

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů



Využití přenosných Ramanovských spektrometrů pro detekci sulfátů: potenciální aplikace v exobiologii

Use of portable Raman spectrometers for detection of sulfates:
potential application in exobiology

Bc. Filip Košek

Diplomová práce

Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Jan Jehlička, Dr.

Praha, 2014

Prohlášení:

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

V Praze, 11. 8. 2014

Podpis: Filip Košek

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych touto cestou poděkoval prof. RNDr. Janu Jehličkovi, Dr. za vedení diplomové práce. Mé poděkování patří též Mgr. Adamu Culkovi, Ph.D. a Mgr. Kateřině Osterrothové, Ph.D. za cenné připomínky a odborné rady, dále Mgr. Petru Drahotovi, Ph.D. a Mgr. Heleně Kindlové za provedené rentgenové analýzy a poskytnutou pomoc na kaňkovských haldách a v neposlední řadě RNDr. Dobroslavu Matějkovi, CSc. za zapůjčení minerálů ze sbírek Mineralogického muzea. Tato práce byla vypracována za podpory projektu GAUK č. 664413.

ABSTRAKT

V dnešní době se detekce minerálních fází v podmínkách *in situ* stává prvořadým, leč někdy komplikovaným úkolem v mnoha geovědních oborech. Ramanova spektroskopie slouží jako výkonný nástroj pro identifikaci různých minerálů i organických sloučenin. Přednosti metody a relativní jednoduchost vedlo k jejímu možnému budoucímu využití v rámci vesmírných misí cílících na planetu Mars. Na jeho povrchu bylo zjištěno množství minerálů obsahujících vodu, včetně sulfátů. Spolu s rozvojem malých přenosných spektrometrů s různým excitačním zdrojem je zapotřebí testovat, jak Ramanova spektroskopie zvládá identifikovat sulfátové fáze v jejich přirozených podmínkách. V první části této práce je zkoušen v laboratorních podmínkách přenosný spektrometr vybavený laserem s excitací 532 nm na vzorcích zastupující sulfáty různého chemického složení a různým obsahem vody. V druhé části se využili přenosné spektrometry vybavené lasery s excitací 532 a 785 nm pro charakterizaci sulfátových fází na místech jejich přirozeného výskytu nalézajících se v České republice. Kvalita Ramanových spekter obou spektrometrů měřená v terénních podmínkách byla spíše průměrná, avšak postačila k rozlišení přítomných sulfátů. Jednoduché sulfáty (sádrovec, rozenit) lze identifikovat snadno. U sulfátů tvořící izomorfní směsi (jarosit, copiapit) je určení konkrétních fází nejednoznačné. Soudobé přenosné Ramanovy spektrometry tedy mohou sloužit pro identifikaci sulfátů v podmínkách *in situ*, dodatečné ověření některých sulfátů jinou metodou je však prozatím nezbytné.

SUMMARY

The detection of mineral phases under *in situ* conditions has become a primary but sometimes also challenging task in many fields of geoscience. Raman spectroscopy has been used as a powerful tool for the identification of various minerals and organic compounds. The advantages and the relative simplicity made this method a promising choice in the future planetary exploration missions to Mars. The deposits of aqueous minerals including sulfates have been found on the Martian surface. With the development of miniaturized handheld spectrometers there is a need for evaluation of Raman spectroscopy as a method of identification of sulfate phases in their natural conditions. In the first part of this work a handheld spectrometer equipped with 532 nm excitation laser was tested under laboratory conditions during which the ability to distinguish mineral samples representing sulfates of different chemical composition and different degree of hydration was investigated. In the second part, two handheld Raman spectrometers equipped with 532 and 785 nm excitation lasers were used for the characterization of sulfate phases on sites of their natural occurrence located in the Czech Republic. The quality of the Raman spectra acquired under outdoor conditions by both spectrometers was rather average but sufficient to distinguish among the different sulfates. Common simple sulfates (gypsum, rozenite) were easily identified. Identification of specific phases in the natural mixture of sulfates forming isomorphic groups (jarosite or copiapite) was ambiguous. Contemporary handheld Raman spectrometers can be used for identification of sulfates under *in situ* conditions. However, an additional verification of certain sulfates using other methods remains necessary.

Obsah

1. ÚVOD	1
2. SOUČASNÝ STAV POZNÁNÍ	2
2.1. Skupina sulfátů	2
2.2. Sulfáty Marsu	2
2.2.1. Mineralogie	2
2.2.2. Minerální asociace	4
2.2.3. Geologie	6
2.2.4. Teorie vzniku	6
2.2.5. Úloha sulfátů v exobiologii a planetologii	7
2.3. Ramanova spektroskopie	8
2.3.1. Ramanův jev	8
2.3.2. Ramanova spektroskopie v oblasti exobiologie	10
2.3.3. Přenosné Ramanovy spektrometry	11
2.3.4. Ramanova spektroskopie sulfátů	12
3. STUDOVANÉ LOKALITY	13
3.1. Kaňk u Kutné Hory	13
3.2. Valachov u Skřivaně (okres Rakovník)	14
3. METODIKA A INSTRUMENTACE	15
3.1. Ramanova spektroskopie	15
3.1.1. Rigaku FirstGuard	15
3.1.2. DeltaNu Inspector Raman	15
3.1.3. Renishaw InVia Reflex	15
3.2. Prášková rentgenová difrakční analýza	16
3.3. Metodika práce	16
3.3.1. Testovací etapa	16
3.3.2. Terénní etapa	18
4. VÝSLEDKY	18
4.1. Testovací etapa	18
4.2. Terénní etapa – Kaňk	20
4.3. Terénní etapa – Valachov	22
5. DISKUZE	29
5.1. Testovací etapa	29
5.2. Terénní etapa	33
5.2.1. Kaňk	34
5.2.2. Valachov	35
5.3. Poznatky o terénním měření a přenosných spektrometrech	38

5.4. Implikace pro exobiologii	40
6. ZÁVĚR.....	42
7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	43
PŘÍLOHA I: Abecedně řazený seznam uvedených sulfátů	50
PŘÍLOHA II: Spektra a přehledové tabulky z testovací etapy	51
PŘÍLOHA III: Spektra a přehledové tabulky z terénní etapy	61
PŘÍLOHA IV: Fotografická dokumentace	75

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Mapa marsovského povrchového albeda s vyznačenými místy doposud popsaných výskytů sulfátů, *str. 3*

Obrázek 2: Časové srovnání geologické historie Země a Marsu, *str. 3*

Obrázek 3: Schématický model cyklu síry na Marsu, *str. 5*

Obrázek 4: Zjednodušené schéma energetických hladin v molekule a interakcí mezi molekulou a elektromagnetickým zářením, *str. 9*

Obrázek 5: Přenosné Ramanovy spektrometry, *str. 16*

Obrázek 6: Vzorek jarositu měřený v testovací etapě, *str. 18*

Obrázek 7: Ramanova spektra jarositu, *str. 19*

Obrázek 8: Halda dolu Šafary na Kaňku, *str. 20*

Obrázek 9: Halda dolu Kuntery na Kaňku, *str. 21*

Obrázek 10: Ramanova spektra jarositu z terénní etapy na Kaňku, *str. 22*

Obrázek 11: Srovnání podoby portálu Valachovské jeskyně, *str. 23*

Obrázek 12: Portál Valachovské jeskyně s vyznačenými místy původu vzorků, *str. 24*

Obrázek 13: Dokumentovaná fázová změna podle spekter, *str. 24*

Obrázek 14: Fázová změna rozenitu na melanterit, *str. 25*

Obrázek 15: Ramanova spektra 12 po sobě jdoucích měření při stejných podmínkách spektrometrem DeltaNu, *str. 26*

Obrázek 16: Jižní stěna se sádrovcovou krustou, *str. 26*

Obrázek 17: Ramanova spektra copiapitu, *str. 28*

Obrázek 18: Ramanova spektra měřená spektrometrem Rigaku v úplném udávaném spektrálním rozsahu 200-3200 cm^{-1} , *str. 29*

Obrázek 19: Ramanova spektra vzorku VA4 měřených na různých místech (mikrospektrometr Renishaw 785 nm), *str. 36*

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Seznam minerálů využitých v testovací etapě, *str. 17*

Tabulka 2: Přehled význačných pásů jarositu měřeného v testovací etapě, *str. 19*

Tabulka 3: Přehled vzorků analyzovaných v terénní etapě na Kaňku, *str. 20*

Tabulka 4: Přehled význačných pásů jarositu měřeného během terénní etapy na Kaňku, *str. 21*

Tabulka 5: Výsledky 12 měření na jižní stěně při stejném nastavení spektrometru, *str. 25*

Tabulka 6: Přehled vzorků analyzovaných v terénní etapě na Valachově, *str. 27*

Tabulka 7: Přehled význačných pásů copiapitu měřeného během terénní etapy na Valachově, *str. 28*

Tabulka 8: Výběr prací zaměřených na studium přírodních sulfátů Ramanovou spektroskopií pro potřeby exobiologie, *str. 41*

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

CRISM – Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars; spektrometr na palubě sondy Mars Reconnaissance Orbiter operující ve viditelné a blízké infračervené oblasti

CheMin – Chemistry and Mineralogy; přístroj ve vybavení roveru Curiosity kombinující metodu rentgenové difrakce a rentgenové fluorescence

LIBS – metoda spektrometrie laserem indukovaného mikroplazmatu

MES – mise Mars Exploration Rover

MiniTES – Miniature Thermal Emission Spectrometer; infračervený spektrometr ve vybavení roverů Spirit a Opportunity

OMEGA – Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité; spektrometr na palubě sondy Mars Express operující ve viditelné a blízké infračervené oblasti

PanCam – elektronické stereofotoaparáty ve vybavení roverů Spirit a Opportunity

XRD – metoda rentgenové difrakční analýzy

XRF – metoda rentgenfluorescenční analýzy

Seznam zkratk používaných při popisu Ramanových spekter

vs – velmi silný (very strong)

s – silný (strong)

ms – středně silný (medium strong)

m – průměrně silný (medium)

mw – středně slabý (medium weak)

w – slabý (weak)

vw – velmi slabý (very weak)

br – široký (broad)

sh – rameno (shoulder)

1. ÚVOD

Poznávání a určování minerálů je neodmyslitelnou součástí téměř všech soudobých geovědních výzkumů zabývajících se některými z aspektů naší planety. Za více než století byla zavedena a postupně zdokonalována řada postupů založených buď na makroskopických a mikroskopických, nebo fyzikálně-chemických charakteristikách minerálů, jež napomohly k jejich identifikaci. Navíc některými metodami jsme dokázali odhalit i chemické složení a struktury minerálů. Soudobé pokročilé analýzy si však vybírají svoji daň za rychlost a spolehlivost ve formě nutnosti sofistikovaných a často složitých přístrojů, které mnohdy vyžadují i komplikovanou přípravu vzorku a které nemohou fungovat mimo kontrolované a stálé laboratorní podmínky. Současným trendem se navíc stává studium minerálů přímo na místech přirozeného výskytu či vzniku (tzv. *in situ*), aby se zabránilo například fázovým změnám ve vzorku nebo aby zásah do systému byl co nejmenší (či není prostě možné vzorek dopravit do laboratoře). V takových případech se pak musíme spolehnout na své zkušenosti poznávání minerálů, což však může být ošemetné. Samozřejmě také pouze za předpokladu, je-li vůbec možné minerál rozeznat pouhým okem nebo pod mikroskopem. Specifickou záležitostí jsou pak analytické postupy v rámci průzkumu Sluneční soustavy, kdy přirozeně není možné vzorky dopravit do vybavené laboratoře a část výsledků tak bývá založena na spektrálních záznamech nebo analýzou fotografií. Pozemní dálkově řízené sondy si musí vystačit s omezenou výbavou analytických přístrojů, které musí být relativně jednoduché, robustní a spolehlivé a přitom poskytovat relevantní data, jejichž interpretace by měla být jednoznačná. Manipulace se vzorkem je ztížena či přímo vyloučena, a zároveň týž vzorek by měl podstoupit všechny dostupné analýzy, aniž by byl zničen nebo výrazněji poškozen.

Ramanova spektroskopie nabízí řešení některých problémů, s kterými se při určování minerálních a jiných fází nebo sloučenin lze setkat. Samotný princip metody, tzv. Ramanův jev, je znám poměrně dlouho. Pro srovnání, Braggova rovnice, základ nejběžnější metody fázové analýzy – rentgenové difrakce, byla zveřejněna v roce 1912. Ramanův jev byl objeven v roce 1928. Širšímu využití nicméně bránila vcelku složitá instrumentace. S nástupem moderních laserů a detektorů se Ramanova spektroskopie stala běžnou metodou s řadou aplikací nejen v geovědní oblasti.

Zvláštní postavení zaujímá především v projektech zabývajících se průzkumem povrchů jiných vesmírných těles, dnes nejvíce povrchem planety Mars. Relativní jednoduchost metody, nedestruktivnost a zpravidla stejná citlivost na minerální i organické vzorky jsou vlastnosti, které jsou významné zvláště pro exobiologii. Hledání života, jeho pozůstatků nebo pouze určitých obyvatelných prostředí úzce souvisí se složením marsovského povrchu. Na Marsu byl zjištěn rozsáhlý výskyt minerálů obsahujících vodu – hydratovaných oxidů, fylosilikátů a sulfátů. Některé mechanismy jejich vzniku mohou navíc přímo vyžadovat přítomnost kapalné vody. V minerálním složení tak může být uložen záznam o geologické a geochemické historii planety. Sulfáty jsou v tomto velice slibné, protože konkrétní sulfáty reflektují i řadu jiných geochemických parametrů (pH, složení matečného roztoku apod.). Podle analogie s pozemskými podmínkami lze navíc usuzovat, že prostředí charakteristická určitými minerály v minulosti mohla být nebo dodnes jsou příhodná pro život. Z tohoto důvodu je nutná přesná znalost výskytu specifických sulfátových fází, přičemž v tomto orbitální sondy povětšinou selhávají. Proto v rámci ryze exobiologické mise ExoMars bude vyslaná pozemní sonda ExoMars Rover (předpokládaný rok vypuštění 2018) vybavena analytickou soupravou uzpůsobenou primárně pro mineralogické a organické analýzy, jejíž zásadní součástí bude Ramanův spektrometr s vlnovou délkou 532 nm. V současné době proto probíhá množství laboratorních zkoušek a testů na uměle připravených i přírodních vzorcích, pokračuje i příprava prototypu přístroje, jenž sonda ponese. Trochu stranou doposud zůstávala otázka, jak si Ramanovské spektrometry povedou přímo v obtížných terénních podmínkách při určování problematických vzorků obsahující často špatně krystalické fáze nebo jejich směsi, například právě přirozeně se vyskytující sulfáty. Z části za toto zpoždění může fakt, že Ramanova spektroskopie byla donedávna čistě laboratorní metodou. Spektrometry se však za uplynulých deset až

patnáct let podařilo miniaturizovat do takové míry, že je možné je převážet přímo na studované lokality a identifikovat minerály v podmínkách *in situ*.

Náplní této práce je proto testování lehkých přenosných Ramanovských spektrometrů s excitačním zdrojem vlnové délky 532 a 785 nm pro identifikaci sulfátů, jež jsou relevantní pro předpokládaný exobiologický výzkum Marsu. Práce je rozdělena na dvě hlavní části. V testovací etapě byl zkoušen na muzejních vzorcích sulfátů jeden z prvních komerčně dostupných přenosných Ramanovských spektrometrů vybavený laserem vlnové délky 532 nm – Rigaku FirstGuard. Účelem této etapy především bylo zhodnotit vlastnosti a funkce tohoto přístroje a jeho vhodnost pro práci v terénních podmínkách a dále kvalitu jím naměřených spekter a jejich interpretace. V druhé, terénní etapě se za pomoci dvou přenosných Ramanovských spektrometrů pokoušelo charakterizovat složení vzorků sulfátů přímo na lokalitách jejich přirozeného výskytu. V České republice se nevyskytuje žádné místo, které by mohlo být považováno za plnohodnotný terestrický analog povrchu Marsu, byly tedy zvoleny dvě lokality, na kterých je výskyt druhotných sulfátů vázán na zvětrávání sulfidů a staré důlní práce – středověké haldy na Kaňku u Kutné Hory, jež jsou navíc známé i výskytem druhotných minerálů arzenu, a přírodní památku Valachov u Skřivaně na Rakovnicku. Ačkoli tato práce byla vypracována s důrazem na využitelnost Ramanovy spektroskopie v exobiologické oblasti, závěry práce lze aplikovat i pro identifikaci druhotných sulfátů *in situ* v rámci mineralogických, geochemických, environmentálních či jiných výzkumů.

2. SOUČASNÝ STAV POZNÁNÍ

2.1. Skupina sulfátů

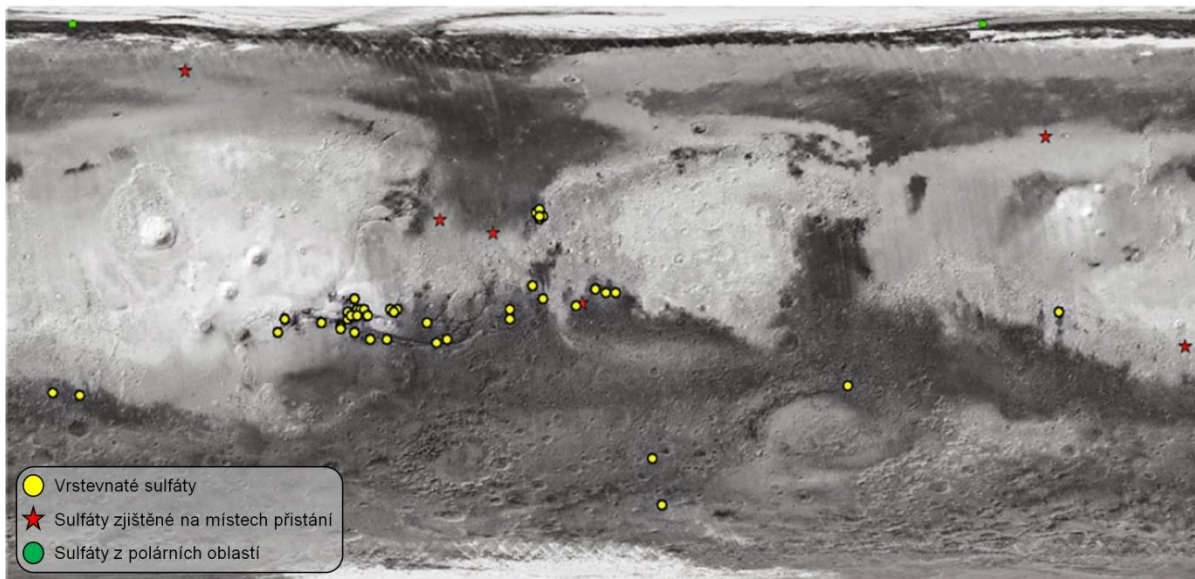
Sulfáty reprezentují širokou skupinu minerálů, v jejichž struktuře se nacházejí kombinace (SO_4^{2-}) tetraedrů a polyedrů patřících kationtům různé valence. Některé minerální fáze mohou ve svých mřížkách obsahovat skupinu OH či celé molekuly vody, jiné jsou bezvodé. Vznikají tak minerální řady fází se stejným kationtem, ale lišící se v počtu molekul vody, například melanterit ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ferrohexasulfát ($\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), siderit ($\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), rozenit ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a szomolnokit ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Zahrnují jednoduché jednomocné soli jako je thenardit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), jednoduché dvojmocné sole jako sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), jednoduché trojmocné sole jako je coquimbite ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), smíšené sulfáty s kationty různého mocenství jako je bilinit ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) a komplexní hydroxysulfáty jejichž zástupcem je copiapit ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$). Mineralogický klasifikační systém podle Nickel-Strunze (2001) je řadí na základě chemického složení do čtyř tříd 07A až 07D.

Na Zemi sulfáty tvoří běžnou součást sedimentů a sedimentární hornin, především evaporitů mořského i kontinentálního původu. Často se vyskytují v prostředí bezprostředně spjatém s vulkanickou činností – lze je nalézt v okolí solfatár a fumarol nebo jako součást výplně hydrotermálních žil. Bývají také hojnými sekundárními minerály, které vznikají během zvětrávání sulfidického materiálu přírodní či antropogenní povahy.

