodné měřit spektra až do 4000 cm^{-1} . Pro studium projevů substituce mezi F a OH skupinou by bylo vhodné měřit spektra od 250 cm^{-1} . V nízké oblasti (do 400 cm^{-1}) se projevují vibrace Ca-F, Ca-OH a Ca- PO_4 (Penel a kol. 1997).

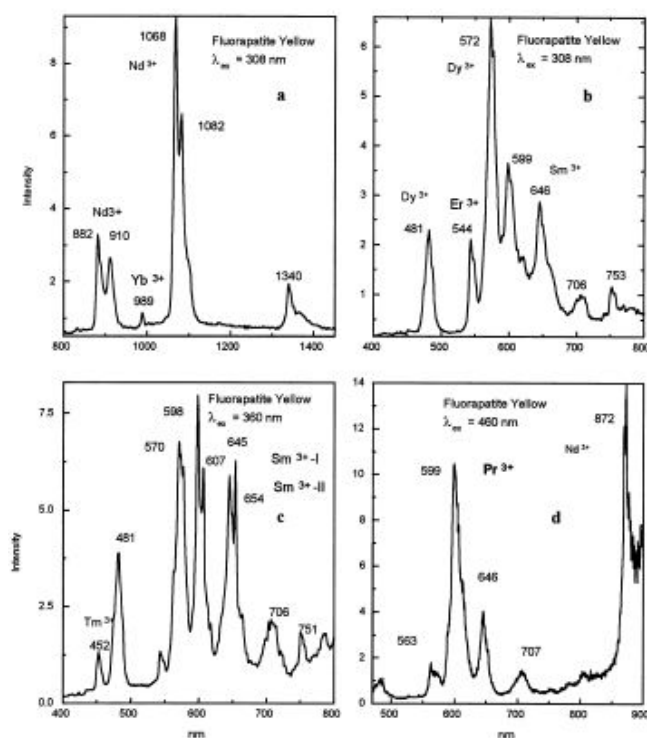


Obr. 27. Numerický rozklad spektra vzorku č. 10 v oblasti 1120–1000 cm^{-1} profilovými funkcemi. Modrý pás v 1071 cm^{-1} je v tomto spektru nejintenzivnější a je způsoben vibrací $\nu_1 \text{CO}_3$.

Ve všech spektrech studovaných vzorků s výjimkou vzorků č. 10 a č. 14 se objevuje velké množství někdy i velmi intenzivních pásů v oblasti nad 1100 cm^{-1} . V některých případech jsou tyto pásy intenzivnější než pás od vibrace $\nu_1 \text{PO}_4$. Tyto pásy se nedají přiřadit žádné vibraci apatitu. Po přepočtení pozic těchto pásů z cm^{-1} na nm vzorcem:

$$\lambda_x = \frac{10^7}{\frac{1}{\lambda_0 * 10^{-7}} - \nu_x}$$

byly získány pozice pásů, které se pohybovaly v hodnotách mezi ~ 650–564 nm. Je známo, že přítomnost prvků vzácných zemin (REE) a Mn ve struktuře apatitu vyvolává mimo výše diskutované katodoluminiscence také laserem indukovanou fotoluminiscenci LIL (Martin a kol. 1989; Gaft a kol. 1998; Gaft a kol. 2001). Projevy jednotlivých prvků REE závisí na vlnové délce použitého laseru (**Obr. 28**). Také intenzita pásů závisí na vlnové délce použitého laseru (Martin a kol. 1989).



Obr. 28. Projevy různých prvků vzácných zemin ve žlutém apatitu z Koly v závislosti na vlnové délce použitého laseru: a) $\lambda = 308 \text{ nm}$ – spektrum od 800 do 1400 nm, b) $\lambda = 308 \text{ nm}$ – spektrum od 400 do 800 nm, c) $\lambda = 360 \text{ nm}$, d) $\lambda = 460 \text{ nm}$.

V oblasti, ve které se vyskytují LIL pásy ve studovaných apatitech, tedy 650–564 nm, se projevuje fotoluminiscence těchto prvků: Mn, Dy, Pr, Sm, a trojmocného Eu (Gaft a kol. 2005, Gaft a kol. 1998). Fotoluminiscence vyvolaná laserem o vlnové délce 532 nm není nikde publikována. Lze se tudíž pouze domnívat, že jsou tyto pásy vyvolané působením laseru na REE a Mn. S těmito závěry korelují i výsledky z LA-ICP-MS. Bohužel nebylo možné stanovit obsahy REE a Mn ve všech vzorcích. Změřené obsahy prvků vzácných zemin ve studovaných apatitech jsou blízké hodnotám, které byly změřeny ve vzorcích apatitů v práci Gaft a kol. (2001). V případě vzorku č. 15 jsou tyto obsahy dokonce vysoce překročeny. Přiřazení těchto pásů fotoluminiscenci vyvolané přítomností REE a Mn také koreluje se skutečností, že ve vzorcích č. 10 a č. 14 byly metodou LA-ICP-MS změřeny pouze minimální koncentrace těchto prvků a ve spektrech těchto vzorků se tyto pásy neobjevují. Vzhledem k spektrálnímu rozlišení a možnému šumu nelze přiřadit pásy jednotlivým prvkům. Navíc chybí i literatura, kde by byly pásy s jednotlivými prvky korelovány pro excitaci laserem o vlnové délce 532 nm.

Pro zvýšení určitosti interpretace spektroskopických dat by bylo vhodné Ramanovu spektroskopii kombinovat s infračervenou (IČ) spektroskopií, ve které jsou aktivní i další vibrace v Ramanových spektrech nepovolené symetrií. Vhodné by také bylo použít takovou vlnovou délku laseru, která by nevyvolávala fotoluminiscenci, popřípadě použít několik laserů s různými vlnovými délkami ke studiu vlivu vlnové délky laseru na projevení fotoluminiscence jednotlivých prvků.

8. Závěr

Pro studium chemické variability bylo vybráno 15 vzorků vulkanických hornin převážně kenozoického stáří z Českého masívu. Výjimku tvoří vzorek č. 5, který je stáří silurského, a vzorek č. 15, který pochází ze Slovenska. Převážně se jedná o fluorapatity, v některých případech vzorky obsahují zvýšené obsahy OH. Obsahy OH jsou ovšem dopočtené na základě předpokladu plně obsazené pozice X. Je možné, že je tato pozice částečně vakantní nebo obsazena některými nestanovovanými anionty či aniontovými skupinami např. CO_3 . Obsahy Cl jsou obecně nízké a nepřekračují 0,2 apfu pro $Z=2$. Výjimkou je vzorek č. 15, ve kterém je několik různých apatitů. Jeden z nich obsahuje zvýšené obsahy Cl až 0,6 apfu na $Z=2$. U některých měřených bodů jsou hodnoty získané přepočtem na 13 aniontů větší než 1 apfu ($Z=2$), tedy než plně obsazená pozice X. U vzorků č. 3 a č. 8 jsou tyto hodnoty překročeny jen mírně, u vzorků č. 5, č. 6 a č. 7 je maximální hodnota větší o 0,2 apfu. U těchto vzorků se jedná o extrémní hodnoty, které se projeví jen u některých měření. Ve vzorcích č. 10 a č. 14 hodnoty apfu pro F vždy překračují 1, v minimu o 0,16 a v maximální hodnotě až o 0,8. V extrémním případě je obsah F vyšší než 2 apfu.

Studované apatity obsahují velké množství různých substitucí. U některých vzorků (č. 7, č. 10, č. 14 a č. 15) byla pomocí EPMA sledována chemická zonalita, která je převážně způsobena variací v obsazích REE. V pozici M převažuje Ca a ostatní substituované prvky nepřekračují v součtu hodnotu 0,0X apfu ($Z=2$). Nejčastějšími a nejvýznamnějšími substituenty jsou Sr a Fe. U vzorků č. 10 a č. 14 jsou změřené zvýšené obsahy Ca (překračují 5 apfu pro $Z=2$) a jedinými dalšími substituenty byly Mg, a v případě vzorku č. 10 Sr, a u vzorku č. 14 Fe. Dalšími předpokládanými substituenty za Ca jsou REE, Y, Na a Mn. Vzhledem k vysokým detekčním limitům či nízkým předpokládaným obsahům byly obsahy těchto prvků stanoveny metodou LA-ICP-MS. Tato metoda byla použita pouze ve vzorcích, u kterých to dovolila velikost zrn studovaných apatitů. Suma REE se pohybuje okolo 5000 ppm. Výjimku představuje chemická zonalita vzorku č. 15, u které jsou obsahy REE v průměru okolo 2 hm. %. Ve vzorcích č. 10 a č. 14 byly naopak naměřeny velmi nízké obsahy v maximálně v řádu prvních desítek ppm. Ve vzorku č. 14 je jako v jediném detekováno Be s průměrnými obsahy 40 ppm. V pozici T převažuje fosfor, jehož významným substituentem je Si, jehož obsahy dosahují až hodnot 0,0X apfu ($Z=2$). Obsahy ostatních substituentů nepřekračují hodnoty 0,0X apfu. Ve vzorku č. 10 je za fosfor substituován V, Ti a Al. Ve vzorku č. 15 je v zóně se zvýšenými obsahy REE detekován také B v průměrných obsazích 11 ppm.

Přítomnost REE ve struktuře byla také studována katodovou luminiscencí. Ta tento předpoklad potvrdila, ale vzhledem k nízkému rozlišení spekter a překryvu jednotlivých pásů způsobených přítomností různých REE, nebylo možné určit konkrétní prvky, které tento jev ve studovaných vzorcích způsobovaly. Touto metodou zpravidla nelze určovat obsahy jednotlivých prvků. Dalším projevem REE byla laserem vyvolaná fotoluminiscence, která byla detekována v Ramanových spektrech. Opět nebylo možné přiřadit jednotlivé pásy určitým prvkům. Také bylo možné sledovat různé intenzity jednotlivých pásů při různých orientacích zrn.

Ramanovou spektroskopií byla téměř u všech vzorků apatitů prokázána přítomnost CO_3 ve struktuře, jak v tetraedrické tak i X pozici. Vzhledem k intenzitě pásu v 1070 cm^{-1} lze předpokládat jeho významnější obsazení množství ve vzorcích č. 10 a č. 14. Tato skutečnost dobře koreluje se zjištěním částečně neobsazené pozice T.

Rentgenovou difrakcí byla zpřesněna struktura několika vzorků, konkrétně vzorků č. 2, č. 4, č. 8, č. 10 a č. 14. Parametry základní buňky jsou blízké parametrům koncového členu fluorapatitu, což také dobře koreluje s měřeným chemickým složením.

9. Seznam použité literatury

- van Achterberg E., Ryan C. G., Jackson S. E., Griffin W. 2001. Data reduction software for LA-ICPMS. In: Sylvester P (ed) Laser Ablation ICPMS in the earth science: principles and applications. Mineral Ass Canada. 29, 239–243.
- Ackerman L., Ulrych J., Řanda Z., Erban V., Hegner E., Magna T., Balogh K., Frána J., Lang M., Novák J. K. 2015. Geochemical characteristics and petrogenesis of phonolites and trachytic rocks from the České středohoří Volcanic Complex, the Ohře Rift, Bohemian Massif. *Lithos*. 2224--225, 256–271.
- Antonakos A., Liarokapis E., Leventouri T. 2007. Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites. *Biomaterials*. 28, 3043–3054.
- Awonusi A., Morris M. D. 2007. Carbonate Assignment and Calibration in the Raman Spectrum of Apatite. *Calcif Tissue Int*. 81, 46–52.
- Barbarand J. a Pagel M. 2001. Cathodoluminescence study of apatite crystals. *American Mineralogist*. 86, 473–484.
- Blanc Ph. Baumer a. Cesbron F., Ohnenstetter D. 1995. Les Activateurs de cathodoluminescence dans des chlorapatites préparées par synthèse hydrothermale. *Compte Rendu de l'Académie des Science*. 321, 1119–1126.
- Cyhelský L. a Souček E. 2009. *Základy statistiky*. Vysoká škola finanční a správní, o. p. s., Praha. 164.
- Filippelli G. M. 2002. The global phosphorus cycle. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 48, 391–426.
- Fleet M. E., a Liu X. 2007. Hydrogen-carbonate ion in synthetic high-pressure apatite. *American Mineralogist*. 92, 1764–1767.
- Fleet M. E., Liu X., King P. L. 2004. Accommodation of the carbonate ion in apatite: An FTIR and X-ray structure study of crystals synthesized at 2–4 Gpa. *American Mineralogist*. 89, 1422–1432.
- Fleet M. E., Liu X., Liu X. 2011. Orientation of channel carbonate ions in apatite: Effect of pressure and composition. *American Mineralogist*. 96, 1148–1157.
- Gaft M., Riesfeld R., Panczer G., Blank Ph., Boulon G. 1998. Laser-induced time-resolved luminescence of minerals. *Spectrochimica Acta Part A*. 54, 2163–2175.
- Gaft M., Panczer G., Riesfeld R., Uspensky E. 2001. Laser-induced time-resolved luminescence as a tool for rare-earth element identification in minerals. *Phys Chem Minerals*. 28, 347–363.
- Goldoff B., Webster J. D., Harlov D. E. 2012. Characterization of fluor-chlorapatites by electron probe microanalysis with a focus on time-dependent intensity variation of halogens. *American Mineralogist*. 97, 1103–1115.
- Götze J. 2000. Cathodoluminescence microscopy and spectroscopy in applied mineralogy. *Freiberger Forschungshefte C* 485, Freiberg

- Götze J., Heimann R. B., Hildebrandt H., Gburek U. 2001. Mikrostrukturní vyšetřování vápníkových fosfátových biomateriálů pomocí prostorově rozlišené katodoluminiscence. *Mat.-wiss. U. Werkstofftech.* 32, 130–136
- Harlov D. E. 2015. Apatite: A Fingerprint for Metasomatic Processes. *Elements*. 11, 171–176.
- Hejtman B. 1981. Petrografie. Nakladatelství technické literatury, Praha. 3. vydání. 264.
- Hinkle D. E., Wiersma W., Jurs S. G. 1998. *Applied Statistics for the Behavioral Sciences*. 4. vydání. Boston, Houghton Mifflin Company.
- Hughes J. M. 2015. The many facets of apatite. *American Mineralogist*. 100, 1033–1039.
- Hughes J. M., Cameron M., Crowley K. D. 1989. Structural variations in natural F, OH and Cl apatites. *American Mineralogist*. 74, 870–876.
- Hughes J. M., Cameron M., Crowley K. D. 1990. Crystal structures of natural ternary apatites: Solid solution in the $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{OH}, \text{Cl}$) system. *American Mineralogist*. 75, 295 - 304.
- Hughes J. M., Cameron M., Crowley K. D. 1991. Ordering of divalent cations in the apatite structure: Crystal structure refinements of natural Mn- and Sr-bearing apatite. *American Mineralogist*. 76, 1857-1862.
- Hughes J. M. a Rakovan J. F. 2002. The crystal structure of apatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 48, 1–12
- Hughes J. M. a Rakovan J. F. 2015. Structurally Robust, Chemically Diverse: Apatite and Apatite Supergroup Minerals. *Elements*. 11, 165–170.
- Chlupáč I., Brzobohatý R., Kovanda J., Stráník Z. 2011. *Geologická minulost České republiky*. Nakladatelství Academia, Praha, 2. vydání. 436.
- Jochum K. P., Weis U., Stoll B., Kuzmin D., Yang, Q., Raczek I., Jacob D. E., Stracke A., Birbaum, K., Frick D. A., Günther D. and Enzweiler J. 2011. Determination of Reference Values for NIST SRM 610–617 Glasses Following ISO Guidelines. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35, 397–429.
- Kachlík V. 2003. *Geologický vývoj území České republiky*. Nakladatelství SURAO, Praha. 65.
- Kempe, U. A Götze J. 2002: Cathodoluminescence (CL) behaviour and crystal chemistry of apatite from rare-metal deposits. – *Mineral. Mag.* 66, 151–172.
- Klemme S., Provatke S., Münker C., Magee C. W., Lahaye Y., Zack T., Kasemann S. A., Cabato E. J. A., Kaeser B. 2008. Synthesis and Preliminary Characterisation of New Silicate, Phosphate and Titanite Reference Glasses. *Geostandards and geoanalytical research*. 32, 39–54.
- Lokality.geology.cz: Česká geologická služba <http://lokality.geology.cz/> 3, citováno 9. 7. 2015.
- Mariano A. N. a Ring P. J. 1975. Europium-activated cathodoluminescence in minerals. *Geochemica et Cosmochimica Acta*. 39, 649–660.
- Martin F., Prieto A. C., Martin I., Rull F. 1989. Vibroelectronic Transitions in Geological Fluorapatite (Esparraguina). *Journal of Raman Spectroscopy*. 20, 21–25.

- McConnell D. 1973. Apatite: its crystal chemistry, mineralogy, utilization, and geologic and biologic occurrences. New York: Springer-Verlag. 111 str.
- McCubbin F. M. a Jones R. H. 2015. Extraterrestrial Apatite: Planetary Geochemistry to Astrobiology. *Elements*. 11, 183--188.
- Mitchell R. H., Xiong J., Mariano A. N., Fleet, M. E. 1997. Rare-earth-element-activated cathodoluminescence in apatite. *Can. Mineral.* 35, 979–998.
- OMNIC software (Thermo Fisher Scientific Inc.)
- Pan Y. a Fleet M. E. 2002. Compositions of the apatite-group minerals: Substitution mechanisms and controlling factors. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 48, 13–50.
- Pasero M., Kampf A. R., Ferraris C., Pekov I. V., Rakovan J., White T. J. 2010. Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *European Journal of Mineralogy*. 22, 163–179.
- Patočka F., Vlášímský P., Blechová K. 1993. Geochemistry of Early Paleozoic Volcanics of the Barrandian Basin (Bohemian Massif, Czech Republic): Implication for Paleotectonic Reconstructions. *Jb. Geol. B.-A*. 136, 873–896.
- Penel G., Leroy G., Rey C., Sombret B., Huvenne J. P., Bres E. 1997. Infrared and Raman microspectrometry study of fluor-fluor-hydroxy and hydroxy-apatite powders. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 8, 271–276.
- Penel G., Leroy G., Rey C., Bres E. 1998. MicroRaman Spectral Study of the PO₄ and CO₃ Vibrational Modes in Synthetic and Biological Apatites. *Calcif Tissue Int*. 63, 475–481.
- Petříček V., Dušek M., Palatinus L. 2006. Jana2006 - the crystallographic computing system. Institute of Physics, Prague, Czech Republic.
- Piccoli P. M. a Candela P. A. 2002. Apatite in Igneous systém. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, roč. 48, str. 255–292
- Povondra P. 1992. Crystal chemistry of rock-forming apatites from the Bohemian Massif. *Acta Univ. Carol., Geol.* 1–2, 197–224.
- Povondra P., Skála R., Chapman R. 2007. Hydrothermal assemblage of Cl-, F- and OH-bearing apatite-group minerals from Maglovec, near Prešov, Slovakia. *The Canadian Mineralogist*. 45, 1355–1366.
- Přichystal A., Obstová V., Suk M. 1993. Vulkanismus v geologické historii Moravy a Slezska od paleozoika do kvartétu. *Sborník Moravského zemského muzea a Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity*. 59–70.
- Regnier P., Lasaga A.C., Berner R. A. 1994. Mechanism of CO₃²⁻ substitution in carbonate-fluorapatite: Evidence from FTIR spectroscopy, ¹³C NMR and quantum mechanical calculations. *American Mineralogist*. 79, 809–818
- Roeder P. L., MacArthur D., Ma X. P., Palmer G. R., Mariano A. N. 1987. Cathodoluminescence and microprobe study of rare earth elements in apatite. *American Mineralogist*. 72, 801–811.

Scheck M., Bayer U., Otto V., Lamarche J., Banka D., Pharaoh T. 2002. The Elbe Fault System in North Central Europe—a basement controlled zone of crustal weakness. *Tectonophysics*. 360, 281–299.

Skála R., Ulrych J., Ackerman L., Jelínek E., Dostál J., Hegner E., Řanda Z. 2014. Tertiary alkalic Roztoky Intrusive Complex, České středohoří Mts., Czech Republic: petrogenetic characteristics. *Int J Earth Sci (Geol Rundsch)*. 103, 1233–1262.

Skála R., Ulrych J., Ackerman L., Krmíček L., Fediuk F., Balogh K., Hegner E. 2015. Upper Cretaceous to Pleistocene melilitic volcanic rocks of the Bohemian Massif: petrology and mineral chemistry. *Geologica Carpathica*. 66/3, 197–216.

Stock M. J., Humphreys M. C. S., Smith V. C., Johnson R. D., Pyle D. M., EIMF. 2015. New constraints on electron-beam induced halogen migration in apatite. *American Mineralogist*. 100, 281–293.

Stormer J. C., Pierson M. L., Tacker R. C. 1993. Variation of F and Cl X-ray intensity due to anisotropic diffusion in apatite during electron microprobe analysis. *American Mineralogist*. 78, 641–648.

Ulrych J., Povondra P., Pivec E., Rutšek J., Bendl J., Bilík I. 1996. Alkaline Ultramafic Sill at Dvůr Králové nad Labem, Eastern Bohemia: Petrological and Geochemical Constraints. *Acta Univ. Carol., Geol.* 40, 53–79.

Ulrych, J. 2000a. Intruzivní centra neoidního vulkanismu v Českém masívu: petrologická, geochemická a mineralogická charakteristika (s důrazem na centrum roztocké, osečenské a královedvorské). *Geologický ústav akademie věd České republiky, Praha*. 38.

Ulrych J., Pivec E., Lang M., Lloyd F. E. 2000b. Ijolitic segregations in melilite nephelinite of Podhorní vrch volcano, Western Bohemia. *N. Jb. Miner. Abh.* 15, 317–348.

Ulrych J., Cajz V., Adamovič J., Bosák P. 2002. HIBSCH 2002 Symposium: Excursion guide abstracts. 1. vydání. *Czech Geological Survey, Praha*. 120.

Ulrych J., Dostal J., Adamovič J., Jelínek E., Špaček P., Hegner E., Balogh K. 2011. Recurrent Cenozoic volcanic activity in the Bohemian Massif (Czech Republic). *Lithos*. 123, 133–144.

Ulrych J., Adamovič J., Krmíček L., Ackerman L., Balogh K. 2014. Revision of Scheumann's classification of melilitic lamprophyres and related melilitic rocks in light of new analytical data. *Journal of Geoscience*. 59, 3–22.

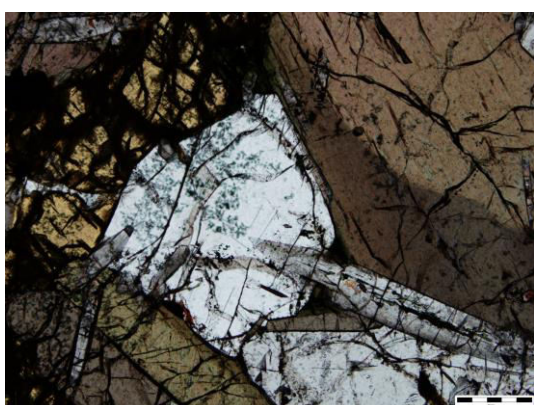
Waychunas G. A. 2002. Apatite Luminescence. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 48, 701–742.

Webster J. D. a Piccoli P. M. 2015. Magmatic Apatite: A Powerful, Yet Deceptive, Mineral. *Elements*. 11, 177–182.

Yi H., Balan E., Gervais C., Segalen L., Fayon F., Roche D., Person A., Morin G., Guillaumet M., Blanchard M. 2013. A carbonate-fluoride defect model for carbonate-rich fluorapatite. *American Mineralogist*. 98, 1066–1069.

10. Přílohy

Příloha I. Bc. Noemi Mészárosová, Variabilita chemického složení apatitů z alkalických hornin Českého masívu. Vybrané mikrofotografie studovaných vzorků. Fotografie vlevo jsou pořízeny v lineárně polarizovaném světle, vpravo mezi zkříženými polarizátory. Popis: shora vzorek č. 4, vzorek č. 8 a vzorek č. 7 – pegmatoidní část.



Příloha II. Bc. Noemi Mészárosová, Variabilita chemického složení apatitů z alkalických hornin Českého masívu. Bodové analýzy pořízené EPMA ve studovaných vzorcích přepočtené na empirické