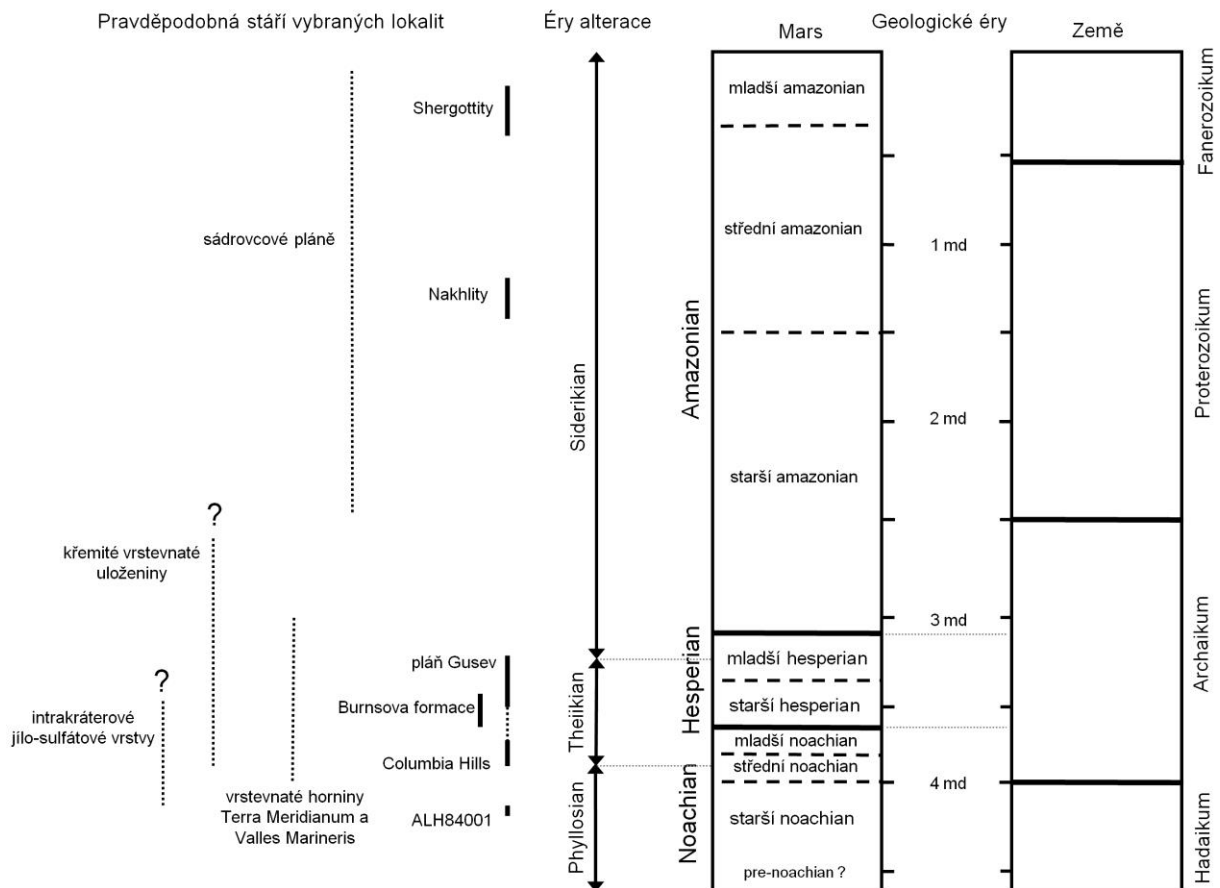
2.2. Sulfáty Marsu

2.2.1. Mineralogie

O přítomnosti sulfátů v marsovském regolitu a horninách se spekulovalo již od doby, kdy v rámci projektu Viking byla provedena první prvková analýza povrchového materiálu z míst přistání obou modulů. Množství přítomné síry a poměry dalších prvků nasvědčovaly na výskyt především hořečnatých síranů (Clark et Van Hart, 1981; Clark, 1993). V následujících dekádách se sulfáty a horniny bohaté na sulfáty našly v řadě různých geologických prostředí za využití orbitálního dálkového průzkumu i přímých *in situ* analýz (Obrázek 1 a 2).



Obrázek 1: Mapa marsovského povrchového albeda s vyznačenými místy doposud popsanych výskytů sulfátů. Žluté body reprezentují hesperian-noachianské vrstevnaté sulfáty zjištěné v infračerveném spektru z oběžné dráhy; červené hvězdy sulfátové fáze identifikované na místech přistání sond a zelené body sulfáty ze severních polárních plání zjištěné v infračerveném spektru z oběžné dráhy (podle Gaillard et al., 2013).



Obrázek 2: Časové srovnání geologické historie Země a Marsu. Dále jsou zobrazeny geochemické zvětrávací éry zavedené Bibringem et al. (2006) – *phyllosian*, *theiikian* a *siderikian*; předpokládaná stáří sedimentárních hornin zmapovaných rovery *Spirit* a *Opportunity* a orbitálními sondami; a radiometrická stáří různých marsovských meteoritů (podle McLennan, 2012).

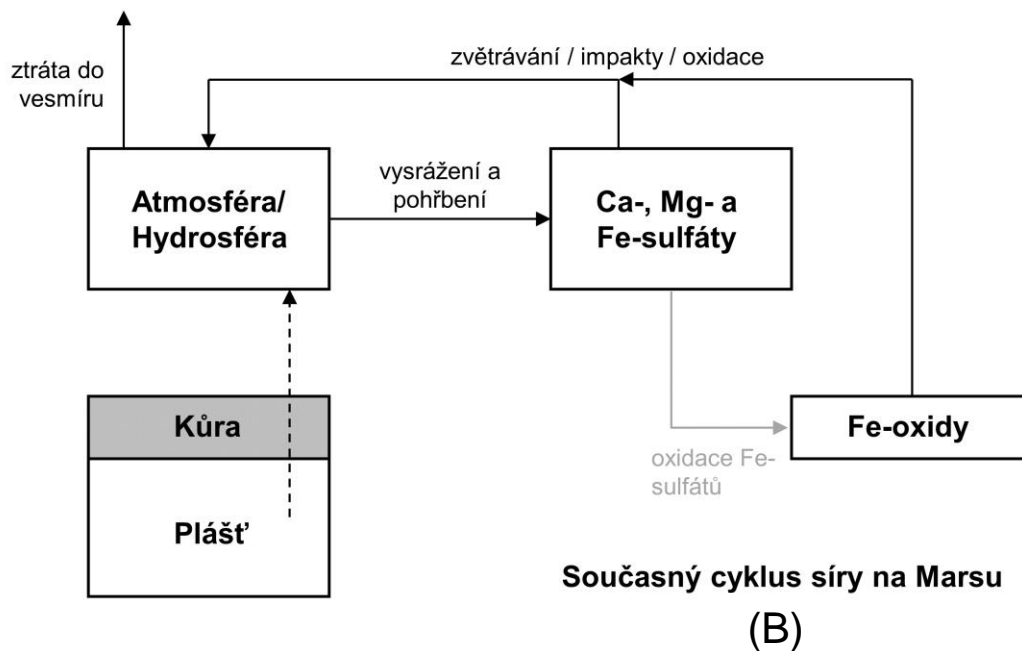
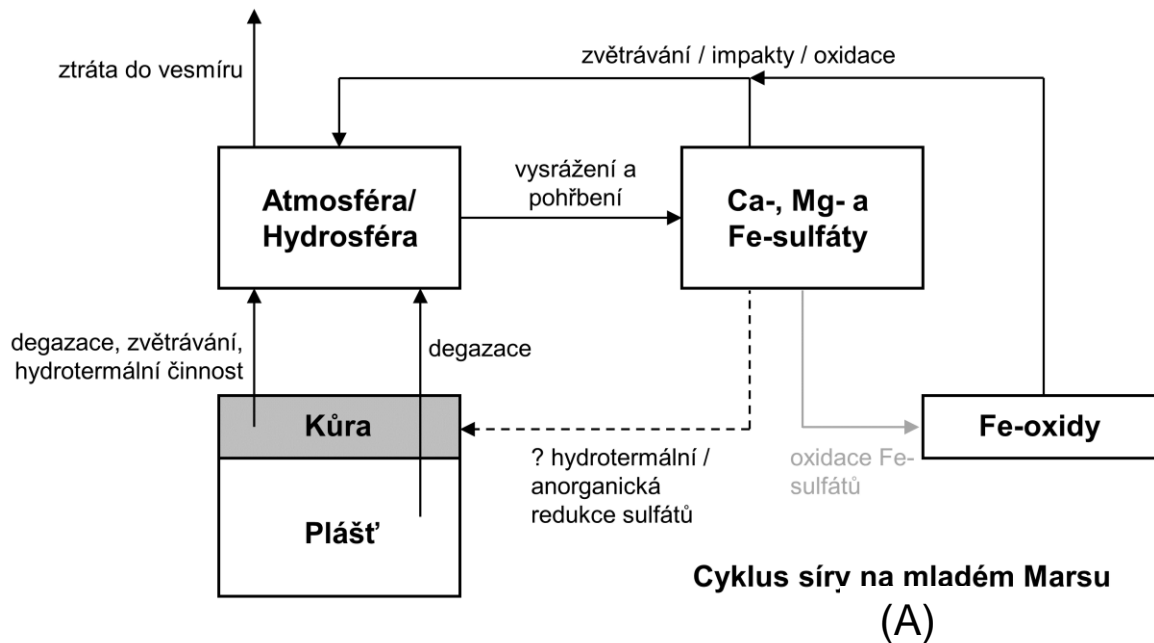
Přístroj OMEGA (Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité) na sondě Mars Express a přístroj CRISM (The Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars) nesený sondou Mars Reconnaissance Orbiter zásadně obohatily naše znalosti o výskytu a rozšíření sulfátů. Podle orbitálních dat převládají hydratované fáze bohaté hořčíkem a vápníkem, zatímco sulfáty obsahující železo se zdají být rozšířené méně. Doposud byl zjištěn kieserit, sádrovec, bassanit, szomolnokit, jarosit, alunit a ferricopipait. Rozpoznání přesného stupně hydratace na základě analýzy infračerveného spektra, ve kterém oba spektrometry operují, může být však nejednoznačné, proto je zvažována přítomnost i například epsomitu nebo halotrichitu. Nicméně v mnoha případech je možné rozlišení pouze na mono- nebo polyhydratovanou fázi. Interpretace dat a míra úspěšnosti identifikace konkrétního minerálu je také závislá na rozlišení vlastního přístroje, textuře povrchu, velikosti částic nebo stupni krystalinity. Problematická je taktéž tenká vrstva například navátého prachu nebo zvětralinový povlak, který efektivně znemožní analýzu horninového podloží (Arvidson et al., 2005; Bibring et al., 2005; Gendrin et al., 2005; Langevin et al., 2005; Murchie et al., 2007; Wray et al., 2010).

Jiné sulfáty, obsahující především železo, byly identifikovány v rámci projektu MES (Mars Exploration Rover Mission) na Meridiani Planum a v kráteru Gusev. Rover Spirit objevil během své cesty po kráteru Gusev přístrojem MiniTES (Miniature Thermal Emission Spectrometer) pravděpodobný výskyt hydratovaných sulfátů (neurčitá Fe-fáze, sádrovec, epsomit) (Haskin et al., 2005; Gellert et al., 2006; Ming et al., 2006; Wang et al., 2008). Podle analýzy snímků získaných stereofotoaparátem PanCam (Johnson et al., 2007) a srovnáním s laboratorními daty (Lane et al., 2008) se usuzuje na převahu ferricopiapitu, hydronium jarositu, fibroferritu, rhomboklasu a paracoquimbitu. V Meridiani Planum se rover Opportunity zaměřil na odkrytý sled sedimentárních hornin, ve kterém pomocí PanCam zjistil Mg-, Fe- i Ca-sulfáty (McLennan et al., 2005). Jediným jednoznačně určeným minerálem metodou Mössbauerovi spektroskopie je jarosit (Klingelhöfer et al., 2004), ačkoli zřejmě půjde o směsici draselné, sodné a hydronium varianty tohoto minerálu. Získaná MiniTES spektra nejlépe odpovídají směsici hořečnatých a vápenatých sulfátů (Christensen et al., 2004). Rover Curiosity objevil v kráteru Gale bílé žíly tvořené dominantně Ca-sulfáty. Podle analýzy odvrtného materiálu provedenou přístrojem CheMin, který kombinuje rentgenový difraktometr a rentgenfluorescenční spektrometr, je složení žil proměnlivé a odpovídá kombinaci anhydritu/bassanitu nebo čistého sádrovce (Vaniman et al., 2014).

2.2.2 Minerální asociace

Běžně detekovaným minerálem v asociaci se sulfáty je na mnoha lokalitách hematit, pro který se vžilo označení „blueberries“. Hematit se totiž v regolitu nebo horninách vyskytuje v podobě malých, milimetrových sférulí, které bývají interpretovány jako diagenetické konkrece (Squyres et al., 2004). Vznik hematitu z železitých a železnatých sulfátů je dle laboratorních experimentů možný za nízkých teplot a přítomnosti roztoků vysoké iontové síly (Tosca et al., 2008). Tento proces tedy může být významnou součástí diagenese a alterace sulfátových ložisek na Marsu (Obrázek 3).

Zvrstvené uloženiny na pláních obklopující Valles Marineris podle přístroje CRISM obsahují společně jarosit a SiOH-fázi (Milliken et al., 2008). Na Meridiani Planum byly nalezeny podobné horniny tvořené sulfáty a amorfním křemenem (Clark et al., 2005). Ačkoli se jílové minerály na základě orbitálního pozorování běžně se sulfáty nevyskytují, v jistých případech byly nalezeny horniny se střídajícími se polohami jílového a sulfátového materiálu, například v kráteru Columbus (Wray et al., 2011). Nejnověji jsou takové sedimenty blíže prozkoumávány roverem Curiosity v kráteru Gale (Vaniman et al., 2014).



Obrázek 3: Schématický model cyklu síry na Marsu. (A) Předpokládaný cyklus síry během časné historie planety, kdy vulkanická činnost byla dostatečná na to, aby povrchový rezervoár síry mohl být doplňován z plášťových zdrojů. Doklady o relativně nedávném vulkanismu mohou naznačovat, že tento proces mohl ve velmi malé míře přispívat k celkovému množství síry na povrchu i v pozdějších dobách. (B) Předpokládaný model cyklu síry převládající v pozdější geologické historii, kdy poklesla vulkanická činnost. Povrchové fáze obsahující síru nyní dominantně vznikají recyklací staršího materiálu v průběhu impaktních událostí, oxidací Fe-sulfátů nebo zvětráváním. V obou modelech je cyklus síry provázán s cyklem železa v kroku oxidace sulfátů železa na oxidy (podle McLennan, 2012).

2.2.3. Geologie

Ucelený přehled jednotlivých typů sulfátových ložisek podali Murchie et al. (2009) v práci shrnující tehdy známý výskyt minerálů obsahující vodu na povrchu Marsu, přednostně založených na výsledcích mise Mars Reconnaissance Orbiter. S podobným, avšak doplněným, rozdělením pracují i Gaillard et al. (2013).

Hesperianské vrstevnaté sulfáty se nalézají v západní oblasti Arabia Terra na Meridiani Planum a jak vyplývá z názvu, časově se řadí do staršího Hesperianu. Taktéž sem spadají některé vrstevnaté sulfátové výplně kráterů, například kráteru Gale. Zvrstvení je v měřítku decimetrovém až milimetrovém (Grotzinger et al., 2005; 2006). Za hlavní minerální složku se považují hořečnaté sulfáty (Clark et al., 2005), avšak byl zjištěn i jarosit. Horniny jsou relativně měkké a jemnozrnné s četnými znaky druhotného přepracování, což odpovídá předpokládanému evaporitickému původu a prodělané diagenězi (Grotzinger et al., 2005; 2006)

Vnitřní zvrstvená ložiska (Interior Layered Deposits) lze najít v systému Valles Marineris i v jiných kaňonech (Chapman et Tanaka, 2001). Mohou tvořit až kilometr mocný sled zvrstveného materiálu, který je diskordantně uložen a který nenese stejné tektonické poruchy jako podloží. Z toho se usuzuje, že vznikly až v konečné fázi tvorby kaňonů nebo až po jejím ukončení. Určit stáří je proto komplikované. Udává se rozpětí mladší Noachian - mladší Hesperian, vzácně až starší Amazonian (Quantin et al., 2004). Jistou zvláštností je střídání vrstev mono- a polyhydratovaných sulfátů, které bylo pozorováno v centrální části Valles Marineris (Mangold et al., 2008). Složení ani koexistence různých hydratovaných fází není doposud dostatečně vysvětlena. Dle genetických modelů je zvažována přítomnost například kieseritu a starkeytu (Wang et Connor, 2014).

Polární sulfátové pláně jsou zastoupeny masivními tmavými dunami kolem severního pólu planety v Olympia Planum (Langevin et al., 2005; Fishbaugh et al., 2007). Duny jsou amazonského stáří a předpokládá se, že vznikly erozí tzv. bazální jednotky schované pod ledovou čepičkou. Samotný původ sádrovce a dalších blíže neurčených fází je nejasný, protože v bazální jednotce žádné sulfáty zjištěny doposud nebyly. Je možné, že sulfáty vznikají přímo v pískovém materiálu, byly na místo eolicky přepraveny nebo zjištění jejich přítomnosti v bazální jednotce je zatím mimo možnost analytického vybavení současných sond. K této skupině se taktéž řadí sulfáty z jiných polárních regionů, které mají mnohem menší spektrální signaturu než ty z oblasti Olympia Planum, zapříčiněné možná nižším minerálním obsahem, nižší krystalinitou, velikostí zrn apod. Jejich výskyt je spojován se zvětráváním polární čepičky či glacigenním sedimentačním procesem (Massé et al., 2012).

Intrakráterové uložení jsou relativně vzácné, avšak několik jejich výskytů bylo zaznamenáno v oblasti Terra Sirenum. Vrstvy mono- a polyhydratovaných sulfátů jsou proloženy vrstvami hlinitých fylosilikátů s výskyty alunitu, jarositu, oxidů železa a Fe- a Mg-fylosilikátů. Vznik takového typu sedimentu se vysvětluje zvednutím hladiny podzemní vody a vzniku dočasné či dlouhodobé vodní nádrže (Wray et al., 2011).

Murchie et al. (2009) se zmiňuje o **křemitých vrstevnatých uloženíích** v oblastech kolem Valles Marineris. Obsahují jarosit s vrstvami amorfního hydratovaného křemene s opálem, přičemž jednotlivé vrstvy mohou být metrových rozměrů a jsou různě erodované nebo obsahují trhliny.

Gaillard et al. (2013) vyčleňuje jako samostatný typ **sulfáty v zemině a prachu**. Průměrný změřený obsah sulfátu v zemině na všech místech přistání sond se pohybuje kolem hodnoty 6.8 %. Minerální složení zatím není blíže specifikováno, ale lze předpokládat výrazně různorodé zastoupení minerálních fází zmíněných v předchozí kapitole.

2.2.4. Teorie vzniku

Četné výskyty sulfátem bohatých hornin a relativně vysoký obsah sulfátu v regolitu vede k otázce, co bylo vlastním zdrojem síry pro tvorbu sulfátových fází v takovém rozsahu. Podle modelů marsovského

geochemického cyklu síry a simulací možné degazace magmatu se nejpravděpodobnějším zdrojem zdá být oxid siřičitý uvolňovaný vulkanickou činností, který se však z magmatu uvolňuje v dostatečném množství pouze za nízkého tlaku atmosféry (Gaillard et al., 2013). Vulkanická epizoda v mladším Noachianu, která stojí za vznikem Tharsis Plateau, se časově shoduje s globální geochemickou změnou na marsovském povrchu, který byl postižen výraznou acidifikací, i následným počátkem tvorby sulfátů. Jedním z důvodů pro tuto změnu může být právě značný přínos množství SO_2 do povrchového geochemického cyklu. V tomto období se také předpokládá mnohem teplejší klima, které umožnilo rozsáhlou přítomnost kapalné vody na povrchu (Solomon et al., 2005; Bibring et al., 2006).