vzorek	Ca	Na	K	Sr	Mn	Fe	Mg	La	Ce	Nd	P	Si	S	Al	Ti	V	O	F	Cl	OH	
1_APA_1	5.022	0.000	0.000	0.000	0.020	0.000	0.008	0.012	0.000	0.005	0.000	2.950	0.104	0.025	0.000	0.004	0.006	12.000	0.558	0.005	0.437
1_APA_2	5.031	0.000	0.000	0.000	0.024	0.000	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	2.952	0.108	0.025	0.000	0.000	0.007	12.000	0.560	0.000	0.440
1_APA_3	5.087	0.000	0.000	0.000	0.022	0.000	0.008	0.013	0.000	0.000	0.000	2.905	0.137	0.029	0.000	0.000	0.006	12.000	0.520	0.013	0.467
1_APA_4	5.133	0.014	0.000	0.000	0.018	0.000	0.000	0.011	0.000	0.000	0.000	2.876	0.147	0.035	0.000	0.000	0.000	12.000	0.545	0.011	0.445
1_APA_5	5.064	0.015	0.000	0.000	0.019	0.000	0.009	0.010	0.000	0.001	0.001	2.926	0.134	0.034	0.000	0.000	0.006	12.000	0.446	0.010	0.544
1_APA_6	5.093	0.000	0.000	0.000	0.019	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	2.923	0.121	0.031	0.004	0.000	0.000	12.000	0.525	0.010	0.465
1_APA_7	5.088	0.000	0.000	0.000	0.017	0.000	0.000	0.011	0.000	0.000	0.000	2.901	0.155	0.037	0.000	0.000	0.008	12.000	0.458	0.015	0.527
1_APA_8	5.079	0.000	0.000	0.000	0.017	0.000	0.000	0.012	0.000	0.000	0.000	2.911	0.139	0.033	0.000	0.000	0.008	12.000	0.481	0.012	0.480
1_APA_9	5.087	0.019	0.000	0.000	0.017	0.000	0.027	0.013	0.000	0.000	0.000	2.866	0.154	0.023	0.000	0.000	0.000	12.000	0.652	0.000	0.348
1_APA_10	5.062	0.025	0.000	0.000	0.020	0.000	0.015	0.013	0.000	0.000	0.000	2.929	0.129	0.030	0.000	0.000	0.000	12.000	0.461	0.015	0.524
1_APA_11	5.047	0.000	0.000	0.000	0.016	0.000	0.014	0.000	0.000	0.000	0.000	2.976	0.090	0.029	0.000	0.000	0.000	12.000	0.481	0.012	0.508
1_APA_12	5.097	0.000	0.000	0.000	0.020	0.000	0.009	0.008	0.000	0.000	0.000	2.953	0.068	0.023	0.000	0.000	0.005	12.000	0.579	0.009	0.412
1_APA_14	5.115	0.015	0.000	0.000	0.020	0.000	0.025	0.010	0.000	0.000	0.000	2.930	0.093	0.024	0.000	0.000	0.000	12.000	0.512	0.011	0.476
1_APA_15	5.136	0.000	0.000	0.000	0.021	0.000	0.007	0.000	0.000	0.006	0.000	2.877	0.125	0.026	0.000	0.000	0.007	12.000	0.640	0.004	0.355
1_APA_16	5.070	0.023	0.003	0.003	0.027	0.000	0.010	0.020	0.004	0.000	0.000	2.793	0.214	0.033	0.021	0.000	0.007	12.000	0.665	0.005	0.330
1_APA_17	5.150	0.000	0.000	0.000	0.028	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.934	0.082	0.014	0.000	0.000	0.000	12.000	0.596	0.000	0.404
1_APA_18	5.074	0.000	0.000	0.000	0.019	0.000	0.014	0.007	0.000	0.000	0.000	2.946	0.092	0.025	0.000	0.000	0.007	12.000	0.545	0.009	0.447
1_APA_19	5.091	0.000	0.000	0.000	0.021	0.000	0.010	0.014	0.000	0.000	0.000	2.917	0.111	0.026	0.000	0.000	0.000	12.000	0.595	0.000	0.406
1_APA_20	5.105	0.000	0.000	0.000	0.020	0.000	0.014	0.010	0.000	0.000	0.000	2.886	0.139	0.025	0.004	0.000	0.005	12.000	0.581	0.012	0.406
2_APA_1	4.845	0.026	0.000	0.000	0.006	0.000	0.008	0.000	0.008	0.016	0.004	3.030	0.023	0.029	0.000	0.000	0.000	12.000	0.897	0.024	0.079
2_APA_2	4.943	0.018	0.000	0.000	0.006	0.000	0.018	0.000	0.005	0.016	0.004	3.004	0.021	0.000	0.000	0.000	0.000	12.000	0.841	0.028	0.131
2_APA_3	4.890	0.026	0.003	0.003	0.005	0.000	0.017	0.000	0.007	0.013	0.005	3.019	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000	12.000	0.887	0.020	0.092
2_APA_4	4.917	0.018	0.000	0.000	0.004	0.000	0.022	0.000	0.008	0.015	0.006	3.012	0.027	0.000	0.000	0.000	0.000	12.000	0.872	0.040	0.089
2_APA_5	4.928	0.022	0.000	0.000	0.004	0.000	0.010	0.000	0.007	0.022	0.005	2.999	0.021	0.000	0.000	0.000	0.000	12.000	0.872	0.040	0.089
2_APA_6	4.893	0.025	0.014	0.005	0.003	0.000	0.029	0.000	0.010	0.020	0.006	2.972	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000	12.000	1.014	0.036	0.000
2_APA_7	4.860	0.026	0.000	0.000	0.005	0.000	0.052	0.000	0.009	0.015	0.007	3.010	0.021	0.000	0.003	0.003	0.000	12.000	0.875	0.028	0.097
2_APA_8	4.942	0.029	0.005	0.005	0.003	0.000	0.019	0.000	0.008	0.016	0.005	2.962	0.020	0.003	0.000	0.000	0.000	11.950	1.020	0.031	0.000
2_APA_9	4.899	0.038	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.009	0.019	0.006	2.994	0.024	0.000	0.000	0.000	0.000	12.000	0.959	0.029	0.012
2_APA_10	4.898	0.028	0.000	0.000	0.004	0.000	0.033	0.000	0.006	0.017	0.005	3.002	0.018	0.000	0.000	0.000	0.000	12.000	0.912	0.028	0.059
2_APA_11	4.870	0.037	0.000	0.000	0.005	0.000	0.012	0.000	0.008	0.019	0.005	3.028	0.018	0.002	0.000	0.000	0.000	12.000	0.848	0.027	0.125
2_APA_12	4.923	0.017	0.000	0.000	0.005	0.000	0.006	0.000	0.005	0.019	0.005	3.008	0.023	0.000	0.000	0.000	0.000	12.000	0.875	0.025	0.101
2_APA_13	4.973	0.018	0.000	0.000	0.006	0.006	0.008	0.000	0.000	0.010	0.003	2.980	0.031	0.003	0.011	0.000	0.000	12.000	0.854	0.021	0.126
2_APA_14	4.954	0.024	0.000	0.000	0.007	0.000	0.009	0.000	0.009	0.011	0.005	2.981	0.020	0.002	0.000	0.000	0.000	12.000	0.954	0.022	0.024
2_APA_15	4.900	0.017	0.000	0.000	0.005	0.000	0.010	0.000	0.008	0.020	0.005	2.997	0.018	0.002	0.000	0.000	0.000	12.000	0.971	0.019	0.010
2_APA_16	4.916	0.019	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.006	0.015	0.004	3.014	0.021	0.003	0.006	0.000	0.000	12.000	0.844	0.029	0.127
2_APA_17	4.899	0.019	0.004	0.000	0.007	0.000	0.012	0.000	0.006	0.013	0.005	3.002	0.016	0.004	0.004	0.000	0.000	12.000	0.931	0.043	0.026
2_APA_18	4.880	0.020	0.000	0.000	0.005	0.000	0.017	0.000	0.004	0.015	0.005	3.027	0.025	0.000	0.000	0.000	0.000	12.000	0.818	0.052	0.130
2_APA_19	4.933	0.031	0.000	0.000	0.003	0.000	0.020	0.000	0.006	0.019	0.005	3.006	0.020	0.002	0.000	0.000	0.000	12.000	0.795	0.052	0.153
2_APA_20	4.933	0.031	0.000	0.000	0.003	0.000	0.015	0.007	0.000	0.006	0.002	2.958	0.040	0.055	0.004	0.000	0.000	11.946	1.042	0.012	0.000
Vz_3_1_Ap	4.751	0.047	0.005	0.005	0.015	0.000	0.015	0.007	0.005	0.009	0.003	2.928	0.038	0.057	0.000	0.000	0.005	11.979	0.992	0.029	0.000
Vz_3_2_Ap	4.822	0.059	0.003	0.003	0.014	0.000	0.010	0.007	0.005	0.009	0.003	2.928	0.038	0.057	0.000	0.000	0.000	12.000	0.854	0.037	0.109
Vz_3_3_Ap	4.917	0.039	0.000	0.000	0.008	0.000	0.028	0.016	0.008	0.000	0.002	2.910	0.053	0.057	0.000	0.000	0.000	12.000	0.881	0.042	0.077
Vz_3_5_Ap	4.753	0.045	0.013	0.003	0.015	0.000	0.027	0.012	0.000	0.000	0.002	2.958	0.057	0.064	0.000	0.000	0.000	12.000	0.881	0.042	0.077
Vz_3_7_Ap	4.759	0.037	0.009	0.012	0.000	0.024	0.000	0.024	0.011	0.000	0.002	2.956	0.058	0.067	0.000	0.000	0.000	12.000	0.890	0.034	0.076
Vz_3_8_Ap	4.782	0.030	0.006	0.017	0.000	0.034	0.015	0.000	0.011	0.000	0.002	2.913	0.072	0.080	0.000	0.000	0.000	12.000	0.835	0.059	0.106
Vz_3_10_A	4.792	0.020	0.007	0.011	0.000	0.000	0.020	0.018	0.000	0.000	0.003	2.987	0.050	0.066	0.000	0.000	0.000	12.000	0.787	0.040	0.173
Vz_3_11_A	4.917	0.042	0.000	0.000	0.013	0.000	0.014	0.007	0.000	0.007	0.000	2.981	0.038	0.042	0.000	0.000	0.000	12.000	0.682	0.049	0.269
Vz_3_12_A	4.877	0.027	0.000	0.000	0.007	0.000	0.022	0.008	0.000	0.011	0.004	3.008	0.038	0.037	0.000	0.000	0.000	12.000	0.666	0.029	0.305
Vz_3_13_A	4.825	0.049	0.003	0.007	0.008	0.020	0.020	0.000	0.004	0.011	0.003	3.002	0.043	0.066	0.000	0.000	0.000	12.000	0.532	0.060	0.408
Vz_3_14_A	4.789	0.047	0.000	0.000	0.000	0.012	0.037	0.030	0.000	0.000	0.001	2.986	0.043	0.074	0.000	0.000	0.000	12.000	0.627	0.043	0.330
Vz_3_15_A	4.926	0.020	0.000	0.000	0.009	0.000	0.027	0.032	0.000	0.000	0.000	3.000	0.036	0.037	0.000	0.000	0.000	12.000	0.627	0.043	0.330
Vz_3_16_A	4.888	0.062	0.000	0.000	0.009	0.007	0.017	0.013	0.008	0.014	0.005	2.904	0.057	0.046	0.000	0.000	0.000	12.000	0.924	0.043	0.033
Vz_3_17_A	4.871	0.039	0.008	0.008	0.024	0.000	0.024	0.009	0.008	0.014	0.004	2.921	0.052	0.045	0.000	0.000	0.000	12.000	0.911	0.036	0.053
Vz_3_18_A	4.768	0.048	0.014	0.014																	

Příloha II. Bc. Noemi Mészárosová, Variabilita chemického složení apatitů z alkalických hornin Českého masívu.

vzorek	Ca	Na	K	Sr	Mn	Fe	Mg	La	Ce	Nd	P	Si	S	Al	Ti	V	O	F	Cl	OH	
Vz. 3_27_A	4,802	0,030	0,019	0,019	0,015	0,000	0,023	0,013	0,000	0,000	0,002	2,974	0,049	0,060	0,000	0,000	0,000	12,000	0,770	0,042	0,188
Vz. 3_28_A	4,879	0,028	0,012	0,012	0,011	0,000	0,026	0,025	0,000	0,000	0,002	2,950	0,056	0,063	0,000	0,004	0,000	12,000	0,673	0,037	0,290
Vz. 3_30	4,883	0,053	0,018	0,018	0,014	0,000	0,028	0,013	0,000	0,007	0,002	2,825	0,082	0,072	0,004	0,004	0,000	11,887	1,050	0,022	0,000
Vz. 3_32	4,836	0,044	0,016	0,016	0,014	0,000	0,029	0,015	0,005	0,000	0,002	2,865	0,072	0,069	0,005	0,000	0,000	11,910	1,053	0,037	0,000
Vz. 4_1_Ap	4,921	0,039	0,000	0,000	0,015	0,000	0,000	0,015	0,005	0,000	0,002	2,943	0,098	0,043	0,000	0,000	0,000	12,000	0,549	0,123	0,328
Vz. 4_2_Ap	4,920	0,028	0,009	0,009	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,009	0,002	2,909	0,112	0,043	0,000	0,000	0,000	12,000	0,743	0,048	0,209
Vz. 4_3_Ap	4,993	0,000	0,005	0,005	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,001	2,880	0,093	0,028	0,006	0,000	0,000	12,000	0,958	0,012	0,030
Vz. 4_4_Ap	4,978	0,034	0,000	0,000	0,019	0,000	0,000	0,009	0,000	0,006	0,003	2,927	0,080	0,027	0,000	0,000	0,005	12,000	0,749	0,048	0,202
Vz. 4_5_Ap	5,015	0,019	0,000	0,000	0,020	0,000	0,007	0,009	0,000	0,000	0,000	2,937	0,076	0,029	0,000	0,000	0,000	12,000	0,681	0,039	0,280
Vz. 4_6_Ap	4,872	0,000	0,000	0,000	0,019	0,000	0,016	0,013	0,004	0,006	0,001	2,993	0,068	0,030	0,000	0,000	0,005	12,000	0,651	0,048	0,301
Vz. 4_7_Ap	4,887	0,000	0,000	0,000	0,039	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000	0,003	3,031	0,046	0,006	0,000	0,000	0,000	12,000	0,729	0,019	0,253
Vz. 4_8_Ap	4,930	0,000	0,004	0,004	0,021	0,000	0,012	0,012	0,000	0,000	0,002	2,961	0,081	0,030	0,000	0,000	0,000	12,000	0,655	0,054	0,291
Vz. 4_10_A	4,977	0,000	0,000	0,000	0,020	0,000	0,011	0,011	0,000	0,000	0,001	2,945	0,069	0,028	0,000	0,000	0,000	12,000	0,747	0,046	0,208
Vz. 4_12_A	4,921	0,000	0,000	0,000	0,018	0,000	0,000	0,014	0,006	0,000	0,002	2,950	0,097	0,047	0,000	0,000	0,000	12,000	0,583	0,069	0,348
Vz. 4_13_A	4,931	0,018	0,000	0,000	0,017	0,000	0,024	0,023	0,005	0,008	0,002	2,893	0,140	0,038	0,000	0,000	0,000	12,000	0,627	0,074	0,299
Vz. 4_14_A	4,941	0,000	0,000	0,000	0,020	0,000	0,012	0,013	0,004	0,000	0,000	2,987	0,059	0,020	0,000	0,003	0,007	12,000	0,642	0,051	0,307
Vz. 4_15_A	5,047	0,121	0,028	0,028	0,020	0,000	0,009	0,007	0,000	0,000	0,002	2,870	0,064	0,030	0,000	0,000	0,000	12,000	0,802	0,095	0,103
Vz. 4_16_A	4,975	0,000	0,000	0,000	0,023	0,000	0,015	0,010	0,005	0,008	0,002	2,944	0,072	0,019	0,000	0,000	0,000	12,000	0,748	0,045	0,208
Vz. 4_17_A	4,990	0,000	0,000	0,000	0,021	0,000	0,009	0,000	0,004	0,000	0,002	2,907	0,083	0,020	0,000	0,000	0,000	12,000	0,926	0,028	0,045
Vz. 4_18_A	5,042	0,000	0,000	0,000	0,022	0,000	0,025	0,008	0,000	0,007	0,002	2,924	0,061	0,012	0,000	0,005	0,000	12,000	0,789	0,033	0,178
Vz. 4_19_A	4,983	0,000	0,000	0,000	0,021	0,000	0,016	0,000	0,005	0,006	0,003	2,913	0,110	0,025	0,000	0,006	0,000	12,000	0,711	0,039	0,250
Vz. 4_21_A	5,011	0,000	0,000	0,000	0,021	0,000	0,000	0,009	0,006	0,000	0,002	2,909	0,088	0,023	0,000	0,000	0,000	12,000	0,825	0,039	0,136
Vz. 4_22_A	4,895	0,000	0,010	0,010	0,019	0,000	0,028	0,008	0,000	0,011	0,002	2,909	0,099	0,024	0,000	0,000	0,000	12,000	0,661	0,040	0,299
Vz. 4_23_A	4,915	0,000	0,000	0,000	0,047	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,001	2,975	0,043	0,003	0,000	0,000	0,005	12,000	0,954	0,010	0,036
Vz. 4_24_A	4,869	0,000	0,000	0,000	0,017	0,000	0,012	0,000	0,004	0,008	0,002	2,971	0,086	0,030	0,000	0,000	0,007	12,000	0,718	0,053	0,230
Vz. 4_25_A	4,939	0,016	0,000	0,000	0,020	0,000	0,012	0,011	0,000	0,002	0,002	2,983	0,084	0,021	0,000	0,006	0,000	12,000	0,565	0,057	0,379
Vz. 4_26_A	4,928	0,000	0,000	0,000	0,019	0,000	0,000	0,010	0,007	0,009	0,003	2,918	0,102	0,033	0,000	0,000	0,000	12,000	0,797	0,039	0,164
Vz. 4_27_A	4,936	0,000	0,000	0,000	0,022	0,000	0,009	0,013	0,000	0,000	0,002	2,991	0,058	0,026	0,000	0,000	0,000	12,000	0,661	0,040	0,299
Vz. 4_28_A	4,948	0,000	0,006	0,006	0,021	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,002	2,940	0,088	0,026	0,000	0,000	0,007	12,000	0,776	0,030	0,194
Vz. 5_Apa_1	4,794	0,018	0,000	0,000	0,004	0,000	0,085	0,017	0,004	0,000	0,002	3,012	0,022	0,000	0,000	0,000	0,000	11,983	1,010	0,007	0,000
Vz. 5_Apa_2	4,809	0,027	0,000	0,000	0,000	0,000	0,072	0,013	0,000	0,014	0,004	2,981	0,033	0,000	0,000	0,000	0,000	11,904	1,088	0,008	0,000
Vz. 5_Apa_3	4,773	0,019	0,000	0,000	0,003	0,000	0,078	0,019	0,004	0,013	0,004	2,969	0,045	0,000	0,000	0,000	0,000	11,851	1,140	0,010	0,000
Vz. 5_Apa_4	4,792	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,084	0,021	0,000	0,009	0,002	2,976	0,022	0,000	0,000	0,000	0,000	11,804	1,191	0,005	0,000
Vz. 5_Apa_5	4,801	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,076	0,015	0,000	0,007	0,002	2,969	0,019	0,000	0,000	0,000	0,000	11,745	1,256	0,000	0,000
Vz. 5_Apa_6	4,853	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,070	0,024	0,000	0,008	0,000	2,968	0,021	0,000	0,000	0,000	0,000	11,846	1,147	0,007	0,000
Vz. 5_Apa_7	4,837	0,000	0,000	0,000	0,004	0,007	0,064	0,025	0,000	0,000	0,002	3,000	0,037	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,974	0,000	0,026
Vz. 5_Apa_8	4,816	0,019	0,000	0,000	0,003	0,000	0,078	0,014	0,004	0,007	0,001	3,005	0,023	0,000	0,000	0,000	0,000	11,993	1,007	0,000	0,000
Vz. 5_Apa_9	4,813	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,063	0,019	0,000	0,005	0,002	2,993	0,022	0,000	0,000	0,000	0,000	11,873	1,120	0,007	0,000
Vz. 5_Apa_10	4,820	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,044	0,029	0,000	0,008	0,003	2,961	0,052	0,000	0,000	0,000	0,000	11,882	1,109	0,009	0,000
Vz. 5_Apa_11	4,858	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000	0,040	0,016	0,000	0,009	0,002	2,969	0,044	0,000	0,004	0,000	0,000	11,898	1,090	0,012	0,000
Vz. 5_Apa_12	4,729	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,049	0,041	0,004	0,006	0,002	2,963	0,059	0,000	0,000	0,000	0,000	11,783	1,202	0,015	0,000
Vz. 5_Apa_13	4,846	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000	0,031	0,024	0,000	0,000	0,002	3,000	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	11,888	1,108	0,005	0,000
Vz. 5_Apa_14	4,807	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,051	0,020	0,004	0,011	0,003	2,943	0,045	0,000	0,003	0,000	0,000	11,719	1,271	0,010	0,000
Vz. 5_Apa_15	4,759	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,064	0,035	0,000	0,007	0,002	2,956	0,049	0,000	0,011	0,000	0,000	11,759	1,235	0,006	0,000
Vz. 5_Apa_16	4,831	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,058	0,025	0,000	0,008	0,001	2,954	0,048	0,000	0,000	0,000	0,000	11,824	1,167	0,009	0,000
Vz. 5_Apa_17	4,828	0,013	0,000	0,000	0,004	0,000	0,073	0,017	0,000	0,000	0,002	2,962	0,020	0,000	0,000	0,000	0,000	11,749	1,242	0,008	0,000
Vz. 5_Apa_18	4,808	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,060	0,021	0,000	0,006	0,000	3,010	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	11,849	1,132	0,019	0,000
Vz. 5_Apa_19	4,836	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,059	0,022	0,000	0,005	0,001	3,011	0,020	0,000	0,000	0,000	0,000	11,994	0,996	0,010	0,000
Vz. 5_Apa_20	4,804	0,000	0,000	0,000	0,003	0,006	0,072	0,019	0,000	0,009	0,002	3,003	0,035	0,000	0,000	0,000	0,000	11,995	0,997	0,008	0,000
Vz. 5_Apa_21	4,842	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,070	0,019	0,000	0,009	0,002	2,998	0,021	0,000	0,000	0,000	0,000	11,976	1,018	0,006	0,000
Vz. 5_Apa_22	4,836	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000	0,045	0,027	0,000	0,000	0,002	2,972	0,019	0,000	0,000	0,000	0,000	11,767	1,221	0,012	0,000
Vz. 5_Apa_23	4,894	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,041	0,017	0,000	0,008	0,002	2,972	0,037	0,000	0,000	0,000	0,000	11,949	1,041	0,010	0,000
Vz. 5_Apa_24	4,837	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,045	0,015	0,004	0,006	0,002	3,015	0,021	0,000	0,000	0,000	0,000</				