Chemické složení sulfátů odpovídá chemickému složení marsovské svrchní kůry. Ta je dominantně tvořena bazalty a ve srovnání se svrchní kůrou Země je mnohem bohatší na hořčík a železo (Taylor et McLennan, 2009). Sulfáty tedy mohly vznikat alterací silikátových fází bohatých hořčíkem, železem a v menší míře vápníkem (olivíny, pyroxeny) nebo mohly precipitovat z fluid odvozených ze zvětrávání bazaltického materiálu. Tento proces se musel odehrávat za výrazně acidních podmínek a dostatečného množství vody, jak nasvědčuje přítomnost jarositu (Tosca et al., 2004; Golden et al., 2005; Wang et al., 2006b; Hurowitz et McLennan, 2007). Nicméně sedimentární a geochemická prostředí pro jednotlivé typy výskytu mohla být velice různorodá.

Nejběžněji přijímaná teorie hovoří o procesech odpařování v eolickém sedimentárním prostředí bezprostředně spojeným se vzestupem podzemní vody. Sulfátem bohaté vrstevnaté horniny z Meridiani Planum, které nejlépe zastupuje tzv. Burnsův výchoz, jsou tvořeny jemno až hrubozrnným pískovcem velmi neobvyklého chemismu (e.g. $\text{SO}_3 = 18\%$ až 25%) a byly označeny jako „špinavé evapority“. Přítomná zrna jsou interpretována jako alterovaný bazaltický materiál, který se usazoval v podobném sedimentárním režimu, jaký představují pozemská jezera typu playa, a později byl spojen sulfátovým cementem evaporitického původu. Primární sulfáty byly poté přepracovány kyselými roztoky během diagenese, což vyústilo ve vznik sekundární porosity, několika generací tmelu nebo hematitových kongrecí (Squyres et al., 2004; Grotzinger et al., 2005; McLennan et al., 2005; Grotzinger et al., 2006; McLennan et Grotzinger, 2008; Metz et al., 2009). Jiná nabízená teorie předpokládá, že Burnsův výchoz není výsledkem chemogenní sedimentace, ale že se jedná o vulkanický popel alterovaný oxidem siřičitým a vodními parami uvolňovaných z fumarol (McCollom et Hynek, 2005). Oproti tomu se horniny v kráteru Gusev obvykle vysvětlují jako sedimenty pyroklastického nebo impaktového původu (Squyres et al., 2007), ve kterých vlivem zvětrávání za účasti vody vznikaly různé a na sulfát bohaté cementy (Haskin et al., 2005). Jiní autoři představují další mechanismy formování sulfátových ložisek: kyselá alterace hydrotermálními roztoky (McCubbin et al., 2009) kyselého povrchového zvětrávání bazaltů (Zolotov et Mironenko, 2007) nebo oxidace sulfidů (Zolotov et Shock, 2005).

2.2.5. Úloha sulfátů v exobiologii a planetologii

Základním úkolem při průzkumu Marsu je hledání života. Avšak pro objasnění otázky, zdali někdy hostil život, byl během někdy své historie obyvatelný nebo na něm nikdy život neexistoval, je bezpodmínečně nutné znát podmínky, které na něm v geologické minulosti panovaly. Mezi vhodné indikátory patří druhotně vznikající minerály, které dobře reflektují poměry během svého vzniku, kromě sulfátů se jedná i o jílové minerály a rozličné oxohydroxidy. Rozsáhlý nález sulfátů v marsovských horninách a zvětralinách přinesl především dva významné důsledky pro geochemickou historii planety. O sulfátech je známo, že vznikají v převážné většině případů za účasti vody. Některé fáze ji samy i obsahují. Byl to tedy jeden z důležitých důkazů pro mnohem humidnější podmínky, než které pozorujeme dnes. Přítomnost konkrétních sulfátů, jarositu nebo alunitu, poté prokázala výrazně acidní charakter geochemických a zvětrávacích procesů. Tyto fáze jsou totiž na Zemi stabilní za pouze značně nízké hodnoty pH (<3). V chemickém složení sulfátů se obecně dobře odráží povaha a složení mateřského fluida (Jerz et Rimstidt, 2003). Na Zemi prováděné studie různých oblastí s výrazně kyselými vodami a vysokými obsahy rozpuštěného železa (e.g. Iron Mountains v Kalifornii) ukazují, že obsah vody a mocnost železa v Fe-sulfátech je velmi závislý na pH, redoxním stavu a množství

dostupné vody. Obdobně lze z minerální sukcese chemogenních sedimentů odvozených z běžných pozemských vod, jež jsou bohaté na Ca, Mg, Na a K, odhadnout alkalinitu nebo aciditu a přibližné složení původního roztoku (Spencer, 2000). Znalost přesného chemického složení marsovských sulfátů by byla proto nedocenitelná pro celkové pochopení geochemických procesů a globálnímu cyklu síry na rudé planetě.

Složení, mineralogie a geologie povrchu planety hrají důležitou roli pro přítomnost živých nebo dávno mrtvých organismů, protože jim mohou či mohly poskytovat vhodné a stabilní prostředí. Povrch Marsu je vskutku nehostinným místem. Nízké teploty a jejich znatelné výkyvy, výrazné sucho a ultrafialové záření pod 200 nm (e.g. Sagan et Lederberg, 1976) prakticky znemožňují přežití čehokoli bez nějaké formy ochrany. Z teorií, které se zabývají životními strategiemi marsovského života v těchto podmínkách, jsou ve vztahu se sulfáty zajímavé mikrobiální komunity osidluující trhliny a přípovrchové partie kamenů, které jim umožňují vznik stabilního mikroklimatu s relativně vyšším obsahem vody. Že takovou strategii k přežití mohou využívat, dokazuje výskyt této podoby kolonií v pozemských pouštích, například v poušti Atacama. Dalším přínosem takového chování je bezesporu dodatečná ochrana před ultrafialovým zářením. Zatímco však sádrovec poskytuje pouze omezenou ochranu před UV zářením a mikroorganismy se musí částečně spoléhat na vytvořené ochranné pigmenty, jarosit a jiné Fe-fáze umožňují obdobný stupeň ochrany při mnohem menší tloušťce stínící vrstvy (Cockell et Knowland, 1999; Amaral et al., 2007). Kolonie by se tak mohla nacházet blíže povrchu, kde by sluneční světlo nutné k fotosyntéze nebylo zeslabováno takovou měrou. Některé skupiny extrémofilů nespolehajících na fotosyntézu by se nemusely nutně omezovat na vnější části kamenů a mohly by osídlit fluidní inkluze či až samotné krystaly. Zarostlé v solných krustách by měly mít přístup k vodě a důležitým živinám, které by umožnily přinejmenším bazální metabolické funkce (Rothschild, 1990). Jiným vítaným důsledkem je, že i po odumření kolonie mohou solné krystaly po dlouhou dobu uchovat organické zbytky a ochránit je před fyzickou degradací (Aubrey et al., 2006).

Zvýše uvedeného vyplývá, že sulfáty mají relativně velký význam při hledání marsovského života či jeho pozůstatků. Protože není možné marsovské sulfáty a jejich vazby na geochemické a sedimentární prostředí studovat přímo, využívá se řada tzv. terestrických analogů, které se Marsu v některých vlastnostech podobají (Marlow et al., 2011). Zároveň slouží k popsání vlastností, které činí dané extrémní prostředí obyvatelným, způsobu přežití extrémofilů nebo možnému zachování biomarkerů. Takovou oblastí je například Rio Tinto ve Španělsku, řeka s vysokým obsahem rozpuštěného železa, nízkým pH a sedimentem bohatým Fe-sulfáty. Poušť Atacama pak slouží jako výborný analog pro studium endolitů, schopnostech jejich detekce nebo detekce jejich uchovaných zbytků. Mezi dalšími lze uvést například kráter Haughton v Kanadě charakteristický výskytem selenitových krystalů, různé evaporitické systémy v okolí Středozemního moře nebo severní a jižní polární pustin.

2.3. Ramanova spektroskopie

2.3.1. Ramanův jev

Ramanova spektroskopie je instrumentální analytická metoda, která využívá jevu experimentálně popsaného v roce 1928 indickými fyziky C. V. Ramanem a K. S. Krishnanem (souběžně tentýž objev uveřejnili i ruští vědci G. Landsberg a L. Mandelstam). Při ozáření vzorku zdrojem monochromatického záření, v dnešní době nejčastěji laserem, je produkováno záření rozptýlené. Z naprosté většiny se jedná o záření stejné frekvence, jako měl excitační zdroj, a mluvíme o elastickém, tzv. *Rayleigho rozptylu*. Značně malá část rozptýleného záření (průměrně jeden foton z 10 milionů) je však vůči excitačnímu zdroji frekvenčně posunuta, mluvíme o neelastickém, tzv. *Ramanově rozptylu*.

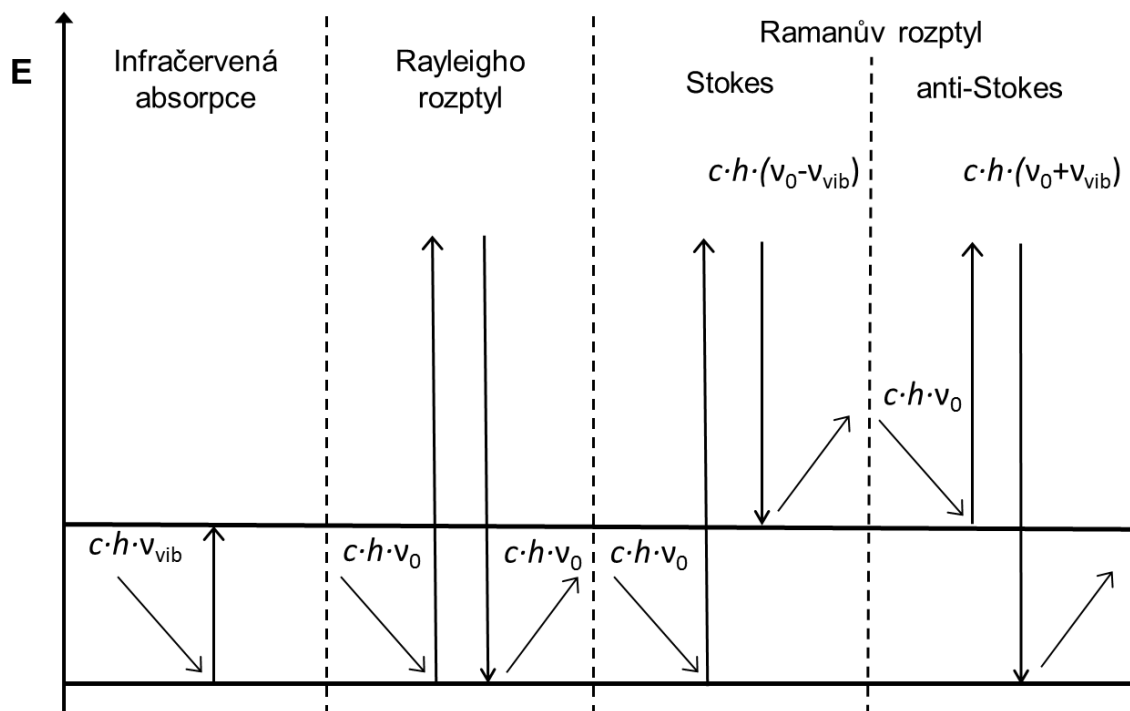
Princip toho jevu lze zjednodušeně vysvětlit pomocí kvantově-mechanického modelu. Každá molekula se může nacházet v určitém množství vibračních stavů, přičemž každému z těchto stavů odpovídá energetická hladina o přesně definovaném kvantu energie. Při ozáření molekuly dochází k absorpci fotonu a přechodu ze základního vibračního stavu do excitovaného vibračního stavu za předpokladu, že

energie fotonu odpovídá rozdílu energií dvou přípustných vibračních stavů. Takovou energii mají fotony z infračervené oblasti. V infračervené spektroskopii lze na základě měření frekvence fotonů absorbovaných molekulou charakterizovat vibrační pohyby molekul. Oproti tomu ultrafialové, viditelné a blízké infračervené záření předá molekule více energie, než odpovídá dvěma vibračním hladinám molekuly, a prostá absorpce je proto nemožná. Místo toho, přichází záření celý systém excituje na virtuální energetickou hladinu, ze kterého se molekula okamžitě vrací na hladinu výchozí. Fotony při tomto procesu nejsou absorbovány ani emitovány, jsou pouze frekvenčně posunuty od zdroje záření. Míra posunu odpovídá energii patřičného vibračního přechodu. K posunu do nižší frekvence dochází v případě, kdy část energie fotonu je pohlcena molekulou a molekula se nevrátí do základního stavu (tzv. *Stokesův proces* nebo *rozptyl*). Při teplotě vyšší než absolutní nula všechny částice hmoty vibrují, proto se systém již může nacházet v excitovaném stavu. Takový systém může při interakci s fotonem předat svoji vibrační energii fotonu, což se projeví posunem frekvence fotonu nad frekvenci zdroje záření (tzv. *anti-Stokesův proces* nebo *rozptyl*), viz Obrázek 4. Energie neelastického rozptýleného záření lze proto popsat následujícími rovnicemi:

$$E = h(\nu_0 - \nu_{\text{vib}}) \quad \text{pro Stokesův proces} \quad (1)$$

$$E = h(\nu_0 + \nu_{\text{vib}}) \quad \text{pro anti-Stokesův proces} \quad (2)$$

kde h je Planckova konstanta, ν_0 frekvence zdroje záření a ν_{vib} frekvence normálních vibračních módů. Nicméně podstatná část rozptýleného záření nijak posunuta vůči zdroji není a jedná se Rayleigho rozptyl. K tomuto typu rozptylu dochází, pokud rozptyl způsobí částice menší než vlnová délka excitačního záření. Rayleigho rozptyl je řádově intenzivnější než Ramanův rozptyl (Nasdala et al., 2004).



Obrázek 4: Zjednodušené schéma energetických hladin v molekule a interakcí mezi molekulou a elektromagnetickým zářením (viditelným světlem a infračerveným zářením). ↑ - značí excitaci, ↓ - značí emisi fotonu.

Aby však byla molekula Ramanovsky aktivní, musí při daném vibračním pohybu dojít ke změně polarizovatelnosti této molekuly. Naproti tomu pro aktivitu v infračervených spektrech platí podmínka změny dipólového momentu molekuly. Tyto dvě molekulové charakteristiky nejsou na sobě zcela

závislé, nicméně se doplňují. Platí proto, že některé vibrační módy mohou být pouze Raman aktivní a infračerveně neaktivní nebo naopak, přičemž o tomto rozhodují tzv. výběrová pravidla. Ramanovská a infračervená spektra jsou tak vzájemně komplementární (Nasdala et al., 2004).

Spektrum rozptýleného záření má právě tři základní části: intenzivní linii Rayleigha rozptylu a dvě oblasti slabých Ramanových pásů pro Stokesův a anti-Stokesův proces. Ačkoli těmto pásům odpovídá stejná energie, v praxi se měří pouze Stokesovi linie kvůli jejich vyšší intenzitě a lehčí detekovatelnosti. Ramanovo spektrum je tedy graf závislosti intenzity vůči energii fotonů. Ve vibrační spektroskopii je neobvyklé vyjadřovat energii fotonů pomocí frekvence nebo vlnové délky, místo toho se používá veličina vlnčet nebo vlnočíslo, což je převrácená hodnota vlnové délky. Absolutní hodnota vlnočtu je pro Ramanovu spektroskopii nepraktická, protože závisí na vlnové délce použitého zdroje záření. Významný je pouze posun, který je charakteristický pro danou vibraci ve vzorku. Pro Ramanův posun se proto využívá pouze relativní hodnota vlnočíslo, která odpovídá rozdílu mezi excitačním a rozptýleným zářením. Dáno konvencí, linie Rayleigha rozptylu představuje nulu a anti-Stokesovy pásy mají hodnotu zápornou a Stokesovy pásy kladnou (Nasdala et al., 2004).

2.3.2. Ramanova spektroskopie v oblasti exobiologie

Ramanova spektroskopie je dlouhodobě preferována jako analytická metoda pro užití v exobiologii, protože umožňuje spolehlivou detekci rozmanitých organických a minerálních markerů, které mohou charakterizovat přítomnost živých či mrtvých organismů. Nedestruktivní povaha analýzy zajišťuje, že i vzácný materiál, například omezený množstvím nebo dostupností, bude zachován pro jiné, třeba i destruktivní, metody. Na kvalitu samotného vzorku jsou kladeny nízké nároky, v mnoha případech také není nutné se vzorkem nikterak manipulovat, předpřipravit ho mechanicky nebo chemicky ani separovat jednotlivé složky. Relativní nekomplikovanost a rychlost měření spolu se vzrůstající miniaturizací proto předurčuje Ramanovu spektroskopii k použití coby rutinní metody při průzkumu Sluneční soustavy (Villar et Edwards, 2006).

Přestože Ramanova spektroskopie disponuje řadou předností, je v některých ohledech limitována. Interpretace spektra může být obtížná či dokonce nemožná, pokud je Ramanovský signál velmi slabý a na hranici šumu nebo je zastíněn fluorescencí. Na výslednou podobu Ramanova spektra má velký vliv vlnová délka excitačního laseru. I když je poloha signatur dané látky nezávislá na této vlnové délce, její správný výběr může napomoci k potlačení fluorescence. Některé látky také mohou být na některou vlnovou délku citlivější. Známé jsou v tomto ohledu především karotenoidy, které lze za využití vlnové délky 532 nm stanovit dokonce i v koncentracích 1 – 10 mg kg⁻¹ (Vítek et al., 2009) Opačným problémem je absorpce laserového záření projevující se u některých barevných minerálů. Při použití laseru vlnové délky 785 nm tmavé a zelené minerály červené záření pohlcují, navíc produkují značně vysokou míru fluorescence (Jehlička et al., 2011). Kvalitu spektra stejnou měrou ovlivňuje i výkon laserového svazku, doba ozáření vzorku a sběru rozptýleného záření a jednotlivý počet opakování, ze kterého se výsledné spektrum sestaví. Bohužel optimální nastavení těchto parametrů je záležitostí osobní zkušenosti a u neznámého vzorku se předem špatně odhadují. Metodika vlastního měření a získání kvalitních spekter je náplní mnoha současných studií. Jinou překážkou může být nedostatečná knihovna Ramanovských spekter. Běžná aplikace metody totiž zahrnuje porovnání obdrženého Ramanova spektra se spektrem v databázi, na jehož základě je vzorek identifikován. Pokud se ovšem odpovídající spektrum v žádné databázi ani dostupné literatuře nenachází, je určení konkrétní látky velice ztíženo. Ačkoli v posledních letech se v této oblasti pokročilo, zvláště pro minerály spolehlivá a obsáhlá knihovna spekter schází i nadále. Pro účely geověd a exobiologie je však její existence nezbytná.

Využití Ramanových spektrometrů pro vesmírný výzkum, především k identifikaci minerálů, bylo navrženo již v polovině 90. let, avšak do analytické výbavy žádného dosavadního marsovského roveru začleněny nebyly. Nicméně v rámci projektu ExoMars pod patronací Evropské vesmírné agentury ve spolupráci s ruskou Federální kosmickou agenturou je vyvíjen rover, který by měl být Ramanovským

spektrometrem vybaven. Původní návrh počítal s kombinovaným přístrojem využívající Ramanovskou spektroskopii a metodu LIBS (spektrometrie laserem indukovaného mikroplazmatu) na práškovém vzorku (Courrèges-Lacoste et al., 2007), ale koncept mise byl změněn a metoda LIBS byla vypuštěna. U instalovaného spektrometru se počítá s excitační vlnovou délkou 532 nm, u které se předpokládají nejlepší vlastnosti při identifikaci zamýšlených exobiologicky významných minerálů a organických látek. Samotné zařízení je v současné době intenzivně testováno (Rull et al., 2011).