Příloha II. Bc. Noemi Mészárosová, Variabilita chemického složení apatitů z alkalických hornin Českého masívu.

vzorek	Ca	Na	K	Sr	Mn	Fe	Mg	La	Ce	Nd	P	Si	S	Al	Ti	V	O	F	Cl	OH	
APA_Vz_6_	4,847	0,009	0,004	0,004	0,070	0,003	0,028	0,027	0,009	0,015	0,004	2,903	0,089	0,002	0,006	0,003	0,003	11,964	0,933	0,104	0,000
APA_Vz_6_	4,841	0,010	0,007	0,004	0,073	0,001	0,021	0,018	0,012	0,014	0,005	2,916	0,083	0,001	0,009	0,000	0,004	11,969	0,918	0,113	0,000
APA_Vz_6_	4,848	0,017	0,016	0,004	0,069	0,004	0,027	0,039	0,008	0,018	0,004	2,860	0,161	0,000	0,048	0,002	0,000	12,000	0,747	0,063	0,190
APA_Vz_6_	4,784	0,014	0,003	0,004	0,066	0,001	0,024	0,019	0,007	0,016	0,004	2,871	0,067	0,002	0,005	0,001	0,004	11,549	1,379	0,072	0,000
APA_Vz_6_	4,922	0,005	0,003	0,003	0,073	0,006	0,032	0,021	0,012	0,016	0,005	2,920	0,073	0,003	0,002	0,002	0,000	12,000	0,806	0,063	0,132
APA_Vz_6_	4,919	0,000	0,002	0,002	0,067	0,002	0,022	0,013	0,009	0,015	0,004	2,919	0,066	0,002	0,001	0,003	0,000	12,000	0,869	0,115	0,017
APA_Vz_6_	4,858	0,015	0,005	0,002	0,069	0,002	0,020	0,019	0,005	0,011	0,004	2,936	0,063	0,001	0,007	0,001	0,000	11,974	0,917	0,110	0,000
APA_Vz_6_	4,808	0,002	0,003	0,003	0,068	0,002	0,032	0,021	0,011	0,017	0,006	2,867	0,103	0,000	0,006	0,002	0,000	11,754	1,161	0,084	0,000
APA_Vz_6_	4,851	0,009	0,002	0,002	0,072	0,002	0,025	0,013	0,009	0,017	0,004	2,892	0,079	0,000	0,004	0,000	0,001	11,815	1,105	0,080	0,000
APA_Vz_6_	4,852	0,009	0,008	0,008	0,070	0,000	0,027	0,016	0,008	0,015	0,006	2,941	0,067	0,000	0,005	0,001	0,000	12,000	0,882	0,095	0,023
APA_Vz_6_	4,838	0,013	0,011	0,006	0,066	0,002	0,027	0,017	0,007	0,015	0,005	2,930	0,062	0,000	0,006	0,000	0,002	12,000	0,896	0,089	0,015
APA_Vz_6_	4,901	0,008	0,006	0,006	0,066	0,002	0,036	0,015	0,010	0,010	0,004	2,918	0,074	0,003	0,006	0,000	0,002	12,000	0,833	0,125	0,042
vz_7_4_2_s	4,833	0,000	0,000	0,000	0,079	0,000	0,042	0,000	0,010	0,014	0,005	2,935	0,054	0,000	0,000	0,000	0,000	11,817	1,149	0,034	0,000
vz_7_4_3_s	4,766	0,000	0,000	0,000	0,096	0,000	0,036	0,017	0,010	0,023	0,005	2,857	0,162	0,000	0,004	0,004	0,000	11,903	1,085	0,012	0,000
vz_7_4_5_t	4,913	0,000	0,000	0,000	0,024	0,008	0,014	0,000	0,000	0,006	0,002	2,941	0,074	0,000	0,000	0,000	0,000	11,944	0,977	0,079	0,000
vz_7_4_8_t	4,903	0,082	0,000	0,000	0,034	0,000	0,025	0,004	0,000	0,010	0,004	2,915	0,087	0,000	0,007	0,000	0,000	11,982	0,960	0,058	0,000
vz_7_4_9s	4,858	0,000	0,006	0,000	0,092	0,000	0,028	0,000	0,007	0,011	0,004	2,944	0,042	0,000	0,000	0,000	0,000	11,859	1,115	0,026	0,000
vz_7_4_10	4,783	0,000	0,004	0,000	0,070	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,003	2,999	0,037	0,000	0,000	0,000	0,000	11,881	1,078	0,041	0,000
vz_7_4_11	4,942	0,000	0,000	0,000	0,038	0,000	0,009	0,000	0,000	0,000	0,001	2,968	0,048	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,954	0,035	0,012
vz_7_4_12	4,797	0,000	0,000	0,000	0,028	0,007	0,049	0,000	0,000	0,000	0,002	2,912	0,128	0,000	0,000	0,003	0,000	11,855	1,091	0,054	0,000
vz_7_4_13	4,898	0,000	0,000	0,000	0,073	0,000	0,010	0,000	0,004	0,010	0,003	2,924	0,031	0,000	0,000	0,000	0,000	11,756	1,218	0,026	0,000
vz_7_11_1	4,904	0,000	0,000	0,000	0,059	0,000	0,043	0,007	0,009	0,024	0,007	2,886	0,074	0,000	0,000	0,000	0,000	11,808	1,139	0,053	0,000
vz_7_10_1	4,995	0,000	0,000	0,000	0,026	0,000	0,000	0,000	0,004	0,007	0,003	2,931	0,063	0,000	0,000	0,000	0,000	11,984	0,955	0,060	0,000
vz_7_8_20	4,900	0,000	0,004	0,000	0,040	0,007	0,000	0,000	0,007	0,011	0,003	2,924	0,060	0,000	0,000	0,000	0,000	11,968	0,949	0,083	0,000
vz_7_8_21	4,945	0,000	0,003	0,003	0,026	0,000	0,012	0,000	0,000	0,009	0,003	2,935	0,062	0,000	0,000	0,000	0,000	11,927	1,037	0,037	0,000
vz_7_8_22	4,984	0,018	0,000	0,000	0,024	0,000	0,043	0,000	0,000	0,000	0,002	2,917	0,064	0,000	0,000	0,000	0,000	11,904	0,999	0,097	0,000
vz_7_24_2	4,930	0,000	0,000	0,000	0,056	0,000	0,013	0,000	0,010	0,015	0,004	2,926	0,062	0,000	0,000	0,000	0,000	11,963	0,968	0,069	0,000
vz_7_24_2	4,912	0,000	0,000	0,000	0,053	0,000	0,015	0,000	0,009	0,019	0,006	2,923	0,076	0,000	0,000	0,000	0,000	11,983	0,965	0,052	0,000
vz_7_24_2	4,879	0,000	0,000	0,000	0,062	0,000	0,000	0,000	0,009	0,019	0,006	2,945	0,068	0,000	0,000	0,000	0,000	11,984	0,960	0,056	0,000
vz_7_24_2	4,924	0,000	0,000	0,000	0,047	0,000	0,000	0,000	0,008	0,017	0,004	2,925	0,068	0,000	0,000	0,000	0,000	11,926	1,008	0,066	0,000
vz_7_29_2	4,975	0,025	0,000	0,000	0,049	0,000	0,019	0,000	0,006	0,010	0,005	2,905	0,067	0,000	0,000	0,000	0,000	11,965	0,984	0,051	0,000
vz_7_29_2	5,002	0,000	0,000	0,000	0,046	0,000	0,043	0,000	0,006	0,015	0,004	2,908	0,056	0,000	0,000	0,000	0,000	11,962	0,995	0,043	0,000
vz_7_29_2	4,930	0,000	0,000	0,000	0,095	0,000	0,017	0,006	0,016	0,038	0,011	2,858	0,085	0,000	0,000	0,000	0,000	11,922	1,049	0,029	0,000
vz_7_29_2	4,906	0,000	0,000	0,000	0,099	0,000	0,018	0,000	0,021	0,039	0,011	2,846	0,088	0,000	0,000	0,003	0,000	11,846	1,121	0,033	0,000
vz_7_29_3	4,664	0,000	0,000	0,000	0,256	0,000	0,030	0,000	0,030	0,060	0,019	2,836	0,118	0,000	0,000	0,000	0,000	11,878	1,115	0,007	0,000
vz_7_41_3	4,840	0,000	0,000	0,000	0,073	0,000	0,010	0,000	0,012	0,025	0,007	2,942	0,069	0,000	0,000	0,000	0,000	11,943	1,013	0,045	0,000
vz_7_41_3	4,845	0,000	0,000	0,000	0,068	0,008	0,010	0,000	0,000	0,024	0,006	2,956	0,068	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,915	0,044	0,042
vz_7_41_3	4,870	0,000	0,000	0,000	0,067	0,000	0,018	0,000	0,010	0,020	0,002	2,934	0,072	0,000	0,000	0,000	0,000	11,992	0,964	0,045	0,000
vz_7_xk_3s	4,983	0,047	0,000	0,000	0,034	0,000	0,024	0,000	0,007	0,009	0,002	2,866	0,070	0,000	0,000	0,000	0,000	11,794	1,131	0,075	0,000
vz_7_xk_3s	4,607	0,000	0,000	0,000	0,374	0,000	0,020	0,000	0,020	0,035	0,013	2,877	0,070	0,000	0,000	0,000	0,000	11,870	1,113	0,018	0,000
vz_7_xk_3f	4,603	0,000	0,003	0,000	0,318	0,000	0,019	0,000	0,016	0,034	0,010	2,901	0,058	0,000	0,000	0,000	0,000	11,801	1,187	0,013	0,000
vz_7_xk_3s	4,550	0,022	0,009	0,000	0,441	0,000	0,025	0,000	0,014	0,026	0,008	2,862	0,077	0,000	0,000	0,000	0,000	11,839	1,148	0,013	0,000
vz_7_xk_3s	4,998	0,000	0,000	0,000	0,031	0,000	0,043	0,000	0,004	0,004	0,002	2,913	0,067	0,000	0,000	0,000	0,000	11,784	1,197	0,019	0,000
vz_7_42_4	4,955	0,000	0,000	0,000	0,029	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,002	2,978	0,067	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,739	0,104	0,156
vz_7_42_4	4,812	0,000	0,000	0,000	0,089	0,000	0,015	0,000	0,012	0,025	0,009	2,952	0,070	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,943	0,045	0,012
vz_7_42_4	4,827	0,000	0,000	0,000	0,101	0,000	0,021	0,000	0,019	0,034	0,009	2,927	0,070	0,000	0,000	0,000	0,000	11,998	0,964	0,038	0,000
vz_7_42_4	4,947	0,000	0,000	0,000	0,027	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,002	2,973	0,105	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,742	0,118	0,140
vz_7_53_4	4,922	0,073	0,009	0,003	0,031	0,000	0,020	0,009	0,005	0,011	0,002	2,890	0,105	0,000	0,000	0,000	0,000	11,970	0,841	0,189	0,000
vz_7_53_4	4,985	0,000	0,000	0,000	0,030	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,002	2,946	0,059	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,893	0,080	0,027
vz_7_53_4	4,947	0,000	0,000	0,000	0,041	0,000	0,000	0,000	0,006	0,011	0,003	2,952	0,065	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,872	0,074	0,054
Apa_SO3_y	4,907	0,000	0,000	0,000	0,034	0,000	0,007	0,000	0,006	0,008	0,003	2,989	0,049	0,000	0,002	0,000	0,004	12,000	0,812	0,084	0,104
Apa_SO3_y	4,903	0,014	0,000	0,000	0,027	0,000	0,006	0,007	0,004	0,010	0,003	2,961	0,067	0,001	0,000	0,000	0,000	12,000	0,873	0,100	0,027
Apa_SO3_y	4,786	0,000	0,000	0,000	0,032	0,000	0,122	0,008	0,007	0,011	0,003	2,937	0,107	0,003	0,010	0,001	0,000	12,000	0,827	0,058	0,115
Apa_SO3_y</																					

Příloha II. Bc. Noemi Mészárosová, Variabilita chemického složení apatitů z alkalických hornin Českého masívu.

vzorek	Ca	Na	K	Sr	Mn	Fe	Mg	La	Ce	Nd	P	Si	S	Al	Ti	V	O	F	Cl	OH	
Apa_S03_1	4,737	0,019	0,000	0,059	0,000	0,000	0,030	0,012	0,012	0,025	0,008	2,919	0,101	0,000	0,000	0,000	0,000	11,829	1,109	0,062	0,000
Apa_S03_1	4,911	0,000	0,001	0,030	0,000	0,000	0,011	0,001	0,004	0,007	0,002	2,971	0,066	0,002	0,000	0,000	0,000	12,000	0,851	0,076	0,073
Apa_S03_1	4,784	0,161	0,005	0,024	0,000	0,000	0,075	0,013	0,000	0,004	0,002	2,902	0,132	0,000	0,005	0,004	0,000	12,000	0,853	0,104	0,043
Apa_S03_1	4,912	0,000	0,000	0,024	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,008	0,000	2,962	0,067	0,000	0,000	0,000	0,000	11,987	0,956	0,057	0,000
Apa_S03_1	4,927	0,000	0,000	0,026	0,000	0,000	0,007	0,006	0,004	0,007	0,001	2,946	0,049	0,000	0,002	0,000	0,000	11,903	1,032	0,066	0,000
Apa_S03_1	4,747	0,000	0,000	0,084	0,000	0,000	0,022	0,000	0,010	0,022	0,007	2,955	0,058	0,000	0,000	0,000	0,000	11,828	1,151	0,021	0,000
Apa_S03_1	4,974	0,000	0,000	0,021	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000	0,007	0,002	2,975	0,060	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,788	0,057	0,155
Apa_S03_1	4,791	0,142	0,020	0,024	0,000	0,000	0,085	0,006	0,000	0,000	0,002	2,841	0,125	0,000	0,000	0,000	0,000	11,685	0,988	0,328	0,000
Apa_S03_1	4,876	0,000	0,000	0,023	0,000	0,000	0,012	0,000	0,000	0,004	0,002	2,961	0,058	0,000	0,000	0,000	0,000	11,874	1,090	0,036	0,000
Apa_S03_1	4,848	0,000	0,007	0,056	0,000	0,000	0,002	0,000	0,010	0,010	0,005	2,944	0,052	0,000	0,000	0,000	0,000	11,843	1,102	0,055	0,000
Apa_S03_1	4,940	0,025	0,000	0,024	0,000	0,000	0,011	0,005	0,004	0,007	0,002	2,949	0,077	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,804	0,121	0,075
Apa_S03_1	4,826	0,000	0,000	0,053	0,000	0,000	0,011	0,000	0,013	0,024	0,008	2,930	0,080	0,000	0,005	0,000	0,000	11,905	1,038	0,058	0,000
Apa_S03_1	4,926	0,000	0,000	0,026	0,000	0,000	0,006	0,000	0,005	0,009	0,002	2,963	0,057	0,000	0,000	0,004	0,000	12,000	0,868	0,112	0,020
Apa_S03_1	4,858	0,000	0,000	0,060	0,000	0,000	0,014	0,000	0,013	0,016	0,006	2,942	0,062	0,000	0,000	0,000	0,000	11,928	1,019	0,063	0,000
Apa_S03_1	4,911	0,000	0,000	0,032	0,000	0,000	0,015	0,000	0,003	0,008	0,002	2,950	0,063	0,000	0,000	0,000	0,000	11,953	0,983	0,064	0,000
Apa_S03_1	4,881	0,000	0,000	0,062	0,000	0,000	0,006	0,000	0,010	0,023	0,006	2,932	0,063	0,000	0,006	0,000	0,000	12,000	1,004	0,056	0,000
Apa_S03_1	4,904	0,000	0,000	0,025	0,000	0,000	0,014	0,000	0,005	0,010	0,002	2,945	0,079	0,000	0,003	0,000	0,000	12,000	0,773	0,095	0,132
Apa_S03_1	4,929	0,000	0,000	0,036	0,000	0,000	0,014	0,000	0,006	0,015	0,003	2,941	0,072	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,890	0,086	0,024
Apa_S03_1	4,904	0,000	0,000	0,033	0,000	0,000	0,011	0,000	0,005	0,010	0,002	2,945	0,079	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,924	0,074	0,002
Apa_S03_1	4,905	0,000	0,000	0,027	0,000	0,000	0,014	0,012	0,005	0,010	0,002	2,949	0,085	0,002	0,000	0,000	0,000	12,000	0,837	0,104	0,058
Apa_S03_1	4,877	0,000	0,000	0,037	0,000	0,000	0,026	0,000	0,007	0,016	0,005	2,944	0,089	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,880	0,087	0,034
Apa_S03_1	4,954	0,000	0,000	0,033	0,000	0,000	0,022	0,000	0,005	0,009	0,003	2,925	0,078	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,893	0,093	0,014
Apa_S03_1	4,942	0,000	0,000	0,035	0,000	0,000	0,009	0,000	0,006	0,010	0,003	2,944	0,078	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,845	0,096	0,060
Apa_S03_1	4,841	0,000	0,000	0,057	0,000	0,000	0,018	0,000	0,015	0,028	0,009	2,926	0,095	0,000	0,003	0,000	0,000	12,000	0,914	0,082	0,005
Apa_S03_1	4,970	0,000	0,000	0,026	0,000	0,000	0,015	0,000	0,003	0,006	0,003	2,943	0,083	0,000	0,002	0,000	0,000	12,000	0,774	0,119	0,108
Apa_S03_1	4,979	0,000	0,000	0,027	0,000	0,000	0,013	0,000	0,000	0,008	0,002	2,949	0,077	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,767	0,112	0,120
Apa_S03_1	4,866	0,000	0,000	0,064	0,000	0,000	0,014	0,000	0,007	0,011	0,004	2,960	0,070	0,000	0,003	0,000	0,005	12,000	0,864	0,081	0,056
Apa_S03_1	4,956	0,000	0,000	0,026	0,000	0,000	0,014	0,009	0,000	0,009	0,002	2,956	0,080	0,000	0,000	0,002	0,000	12,000	0,743	0,108	0,150
Apa_S03_1	4,893	0,000	0,000	0,047	0,000	0,000	0,017	0,000	0,004	0,012	0,003	2,948	0,061	0,000	0,000	0,000	0,000	11,953	0,977	0,070	0,000
Apa_S03_1	4,741	0,019	0,006	0,068	0,000	0,000	0,012	0,021	0,018	0,027	0,010	2,899	0,146	0,000	0,047	0,000	0,000	12,000	0,852	0,055	0,093
Apa_S03_1	4,954	0,000	0,000	0,027	0,000	0,000	0,012	0,007	0,003	0,013	0,003	2,917	0,092	0,000	0,000	0,000	0,005	12,000	0,889	0,086	0,025
Apa_S03_1	4,887	0,000	0,000	0,034	0,000	0,000	0,026	0,000	0,006	0,007	0,003	2,953	0,078	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,885	0,087	0,028
Apa_S03_1	4,742	0,000	0,000	0,074	0,000	0,000	0,021	0,000	0,034	0,059	0,017	2,862	0,175	0,000	0,000	0,003	0,000	12,000	0,902	0,075	0,023
Apa_S03_1	4,969	0,000	0,000	0,031	0,000	0,000	0,024	0,008	0,006	0,009	0,003	2,929	0,097	0,000	0,000	0,000	0,004	12,000	0,733	0,102	0,166
Apa_S03_1	4,965	0,000	0,000	0,025	0,000	0,000	0,011	0,009	0,001	0,008	0,003	2,920	0,089	0,003	0,003	0,000	0,000	12,000	0,864	0,110	0,027
Apa_S03_1	4,971	0,000	0,000	0,023	0,000	0,000	0,011	0,001	0,004	0,008	0,002	2,949	0,081	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,775	0,103	0,122
Apa_S03_1	4,904	0,013	0,000	0,051	0,000	0,000	0,017	0,000	0,011	0,023	0,006	2,950	0,077	0,000	0,001	0,000	0,000	12,000	0,782	0,084	0,134
Apa_S03_1	4,806	0,012	0,000	0,062	0,000	0,000	0,014	0,000	0,020	0,025	0,010	2,937	0,089	0,000	0,000	0,000	0,000	11,984	0,945	0,071	0,000
Apa_S03_1	4,842	0,000	0,000	0,064	0,000	0,000	0,014	0,000	0,017	0,020	0,009	2,933	0,086	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,917	0,076	0,007
Apa_S03_1	4,878	0,000	0,000	0,049	0,000	0,000	0,010	0,000	0,011	0,021	0,006	2,946	0,080	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,875	0,087	0,039
Apa_S03_1	4,884	0,000	0,000	0,044	0,000	0,000	0,028	0,000	0,012	0,020	0,007	2,936	0,086	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,849	0,099	0,053
Apa_S03_1	4,898	0,000	0,000	0,042	0,000	0,000	0,033	0,000	0,011	0,017	0,005	2,939	0,086	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,825	0,094	0,082
Apa_S03_1	4,945	0,012	0,000	0,042	0,000	0,000	0,013	0,000	0,007	0,011	0,004	2,935	0,085	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,810	0,099	0,092
Apa_S03_1	4,944	0,000	0,000	0,029	0,000	0,000	0,010	0,000	0,004	0,009	0,003	2,948	0,056	0,002	0,000	0,000	0,000	11,984	0,961	0,055	0,000
Apa_S03_1	4,857	0,013	0,006	0,036	0,000	0,000	0,045	0,007	0,008	0,012	0,003	2,913	0,113	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,901	0,071	0,028
Apa_S03_1	4,928	0,000	0,000	0,024	0,000	0,000	0,007	0,000	0,004	0,007	0,003	2,951	0,083	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,888	0,068	0,044
Apa_S03_1	4,788	0,000	0,000	0,132	0,000	0,000	0,007	0,007	0,008	0,014	0,005	2,953	0,044	0,003	0,000	0,000	0,000	11,897	1,079	0,024	0,000
Apa_S03_1	4,744	0,000	0,000	0,129	0,000	0,000	0,014	0,014	0,010	0,018	0,006	2,983	0,044	0,002	0,000	0,000	0,000	11,975	0,996	0,030	0,000
Apa_S03_1	4,725	0,013	0,000	0,129	0,000	0,000	0,026	0,005	0,015	0,027	0,009	2,939	0,067	0,000	0,000	0,000	0,000	11,897	1,072	0,032	0,000
vz_8_APA_1	4,816	0,087	0,008	0,023	0,008	0,008	0,016	0,000	0,000	0,005	0,003	2,870	0,061	0,072	0,000	0,000	0,000	11,871	1,115	0,014	0,000
vz_8_APA_1	4,847	0,063	0,000	0,022	0,004	0,004	0,007	0,000	0,005	0,012	0,003	2,897	0,049	0,054	0,000	0,000	0,000	11,882	1,112	0,006	0,000
vz_8_APA_1	4,845	0,046	0,000	0,022	0,007	0,000	0,018	0,000	0,000	0,008	0,003	2,916	0,052	0,054	0,000	0,000	0,000	11,971	1,022	0,007	0,000
vz_8_APA_1	4,818	0,045	0,003	0,020	0,010	0,021	0,000	0,000	0,005	0,014	0,004	2,886	0,068	0,050	0,000	0,000	0,000	11,852	1,148	0,000	0,000
vz_8_APA_1	4,867	0,039	0,000	0,024	0,008	0,003															

Příloha II. Bc. Noemi Mészárosová, Variabilita chemického složení apatitů z alkalických hornin Českého masívu.