2.3.3. Přenosné Ramanovy spektrometry

Uplynulé desetiletí zaznamenalo zřetelný posun v konstrukci malých Ramanovských spektrometrů, jimiž lze získat spektra odpovídající kvality i mimo laboratoř. Zaměření na výzkum geologických a geochemických procesů za přirozených podmínek klade stále větší důraz na analytické metody schopných identifikace *in situ* nejen minerálních fází. Tradiční postup terénního rozpoznávání minerálů podle fyzikálních vlastností vzorku je závislé na osobních zkušenostech a u raritních minerálů se nemusí setkat s úspěchem. I běžné minerály může být ve zvláštních situacích komplikované určit. Zvláště identifikace sekundárních sulfátů vzniklých zvětráváním je pro jejich rozsáhlý stupeň hydratace, širokou izomorfii a tvorbu mechanických směsí v terénu tradičním způsobem těžko proveditelná. Spolehlivá a jednoduchá instrumentální metoda je v takovém případě nedocenílná.

Vandenabeele et al. (2014) ve své práci shrnují dosavadní problematiku přenosných Ramanových spektrometrů nejen v oblasti geověd a exobiologie, ale i jejich využití v historických, uměleckých nebo forenzních vědách. Vyzdvihují specifické požadavky na vlastnosti a funkce, které se od takových přístrojů v geologii očekávají. Kompaktní rozměry a nízká hmotnost představují důležitý prvek, představíme-li si, že je nutné s nimi manipulovat a přenášet je i ve ztížených podmínkách. Výrobci dnes nabízejí zařízení nepřesahující hmotnost tři až pět kilogramů, často uzpůsobených pro držení v ruce, které lze ovládat přes připojený počítač nebo vestavěný dotykový displej. Pracovní výdrž přístrojů je udávána kolem čtyř až šesti hodin do nutnosti nabití. Za běžných podmínek je takový čas dostatečný, avšak při delších expedicích do odlehlejších oblastí bez blízkého zdroje elektrické energie je vhodné, jestliže je kromě vnitřní baterie podporována i možnost přídatných vyměnitelných akumulátorů. První komerčně prodávané přenosné spektrometry byly vybaveny pouze excitačním laserem o vlnové délce 785 nm. Teprve od roku 2012 jsou běžně dostupné i s lasery o vlnové délce 532 nm, u kterých se předpokládají lepší vlastnosti pro mineralogické analýzy. Avšak úspěšně lze použít i vlnové délky 644, 785 i 1084 nm, ačkoli kvalitu spekter může výrazně ovlivnit vznikající fluorescence. Současnou novinkou jsou spektrometry nabízející dva excitační lasery s odlišnou vlnovou délkou. Spektrální rozlišení se u běžných přístrojů pohybuje kolem 8 cm^{-1} a operační spektrální rozsah bývá zpravidla $2000 - 200 \text{ cm}^{-1}$, což je dostatečné pro obvyklé mineralogické aplikace. Software mnoha přístrojů umožňuje volitelné nastavení většiny parametrů, jiné poskytují předdefinované režimy, které lze upravit pouze omezeně. Součástí programového vybavení bývá jednoduchá aplikace pro porovnání získaného spektra se spektry ze zabudované knihovny, která obvykle podporuje vkládání vlastních referenčních spekter.

Přenosné Ramanovy spektrometry byly opakovaně testovány v rámci mineralogických a exobiologických studií prováděných ve vnitřních i venkovních podmínkách. Malé přístroje s excitačním laserem 785 nm si vedly úspěšně při detekci minerálů z většiny tříd mineralogického systému prováděných na typových sbírkových vzorcích (Jehlička et al., 2011), tak i při měření minerálů *in situ* přímo na výchozech (Jehlička et al., 2009b). Odolnost přístrojů byla také ověřována za podmínek považovaných za extrémních pro většinu elektroniky, například v Alpách za teplot -5 až $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ (Culka et al., 2011). Obdobný pozitivní výsledek přineslo testování *in situ* v exobiologických analozích během studia endolitních mikrobiálních společenstev (Vítek et al., 2012; Jehlička et al., 2013). Z praktických zkoušek vyplývá, že za největší negativní faktor lze považovat sluneční světlo, které saturuje detektor a zabraňuje tím zisku spektra. Za slunných dní je proto nutné vzorek během měření vhodně zakrývat. U přenosných spektrometrů se taktéž projevuje jeden rušivý faktor, který u laboratorních spektrometrů obvykle nenastává. Protože většina běžných spektrometrů má šířku

fokusem laserového paprsku kolem 0,3 až 1 mm, může se v případě vzorku obsahujícího drobné krystaly vícero minerálů stát, že ve výsledném spektru se mohou nacházet signatury všech těchto minerálů. Při analýzách bakteriálních pigmentů na práškových vzorcích se však toto může stát výhodou (Vítek et al., 2012). V kombinaci s nižším rozlišením, při němž mohou být charakteristické signatury posunuty, vyšším šumem, chybami přístroje a neznalostí přibližného minerálního složení dělá z interpretace takového spektra výzvu (Vandenabeele et al., 2014).

2.3.4. Ramanova spektroskopie sulfátů

Přes chemickou a krystalografickou různorodost jednotlivých zástupců se sulfáty v Ramanovských spektrech projevují takřka uniformně. Sulfátová skupina má tetraedrickou molekulu se symetrií T_D s průměrnou délkou vazby S–O 1,472 Å, proto ve spektru obvykle dominují pásy vibračních módů patřícím $(SO_4)^{2-}$ tetraedrum: A_1 (symetrický stretching ν_1), E (symetrický bending ν_2) a dva módy F (asymetrický stretching ν_3 a bending ν_4). Ve vodném roztoku má sulfát prakticky svoji ideální symetrii T_D , tudíž se ve spektru projevují právě čtyři pásy při hodnotách 983 (ν_1 , zpravidla největší intenzita), 450 (ν_2), 1105 (ν_3) a 611 (ν_4) cm^{-1} . Nicméně v minerálech dochází k variacím v solvataci (koordinace molekul vody na odlišný atom kyslíku v molekule SO_4^{2-}), ve vazbě s kovy a protonaci za výsledku změny v délce vazeb a snížení symetrie. Toto se ve spektru projevuje jako zřetelný posun odpovídajícího pásu nebo jeho štěpením, které je typické zvláště pro módy ν_2 , ν_3 a ν_4 (Myneni, 2000). Ačkoli predikované rozdělení ν_1 pásu nebývá zpravidla ve spektru rozeznatelné, existují sulfáty s natolik odlišnými typy SO_4^{2-} tetraedrů v mřížce, které generují obvykle dva pásy odpovídající tomuto módu, například jak je tomu u syngenitu (Kloprogge et al., 2002). U fází obsahující vodu nebo skupinu OH se význačné pásy objevují také v oblasti 2600–3800 cm^{-1} a patří stretching módům H–O–H, respektive pásy v oblasti 1500–1800 cm^{-1} náleží bending módům H–O–H.

Ramanova spektroskopie se pro charakteristiku sulfátů používala již v počátcích metody. Například Dickinson et al. naměřili Ramanovo spektrum sádrovce již v roce 1929 (Dickinson et al., 1929), přičemž jimi udávané polohy pásů lze kvalitativně srovnat s hodnotami získaných moderními spektrometry (Kloprogge et al., 2000).

Metoda dokáže na základě spektroskopických rozdílů rychle a jednoznačně určit i blízké příbuzné fáze. Frost et al. (2006) studovali spektra komplexních sulfátů ze skupiny jarositu. Na jejich základě odvodili, že pozice ν_1 pásu je závislá na iontovém poloměru přítomného kationtu. Zároveň zaznamenali rozdíly mezi spektry syntetických a přírodních fází, což přičítají příměsí těžších kovů, které se v jarositech v nízkých koncentracích přirozeně vyskytují. Obdobný vliv kationtu na pozici ν_1 pásu byl prokázán u minerálů ze skupiny copiapitu. Kratší délka vazby S–O a větší hmotnost kationtu posouvají symetrický stretching pás k nižším hodnotám vlnové délky (Kong et al., 2011). Vliv vody na pozici pásu symetrického stretching módu ν_1 byl důkladně prostudován u skupin hydratovaných sulfátů hořečnatých (Wang et al., 2006a), železitých (Ling et al., 2010) a železnatých (Chio et al., 2005). Ve všech třech případech se pás módu ν_1 posouval k nižším hodnotám vlnové délky se vzrůstajícím stupněm hydratace. Tento jev je vysvětlován tím, že více molekul vody v krystalové mřížce zvyšuje vliv vodíkových vazeb na SO_4^{2-} tetraedry a efektivně snižuje jejich vibrační energii. Na základě pozice ν_1 pásu je tak možno odhadnout stupeň hydratace minerálu v dané sulfátové skupině. Chou et al. (2013) tohoto využili a s pomocí spektroskopických metod charakterizovali stabilitní pole a fázové přechody Mg- a Fe-sulfátů ve vztahu se změnou vlhkosti a teploty.

Během intenzivního výzkumu oblasti řeky Rio Tinto bylo Ramanovou spektroskopií charakterizováno minerální složení prostředí, ve kterém přežívají mikrobiální komunity extrémofilů. Zjištěn byl sádrovec, jarosit a blíže neurčený tetrahydrát sulfátu železa (Edwards et al., 2007). Frost et al. (2007) použili laboratorní Ramanovu spektrometrii v kombinaci s metodou SEM pro minerální charakteristiku přírodních vzorků pocházejících z El Jarosa. Byl pozorován rozdíl mezi oxidovanými a neoxidovanými solnými výkvěty. Neoxidované obsahovaly směs halotrichitu a jarositu, zatímco ve zvětralých převládala

jarosit s příbuznými draselnými a železnatými fázemi. Identifikací blízké příbuzných sulfátů vyskytujících se v prostředí kyselých důlních vod s vysokým obsahem železa se zabývali Sobron et Alpers (2013), kteří použili excitační laser o vlnové délce 532 nm. S využitím laboratorního spektrometru určili v přírodních vzorcích sádrovec, ferricopiapit, copiapit, melanterit, coquimbite a voltait.

Problém metastability hydratovaných sulfátů a jejich možných změn při odběru, transportu a laboratorním zpracování a skladování vedl k použití přenosných Ramanových spektrometrů, které lze snadno dopravit na místo měření a spektra získat z nedotčených minerálů *in situ*. Přenosné přístroje s excitačním laserem 785 nm byly úspěšně testovány na jednoduchých sulfátech (sádrovec, baryt, anglesit) (Jehlička et al., 2009a; 2009b). V relativně komplikovaném prostředí evaporitů Velkých solných plání v USA byl stejným typem přístroje identifikován sádrovec i přes povrchovou vrstvu oxidů železa, přičemž laboratorní přístroj s excitací 532 nm takových úspěchů nedosáhl (Olcott Marshall et Marshall, 2014). Rull et al. (2009; 2010) provedli v Rio Tintu a El Jarosu na tamějších sulfátových nalezištích analýzy *in situ* přístrojem s excitačním laserem 532 nm. Kong et al. (2014) využili stejný typ přístroje pro průzkum a monitoring sulfátových krust v Dalangtan Playa na Tibetské náhorní plošině, jež díky rozsáhlému výskytu hořečnatých sulfátů slouží jako pozemský analog povrchu Marsu. Zhodnocením malých ručních spektrometrů a vlnových délek 532 a 1064 nm pro identifikaci síranů se v poslední době zabývali Culka et al. (2014, v tisku).

3. STUDOVANÉ LOKALITY

3.1. Kaňk u Kutné Hory

Oblast kolem Kutné Hory je historicky spjata s těžbou stříbrných i jiných rud, s jejímiž četnými pozůstatky a následky se setkáváme do současných dob. Ložisko Kutná Hora je situováno do severní části kutnohorského rudního revíru, který je budován složitě provrásněnými krystalickými břidlicemi kutnohorského krystalinika, porušené četnými dislokacemi, které byly často přírodními kanály žilných hornin (lamprofyrů) a rudních žil. Na krystalinikum nasedají sedimenty křídly (vápnité pískovce a slepence, turonské slínovce), terciéru (terasové štěrky a písky) a kvartéru (spraše, údolní náplavy) o mocnosti až několika desítek metrů. Ložiskové významné krystalinikum je tvořeno dvěma odlišnými skupinami. V severní části, zahrnující i území Kaňku, vystupují horniny tzv. malínského skupiny (monotónní), jež se dále dělí na svrchní dvojslídne až biotitické ruly a migmatity, centrální migmatity místy obsahující vložky rul a spodní migmatitizované dvojslídne ortoruly. Šternbersko-čáslavská skupina (pestrá), do které spadá jižní část revíru, je charakterizována různými typy dvojslídnych až biotitických rul a svorových rul až svorů s menšími tělesy migmatitů až ortorul. Rudní revír se rozkládá na území o rozloze přibližně 3 x 9 km a je tvořen paralelními žilnými pásmy a doprovodnými žilami se směry S-J až SV-JZ (Holub et al., 1982; Pauliš et Bartoš, 2008). Mineralizace má polymetalický charakter v podobě křemen-karbonátových žil se sulfidy Fe, As, Pb, Zn, Cu, Sb, Sn a Ag (arsenopyrit, pyrit, pyrhotin a sfalerit).

Počátky těžby se datují už od 10. století, prokazatelně o ní víme ale až z poloviny 13. století, přičemž největší rozmach nastal ve století čtrnáctém. V 15. a 16. století se začala dobývat na stříbro méně bohatá kyzová zrudnění Staročeského pásma severně od Kutné Hory. V následujících staletích se po vyčerpání bohatých ložisek a kvůli rostoucím nákladům těžilo už jen sporadicky. Bez zvláštních úspěchů tyto snahy pokračovaly až do roku 1904. K poslednímu rozvoji dobývání v kutnohorském rudním revíru došlo po roce 1940, kdy kromě stříbrných byly dolovány i Pb-Zn rudy. Tato etapa byla definitivně ukončena v roce 1991 (Pauliš et Bartoš, 2008).

Za více než sedmi set letou historii zůstalo zachovaných a přístupných hornických děl jen několik. Odvaly a haldy jsou dnes na území kutnohorského revíru v terénu většinou poměrně špatně patrné, neboť jejich velká část byla během uplynulých staletí aplanována, rozvezena k vyrovnání terénu apod. Kromě toho již od konce středověku až do 19. století byly některé odvaly opětovně překutávány. Některé důlní

haldy byly pro svůj obsah navětralých sulfidů a z nich vznikajících sulfátů již od první poloviny 16. století využívány k výrobě kamenců a skalic. Dosud nejnápadnější a zároveň nejmohutnější připomínkou jsou důlní haldy na Staročeském pásmu v Kaňku (haldy dolů Kuntery a Šafary). Táhnou se od jižní části obce po jejím západním okraji a dále k severu v délce 1,5 km. Přestože i ony během staletí podlehly částečné aplanaci, mají i dnes značný rozsah a jejich celková kubatura se odhaduje na několik set tisíc m³. Na těchto haldách lze nalézt řadu recentních a subrecentních sekundárních minerálů železa, arzenu a síry, jež z části vznikají či vznikaly působením člověka. Popsány jsou alacranit, aluminat, alunogen, chalkantit, jarosit, limonitové fáze, melantherit, pitticit, rozenit, sádrovec a skorodit. Pro bukovskýit, paraskorodit, zýkait a kaňkit se jedná o typovou lokalitu. Geneze, zvláště arzenových fází, není doposud spolehlivě rozřešena (Pauliš, 2000; Loun, 2010).

3.2. Valachov u Skřivaně (okres Rakovník)

Přírodní památka (vyhlášená 1977) ležící pod vrchem Valachov představuje pozůstatky po dobývání pyritických břidlic a je cennou mineralogickou lokalitou a dokladem historické báňské činnosti na Rakovnicku a Křivoklátsku. Širší geologické okolí spadá do části barrandienského svrchního proterozoika, jež je dnes označováno za kralupsko-zbraslavskou skupinu a má charakter břidlic a drob s vločkami konglomerátů, lyditů a místy i organogenními karbonáty (Mašek et Zoubek, 1980). Hojné vulkanity submarinního původu jsou soustředěny v pružích, které se liší chemismem i složením hornin. Okolí Valachova spadá do hlavní centrální vulkanické zóny, jež probíhá v délce 150 km od Kralup až k Domažlicím a obsahuje bazalty a metabazalty (tradičně označovaných jako spility), převážně tholeitickobazaltového chemismu. Hojné jsou polštářové lávy, různé typy porfyritů, doleritické intruzivní metabazalty, diabasy a spility, granulátové brekcie, granuláty a tufy. Časté jsou příznaky druhotné metamorfózy (Fiala, 1977).

Na vlastním chráněném území se vyskytují čtyři typy hornin. (1) Šedé až černošedé jílovité břidlice s nádechem do zelena se střípkovitou odlučností a složitým detailním vráskováním. (2) Hnědošedé, matné, hrubě lavicovité droby s nezřetelnou vrstevnatostí. (3) Modrošedé lesklé grafitické břidlice s obsahem pyritu. Ten je buď rozptýlen (kamenečné břidlice), nebo nahromaděn do okem viditelných zrníček (kyzové břidlice). Na Valachově bývá pyrit nahromaděn do kongregací nebo pokrývá pukliny v břidlicích a drobách. (4) Spilit byl původně s okolními sedimentárními horninami konformní, nicméně jejich postavení je po tektonických pochodech místy diskordantní, což úzce souvisí s nepravidelným výskytem kontaktních hornin (Němec, 1983).

Celé temeno Valachova je tvořeno spilitem, který zde vytváří příkrov v drobách a břidlicích. Na západním úbočí vrchu je zřetelná dislokace, podle níž se silně rozpadlé břidlice stýkají s nadložními drobami. Pod nimi je pásmo černých kamenečných břidlic, které jsou kontaktně metamorfovány. Směrem vzhůru k jihovýchodu se pruh drob ztenčuje a nakonec se vytrácí. Zbylá křídla černých břidlic je uzavřena mezi dvěma spilitovými proudy. V kontaktní obrubě této kry bylo naměřeno až 14% síry (Němec, 1983).

Na Valachovském ložisku se kamenečné břidlice těžily už někdy před rokem 1870, avšak o přesném počátku kutání existují jen kusé informace. Jisté je však to, že těžba a zpracování břidlic skončily roku 1872, kdy povodeň prakticky zničila většinu zpracovatelského zařízení. Navíc kvůli problémům s tvrdostí horniny a velké vzdálenosti železniční trati se už těžební činnost neobnovila. Zdejší pyritické břidlice sloužily jako výchozí surovina pro výrobu tzv. české kyseliny sírové (tedy olea). Ta pak byla dále využívána při výrobě sádry používané jako minerální hnojivo. Vedlejším produktem pak byl oxid železitý nebo zelená skalice. Oblast Valachova je také spojována s dolováním olovených rud během 16. století, jehož pozůstatkem má údajně být šachta na temeni kopce, asi 150 m od hlavní štolky.

Vlastní ložisko byl otevřeno dvěma štolami. Pro větší, hlavní štolu s vytvořeným jezírkem se vžil název „Valachovská jeskyně“. Na jejím portálu šly v minulosti najít sulfátové krystalické povlaky a kůry. Popsány zde byly alunogen, amoniojarosit, botryogen, epsomit, fibroferrit, halotrichit, jarosit,

melanterit, natrojarosit, pickeringit, sádrovec, minerály copiapitové skupiny a slavíkit, který byl z této lokality vůbec poprvé popsán a jde o jeho typovou lokalitu. Z nesulfátových minerálů lze zmínit pyrit, kalcit, hisingerit a různé limonitové fáze (Němec, 1983); Gabašová (Gabašová et al., 2004). Tvorba sulfátů je podmíněna pozvolnou oxidací pyritu za vzniku železnatých síranů a kyseliny sírové. V pojetí Jirkovského (1930) se tak děje ve třech zónách s odlišnou intenzitou oxidace, která umožňuje přítomnost odlišných minerálů. Oxidační zónu s melanteritem, epsomit, Al-fázemi a slavíkitem umístil k portálu jeskyně a na její jižní stranu; zóna středního větrání (natrojarositovou) se rozkládá na stěně zapadající k jezírku; a zóna nejslabší oxidace zahrnuje zadní část jeskyně s výskytem sádrovce a limonitových fází. Obecnější pojetí geneze sekundárních sulfátů dle Gabašové et al. (2004) předpokládá zonální uspořádání kolem zvětralých zbytků pyritu. Bezprostředně kolem pyritu se vyskytuje pouze melanterit. Se vzrůstající vzdáleností se fázové složení sulfátů mění. Souvisí to především se změnou pH. Blíže centru je pH díky přítomnosti H_2SO_4 nízké, což umožňuje výskyt minerálů stabilních ve velmi kyselém prostředí. Naopak v okrajových zónách je kyselost pufrována alkalickými prvky z rozložené horniny a mohou tak vznikat bazičtější minerály. Dochází také k postupné oxidaci železa z dvojmocného na trojmocné, což je dokumentováno změnou barvy, která se od středů zón mění z bílé a žluté na hnědou, oranžovou a okrovou. Celkový výčet minerálů je na podobné lokality vcelku chudý, což je dáno malým počtem přítomných prvků. Kromě pyritu není přítomen jiný sulfidický minerál a okolní metasedimenty rovněž nemají pestré chemické složení. Vznikající sekundární minerály jsou tak odkázány ze základních stavebních prvků pouze na Fe a S (větrání pyritu) a alkálie, Mg, Al a Si (větrání břidlic).