vzorek	Ca	Na	K	Sr	Mn	Fe	Mg	La	Ce	Nd	P	Si	S	Al	Ti	V	O	F	Cl	OH	
vz8_APA_1	4,910	0,043	0,000	0,000	0,022	0,008	0,007	0,000	0,000	0,000	0,002	2,898	0,050	0,065	0,000	0,000	0,000	12,000	0,970	0,009	0,020
vz8_APA_2	4,872	0,041	0,000	0,000	0,025	0,005	0,008	0,000	0,006	0,012	0,003	2,914	0,048	0,055	0,000	0,000	0,000	12,000	0,977	0,008	0,015
vz8_APA_3	4,838	0,079	0,000	0,000	0,010	0,009	0,021	0,000	0,010	0,020	0,005	2,919	0,067	0,077	0,000	0,000	0,000	12,000	0,674	0,063	0,263
vz8_APA_4	4,882	0,057	0,000	0,000	0,012	0,007	0,028	0,000	0,009	0,019	0,006	2,924	0,069	0,069	0,000	0,000	0,000	12,000	0,639	0,038	0,323
vz8_APA_5	4,906	0,053	0,000	0,000	0,022	0,007	0,008	0,000	0,005	0,011	0,005	2,877	0,051	0,051	0,000	0,000	0,000	11,887	1,108	0,005	0,000
vz8_APA_6	4,820	0,059	0,000	0,000	0,022	0,008	0,005	0,000	0,006	0,010	0,003	2,889	0,067	0,073	0,000	0,000	0,000	11,979	1,012	0,009	0,000
vz8_APA_7	4,836	0,037	0,000	0,000	0,025	0,000	0,006	0,000	0,000	0,008	0,002	2,934	0,045	0,036	0,000	0,000	0,000	11,865	1,129	0,006	0,000
vz8_APA_8	4,871	0,033	0,004	0,004	0,019	0,006	0,009	0,000	0,007	0,010	0,004	2,848	0,049	0,049	0,000	0,000	0,000	11,843	1,157	0,000	0,000
vz8_APA_9	4,875	0,042	0,005	0,024	0,007	0,013	0,000	0,000	0,000	0,009	0,000	2,914	0,055	0,042	0,000	0,000	0,000	11,947	1,043	0,009	0,000
vz8_APA_10	4,827	0,045	0,000	0,000	0,023	0,008	0,016	0,000	0,000	0,008	0,002	2,910	0,032	0,047	0,000	0,000	0,000	11,862	1,139	0,000	0,000
vz8_APA_11	4,901	0,052	0,000	0,000	0,029	0,008	0,028	0,009	0,009	0,016	0,005	2,928	0,060	0,078	0,000	0,000	0,000	12,000	0,570	0,038	0,393
vz8_APA_12	4,844	0,051	0,005	0,020	0,012	0,029	0,000	0,004	0,004	0,009	0,004	2,895	0,060	0,044	0,000	0,003	0,000	11,906	1,094	0,000	0,000
vz8_APA_13	4,826	0,072	0,003	0,022	0,006	0,009	0,000	0,000	0,006	0,010	0,004	2,867	0,064	0,081	0,000	0,000	0,000	11,940	1,061	0,000	0,000
vz8_APA_14	4,870	0,046	0,000	0,000	0,023	0,008	0,008	0,000	0,006	0,011	0,004	2,898	0,054	0,042	0,000	0,000	0,000	11,885	1,115	0,000	0,000
vz8_APA_15	4,873	0,039	0,000	0,000	0,020	0,000	0,000	0,000	0,004	0,007	0,002	2,913	0,049	0,053	0,000	0,000	0,000	11,940	1,060	0,000	0,000
vz8_APA_16	4,870	0,043	0,000	0,000	0,022	0,006	0,000	0,000	0,006	0,016	0,004	2,913	0,058	0,040	0,000	0,000	0,000	11,957	1,038	0,006	0,000
vz8_APA_17	4,884	0,049	0,000	0,000	0,021	0,000	0,008	0,000	0,006	0,008	0,003	2,886	0,056	0,044	0,000	0,000	0,000	11,842	1,148	0,010	0,000
vz9_1	5,076	0,004	0,000	0,000	0,001	0,002	0,027	0,005	0,000	0,000	0,000	2,986	0,008	0,001	0,000	0,001	12,000	0,800	0,002	0,199	
vz9_2	5,103	0,008	0,000	0,000	0,001	0,002	0,028	0,000	0,001	0,004	0,000	2,995	0,008	0,000	0,000	0,001	12,000	0,697	0,002	0,302	
vz9_3	5,039	0,012	0,000	0,000	0,000	0,003	0,046	0,001	0,001	0,003	0,000	2,975	0,008	0,000	0,000	0,001	12,000	0,869	0,001	0,130	
vz10_1	5,337	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,000	2,800	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	11,727	1,273	0,000	0,000
vz10_2	5,421	0,021	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,047	0,000	0,000	0,000	2,741	0,004	0,000	0,006	0,000	0,000	11,702	1,298	0,000	0,000
vz10_3	5,401	0,017	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,018	0,000	0,000	0,000	2,786	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	11,815	1,185	0,000	0,000
vz10_4	5,305	0,014	0,000	0,000	0,004	0,000	0,006	0,021	0,000	0,000	0,000	2,813	0,004	0,000	0,006	0,000	0,000	11,793	1,207	0,000	0,000
vz10_5	5,332	0,020	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,012	0,000	0,000	0,000	2,765	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	11,559	1,441	0,000	0,000
vz10_6	5,207	0,012	0,000	0,000	0,006	0,000	0,024	0,015	0,000	0,000	0,000	2,795	0,000	0,000	0,009	0,017	0,000	11,585	1,415	0,000	0,000
vz10_7	5,315	0,014	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,022	0,000	0,000	0,000	2,796	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	11,686	1,314	0,000	0,000
vz10_8	5,366	0,014	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,036	0,000	0,000	0,000	2,790	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	11,772	1,228	0,000	0,000
vz10_9	5,340	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,014	0,000	0,000	0,000	2,768	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	11,554	1,446	0,000	0,000
vz10_10	5,343	0,027	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,012	0,000	0,000	0,000	2,801	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	11,765	1,235	0,000	0,000
vz10_11	5,003	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,959	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	11,824	1,176	0,000	0,000
vz10_12	5,415	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,019	0,000	0,000	0,000	2,772	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	11,734	1,266	0,000	0,000
vz10_13	5,434	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000	2,756	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	11,664	1,336	0,000	0,000
vz10_14	5,026	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,931	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	11,727	1,273	0,000	0,000
vz10_15	5,113	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,862	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	11,540	1,460	0,000	0,000
vz10_16	5,334	0,019	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,018	0,000	0,000	0,000	2,794	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	11,699	1,301	0,000	0,000
vz10_17	5,332	0,020	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,026	0,000	0,000	0,000	2,795	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	11,726	1,274	0,000	0,000
vz10_18	5,084	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,894	0,000	0,000	0,005	0,000	0,005	11,672	1,328	0,000	0,000
vz10_19	5,299	0,020	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,029	0,000	0,000	0,000	2,785	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	11,618	1,382	0,000	0,000
vz10_20	5,356	0,018	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,018	0,000	0,000	0,000	2,783	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	11,687	1,313	0,000	0,000
vz10_21	5,314	0,018	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	2,821	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	11,777	1,223	0,000	0,000
Apa_SO3_1	5,328	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,024	0,000	0,000	0,000	2,807	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	11,772	1,229	0,000	0,000
Apa_SO3_2	4,986	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000	0,000	0,000	2,929	0,000	0,006	0,000	0,000	0,004	11,669	1,331	0,000	0,000
Apa_SO3_3	5,293	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,024	0,000	0,000	0,000	2,827	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	11,774	1,227	0,000	0,000
Apa_SO3_4	5,138	0,028	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,007	0,000	0,000	0,000	2,852	0,000	0,000	0,004	0,000	0,006	11,613	1,387	0,000	0,000
Apa_SO3_5	5,335	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,029	0,000	0,000	0,000	2,766	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	11,567	1,433	0,000	0,000
Apa_SO3_6	5,122	0,016	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,009	0,000	0,000	0,000	2,868	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	11,656	1,341	0,003	0,000
Apa_SO3_7	5,165	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,053	0,000	0,000	0,000	2,859	0,003	0,000	0,024	0,000	0,006	11,839	1,161	0,000	0,000
Apa_SO3_8	5,237	0,023	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	2,834	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	11,697	1,302	0,001	0,000
Apa_SO3_9	5,100	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000	2,900	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000	11,744	1,256	0,000	0,000
Apa_SO3_10	5,169	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,052	0,000	0,000	0,000	2,856	0,000	0,000	0,007	0,000	0,005	11,763	1,237	0,000	0,000
Apa_SO3_11	5,332	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,025	0,000	0,000	0,000	2,810	0,000	0,000	0,009	0,000	0,000	11,802	1,198	0,000	0,000
Apa_SO3_12	5,154	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000	0,000	0,000	2,875	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	11,723	1,277	0,000	0,000
Apa_SO3_13	5,073	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,012	0,000	0,000	0,000										

Příloha II. Bc. Noemi Mészárosová, Variabilita chemického složení apatitů z alkalických hornin Českého masívu.

vzorek	Ca	Na	K	Sr	Mn	Fe	Mg	La	Ce	Nd	P	Si	S	Al	Ti	V	O	F	Cl	OH
Apa_S03_v	5,103	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,014	0,000	0,000	0,000	0,000	2,879	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000	11,651	1,349	0,000
Apa_S03_v	5,278	0,023	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,029	0,000	0,000	0,000	2,801	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	11,647	1,354	0,000
vz.11_1_A	4,965	0,000	0,000	0,000	0,017	0,000	0,015	0,020	0,005	0,006	0,002	2,955	0,100	0,031	0,000	0,000	0,006	12,000	0,529	0,019
vz.11_2_A	4,921	0,000	0,000	0,000	0,042	0,000	0,000	0,000	0,005	0,006	0,002	2,985	0,038	0,008	0,000	0,000	0,000	12,000	0,912	0,000
vz.11_4_A	5,064	0,000	0,000	0,000	0,016	0,000	0,011	0,000	0,007	0,003	0,003	2,953	0,075	0,031	0,000	0,000	0,000	12,000	0,637	0,019
vz.11_6_A	4,972	0,019	0,004	0,004	0,019	0,000	0,006	0,006	0,005	0,007	0,003	2,964	0,074	0,028	0,000	0,000	0,000	12,000	0,637	0,019
vz.11_10_v	4,983	0,000	0,000	0,000	0,016	0,000	0,007	0,009	0,004	0,007	0,002	2,994	0,058	0,028	0,000	0,000	0,000	12,000	0,536	0,023
vz.11_11_v	5,045	0,000	0,000	0,000	0,019	0,000	0,008	0,000	0,000	0,007	0,002	2,981	0,070	0,030	0,000	0,007	0,000	12,000	0,445	0,020
vz.11_14_v	5,011	0,000	0,000	0,000	0,015	0,000	0,008	0,000	0,000	0,007	0,002	2,954	0,084	0,032	0,000	0,004	0,000	12,000	0,575	0,016
vz.11_15_v	5,012	0,000	0,000	0,000	0,021	0,000	0,000	0,000	0,005	0,007	0,002	2,969	0,061	0,018	0,000	0,000	0,007	12,000	0,650	0,023
vz.11_16_v	5,056	0,016	0,000	0,000	0,019	0,000	0,000	0,006	0,000	0,008	0,002	2,957	0,072	0,019	0,000	0,000	0,000	12,000	0,583	0,022
vz.11_17_v	4,998	0,027	0,000	0,000	0,016	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	2,954	0,080	0,035	0,000	0,000	0,000	12,000	0,614	0,027
vz.11_21_v	5,010	0,000	0,000	0,000	0,015	0,000	0,000	0,009	0,004	0,000	0,002	2,963	0,080	0,032	0,000	0,007	0,000	12,000	0,545	0,025
vz.11_23_v	4,987	0,014	0,000	0,000	0,013	0,000	0,010	0,008	0,000	0,006	0,002	2,973	0,072	0,034	0,000	0,000	0,000	12,000	0,543	0,026
vz.11_24_v	5,020	0,000	0,000	0,000	0,016	0,000	0,011	0,009	0,000	0,006	0,002	2,926	0,084	0,043	0,000	0,008	0,000	12,000	0,578	0,037
vz.11_27_v	5,027	0,000	0,000	0,000	0,015	0,000	0,017	0,010	0,000	0,006	0,003	2,917	0,099	0,049	0,000	0,000	0,000	12,000	0,525	0,040
vz.11_30_v	4,938	0,000	0,000	0,000	0,018	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,002	2,948	0,088	0,043	0,000	0,000	0,000	12,000	0,714	0,006
vz.11_31_v	5,052	0,000	0,000	0,000	0,019	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	2,977	0,060	0,020	0,000	0,000	0,007	12,000	0,570	0,017
vz.11_32_v	4,943	0,000	0,000	0,000	0,018	0,000	0,000	0,000	0,007	0,010	0,003	2,992	0,065	0,026	0,000	0,000	0,008	12,000	0,608	0,019
vz.11_35_v	4,954	0,000	0,000	0,000	0,027	0,000	0,014	0,000	0,006	0,008	0,003	3,007	0,061	0,005	0,000	0,000	0,007	12,000	0,623	0,010
vz.11_36_v	5,000	0,015	0,000	0,000	0,023	0,000	0,007	0,006	0,004	0,008	0,002	2,981	0,061	0,010	0,000	0,011	0,000	0,612	0,017	0,371
vz.11_37_v	4,970	0,020	0,000	0,000	0,031	0,000	0,011	0,007	0,005	0,008	0,002	2,950	0,074	0,025	0,000	0,000	0,007	12,000	0,659	0,021
vz.11_38_v	4,925	0,000	0,000	0,000	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,002	2,941	0,075	0,023	0,000	0,000	0,000	12,000	0,936	0,000
vz.11_39_v	4,970	0,013	0,000	0,000	0,017	0,000	0,014	0,000	0,005	0,010	0,002	2,970	0,072	0,031	0,000	0,000	0,000	12,000	0,590	0,021
vz.12_APA	5,006	0,000	0,012	0,000	0,030	0,000	0,016	0,000	0,000	0,000	0,000	3,015	0,039	0,004	0,000	0,000	0,000	12,000	0,633	0,000
vz.12_APA	4,963	0,000	0,023	0,000	0,028	0,000	0,018	0,010	0,000	0,000	0,000	2,899	0,086	0,039	0,000	0,004	0,008	12,000	0,638	0,014
vz.12_APA	4,938	0,000	0,005	0,000	0,016	0,000	0,033	0,016	0,000	0,000	0,000	3,016	0,046	0,003	0,004	0,003	0,008	12,000	0,629	0,000
vz.12_APA	5,016	0,020	0,000	0,000	0,019	0,000	0,016	0,009	0,000	0,000	0,000	2,916	0,094	0,038	0,000	0,005	0,000	12,000	0,628	0,019
vz.12_APA	5,050	0,015	0,000	0,000	0,015	0,000	0,024	0,015	0,000	0,000	0,000	2,902	0,077	0,025	0,000	0,010	0,000	12,000	0,755	0,026
vz.12_APA	5,057	0,019	0,000	0,000	0,016	0,000	0,013	0,010	0,000	0,007	0,001	2,860	0,126	0,047	0,000	0,000	0,000	12,000	0,654	0,025
vz.12_APA	5,018	0,014	0,009	0,016	0,000	0,026	0,008	0,008	0,000	0,000	0,000	2,917	0,092	0,041	0,000	0,004	0,000	12,000	0,610	0,025
vz.12_APA	4,984	0,000	0,004	0,014	0,000	0,053	0,012	0,000	0,000	0,000	0,000	2,827	0,183	0,045	0,004	0,010	0,006	12,000	0,637	0,029
vz.12_APA	5,027	0,000	0,004	0,004	0,022	0,000	0,019	0,000	0,000	0,000	0,002	2,974	0,069	0,009	0,000	0,000	0,017	12,000	0,603	0,000
vz.12_APA	5,050	0,020	0,000	0,016	0,000	0,020	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	2,962	0,075	0,029	0,000	0,008	0,000	12,000	0,480	0,018
vz.12_APA	5,067	0,014	0,000	0,000	0,019	0,000	0,008	0,009	0,000	0,000	0,000	2,926	0,070	0,015	0,005	0,000	0,008	12,000	0,734	0,014
vz.12_APA	5,038	0,019	0,000	0,000	0,018	0,000	0,020	0,007	0,000	0,006	0,002	2,880	0,105	0,045	0,000	0,000	0,000	12,000	0,673	0,034
vz.12_APA	5,031	0,023	0,000	0,022	0,000	0,022	0,010	0,005	0,000	0,000	0,002	2,921	0,101	0,027	0,003	0,000	0,005	12,000	0,623	0,016
vz.12_APA	4,745	0,000	0,003	0,020	0,000	0,000	0,021	0,000	0,000	0,000	0,000	3,062	0,068	0,019	0,000	0,003	0,010	12,000	0,677	0,010
vz.12_APA	5,134	0,030	0,007	0,016	0,000	0,000	0,016	0,010	0,000	0,007	0,001	2,842	0,141	0,039	0,000	0,000	0,010	12,000	0,533	0,018
vz.12_APA	5,009	0,017	0,000	0,008	0,017	0,000	0,016	0,000	0,000	0,000	0,000	2,935	0,081	0,034	0,000	0,000	0,007	12,000	0,651	0,016
vz.12_APA	5,008	0,021	0,000	0,000	0,016	0,000	0,014	0,011	0,000	0,000	0,000	2,932	0,080	0,044	0,000	0,000	0,000	12,000	0,602	0,036
vz.12_APA	5,078	0,000	0,003	0,017	0,000	0,014	0,005	0,005	0,004	0,000	0,000	2,933	0,097	0,029	0,000	0,000	0,007	12,000	0,498	0,009
vz.12_APA	4,991	0,000	0,003	0,025	0,000	0,022	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	3,002	0,036	0,000	0,000	0,000	0,007	12,000	0,737	0,011
vz.12_APA	4,916	0,028	0,000	0,018	0,000	0,000	0,058	0,007	0,000	0,005	0,001	2,952	0,086	0,041	0,005	0,000	0,005	12,000	0,556	0,021
vz.12_APA	4,954	0,014	0,000	0,003	0,019	0,000	0,068	0,000	0,000	0,000	0,000	2,948	0,081	0,031	0,005	0,003	0,005	12,000	0,585	0,027
vz.13_APA	4,960	0,000	0,023	0,023	0,000	0,040	0,024	0,000	0,000	0,009	0,003	2,918	0,060	0,022	0,004	0,003	0,005	12,000	0,805	0,041
vz.13_APA	4,761	0,000	0,011	0,023	0,000	0,037	0,054	0,000	0,000	0,009	0,004	2,832	0,198	0,035	0,033	0,006	0,000	12,000	0,883	0,036
vz.13_APA	4,847	0,016	0,010	0,021	0,000	0,020	0,019	0,000	0,000	0,014	0,003	2,963	0,067	0,033	0,004	0,000	0,000	12,000	0,787	0,033
vz.13_APA	4,933	0,020	0,012	0,018	0,000	0,028	0,029	0,000	0,000	0,006	0,003	2,938	0,065	0,026	0,000	0,004	0,000	12,000	0,723	0,033
vz.13_APA	4,913	0,000	0,020	0,019	0,000	0,038	0,023	0,000	0,000	0,000	0,002	2,987	0,058	0,026	0,000	0,006	0,000	12,000	0,620	0,023
vz.13_APA	4,924	0,012	0,007	0,016	0,000	0,027	0,023	0,000	0,006	0,006	0,002	2,932	0,079	0,041	0,000	0,003	0,000	12,000	0,722	0,028
vz.13_APA	4,856	0,000	0,007	0,020	0,000	0,029	0,021	0,000	0,000	0,014	0,003	2,962	0,072	0,036	0,000	0,000	0,000	12,000	0,805	0,041
vz.13_APA	4,957	0,000	0,012	0,015	0,006	0,020	0,020	0,000	0,000	0,000	0,001	2,929	0,066	0,036	0,000	0,000	0,000	12,000	0,770	0,050
vz.13_APA	4,942	0,023	0,013	0,016	0,000	0,021	0,015	0,000	0,006	0,006	0,002	2,922	0,067	0,045	0,008	0,000	0,007	12,000	0,712	0,047
vz.13_APA	4,982	0,000	0,000	0,019	0,000	0,041	0,021	0,000	0,000	0,008	0,002	2,960	0,067	0,029	0,000	0,000	0,000	12,000	0,568	0,028
vz.13_APA	4,877	0,000	0,021	0,017	0,000	0,052	0,018	0,000	0,004	0,005	0,002	2,940	0,060							

Příloha II. Bc. Noemi Mészárosová, Variabilita chemického složení apatitů z alkalických hornin Českého masívu.

vzorek	Ca	Na	K	Sr	Mn	Fe	Mg	La	Ce	Nd	P	Si	S	Al	Ti	V	O	F	Cl	OH
vz.13_APA	4,939	0,000	0,018	0,017	0,000	0,036	0,017	0,000	0,000	0,002	0,078	2,940	0,078	0,039	0,002	0,004	0,000	12,000	0,653	0,315
vz.13_APA	4,889	0,013	0,012	0,019	0,003	0,025	0,014	0,004	0,005	0,002	2,879	0,113	0,113	0,046	0,023	0,003	0,004	12,000	0,797	0,175
vz.13_APA	5,009	0,000	0,016	0,019	0,000	0,022	0,021	0,000	0,007	0,002	2,894	0,094	0,094	0,053	0,005	0,000	12,000	0,597	0,031	0,372
vz.13_APA	4,954	0,000	0,009	0,017	0,000	0,028	0,016	0,004	0,006	0,001	2,949	0,068	0,068	0,038	0,000	0,000	12,000	0,655	0,024	0,321
APA1_kraj	5,332	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,014	0,000	0,000	0,000	2,728	0,000	2,728	0,000	0,006	0,000	0,015	11,403	1,597	0,000
APA1_2_str	5,364	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	2,704	0,000	2,704	0,000	0,000	0,000	0,007	11,291	1,710	0,000
APA1_3	5,359	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	2,741	0,003	2,741	0,000	0,006	0,000	0,000	11,480	1,520	0,000
APA1_4	5,290	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,000	2,793	0,000	2,793	0,000	0,004	0,000	0,008	11,622	1,378	0,000
APA1_5	5,247	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,009	0,000	0,000	0,000	2,783	0,000	2,783	0,000	0,000	0,000	0,006	11,451	1,549	0,000
APA1_6	5,204	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	2,751	0,000	2,751	0,000	0,000	0,009	11,221	1,779	0,000	0,000
APA1_7	5,254	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,705	0,000	2,705	0,000	0,000	0,000	0,011	11,070	1,930	0,000
APA 2_8	5,035	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,000	2,914	0,000	2,914	0,000	0,006	0,000	0,000	11,701	1,300	0,000
APA 2_9	5,129	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,018	0,000	0,000	0,000	2,855	0,000	2,855	0,000	0,008	0,000	0,008	11,624	1,377	0,000
APA 2_10	5,208	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,011	0,000	0,000	0,000	2,807	0,004	2,807	0,000	0,000	0,010	11,526	1,474	0,000	0,000
APA 2_11 s	4,997	0,020	0,000	0,004	0,000	0,020	0,000	0,011	0,000	0,000	2,866	0,003	2,866	0,000	0,000	0,005	0,000	11,454	1,547	0,000
APA 2_12 s	5,122	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,009	0,000	2,828	0,000	2,828	0,000	0,000	0,008	0,008	11,439	1,561	0,000
APA 2_13	5,159	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,016	0,000	0,000	0,000	2,820	0,000	2,820	0,000	0,000	0,007	11,480	1,520	0,000	0,000
APA 3_14	5,084	0,020	0,000	0,006	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000	2,790	0,000	2,790	0,000	0,000	0,012	11,199	1,801	0,000	0,000
APA 3_15	5,080	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,011	0,000	0,000	0,000	2,809	0,000	2,809	0,000	0,000	0,012	11,273	1,727	0,000	0,000
APA 3_16 s	5,139	0,000	0,001	0,004	0,000	0,000	0,011	0,000	0,000	0,000	2,722	0,000	2,722	0,000	0,000	0,014	10,963	2,037	0,000	0,000
APA 3_17 s	5,140	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,016	0,000	0,006	0,000	2,743	0,000	2,743	0,000	0,000	0,010	11,086	1,915	0,000	0,000
APA 3_18	5,207	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,012	0,000	0,000	0,000	2,758	0,000	2,758	0,000	0,000	0,012	11,271	1,729	0,000	0,000
APA 3_19	5,219	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,011	0,000	0,000	0,000	2,833	0,000	2,833	0,000	0,007	0,000	0,000	11,652	1,348	0,000
APA 4_20	5,235	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	2,839	0,003	2,839	0,000	0,000	0,004	11,709	1,292	0,000	0,000
APA 4_21	5,299	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000	2,781	0,000	2,781	0,000	0,000	0,014	11,560	1,440	0,000	0,000
APA 4_22	5,443	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,826	0,003	2,826	0,000	0,000	0,008	11,657	1,343	0,000	0,000
APA 4_23	5,345	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,000	2,784	0,000	2,784	0,000	0,000	0,005	11,661	1,339	0,000	0,000
APA 4_24	5,304	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	2,767	0,000	2,767	0,000	0,006	0,000	11,503	1,497	0,000	0,000
APA 4_25	5,249	0,018	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,822	0,005	2,822	0,000	0,006	0,000	0,008	11,703	1,297	0,000
APA 4_26	5,119	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000	2,866	0,000	2,866	0,000	0,000	0,008	11,611	1,389	0,000	0,000
APA 5_27	5,226	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	2,747	0,000	2,747	0,000	0,000	0,006	11,237	1,763	0,000	0,000
APA 5_28	5,151	0,016	0,000	0,003	0,000	0,000	0,011	0,000	0,000	0,000	2,801	0,000	2,801	0,000	0,000	0,014	11,392	1,608	0,000	0,000
APA 5_29	5,231	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,011	0,000	0,000	0,000	2,776	0,000	2,776	0,000	0,000	0,000	11,367	1,633	0,000	0,000
APA 5_30s	5,207	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012	0,000	0,000	0,000	2,760	0,000	2,760	0,000	0,000	0,000	11,236	1,764	0,000	0,000
APA 5_31 s	5,250	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,007	0,000	0,000	0,000	2,779	0,000	2,779	0,000	0,003	0,003	0,000	11,425	1,575	0,000
APA 6_32 t	5,231	0,019	0,000	0,008	0,000	0,000	0,051	0,000	0,000	0,000	2,824	0,000	2,824	0,000	0,000	0,013	11,756	1,244	0,000	0,000
APA 6_33 t	5,183	0,027	0,000	0,007	0,000	0,000	0,060	0,000	0,000	0,000	2,830	0,000	2,830	0,000	0,000	0,011	11,708	1,292	0,000	0,000
APA 6_34	5,191	0,023	0,000	0,003	0,000	0,000	0,016	0,000	0,000	0,000	2,781	0,000	2,781	0,000	0,000	0,007	11,366	1,634	0,000	0,000
APA 6_35	5,375	0,015	0,000	0,005	0,000	0,000	0,018	0,000	0,000	0,000	2,749	0,000	2,749	0,000	0,000	0,000	11,582	1,418	0,000	0,000
APA 6_36	5,194	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,011	0,000	0,000	0,000	2,832	0,000	2,832	0,000	0,000	0,005	11,587	1,413	0,000	0,000
APA 6_37	5,214	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011	0,000	0,000	0,000	2,785	0,000	2,785	0,000	0,000	0,000	11,397	1,603	0,000	0,000
APA 2_38 s	5,192	0,013	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000	2,811	0,000	2,811	0,000	0,000	0,009	11,504	1,496	0,000	0,000
APA 2_39	5,238	0,013	0,000	0,004	0,000	0,000	0,015	0,000	0,000	0,000	2,757	0,000	2,757	0,000	0,008	0,000	11,363	1,637	0,000	0,000
APA 3_40 c	5,018	0,018	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,014	0,000	0,000	2,807	0,000	2,807	0,000	0,004	0,004	0,000	11,161	1,839	0,000
APA 3_41	5,061	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,017	0,004	0,000	0,000	2,849	0,000	2,849	0,000	0,009	0,000	0,006	11,466	1,534	0,000
APA 4_42	5,184	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012	0,000	0,000	0,000	2,770	0,000	2,770	0,000	0,000	0,009	11,511	1,489	0,000	0,000
APA 4_43	5,309	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	2,811	0,000	2,811	0,000	0,000	0,015	11,532	1,468	0,000	0,000
APA 4_44	5,233	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,009	0,000	0,000	0,000	2,857	0,000	2,857	0,000	0,000	0,006	11,766	1,234	0,000	0,000
APA 4_45	5,308	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,777	0,000	2,777	0,000	0,004	0,000	11,533	1,467	0,000	0,000
APA_Vz. 14	5,142	0,000	0,001	0,004	0,000	0,000	0,020	0,000	0,000	0,000	2,868	0,004	2,868	0,000	0,003	0,001	11,714	1,286	0,000	0,000
APA_Vz. 14	5,005	0,016	0,000	0,003	0,000	0,000	0,020	0,000	0,000	0,000	2,878	0,000	2,878	0,000	0,007	0,000	0,004	11,490	1,510	0,000
APA_Vz. 14	5,120	0,027	0,000	0,000	0,003	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	2,860	0,000	2,860	0,000	0,003	0,001	11,634	1,366	0,000	0,000
APA_Vz. 14	5,003	0,014	0,000	0,008	0,000	0,000	0,006	0,012	0,000	0,000	2,881	0,000	2,881	0,000	0,000	0,004	11,510	1,490	0,000	0,000
APA_Vz. 14	5,048	0,021	0,000	0,005	0,000	0,014	0,008	0,007	0,000	0,000	2,838	0,000	2,838	0,000	0,000	0,005	0,010	11,429	1,571	0,000
APA_Vz. 14	5,094	0,014	0,000	0,003	0,000	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	2,841	0,000	2,841	0,000	0,000	0,008	11,461	1,539	0,000	0,000
APA_Vz. 14	5,062	0,018	0,000	0,003	0,000	0,000	0,006	0,007	0,000	0,000	2,839	0,000	2,839	0,000	0,000	0,010				

Příloha II. Bc. Noemi Mészárosová, Variabilita chemického složení apatitů z alkalických hornin Českého masívu.