3. METODIKA A INSTRUMENTACE

3.1. Ramanova spektroskopie

Pro zpracování a vyhodnocování získaných spekter byl využíván spektroskopický program GRAMS AI. Celkem byly využity tři přístroje. Jeden laboratorní mikrospektrometr a dva přenosné spektrometry.

3.1.1. Rigaku FirstGuard

Spektrometr FirstGuard (Obrázek 5) vyráběný firmou Rigaku Raman Technologies (Burlington, Massachusetts, USA) je prvním, vskutku přenosným, Ramanovým spektrometrem „pistolového“ návrhu vybaveným excitačním zdrojem o vlnové délce 532 nm. Hmotnost přístroje je 2,3 kg a disponuje zeleným diodovým laserem vlnové délky 532 nm o udávaném výkonu 10-60 mW. Termoelektricky chlazený CCD detektor má dle výrobce spektrální rozlišení v rozmezí $10 - 15 \text{ cm}^{-1}$ a spektrální rozsah $200 - 3200 \text{ cm}^{-1}$. Předpokládaná výdrž Li-Ion akumulátoru je až 3 hodiny. Pro ovládání slouží vestavěný rezistivní dotykový displej a software umožňuje libovolné nastavení parametrů měření. Jako kalibrační standard je využíván vzorek benzonitrilu.

3.1.2. DeltaNu Inspector Raman

Spektrometr vyráběný společností DeltaNu (Laramie, Wyoming, USA) stojí na pomezí mezi velkými a těžkými přenosnými přístroji a soudobými příručními spektrometry (Obrázek 5). Vlastní spektrometr představuje aparatura uzpůsobená pro držení v ruce, přičemž vlastní ovládání je zabezpečeno přes napojený notebook/PC s instalovaným softwarem NuSpec. Hmotnost samotného přístroje je 1,9 kg a výdrž akumulátoru je kolem 4 hodin. Vlnová délka excitačního laseru je 785 nm, maximální výkon činí až 120 mW. Termoelektricky chlazený CCD detektor má dle výrobce spektrální rozlišení 8 cm^{-1} a spektrální rozsah $200 - 2000 \text{ cm}^{-1}$. Pro kalibraci slouží polystyrenový standard.

3.1.3. Renishaw InVia Reflex

Laboratorní mikrospektrometr firmy Renishaw (Gloucestershire, UK) je vybaven dvěma typy excitačního laseru. Zelený argonový laser pracující na vlnové délce 514,5 nm má maximální výkon 20 mW, zatímco červený diodový laser vlnové délky 785 nm poskytuje výkon až 300 mW. Chlazený CCD detektor umožňuje efektivně zaznamenat signál ve spektrálním rozsahu $100-4000 \text{ cm}^{-1}$ při rozlišení 2 cm^{-1} . Přístroj je ovládán přes software Wire 2.0, který umožňuje široké možnosti nastavení parametrů

pro jednotlivá měření. Kalibrace byla prováděna na diamantovém a křemíkovém standardu. Ke spektrometru připojený mikroskop disponuje čtyřmi objektivy s maximálně stonásobným přiblížením.

3.2. Prášková rentgenová difrakční analýza

Analýzy byly prováděny na difraktometru PANalytical X'Pert Pro vybaveným multikanálovým detektorem X'Celerator (operátoři P. Drahoš a H. Kindlová). Podmínky měření byly následující: Cu anoda, 30 mA, 40 kV, rozsah 2θ 3-70°, velikost kroku 0,02°, doba měření jednoho kroku 100. Pro interpretaci záznamu byl využit software X'Pert HighScore 3.0e s databází JCPDS PDF-2 (ICDD, 2002).



Obrázek 5: Přenosné Ramanovy spektrometry. (A) DeltaNu Inspector Raman 785nm. (B) Rigaku First Guard 532nm.

3.3. Metodika práce

3.3.1. Testovací etapa

V rámci laboratorní etapy zaměřené na využitelnost lehkého Ramanova spektrometru s excitací 532 nm (Rigaku FirstGuard) při identifikaci sulfátových fází, potažmo využitelnost této vlnové délky na sulfátech všeobecně, bylo vybráno a následně proměřeno deset minerálních vzorků ze sbírek Mineralogického muzea Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze, jež reprezentují sulfáty s různými kationty a různým stupněm hydratace.

Pro měření přenosným přístrojem vzorky nebyly významněji upravovány a během měření byly v přímém kontaktu s optickou hlavicí přístroje a v této etapě vždy zakryty. Protože se jednalo čistě o testování v laboratorních podmínkách, byly v tomto ohledu kvůli potlačení šumu stanoveny delší časy měření a větší počet akumulací (cca 10 akumulací, 10 sekund každá), než je typické pro terénní měření (spíše kratší časy a méně akumulací). Výkon laseru byl držen nejčastěji na maximální výši (50mW). U nestabilních vzorků, jakým se jevil například jarosit, byl výkon snížen na 5 až 10 mW.

Laboratorní spektrometr s laserem 514,5 nm sloužil pro komparaci a ověření podoby spekter. Parametry měření byly následující: doba měření 15 s, 10-15 akumulací, výkon laseru na 50% (u jarositu a podobných kolem 5%), spektrální rozsah 100 až 1800 cm^{-1} . Byl využíván běžný objektiv s 50násobným zvětšením, ačkoli pro některé vzorky větších rozměrů byl použit objektiv s velkou pracovní vzdáleností a shodným zvětšením.

Jejich seznam je uveden spolu s některými základními charakteristikami, identifikací podle rentgenové analýzy a popisem vzhledu v Tabulce 1. Protože existovala pochybnost, zdali zapůjčené vzorky skutečně odpovídají minerálům vedených v muzejním katalogu (například kvůli metastabilitě), byl z každého minerálu ohleduplně odebrán vzorek, který byl analyzován metodou práškové rentgenové difrakce.

Tabulka 1: Seznam minerálů využitých v testovací etapě.

Minerál (podle XRD)	Chemický vzorec	Symetrie, prostorová grupa	Vedlejší minerály	Popis	Lokalita	Sbírkové číslo
Alum-(K)	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12(H_2O)$	kubická, $Pa\bar{3}$		paralelně stébelnatý průsvitný agregát s příměsí síry	Silver Peak, Nevada	8526
Chalkantit	$CuSO_4 \cdot 5(H_2O)$	triklinická, $P\bar{1}$		modré dobře omezené sloupcovité krystaly	Hranice u Borotic, Čechy	7065
Copiapit	$Fe^{2+}Fe^{3+}_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20(H_2O)$	triklinická, $P\bar{1}$		olivově zbarvený jemnozrnný s šedožlutě naběhlým povlakem	poušť Atacama, Chile	6689
Coquimbit	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9(H_2O)$	trigonální, $P\bar{3}1c$		světle fialové jemnozrnné agregáty, na povrchu žlutavé, drobné krystalky	Provincie Copiapó, region Coquimbo, Chile	15961
Jarosit	$KFe^{3+}_3(SO_4)_2(OH)_6$	trigonální, $R\bar{3}m$	křemen, muskovit/illit	celistvý světle žlutý na břidlici	Kralupy nad Vltavou, Čechy	19296
Pentahydrít	$MgSO_4 \cdot 5(H_2O)$	triklinická, $P\bar{1}$	hexahydrít	křehké, stébelnaté bílé agregáty	Libijská poušť, Egypt	8393
Rozenit	$Fe^{2+}SO_4 \cdot 4(H_2O)$	monoklinická, $P2_1/n$	křemen, szomolnokit	silně rozložený, jemně vláknité žlutavé agregáty	Kremnica, Slovensko	15957
Schoenit	$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6(H_2O)$	monoklinická, $P2_1/a$		nedokonale omezený průsvitný krystal, 3x2x2 cm	Kalush, Ukrajina	13425
Syngenit	$K_2Ca(SO_4)_2 \cdot (H_2O)$	monoklinická, $P2_1/m$		tabulkovitý krystal, šedý poloprůhledný s pleochrosmem, dobře omezený	Kalush, Ukrajina	17903
Thenardit	Na_2SO_4	ortorombická, $Fddd$	anhydrit	volné průhledné sloupcovité krystalky	Altaussee, Štýrsko	7959

3.3.2. Terénní etapa

Haldy na Kaňku byly navštíveny počátkem června 2014. Sekundární sulfáty a arzeničnany byly měřeny v *in situ* podmínkách buď na čerstvě odkopaných výchozech, nebo z důvodu špatné přístupnosti na samostatných vzorcích získaných z materiálu obou hald. Použity byly přenosné stroje DeltaNu a Rigaku a u obou bylo využito krátkých časů měření a malého počtu akumulací (1-10s, 1-10 akumulací) za maximálního výkonu laserů. Vzorky nebyly zpravidla zakryty, nicméně měření probíhala v polostínu, nikoli na přímém slunci. Jelikož panovala pouze malá pochybnost o identitě sulfátových fází a obdržená spektra byla ucházející kvality, vybrané vzorky byly laboratorně analyzovány pouze metodou práškové rentgenové difrakce.

Přírodní památka Valachov byla navštívena celkem třikrát. V říjnu 2013 bylo místo prozkoumáno kvůli posouzení stavu lokality, výskytu druhotných sulfátů a přístupu. Dvě následující návštěvy (počátek června a polovina července 2014) měly charakter intenzivních měřicích prací. Použité přenosné spektrometry (DeltaNu a Rigaku) byly nastaveny na krátké časy měření a malý počet akumulací (1-10s, 1-10 akumulací) a na maximální výkon laserů. Optické hlavice přístrojů byly v přímém kontaktu se sulfáty na výchozu nebo na stěnách štoly, případně byl daný minerální vzorek odebrán a ihned samostatně měřen. Zakrytí během měření zpravidla nebylo využito, ačkoli se opět měřilo v polostínu.

Kvůli komplikované situaci ve složení nalezených síranových fází bylo kvůli komparaci a ověření získaných spekter nutné vybrané minerální vzorky změřit na laboratorním mikrospektrometru za využití obou dostupných vlnových délek (514,5 nebo 785 nm) a za následujících parametrů: doba měření 15 s, 10-15 akumulací, výkon laseru na 50% (u nestabilních fází až pod 5%), spektrální rozsah 100 až 1800 nebo 1600 cm^{-1} , objektiv s 50násobným zvětšením. Kvůli špatnému stavu některých vzorků stěžujících manipulaci (nesoudržný materiál) bylo odebráno malé množství minerální fáze, která poté byla na podložním sklíčku měřena v podobě celých zrn a krystalků nebo v polopráškové formě vzniklé jemným rozmáčknutím vzorku. Stejně vzorky byly analyzovány taktéž metodou práškové rentgenové difrakce.

4. VÝSLEDKY

4.1. Testovací etapa

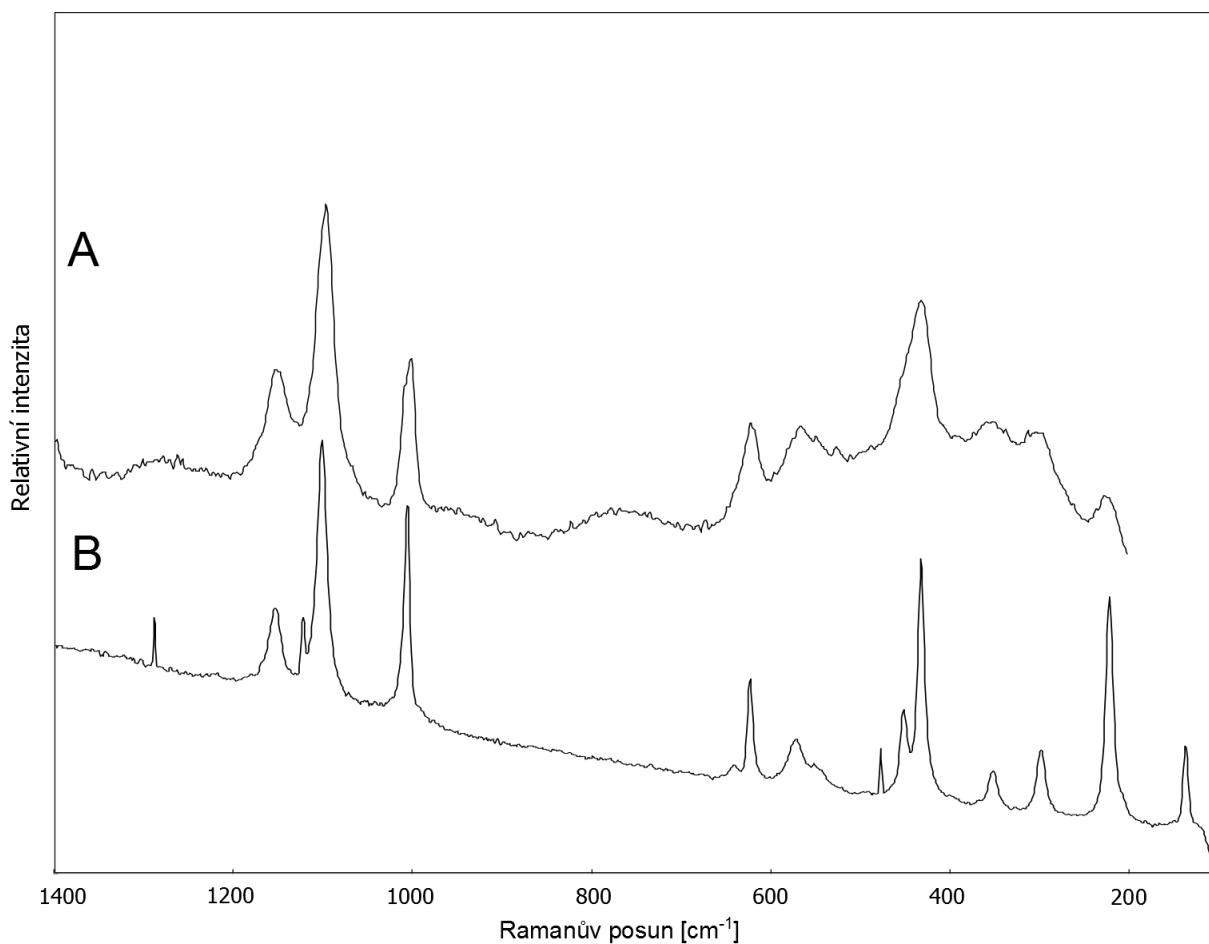
Testování přístroje Rigaku FirstGuard probíhalo na vzorcích zapůjčených z mineralogického muzea Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy. Ramanova spektra jsou zobrazena ve spektrální oblasti 200 – 1400 cm^{-1} pro spektrometr Rigaku. V případě laboratorního spektrometru jsou zobrazena od 100 do 1400 cm^{-1} . Žádné další dodatečné úpravy spekter (baseline korekce, vyhlazení apod.) nebyly provedeny. Na Obrázku 6 je zachycen měřený vzorek jarositu. Ramanova spektra přístroje Rigaku a komparační spektra mikrospektrometru Renishaw jsou na Obrázku 7. Výpis Ramanových pásů se nalézá v Tabulce 2 Pro zachování přehlednosti práce jsou ostatní spektra minerálů a přehledové tabulky význačných pásů zařazeny do přílohy.



Obrázek 6: Vzorek jarositu měřený v testovací etapě.

Tabulka 2: Přehled význačných pásů jarositu měřeného v testovací etapě

Jarosit – $\text{KFe}^{3+}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$			
Rigaku 532 (A)	Renishaw 514,5 (B)	Chio et al. 2005	Přiřazení
	137 m	139	
225 w	224 s	220	
302 vw	299 m	299	
353 w	353 mw	352	
430 ms	434 s	429	$\nu_2(\text{SO}_4)$
	452	451	
565 m	571 mw	568	$\nu_4(\text{SO}_4)$
621 m	623 m	622	
1001 ms	1006 s	1006	$\nu_1(\text{SO}_4)$
		1049	$\nu_3(\text{SO}_4)$
1096 s	1101 s	1100	
1153 m	1154m	1158	
		3415	



Obrázek 7: Ramanova spektra jarositu. (A) Rigaku FirstGuard 532nm; (B) mikrospektrometr Renishaw 514,5nm.

4.2. Terénní etapa – Kaňk

Lokalita je snadno přístupná a leží severně od silnice spojující obce Libenice a Kaňk (GPS N49°58,724 E15°16,094). Výška hald je cca 10 m a místo je pokryto vegetací, haldy byly ale v minulosti často rozváženy a činnost sběratelů jsou některé partie relativně slušně odkryty. Haldovina se skládá z úlomků hornin (biotitické pararuly a migmatity), žiloviny s primárními minerály (arzenopyrit, pyrit), které jsou však zachovány už jen jako relikty a většina je alterována na všudypřítomné sekundární minerály. Zbylý prostor zaplňují hlinité až jílovité polohy. Na haldě dolu Šafary bylo měření a sběr proveden v místech častého výskytu typických hlíz bukovskýtu a povlaků jarositu (Obrázek 8), zde byl také učiněn nálezný ojedinělého paraskoroditu (dihydrát arzeničnanu železnatého, trigonální soustava). Na odkrytém výchozu haldy dolu Kuntery se v relativně kompaktním haldovém materiálu vyskytoval taktéž jarosit (Obrázek 9) a výplně nebo kůry zeleného kaňkitu (3,5 hydrát arzeničnanu železa). Žádné fáze připomínající jednoduché hydratované sulfáty železa nebo hořčíku nalezeny nebyly, relativně hojný byl pouze sádrovec. Během návštěvy panovalo slunné počasí, veškerá měření však probíhala ve stínu vegetace nebo ve stínu samotné haldy. Seznam měřených a odebraných vzorků je uveden v Tabulce 3. Na Obrázku 10 jsou uvedena Ramanova spektra jarositu z této lokality (KH6), v Tabulce 4 poté seznam zjištěných pásů. Nijak upravená spektra ostatních minerálů jsou uváděny ve spektrální oblasti od 200 do 1400 cm^{-1} . Spolu s přehledovými tabulkami význačných pásů jsou opět zařazeny do přílohy.

Tabulka 3: Přehled vzorků analyzovaných v terénní etapě na Kaňku.

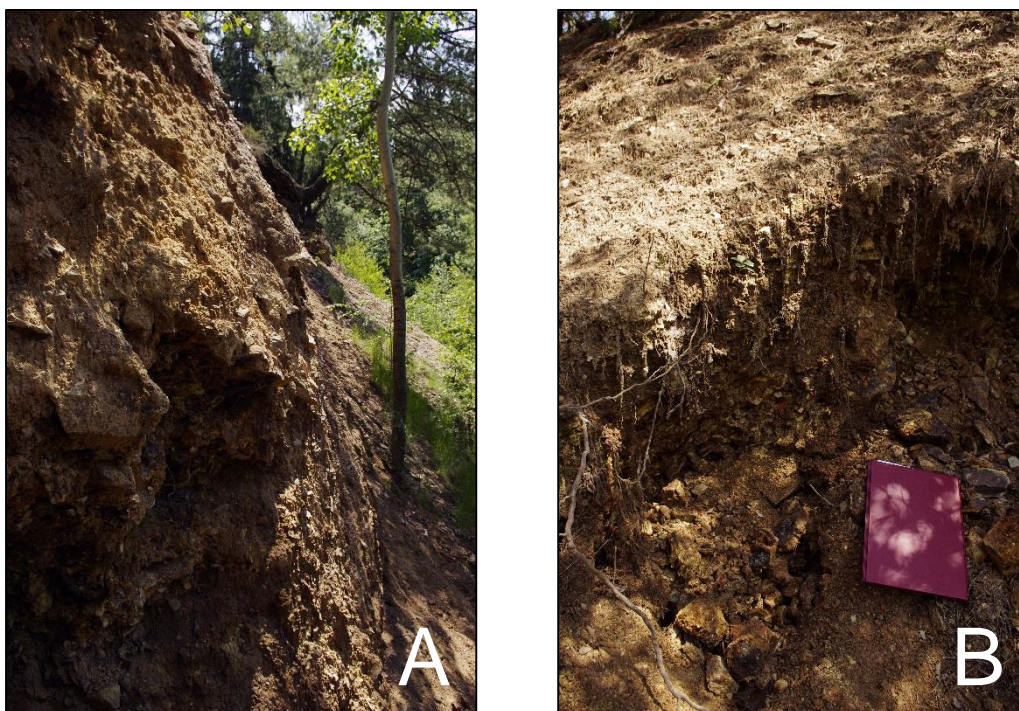
Označení vzorku	Minerály	Místo měření nebo odběru	Popis
KH2	bukovskýit	halda dolu Šafary, horní část odkrytého výchozu	hlízka o velikosti 3-4 cm tvořená jemnozrnnou žlutou hmotou
KH4	sádrovec	halda dolu Šafary, horní část odkrytého výchozu	bílo-šedivý jemně krystalický povlak na horninovém úlomku
KH6	jarosit	halda dolu Šafary, horní část	hnědožluté zemité agregáty drobných krystalků
KH9	schwertmannit	halda dolu Kuntery, rozsáhlý výchoz na jižní straně	okrově červený zemité povlak



Obrázek 8: Halda dolu Šafary na Kaňku.

(A) Odkrytý výchoz (foto P. Drahoty)

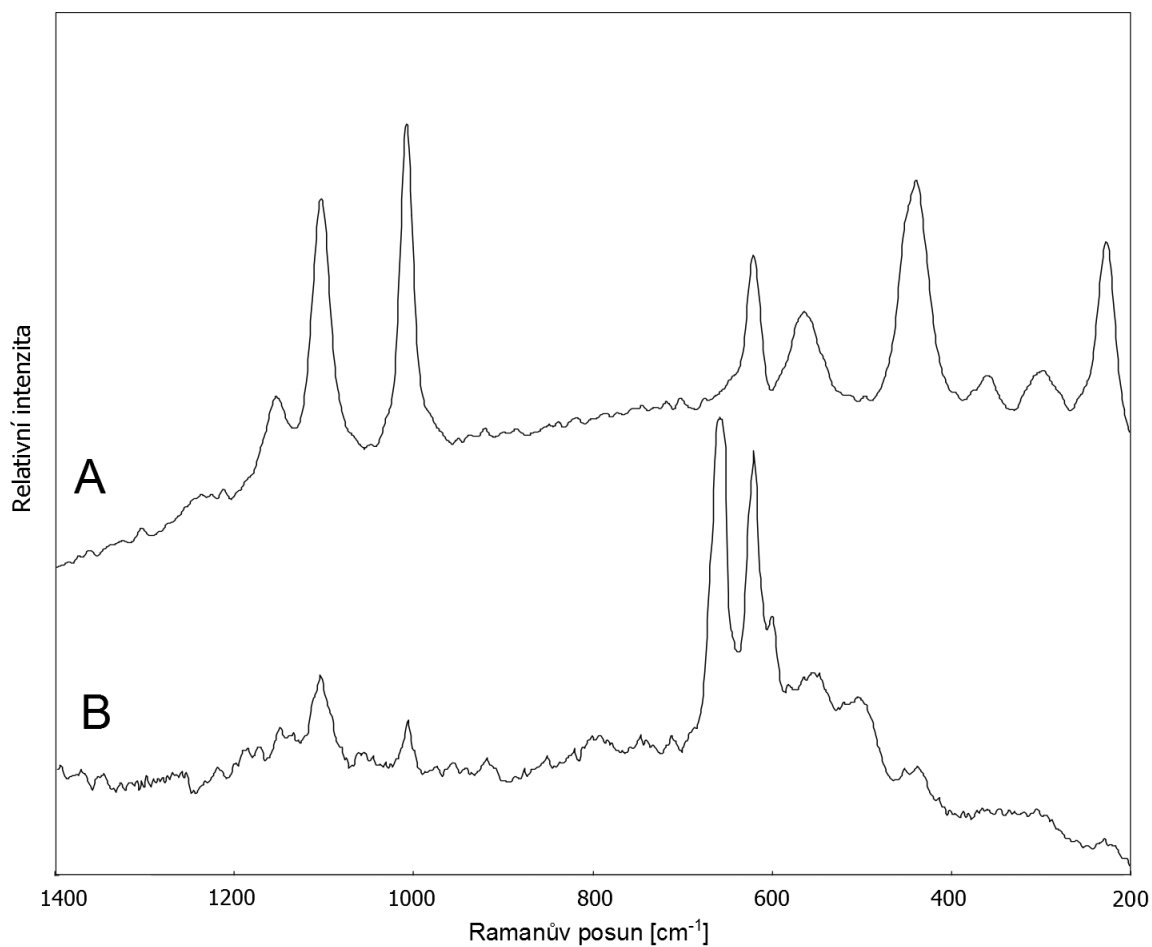
(B) Vrchní partie haldy s výskytem bukovskýtu a jarositu (foto vlastní).



Obrázek 9: Halda dolu Kuntery na Kaňku. (A) Rozsáhlý výchoz na jižní straně haldy; (B) odkrytá svrchní část (foto vlastní).

Tabulka 4: Přehled význačných pásů jarositu měřeného během terénní etapy na Kaňku. Vzorek KH6.

KH6		Minerály: jarosit		
DeltaNu 785 (A)	Rigaku 532 (B)	Frost et al., 2006 (vybrané pásy)		Přiřazení
		jarosit	hydroniumjarosit	
226 ms	228 vw	225,9	224,1	O–Fe
297 mw	301 vw	296,7	300,6	
359 mw		365,0	354,2	
438 s	440 vw	443,7	433,6	v ₂ (SO ₄)
564 m		566,2	573,1	v ₄ (SO ₄)
620 ms		617,2	624,3	
1007 s	1007 m	1009,8	1007,3	v ₁ (SO ₄)
1103 s	1105 m	1111,0	1102,9	v ₃ (SO ₄)
1153 mw	1151 vw	1153,1	1154,0	

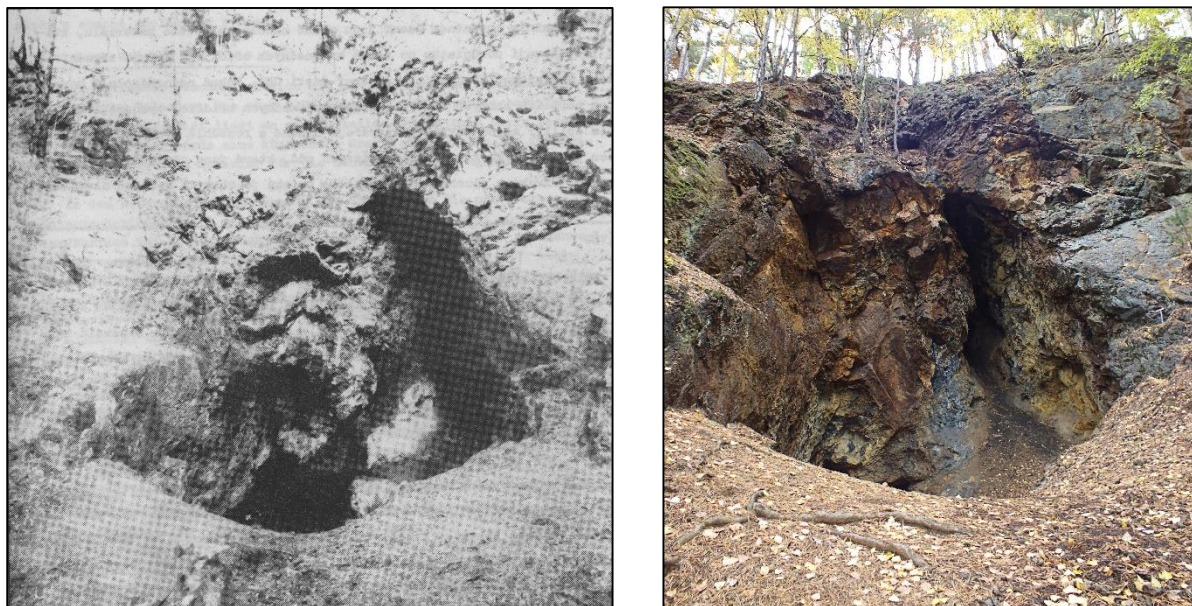


Obrázek 10: Ramanova spektra jarositu z terénní etapy na Kaňku. Vzorek KH6. (A) DeltaNu Inspector Raman 785nm; (B) Rigaku FirstGuard 532nm.

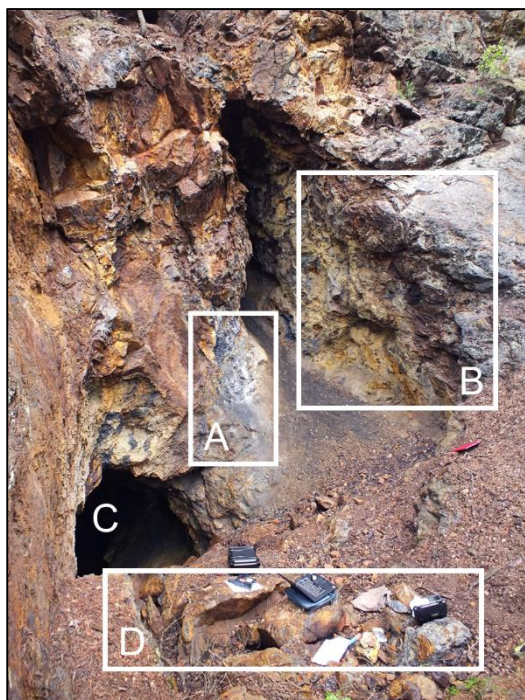
4.3. Terénní etapa – Valachov

Přírodní památka je lokalizována na severozápadním úbočí vrcholu Valachov, v pravém údolním strmém svahu hluboce zaříznutého údolí Tyterského potoka, asi 45 metrů nad řečištěm, cca 1 km jihovýchodně od obce Skřiváň (GPS N50°01,075 E13°46,482). Přístup na lokalitu vede přes lesní cesty na místo, kde se lesní cesta kříží se značenou turistickou trasou a oboje překračují Tyterský potok (GPS N50°0,999 E13°46,318). Odtud vede ke vlastním štolám nezřetelná stezka (alternativní trasa vede přes temeno Valachova). Dolní štola je asi 1 metr vysoká, 70 cm široká a po několika metrech je zavalena sutí. Největší výskyt druhotných síranů je však dnes situován do bezprostředního okolí horní štoly, která také představovala vlastní dobývací prostor. Ústí uměle vylámané jeskyně je asi 6 metrů široké a 4 metry vysoké, rychle se poté svažuje do nitra kopce. Po asi 8 metrech se uvnitř jeskyně vytvořilo jezírko. Napravo od portálu jeskyně (jižním směrem) se nalézá široká spára, která nese znaky kopáčských prací a snahy o prohloubení, způsobené zřejmě sběrateli. Současný vzhled portálu se odlišuje od jeho podoby z 80. let zachycené na fotografiích publikovaných Němcem (1983). V průběhu let muselo dojít k sesuvu některých částí skalní stěny, převážně situovaných nad spáru. V dnešní době tuto událost dokládá množství suti před ústím jeskyně, jež částečně zapadala i do vnitřku jeskyně. Němec sám poznamenává, že už v době jeho výzkumů byla podoba jiná než během předchozích výzkumných prací o padesát let dříve (Obrázek 11). Primární hornina může být i značně alterovaná a měkká vlivem vznikající kyseliny sírové. Krusty druhotných minerálů se nacházejí v okolí portálu a na stěnách spáry, přičemž dosahují i několika milimetrové tloušťky (cca do 10 mm). Tvořené jsou především sádrovcem, místy tvořené agregáty jehličkovitých krystalků viditelných pouhým okem (maximálně 2-3 mm) a různě znečištěným limonitovými a jarositovými fázemi. Barevnost místa je tak značně bohatá - od bílé, přes

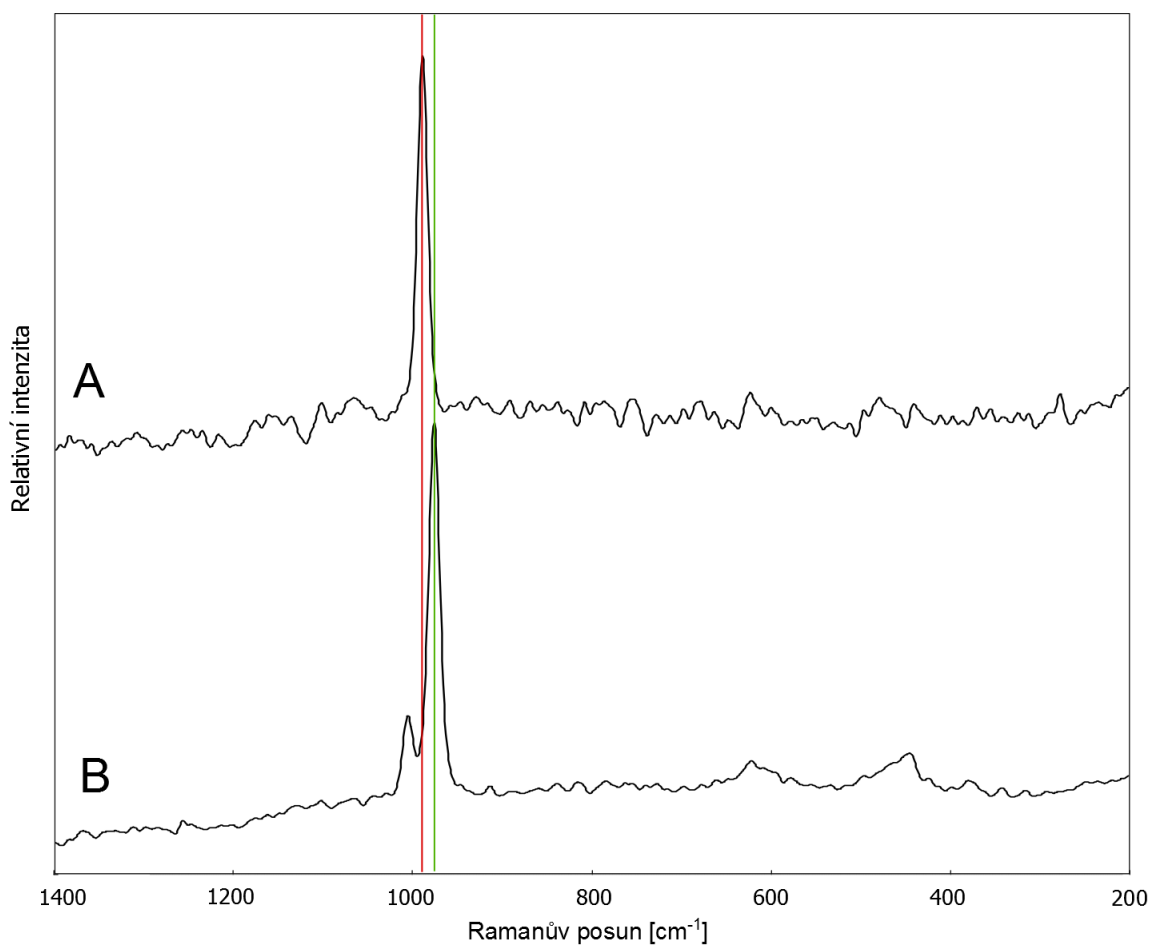
šedivou, žlutou, okrovou, béžovou, červenohnědou až hnědou. Měření a odběry probíhaly na čtyřech místech, jak je naznačeno na Obrázku 12. Místo mezi portálem a spárou, označeném jako A, vykazovalo největší výskyt krátkodobých sulfátových výkvětů, jež se v rozmezí návštěv měnily. Při první návštěvě se na hornině žádné výkvěty nevyskytovaly. Mezi druhým a třetím terénním měřením se však rozsah a charakter především bílého povlaku změnil. Tato změna se poté i projevila v naměřených spektrech. Šedobílý práškovitý rozenit se rehydratoval na nazelenalý a lépe krystalický melanterit (Obrázek 13 a 14). Na jižní stěně, označena jako B, poté dominovala stálá sádrovcová kůra s jarositovými povlaky. Na této kůře byl vyzkoušen spektrometr DeltaNu s jednotným nastavením pro zkoušku rychlého a orientačního zjištění přítomných fází. Krusta byla změřena celkem na dvanácti místech (značeno jako VA11s, Obrázek 16). Výsledná spektra jsou zobrazena v oblastech $900-1200\text{ cm}^{-1}$ a $200-600\text{ cm}^{-1}$ na Obrázku 15 a výsledky v Tabulce 5. Vnitřní prostor jeskyně označený písmenem C byl na sulfáty poměrně chudý. Kromě občasných sádrovcových povlaků se na stěně vyskytovaly značně měkké sulfátové fáze makroskopicky amorfního vzhledu. V suti (D) před jeskyní i v přístupové štole se na kamenech nacházely jarositové povlaky. Seznam vzorků, které byly změřeny jednak v podmínkách *in situ*, tak i laboratorním spektrometrem, je uveden v Tabulce 6. Nijak upravovaná spektra fáze ze skupiny copiapitu (vzorek VA9) ve spektrálních oblastech $200 - 1400\text{ cm}^{-1}$ pro přenosné spektrometry a $100 - 1400\text{ cm}^{-1}$ pro laboratorní spektrometr jsou uvedena na Obrázku 17 spolu s přehledem přítomných pásů v Tabulce 7. Spektra ostatních minerálů spolu s přehledovými tabulkami význačných pásů jsou opět zařazeny do přílohy.



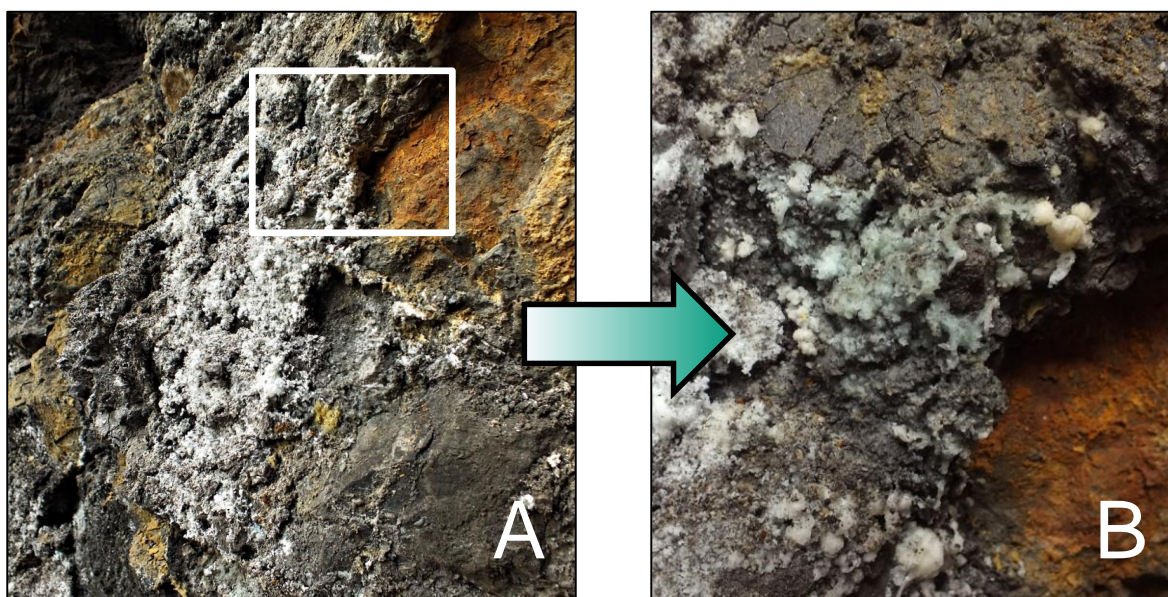
Obrázek 11: Srovnání podoby portálu Valachovské jeskyně. Stav z 80. let (Němec, 1983) a současný stav (foto vlastní).