vzorek	Ca	Na	K	Sr	Mn	Fe	Mg	La	Ce	Nd	P	Si	S	Al	Ti	V	O	F	Cl	OH	
APA_Vz_14	5,155	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000	2,863	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	11,649	1,351	0,000	0,000
APA_Vz_14	5,135	0,019	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,824	0,003	0,000	0,000	0,000	0,011	11,460	1,541	0,000	0,000
APA_Vz_14	5,103	0,012	0,000	0,000	0,003	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000	2,856	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	11,543	1,457	0,000	0,000
APA_Vz_14	5,067	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,874	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	11,522	1,478	0,000	0,000
APA_Vz_14	5,036	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,007	0,000	0,000	0,000	2,800	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	11,112	1,888	0,000	0,000
APA_Vz_14	5,117	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,846	0,004	0,002	0,000	0,000	0,000	11,492	1,508	0,000	0,000
APA_Vz_14	5,118	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,020	0,000	0,000	0,000	0,000	2,876	0,000	0,003	0,000	0,004	0,004	11,684	1,316	0,000	0,000
APA_Vz_14	5,089	0,016	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000	2,896	0,005	0,000	0,000	0,005	0,005	11,725	1,275	0,000	0,000
APA_Vz_14	5,091	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,011	0,000	0,000	0,000	0,000	2,912	0,004	0,000	0,005	0,004	0,004	11,797	1,204	0,000	0,000
APA_Vz_14	5,090	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,011	0,000	0,000	0,000	0,000	2,829	0,000	0,005	0,000	0,014	11,412	1,589	0,000	0,000	
APA_Vz_14	5,113	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,856	0,000	0,000	0,004	0,000	0,008	11,549	1,451	0,000	0,000
APA_Vz_14	5,362	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,862	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	12,000	0,938	0,000	0,062
APA_Vz_14	5,098	0,030	0,000	0,000	0,003	0,000	0,006	0,016	0,000	0,000	0,000	2,854	0,000	0,000	0,003	0,003	0,005	11,589	1,411	0,000	0,000
APA_Vz_14	5,017	0,018	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,014	0,000	0,000	0,000	2,895	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	11,595	1,405	0,000	0,000
APA_Vz_14	5,059	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,016	0,000	0,000	0,000	0,000	2,878	0,000	0,003	0,000	0,000	0,006	11,576	1,424	0,000	0,000
APA_Vz_14	5,142	0,019	0,000	0,000	0,005	0,000	0,016	0,000	0,000	0,000	0,000	2,824	0,000	0,000	0,000	0,008	0,008	11,489	1,512	0,000	0,000
APA_Vz_14	5,127	0,027	0,000	0,000	0,006	0,000	0,041	0,000	0,000	0,000	0,000	2,816	0,000	0,003	0,000	0,000	0,016	11,848	1,152	0,000	0,000
APA_Vz_14	5,153	0,019	0,000	0,000	0,005	0,000	0,019	0,000	0,000	0,000	0,000	2,816	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	11,463	1,537	0,000	0,000
APA_Vz_14	5,069	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,872	0,000	0,000	0,000	0,006	0,006	11,513	1,487	0,000	0,000
APA_Vz_14	5,101	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,014	0,000	0,000	0,000	0,000	2,834	0,000	0,000	0,000	0,011	11,445	1,555	0,000	0,000	
APA_Vz_14	5,153	0,020	0,000	0,000	0,004	0,000	0,016	0,000	0,000	0,000	0,000	2,810	0,000	0,000	0,000	0,008	11,439	1,561	0,000	0,000	
APA_Vz_14	5,092	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,014	0,000	0,000	0,000	0,000	2,831	0,000	0,000	0,000	0,010	11,408	1,592	0,000	0,000	
APA_Vz_14	5,098	0,019	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	2,838	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005	11,445	1,555	0,000	0,000
APA_Vz_14	5,115	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,011	0,000	0,000	0,000	0,000	2,813	0,000	0,000	0,004	0,000	0,005	11,348	1,652	0,000	0,000
APA_Vz_14	5,146	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000	2,845	0,000	0,003	0,004	0,000	0,007	11,575	1,425	0,000	0,000
APA_Vz_14	5,165	0,017	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,809	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012	11,429	1,571	0,000	0,000
APA_Vz_14	5,082	0,027	0,000	0,000	0,004	0,000	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000	2,831	0,003	0,000	0,000	0,004	0,004	11,393	1,607	0,000	0,000
APA_01	4,843	0,061	0,000	0,000	0,000	0,000	0,028	0,022	0,016	0,033	0,011	3,029	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	12,000	0,501	0,290	0,209
APA - 2	4,793	0,069	0,000	0,000	0,000	0,004	0,026	0,021	0,019	0,035	0,012	3,039	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,540	0,281	0,179
APA - 3	4,840	0,058	0,000	0,000	0,000	0,002	0,028	0,019	0,013	0,031	0,010	3,017	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	12,000	0,568	0,294	0,138
APA - 4	4,880	0,034	0,000	0,000	0,000	0,000	0,026	0,010	0,012	0,025	0,010	3,033	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,591	0,204	0,205
APA - 5	4,848	0,033	0,000	0,000	0,000	0,002	0,021	0,010	0,010	0,028	0,009	3,041	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	12,000	0,567	0,256	0,177
APA - 6	4,776	0,057	0,000	0,000	0,000	0,002	0,032	0,020	0,019	0,032	0,011	3,048	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,567	0,256	0,177
APA - 7	4,979	0,004	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	3,051	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,651	0,100	0,250
APA - 8	4,994	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,013	0,000	0,002	0,006	0,004	3,049	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,575	0,102	0,324
APA - 10	4,857	0,048	0,000	0,000	0,000	0,006	0,025	0,021	0,016	0,037	0,010	3,007	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	12,000	0,639	0,233	0,128
APA - 12	4,798	0,061	0,001	0,000	0,003	0,003	0,028	0,022	0,018	0,034	0,010	3,021	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	12,000	0,672	0,247	0,082
APA - 13	4,829	0,056	0,000	0,000	0,000	0,006	0,030	0,018	0,016	0,037	0,012	3,033	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	12,000	0,582	0,202	0,216
APA - 14	4,863	0,050	0,002	0,000	0,003	0,003	0,028	0,021	0,014	0,037	0,013	3,010	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	12,000	0,589	0,245	0,166
APA - 16	5,015	0,004	0,000	0,000	0,000	0,003	0,003	0,000	0,002	0,007	0,002	3,052	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,328	0,279	0,393
APA - 17	4,980	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,003	0,006	3,054	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,679	0,065	0,256
APA - 18	5,052	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,002	0,013	0,009	3,060	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,021	0,460	0,520
APA - 19	5,046	0,004	0,000	0,000	0,000	0,002	0,002	0,000	0,005	0,017	0,011	3,046	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,033	0,487	0,481
APA - 20	5,022	0,002	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,002	0,002	3,079	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,467	0,060	0,473
APA - 21	5,028	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,003	3,077	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	12,000	0,438	0,103	0,459
APA - 22	5,037	0,000	0,001	0,000	0,000	0,004	0,002	0,000	0,004	0,009	0,002	3,052	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,166	0,432	0,402
APA - 23	5,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,003	0,006	3,059	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,494	0,104	0,402
APA - 24	5,076	0,000	0,002	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,002	3,059	0,000	0,009	0,000	0,000	0,000	12,000	0,474	0,049	0,476
APA - 25	5,076	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000	0,003	0,014	0,007	3,054	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,025	0,442	0,533
APA - 26	5,130	0,009	0,000	0,000	0,009	0,009	0,003	0,000	0,004	0,003	0,005	3,026	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	12,000	0,028	0,453	0,520
APA - 27	5,031	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,004	0,004	0,003	3,083	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,252	0,235	0,513
APA - 28	5,028	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,009	0,003	3,066	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	12,000	0,099	0,462	0,439
APA - 29	5,083	0,004	0,000	0,000	0,006	0,006	0,006	0,002	0,002	0,012	0,006	3,056	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	12,000	0,015	0,428	0,557
APA - 30	5,062	0,006	0,000	0,000	0,003	0,003	0,001	0,000	0,002	0,016	0,008	3,052	0,000	0,001	0						

Příloha II. Bc. Noemi Mészárosová, Variabilita chemického složení apatitů z alkalických hornin Českého masívu.

vzorek	Ca	Na	K	Sr	Mn	Fe	Mg	La	Ce	Nd	P	Si	S	Al	Ti	V	O	F	Cl	OH
Apa - 36	5.115	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.004	0.015	0.007	3.048	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.029	0.388	0.584
Apa - 37	4.774	0.047	0.000	0.000	0.005	0.023	0.026	0.014	0.039	0.010	3.040	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.593	0.281	0.127
Apa - 38	4.747	0.055	0.000	0.000	0.000	0.031	0.020	0.016	0.032	0.009	3.063	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.562	0.278	0.161
Apa - 39	4.988	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	0.002	3.026	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.758	0.105	0.137
Apa - 40	4.978	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.002	0.010	0.006	3.048	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.621	0.087	0.292
Apa - 41	5.032	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.003	0.010	0.003	3.043	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.158	0.497	0.345
Apa - 42	5.048	0.002	0.000	0.000	0.001	0.004	0.000	0.004	0.014	0.006	3.059	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.021	0.470	0.510
Apa - 43	5.020	0.004	0.001	0.000	0.002	0.000	0.000	0.002	0.004	0.004	3.080	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.454	0.059	0.487
Apa - 44	4.870	0.034	0.000	0.000	0.002	0.020	0.005	0.006	0.022	0.010	3.016	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.780	0.163	0.056
Apa - 45	4.813	0.052	0.000	0.000	0.004	0.028	0.018	0.015	0.030	0.011	3.029	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.593	0.278	0.129
Apa - 46	4.793	0.051	0.000	0.000	0.005	0.035	0.019	0.016	0.035	0.009	3.034	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.586	0.268	0.146
Apa - 48	4.814	0.052	0.001	0.000	0.004	0.029	0.020	0.017	0.032	0.013	3.024	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.591	0.265	0.145
Apa - 49	4.774	0.052	0.000	0.000	0.006	0.024	0.023	0.016	0.036	0.011	3.035	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.629	0.264	0.107
Apa - 50	4.843	0.039	0.000	0.000	0.000	0.002	0.030	0.020	0.014	0.024	3.022	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.717	0.200	0.083
Apa - 51	4.845	0.059	0.000	0.000	0.007	0.030	0.021	0.017	0.035	0.010	3.019	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.538	0.283	0.180
Apa - 52	4.787	0.059	0.000	0.000	0.004	0.030	0.021	0.018	0.035	0.011	3.027	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.629	0.265	0.107
Apa - 54	4.828	0.060	0.000	0.000	0.002	0.030	0.020	0.016	0.034	0.008	3.014	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.647	0.259	0.094
Apa - 55	4.819	0.042	0.000	0.000	0.005	0.011	0.005	0.010	0.025	0.010	3.053	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.608	0.223	0.170
Apa - 56	4.838	0.049	0.000	0.000	0.002	0.030	0.019	0.016	0.029	0.011	3.026	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.591	0.249	0.161
Apa - 57	4.841	0.045	0.001	0.000	0.006	0.024	0.014	0.011	0.028	0.011	3.021	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.704	0.204	0.093
Apa - 58	4.823	0.055	0.000	0.000	0.004	0.030	0.016	0.019	0.035	0.014	3.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.725	0.233	0.042
Apa - 59	5.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.000	0.001	0.001	0.001	3.021	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.736	0.086	0.178
Apa - 60	4.837	0.051	0.000	0.000	0.004	0.023	0.020	0.015	0.035	0.009	3.020	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.576	0.290	0.135
Apa - 61	4.824	0.060	0.000	0.000	0.004	0.029	0.020	0.016	0.037	0.012	3.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.635	0.253	0.112
Apa - 62	4.983	0.000	0.002	0.000	0.000	0.012	0.000	0.000	0.008	0.004	3.029	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.667	0.137	0.196
Apa - 1 / 1.	5.013	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.003	0.003	0.008	3.036	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.344	0.258	0.398
Apa - 2 / 1.	4.920	0.000	0.001	0.000	0.003	0.003	0.000	0.004	0.014	0.004	3.053	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.051	0.491	0.458
Apa - 3 / 1.	5.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.003	0.003	3.040	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.650	0.056	0.295
Apa - 1 / 1.	4.973	0.005	0.003	0.000	0.004	0.000	0.000	0.004	0.014	0.008	3.039	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.018	0.501	0.481
Apa - 2 / 1.	5.014	0.008	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.001	0.009	0.002	3.034	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.022	0.606	0.372
Apa - 3 / 1.	5.058	0.009	0.002	0.000	0.002	0.010	0.000	0.002	0.015	0.011	2.983	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.033	0.521	0.447
Apa - 4 / 1.	5.180	0.005	0.002	0.000	0.002	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	2.959	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.688	0.049	0.264
Apa - 5 / 1.	4.962	0.008	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.006	0.015	0.011	3.045	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.032	0.462	0.506
Apa - 6 / 1.	5.061	0.006	0.000	0.000	0.001	0.003	0.000	0.001	0.001	0.003	3.039	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.206	0.304	0.491
Apa - 7 / 1.	4.934	0.006	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.001	3.032	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.799	0.063	0.138
Apa - 8 / 1.	5.064	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.007	0.004	3.020	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.028	0.592	0.380
Apa - 11 / 1.	5.015	0.001	0.001	0.000	0.000	0.004	0.000	0.003	0.006	0.005	3.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.757	0.035	0.208
Apa - 12 / 1.	4.854	0.056	0.002	0.000	0.006	0.013	0.000	0.009	0.031	0.010	2.989	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.720	0.241	0.040
Apa - 15 / 1.	4.890	0.000	0.000	0.000	0.003	0.008	0.000	0.000	0.001	0.001	3.057	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.766	0.110	0.123
Apa - 16 / 1.	4.795	0.052	0.000	0.000	0.008	0.034	0.000	0.016	0.038	0.010	2.974	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.681	0.286	0.033
Apa - 17 / 1.	4.999	0.000	0.000	0.000	0.000	0.009	0.000	0.000	0.004	0.005	3.060	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.141	0.390	0.470
Apa - 19 / 1.	4.618	0.060	0.000	0.000	0.004	0.028	0.000	0.015	0.036	0.011	3.060	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.615	0.311	0.074
Apa - 20 / 1.	4.885	0.050	0.000	0.000	0.005	0.027	0.000	0.016	0.036	0.013	2.970	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.604	0.328	0.068
Apa - 22 / 1.	4.856	0.037	0.000	0.000	0.002	0.022	0.000	0.012	0.029	0.011	2.986	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.759	0.199	0.042
Apa - 23 / 1.	4.785	0.054	0.002	0.000	0.005	0.031	0.000	0.016	0.034	0.011	3.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.643	0.285	0.072
Apa - 24 / 1.	4.819	0.042	0.000	0.000	0.001	0.028	0.000	0.019	0.032	0.012	2.982	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.709	0.262	0.029
Apa - 26 / 1.	4.977	0.034	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.003	0.003	3.057	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.575	0.131	0.294
Apa - 27 / 1.	4.998	0.008	0.000	0.000	0.003	0.006	0.000	0.001	0.003	0.002	3.020	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.666	0.108	0.227
Apa - 28 / 1.	4.974	0.011	0.000	0.000	0.002	0.008	0.000	0.002	0.008	0.003	3.041	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.306	0.389	0.306
Apa - 29 / 1.	4.769	0.034	0.000	0.000	0.003	0.020	0.000	0.011	0.025	0.009	3.028	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.777	0.152	0.071
Apa - 30 / 1.	4.797	0.038	0.000	0.000	0.000	0.028	0.000	0.014	0.037	0.012	3.021	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.618	0.261	0.121
Apa - 33 / 1.	4.917	0.000	0.000	0.000	0.006	0.002	0.000	0.002	0.005	0.001	3.046	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.718	0.144	0.138
Apa - 34 / 1.	5.000	0.003	0.001	0.000	0.002	0.004	0.000	0.000	0.001	0.005	3.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.785	0.102	0.114
Apa - 35 / 1.	4.943	0.003	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.006	0.004	3.041	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.692	0.127	0.181
Apa - 39 / 1.	4.735	0.056	0.002	0.000	0.005	0.026	0.000	0.014	0.040	0.011	3.011	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.644	0.318	0.038
Apa - 40 / 1.	4.763	0.041	0.000	0.000	0.006	0.020	0.000	0.015	0.027	0.008	3.034	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.715	0.25	