Obrázek 12: Portál Valachovské jeskyně s vyznačenými místy původu vzorků. (A) výchoz mezi vchodem do jeskyně a spárou s výskytem solných výkvětů; (B) stěna pokrytá znečištěnou sádrovcovou kůrou; (C) kamenná suť s občasnými povlaky jarositu; (D) vnitřní prostor jeskyně (foto vlastní).



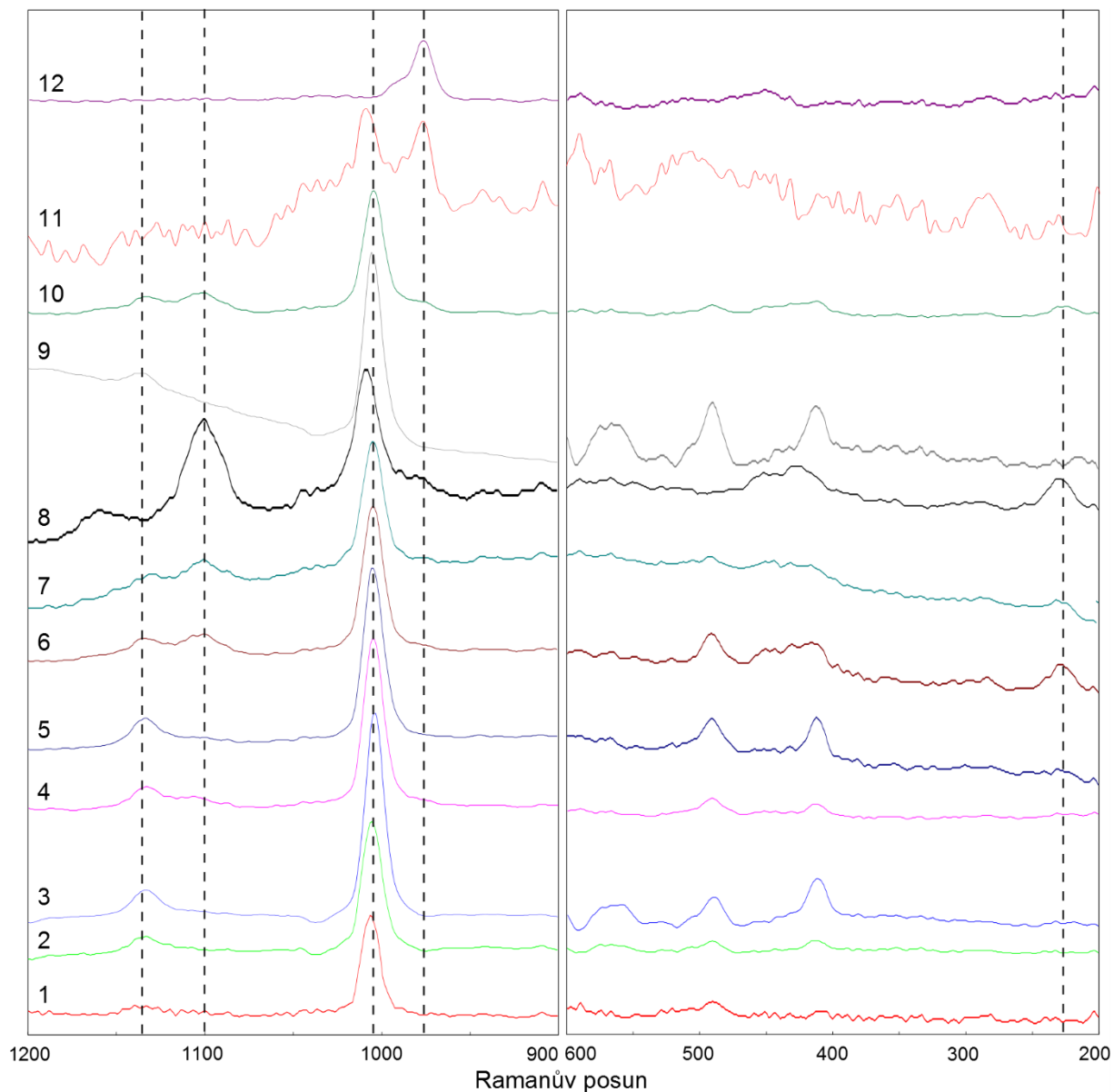
Obrázek 13: Dokumentovaná fázová změna podle spekter. Ramanova spektra zachycující přechod od rozenitu (A) na melanterit (B) naměřené přístrojem DeltaNu. Oba vzorky se nacházeli v přibližně stejných místech, měřené ovšem s rozestupem cca 1,5 měsíce. Rehydrataci dokumentuje posun rozenitového ν_1 pásu z 990 cm^{-1} (červená linie) na melanteritový pás 976 cm^{-1} (zelená linie).



Obrázek 14: Fázová změna rozenitu (A) na melanterit (B). Fotografie s odstupem cca 1,5 měsíce (foto vlastní). Rámeček ukazuje přibližné místo výskytu melanteritu na pravém obrázku.

Tabulka 5: Výsledky 12 měření na jižní stěně při stejném nastavení spektrometru. Symbol • značí přítomnost daného pásu; symbol † značí nejednoznačný či slabý pás; prázdné pole znamená, že se v daném spektru daný pás nenalézal.

Číslo měření	Pásy [cm^{-1}]					Fáze
	1136	1100	1010	978	220-230	
1	•		•			sádrovec
2	•		•			sádrovec
3	•		•			sádrovec
4	•	†	•		†	sádrovec (+ jarosit)
5	•		•			sádrovec
6	•	•	•		•	sádrovec + jarosit
7	•	•	•		•	sádrovec+ jarosit
8		•	•		•	jarosit
9	•		•			sádrovec
10	•	•	•		•	sádrovec+ jarosit
11			•	•		sádrovec + melanterit
12				•		melanterit



Obrázek 15: Ramanova spektra 12 po sobě jdoucích měření při stejných podmínkách spektrometrem DeltaNu. Čárkované linie orientačně vyznačují hodnoty 1136, 1100, 1010, 977 a 230-220 cm^{-1} .



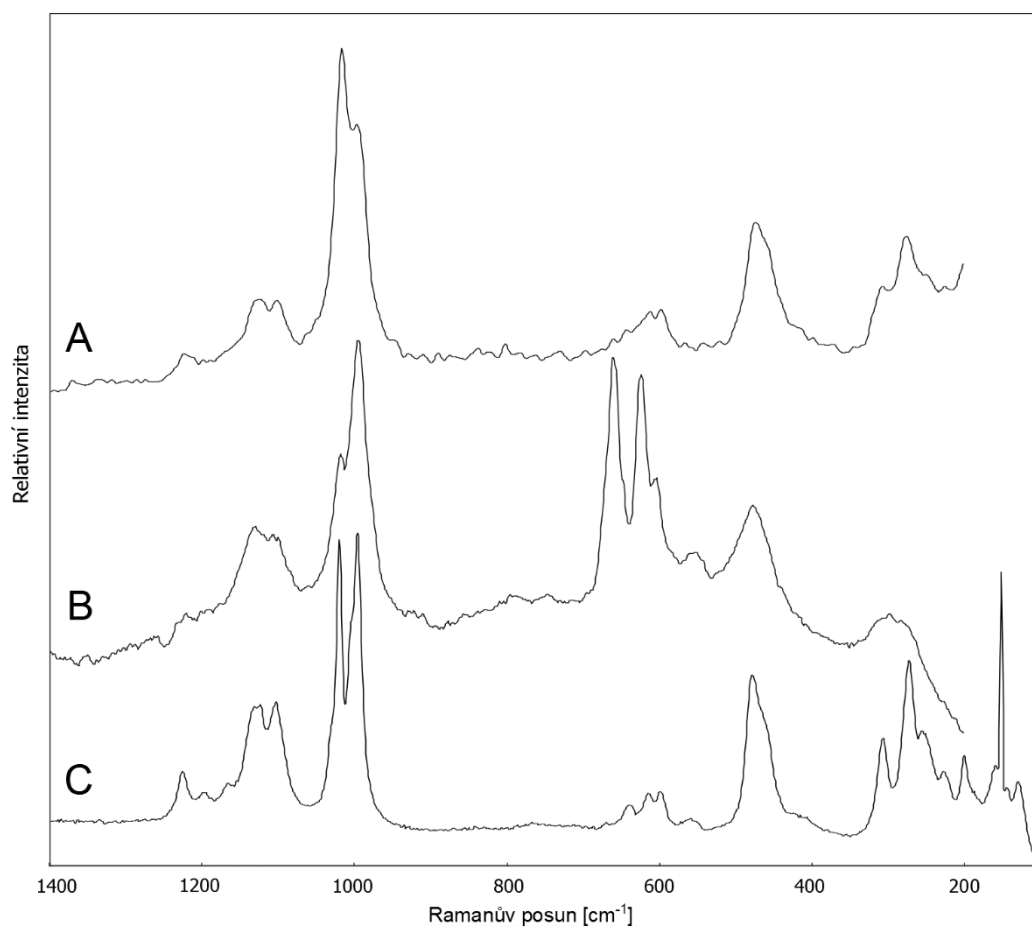
Obrázek 16: Jižní stěna se sádrovcovou krustou. Zde proběhl pokus s orientačním měřením ve 12 místech (foto vlastní).

Tabulka 6: Přehled vzorků analyzovaných v terénní etapě na Valachově

Označení vzorku	Minerály	Místo měření nebo odběru	Popis
První terénní měření (počátek června 2014) – suché období			
VA1	jarosit + neznámá fáze	D	zemitá kryptokrystalická kůra žlutooranžové barvy
VA2	copiapit	A	měkké žluté až žlutozelené agregáty nepravidelných tvarů
VA3	sádrovec	B	drobné bílé jehlice nebo dvojčetné krystaly viditelné pouhým okem
VA4	rozenit + sádrovec	A	nesoudržná šedo-bílá eflorescence
VA5	fibroferrit	C	měkká, vlhká vrstva světle béžové barvy, jílovité vzezření
Druhé terénní měření (polovina července 2014) – vlhké období			
VA6	melanterit + sádrovec	A	světle nazelenalé krystalické povlaky
VA7	fibroferrit	C	měkká, vlhká vrstva světle béžové barvy, jílovité vzezření
VA8	amorfní Mg-síran + sádrovec	C	měkký bílý povlak amorfního vzhledu
VA9	copiapit	A	měkké sírově žluté agregáty
VA10	jarosit	D	žluto-oranžové povlaky
VA11 (stěna)	sádrovec + jarosit + melanterit	B	krystalická krusta s oranžovými povlaky

Tabulka 7: Přehled význačných pásů copiapitu měřeného během terénní etapy na Valachově. Vzorek VA9.

VA9			Minerály: skupina copiapitu		
DeltaNu 785 (A)	Rigaku 532 (B)	Renishaw 514 (C)	Kong et al., 2010		Přiřazení
			copiapit	magnesiumcopiauit	
249 vw, sh 275 m 306 w	298 w, br	151 s 199 m 227 w 255 w 272 ms 305 m	243 270 304	227 252 270 305	
456 sh 473 ms	476 m	460 sh 478 s 560 w	478 554	476 557	v ₂ (SO ₄)
598 m 612 m	603 w	598 w 615 w 640 w	594 614 637	597 613 639	v ₄ (SO ₄)
997 s 1017 vs	995 vs 1018 s, sh	996 vs 1005 sh 1020 vs	996 1005 1026	995 1004 1019	v ₁ (SO ₄)
1103 m 1125 m 1225 w	1100 m 1130 m 1221 vw	1103 ms 1129 ms 1227 m	1115 1138 1224	1102 1129 1225	v ₃ (SO ₄)



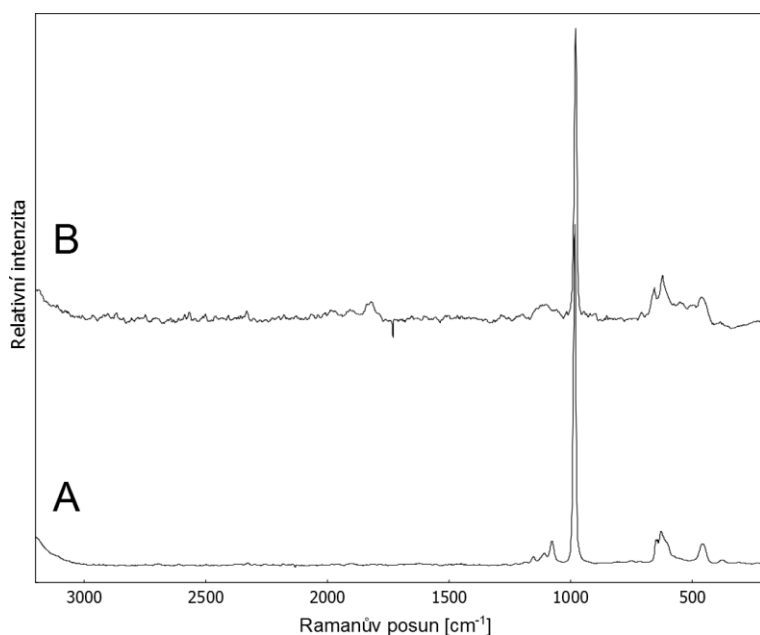
Obrázek 27: Ramanova spektra copiapitu. Vzorek VA9. (A) DeltaNu Inspector Raman 785nm; (B) Rigaku FirstGuard 532nm; (C) mikrospektrometr Renishaw 514,5nm.

5. DISKUZE

5.1. Testovací etapa

V současné době je laser vlnové délky 532 nm vnímán jako přijatelný excitační zdroj pro měření většiny minerálů (Vandernabeele et al., 2014), nicméně tento poznatek vychází v první řadě ze zkušeností při používání plnohodnotných laboratorních nebo přenositelných Ramanovských spektrometrů. Malé přenosné spektrometry vybavené laserem této vlnové délky jsou však dostupné teprve v posledních letech a prozatím bylo publikováno pouze několik studií, které pro analýzy využívaly těchto lehkých spektrometrů. Ty se však spíše než na minerály orientovaly na detekci organických pigmentů nebo jiných organických látek (Jehlička et al., 2013; Culka et al., 2014). Případně se jednalo o přístroje vybavené samostatnou měřicí hlavici, které je propojena s tělem přístroje optickým kabelem (Rull et al., 2009; Kong et al., 2014). Tento design ale nemusí být pro rutinní aplikace v terénních podmínkách dostatečně vhodný. Kompaktní „pistolová“ podoba testovaného spektrometru Rigaku FirstGuard by měla podle předpokladů vyhovovat nárokům, jež od přenosného analytického přístroje v geovědách vyžadujeme. Kvalita jím měřených spekter sulfátů v laboratorních podmínkách a problematika spojená s jejich interpretací u tohoto konkrétního spektrometru je rozebrána v následujících odstavcích.

Spektrální oblast, ve které přístroj dokáže spektra měřit, je od 200 do 3200 cm^{-1} . V porovnání s jinými podobnými přístroji, které obvykle mají horní hranici stanovenou na 2000 cm^{-1} , je tento parametr značným zlepšením, neboť lze zachytit další Ramanovské signatury analyzovaných látek. U sulfátových fází tomu však vždy není. Pásky všech čtyř základních vibračních módů (SO_4) tetraedrů se vyskytují v Ramanovských spektrech v rozmezí od 450 po 1300 cm^{-1} . Vyšší spektrální oblasti nabývají na významu pouze za předpokladu, že daná sulfátová fáze obsahuje molekuly vody nebo skupinu (OH). Dle Wangové et al. (2006a) i jiných autorů mohou být pásy symbolizující vibrační módy v molekule H–O–H dostatečně specifické pro danou fázi, aby se dle jejich polohy daly rozlišit blízké příbuzné sulfáty, jež mají pozice sulfátových pásů často velmi podobné, například epsomit a hexahydrit. Přihlédneme-li k nižšímu rozlišení, kterým spektrometr Rigaku disponuje, jednalo by se o další způsob, jak identifikaci minerálu zpřesnit. Bohužel ve velké většině případů se vrcholy pásů vody nachází až za hraniční hodnotou 3200 cm^{-1} . Jak ukazuje Obrázek 18, počátek těchto pásů spektrometr zaregistruje, nemají však význam pro identifikaci. Jejich přítomnost alespoň může potvrdit vodu v krystalové mřížce. Pro plné využití potenciálu pásů druhého řádu by musel spektrometr měřit nejméně do 3800 cm^{-1} . Spodní hranice 200 cm^{-1} je v naprosté většině případů dostatečná a pásy pod touto hodnotou bývají z hlediska identifikace spíše podružné.



Obrázek 18: Ramanova spektra měřená spektrometrem Rigaku v úplném udávaném spektrálním rozsahu 200-3200 cm^{-1} . Nad hodnotou 3000 cm^{-1} si lze povšimnout počátek širokého pásu značící přítomnost molekul vody. (A) schoenit (muzejní vzorek), (B) melanterit (měření *in situ*).

Zásadním faktorem, jenž měl za následek neúměrné ztížení interpretace spekter, byly spektrální artefakty, které do výsledků měření zaváděl samotný spektrometr. První se projevoval ve formě „vln“, pravidelně jdoucích širokých pásů, jež nenesou žádnou užitečnou informaci, a opakujících se prakticky v každém naměřeném spektru. Byl-li Ramanovský signál minerálu silný, jejich vliv na podobu spektra byl minimální. Druhým, mnohem vážnějším, problémem se staly pásy, které se vyskytovaly prakticky v každém spektru bez jakékoli spojitosti s analyzovaným minerálem a svoji intenzitou mnohdy zastínily i nejsilnější ν_1 pásy síranové skupiny bez ohledu na nastavené parametry (viz Obrázek 10, spektrum B). Nejčastěji se jednalo o pásy při hodnotách 644, 624 a 598 cm^{-1} , jejich poloha se však mohla mírně posunovat. Nacházejí se tak přímo ve spektrální oblasti výskytu pásů ν_2 vibrační molekuly (SO_4), jež efektivně překrývají. Nalezení, identifikování a ztotožnění ν_2 pásů v rozmezí cca 575 až 660 cm^{-1} se proto stalo takřka nemožné, ačkoli v některých případech bylo možné podrobným studiem tvaru pásů Ramanovský signál rozlišit. O povaze těchto spektrálních chyb lze bez hlubších znalostí fungování CCD detektorů a sběru signálu pouze spekulovat. „Vlny“ by mohly souviset se způsobem, jakým se čte a zpracovává signál zachycený CCD čipem. Šlo by tak nejspíše o chybu v návrhu a zpracování spektrometru. Falešné pásy se podobají chybám, které CCD detektory občas postihují, tzv. „horkým pixelům“ (hot pixels). Jedná se o výrobní vadu, při které jsou některé shluky pixelů větší, čímž na ně dopadne více fotonů, a produkují následně více elektronů. Ve spektru se tato chyba projevuje jako ostrý pás nebo v obrazu jako tzv. přepálený obrazový bod. Jiným vysvětlením by mohlo být nedokonalé odfiltrování Rayleighova rozptylu nebo špatná izolace primárního laserového svazku.

Šlo očekávat, že lehký přenosný přístroj nebude dosahovat výsledků srovnatelných s plnohodnotnými spektrometry. V laboratorních podmínkách se přesto podařilo získat spektra výborné kvality (schoenit) po relativně špatnou (rozenit), avšak za cenu delších časů měření a vyšším počtu akumulací. Pásy dostatečné intenzity odpovídající symetrické stretching vibraci ν_1 byly přítomny ve všech naměřených spektrech. Intenzita signatur zbylých vibračních módů byla proměnlivá, přičemž některé mohly být překryty šumem. V malém počtu případů nebyly očekávané pásy přítomny vůbec, jak vyplývalo s porovnáním se spektry laboratorního přístroje i referenčními hodnotami. Je však nutno zdůraznit, že často existovaly i rozpory mezi spektry laboratorního přístroje a údaji převzatými z literatury. Fluorescence se při použití laseru 532 nm prakticky negenerovala. Poměrně nízké spektrální rozlišení nepředstavovalo závažnější problém, ačkoli u některých minerálů byla tendence ke generování širokých pásů. Samotné polohy sobě si odpovídajících pásů ve spektrech přenosného a laboratorního přístroje se lišili nejčastěji o 0–4 cm^{-1} , někdy ale i více. Možné větší odchylky mají spíše souvislost s nehomogenitou nebo rozdílnou krystalinitou ve vzorku. I přes nesnáze spojených s chybami přístroje byla celková kvalita spekter na takto malý spektrometr vysoká natolik, že se zinterpretovaná spektra shodovala s dříve publikovanými výsledky. U třech sbírkových vzorků se navíc potvrdil předpoklad o jejich metastabilitě. Fáze vedená ve sbírkách jako epsomit (heptahydrát) dehydratovala na pentahydrát (pentahydrát), melanterit (heptahydrát) na rozenit (tetrahydrát) a mirabilit (dekahydrát) na thenardit (bezdvodý), což bylo lehce dokumentovatelné posunem ν_1 pásu. Tato skutečnost byla potvrzena i rentgenovou difrakcí. Komentáře k jednotlivým minerálům a interpretace jejich spekter jsou uvedena níže.

Alum-K. Minerál má redukovanou symetrii, čemuž odpovídá výskyt dvou pásů módu ν_1 při 990 a 975 cm^{-1} (Frost et Kloprogge, 2001). Spektrum z přenosného spektrometru mělo z těchto pásů rozeznatelný pouze jeden při 986 cm^{-1} , zatímco druhý se projevil jako rameno tohoto pásu v hodnotě 974 cm^{-1} . U spektrometru Renishaw byly oba pásy pozorovatelné při 990 a 973 cm^{-1} . Charakteristické pásy nesymetrického stretching módu ν_3 se nalézaly při 1189, 1128 a 1103 cm^{-1} pro přenosný přístroj, respektive 1193, 1131 a 1104 cm^{-1} pro laboratorní, ačkoli reference uvádí pouze pásy 1132 a 1104 cm^{-1} . Pásy pro mód ν_2 síranového aniontu byly ztotožněny s pásy při 458 cm^{-1} (Rigaku) a 443 a 456 cm^{-1} (Renishaw). Frost et Kloprogge (2001) uvádějí hodnotu 454 cm^{-1} za normálních podmínek. Pásy při 619 cm^{-1} ve spektru přístroje Rigaku a 615 cm^{-1} v laboratorním Ramanově spektru a reprezentují mód ν_4 a jsou v dobré shodě s referenční hodnotou 618 cm^{-1} . Pro porovnání jsou v přehledové tabulce v příloze uvedeny další hodnoty podle Barashka et al. (2004).

Chalkantit. Neobvyklá tmavá barva při měření způsobovala potíže, přesto výsledná spektra mají relativně dobrou kvalitu. Symetrická stretching vibrace ν_1 byla přiřazena nejintenzivnějšímu pásu, který se u přístroje Rigaku nacházel při hodnotě 981 cm^{-1} , respektive 983 cm^{-1} u laboratorního spektrometru. Oba údaje jsou ve shodě s referenční hodnotou 983 cm^{-1} . Asymetrický stretching mód ν_3 byl v případě přenosného přístroje rozeznatelný pouze jeden při 1144 cm^{-1} , u laboratorního spektrometru se vyskytovaly pásy tři, 1055 , 1098 a 1144 cm^{-1} , což odpovídá referenci, která uvádí pozice 1058 , 1097 a 1144 cm^{-1} . Taktéž i pro symetrický bending mód ν_2 je u přenosného přístroje identifikovatelný jeden pás 459 cm^{-1} . Ve spektru získaném laboratorním spektrometrem se ν_2 pásy objevily dva, 456 a 469 cm^{-1} . Druhý z těchto pásů je oproti hodnotám 452 a 460 cm^{-1} udávaných Hayezem et al. (2004) mírně posunut. Hodnoty módu ν_4 opět souhlasí v obou naměřených spektrech, 610 a 612 cm^{-1} , i s referenční hodnotou 610 cm^{-1} .

Copiapit. Spektra copiapitu dosahovala dobré úrovně. Zvláštností bylo, že intenzity pásů jednotlivých vibračních módů měli relativně podobnou intenzitu. Oproti jiným sulfátům zaujímá $(\text{SO}_4)^{2-}$ tetraedr tři různé krystalografické pozice (Kong et al., 2011). Následkem toho je generováno více pásů odpovídajících symetrickému stretching módu ν_1 . Přenosný spektrometr tyto pásy zaznamenal při 1017 a 992 cm^{-1} , laboratorní při 1020 a 990 cm^{-1} . Ve srovnání s daty převzatými od Frosta (2011) se zdá, že na základě Ramanova spektra se jedná spíše o ferricopiapit (poloha 1019 a 992 cm^{-1}), než o copiapit (poloha 1029 a 998 cm^{-1}). Ostatní hodnoty tomuto taktéž napovídají. Nesymetrický stretching mód ν_3 byl přiřazen hodnotám 1185 , 1120 a 1105 cm^{-1} (Rigaku); 1145 , 1139 , 1124 a 1109 cm^{-1} (Renishaw), přičemž Frost uvádí pro ferricopiapit 1270 , 1147 , 1124 a 1105 cm^{-1} . Tvar pásu symetrickému bending módu ν_2 ve spektru přenosného přístroje při hodnotě 477 cm^{-1} naznačoval na další možný pás, jež se však vyskytoval ve spektru laboratorního mikrospektrometru (480 a 451 cm^{-1}) i referenčních datech, které obsahují pásy tři (481 , 450 a 401 cm^{-1}). Nesymetrický bending mód ν_4 se poté projevil při 642 , 619 a 597 cm^{-1} (HRS) a 635 , 615 a 598 cm^{-1} (Renishaw). Hodnoty pro přenosný přístroj (zvláště 619 cm^{-1}) jsou v mírném rozporu s hodnotami pro ferricopiapit dle Frosta (638 , 612 a 599 cm^{-1}).

Coquimbit. Ramanova spektra vzorku coquimbitu měla relativně dobrou kvalitu. Referenční data pro srovnání byla převzata od Ling et Wang (2010), kteří ve své práci studovali paracoquimbit. Nicméně coquimbit a paracoquimbit se v Ramanových spektrech projevují takřka totožně a je problematické je spektroskopicky rozlišit. Pro symetrický stretching mód ν_1 byla v případě přenosného spektrometru určena hodnota 1023 cm^{-1} , což je v souladu s laboratorním spektrometrem (1025 cm^{-1}) i hodnotou podle literatury ($1025,4\text{ cm}^{-1}$). Pásy v oblasti hodnot 1200 , 1164 a 1093 cm^{-1} (Rigaku) a 1202 , 1165 , 1112 a 1095 cm^{-1} (Renishaw) byly přiřazeny asymetrickému stretching módu ν_3 a odpovídají hodnotám 1200 , 1170 , 1112 a 1093 cm^{-1} podle Ling et Wang (2010). Pásy vibračního ν_2 módu se projeví při 506 cm^{-1} (Rigaku) a 507 cm^{-1} (Renishaw). Referenční hodnoty jsou pro symetrický bending tři: 514 , 502 a 478 cm^{-1} . Stejně tak nesymetrickému bending módu byl přidělen pouze jeden pás ve spektrech z přenosného (600 cm^{-1}) i laboratorního (600 cm^{-1}) spektrometru, zatímco dle literatury mají být rovněž tři (675 , 628 a 602 cm^{-1}).

Jarosit. Kvůli práškově jemné konzistenci a žlutohnědé barvě byl vzorek jarositu značně náchylný pro termální degradaci během ozáření laserem. Výkon laseru byl v tomto případě proto držen na odpovídajícím minimu, aby se zabránilo poškození vzorku. U spektra získaného spektrometrem Rigaku se výrazněji projevil artefakt charakteristický pro tento přístroj v podobě pravidelných „vln“. Přesto výsledná spektra jsou ucházející a velmi dobře se shodují s ostatními spektry i referenčními hodnotami dle Chia et al. (2005). Pásy na pozicích 1001 cm^{-1} (Rigaku) a 1006 cm^{-1} (Renishaw) je v souladu s referenční hodnotou 1006 cm^{-1} a byly přiřazeny symetrickému stretching módu ν_1 . Oproti jiným spektrům sulfátů však neměly nejvyšší relativní intenzitu. Obdobná (Renishaw), či dokonce vyšší (Rigaku), intenzita se objevila i u pásů nesymetrického stretching módu ν_3 . Ve spektru přenosného přístroje se objevily při 1153 a 1096 cm^{-1} , což je ve shodě se spektrem získaného laboratorním spektrometrem (1154 a 1101 cm^{-1}) i uvedenými referenčními hodnotami 1158 , 1100 a 1049 cm^{-1} . Vysoká relativní intenzita

se projevila taktéž u pásů přiřazených symetrickému bending módu ν_2 při 430 cm^{-1} (Rigaku), 452 a 434 cm^{-1} (Renishaw) a 451 a 429 cm^{-1} (Chio et al., 2005). Nesymetrický bending mód ν_4 pak zastupují pásy 621 a 565 cm^{-1} ve spektru přenosného přístroje, pásy 623 a 571 cm^{-1} ve spektru laboratorního přístroje a 622 a 568 cm^{-1} ve spektru uvedeném v referenční literatuře.

Pentahydrít. Spektra z obou spektrometrů dosahovala průměrně dobré kvality. Pásy o značně vysoké relativní intenzitě se objevily ve spektru přenosného přístroje při 1002,7 cm^{-1} a ve spektru laboratorního mikrospektrometru při 1005,5 cm^{-1} a podle shody s referenční hodnotou 1004,9 cm^{-1} (Wang et al., 2006a) byly přiřazeny symetrickému stretching módu ν_1 . Hodnoty pro mód ν_3 jsou taktéž ve shodě: 1157 a 1104 cm^{-1} (Rigaku), 1160 a 1099 cm^{-1} (Renishaw) a 1159 a 1106 cm^{-1} (Wang et al., 2006). Symetrický bending mód ν_2 poté reprezentují rozeznatelné linie v oblasti 448 cm^{-1} , jež byly shodné u spektrometru Rigaku i Renishaw, avšak referenční hodnoty jsou pro ν_2 mód dvě (447 a 371 cm^{-1}). S výhradami je možno pás kolem hodnoty 597 cm^{-1} ve spektru přenosného přístroje ztotožnit s ν_4 módem (SO_4) tetraedrů. Ačkoli tato hodnota je v souladu se spektrem laboratorního přístroje (ν_4 mód na 598 cm^{-1}) i referenční hodnotou 602 cm^{-1} , tento pás může být ovlivněn chybou přístroje. Ve spektru pentahydrítu obdrženého i přenosným přístrojem se také nacházel široký pás dostatečné intenzity na hodnotě kolem 1650 cm^{-1} , jež podle Wangové et al. (2006a) představuje bending mód molekul vody.

Rozenit. Spektra rozenitu získaných spektrometrem Rigaku měla nejnižší kvalitu v rámci zde prezentovaných minerálů. Tato skutečnost může mít spojitost se značně alterovanou podobou vzorku. Jednoznačně lze přiřadit pás o značné intenzitě při 987 cm^{-1} vibračnímu módu ν_1 , jež je v dobré shodě s laboratorním přístrojem i referenční hodnotou (oboje 990 cm^{-1}). Celé spektrum však bylo značně postiženo artefaktem v podobě „vln“ a rozeznání některých méně intenzivních pásů bylo nejednoznačné. Rozenit má mít pásy asymetrického stretching módu ν_3 dle referenční literatury (Chio et al., 2005) při 1175, 1146, 1093 a 1071 cm^{-1} . Ve spektru laboratorního přístroje byly pro tento mód určeny pásy při 1149, 1140, 1092 a 1070 cm^{-1} , zatímco ve spektru přenosného přístroje se objevily značně slabé pásy na hranici šumu při 1179, 1144 a 1092 cm^{-1} . Obdobně pásy při 477 a 454 cm^{-1} lze ztotožnit s módem ν_2 , přičemž hodnoty souhlasí s laboratorním přístrojem (481 a 456 cm^{-1}) a referencí (479 a 456 cm^{-1}). Bohužel pásy, které se nalézaly v rozsahu pro mód ν_4 , nelze považovat za pásy tohoto módu, protože tyto odpovídají chybě přenosného přístroje. Spektra laboratorního spektrometru však ukazují, že rozenit tyto pásy generuje na 608 a 584 cm^{-1} , ačkoli Chio et al. (2005) uvádí ještě třetí pás (657, 607 a 582 cm^{-1}).

Schoenit. Spektra schoenitu dosahovala nadprůměrné kvality. Charakteristický pás módu ν_1 se v případě přenosného spektrometru nacházel při hodnotě 982 cm^{-1} , v laboratorním spektru při 985 cm^{-1} , přičemž Sekar et al. (1987) uvádí 984 cm^{-1} . Nesymetrický stretching mód ν_3 pak představují pásy 1152, 1108 a 1076 cm^{-1} (Rigaku) a 1155, 1112 a 1078 cm^{-1} (Renishaw), jež odpovídají pásům 1156, 1105 a 1077 cm^{-1} uvedených v referenční literatuře. Bending ν_2 mód (SO_4)²⁻ byl identifikován u přenosného přístroje na hodnotě 456 cm^{-1} , zatímco u laboratorního mikrospektrometru při 461 i 449 cm^{-1} . Reference udávají pro tento mód hodnoty 461 a 454 cm^{-1} . Druhý bending mód ν_4 se dle reference má projevit v podobě pásů při 626, 620 a 613 cm^{-1} . Přenosný přístroj zaznamenal pouze pás při 627 cm^{-1} a druhý přibližně při 608 cm^{-1} v podobě relativně širokého ramene, ačkoli spektra na přístroji Renishaw obsahují pásy všechny tři (632, 620 a 612 cm^{-1}).

Syngenit. Vzorek syngenitu generoval v rámci možností přístroje Rigaku spektra výborné kvality. Jako primární zdroj pro porovnání byly převzaty hodnoty od Kloproggeho et al. (2002), nicméně je uveden i druhý referenční zdroj (Buzgar et al., 2009), který obsahuje některé další pásy, jež v Kloproggeho práci chybí. Ve struktuře syngenitu se nachází dva typy (SO_4) tetraedrů s rozdílnou délkou a úhlem vazby, což vede ke štěpení pásů v celém spektru. Z tohoto důvodu by měly být pásy patřící symetrickému stretching módu ν_1 rozpoznatelné dva, podle Kloproggeho kolem hodnot 1004 a 981 cm^{-1} . V naměřených spektrech se objevily tyto pásy při 1004 a 979 cm^{-1} (Rigaku) a 1006 a 982 cm^{-1} (Renishaw). Pásy módu ν_3 byly zjištěny čtyři u přenosného (1164, 1139, 1116 a 1080 cm^{-1}) i laboratorního přístroje (1165, 1141,

1119 a 1083 cm^{-1}). Je to v souladu s referencí, přičemž Klopogge uvádí tři (1166, 1138 a 1117 cm^{-1}) a Buzgar čtyři (1167, 1143, 1120 a 1084 cm^{-1}). Charakteristické pásy pro symetrický bending ν_2 byly zaznamenány v naměřených spektrech tři oproti čtyřem popsaných Klopoggem (491, 471, 441 a 424 cm^{-1}), avšak jejich polohy jsou v dobré shodě: 490, 472 a 439 cm^{-1} pro přenosný, respektive 492, 473 a 441 cm^{-1} pro laboratorní přístroj. Mód ν_4 se u přístroje Rigaku projevil v podobě tří pásů při 657, 639 a 608 cm^{-1} . Laboratorní spektrometr u syngenitu zjistil více pásů tohoto módu: na 661, 642, 633, 622 a 609 cm^{-1} . Klopogge uvádí polohy pásů při 641, 634, 621 a 607 cm^{-1} , ačkoli poslední tři by měly být viditelné pouze během měření při 77 K. Pásům 657 cm^{-1} (Rigaku) a 661 cm^{-1} (Renishaw) odpovídá pás 663 cm^{-1} popsaný Buzgarem. Drobné odchylky v referencích lze vysvětlit rozdílným původem minerálu. Zatímco Klopogge měřil antropogenní syngenit, Buzgar naproti tomu použil přírodní syngenit z ložiska Kalush na Ukrajině, u kterého lze očekávat defekty a příměsi jiných prvků v mřížce. Zde prezentovaný vzorek pochází ze stejného naleziště a jeho spektrum skutečně odpovídá spíše datům publikovaných Buzgarem. Ramanova spektra tak mohou být v některých případech použitelná i pro rozlišení místa původu minerálu, pokud jsou k dispozici údaje z lokalit, které chceme porovnávat.

Thenardit. Spektra thenarditu získaných spektrometrem Rigaku měla průměrnou kvalitu s relativně vyšším šumem. Poloha pásu pro symetrický stretching mód ν_1 byla u obou spektrometrů totožná na hodnotě 993 cm^{-1} . Stejnou hodnotu (993,1 cm^{-1}) naměřili i Hamilton a Menzies (2010). Charakteristické pásy módu ν_3 síranové skupiny byly rozeznatelné ve spektru přenosného přístroje dvě (1154 a 1100 cm^{-1}). V této oblasti by se však měly dle literatury nacházet tři pásy (1153, 1132 a 1102 cm^{-1}), což na vzorku potvrdil laboratorní spektrometr s prakticky stejnými hodnotami (1153, 1132 a 1102 cm^{-1}). Módu ν_2 náleží pás 465 cm^{-1} (Rigaku) a pásy 466 a 450 cm^{-1} (Renishaw), jež souhlasí s pásy uvedených v referenci (467 a 452 cm^{-1}). Asymetrický bending ν_4 ve spektru přenosného přístroje byl nalezen pouze v podobě jednoho pásu při 650 cm^{-1} , přičemž podle laboratorního spektra i reference existují pásy tři (648, 633 a 620 cm^{-1} ; respektive podle Hamiltona a Menziese 647, 633 a 620 cm^{-1}).

5.2. Terénní etapa

Při terénním měření se přístroj DeltaNu s excitační vlnovou délkou 785 osvědčil nad očekávání dobře. Jím naměřená spektra až na dva vzorky (KH2 a KH9) nebyla téměř ovlivněna fluorescencí a jediným problémem se stala vyšší hladina šumu, který překrýval méně intenzivní pásy analyzovaných vzorků. Identifikace minerálu je sice i v takovém případě možná podle dominantního pásu nebo pásů odpovídající ν_1 vibraci, ovšem pouze předpokladu, že neočekáváme fáze, které mají tento pás na podobných hodnotách. Spektrální rozlišení přístroje totiž neumožňuje s ohledem na nehomogenitu ve vzorku spolehlivě odlišit pásy, které od sebe leží cca do 3-4 cm^{-1} . Tento problém se vyskytl u vzorku VA8, kdy byl viditelný kvůli šumu pouze pás pro mód ν_1 , avšak ležící na hodnotě odpovídající více minerálům z lokality popsaných (viz odpovídající odstavec). Známe-li přibližné minerální složení, je pak možné spektrometr využít pro relativně rychlé mapování výskytu jenom na základě výskytu několika málo charakteristických pásů (viz vzorek VA11s). U spektrometru Rigaku se nepodařilo zopakovat výkonů dosažených v testovací etapě. Kvalita spekter byla více či méně ovlivněna výskytem obou typů spektrálních artefaktů přístroje a přítomností výrazného šumu. Přesto se při podrobnější analýze daly odečíst přinejmenším polohy ν_1 pásů, dle kterých lze minerál identifikovat. Podstatným poznatkem je, že u obou přenosných spektrometrů se naměřené hodnoty zásadně nelišily od dat, které poskytl laboratorní mikrospektrometr, i přes podstatně kratší časy jednotlivých měření a počtu akumulací.

Na obou studovaných lokalitách byly zjištěny minerály, které odtud již byly dříve popsány. Na Kaňku byl sulfoarzeničnan bukovskýit měřen v podmínkách *in situ* vůbec poprvé. Protože se jedná o jeho typovou lokalitu, je toto měření velmi cenné. Obdobný úspěchu se na druhé lokalitě nedosáhlo. PP Valachov je typovou lokalitou Mg, Fe-sulfátu slavíkity [nově definován jako $(\text{H}_3\text{O})_3^+\text{Mg}_6\text{Fe}_{15}^{3+}(\text{SO}_4)_{21}(\text{OH})_{18} \cdot 98(\text{H}_2\text{O})$, podle Parafiniuka et al. (2010)], jež má relevantní význam pro výzkum Marsu. Nicméně během žádné z návštěv se tento minerál nepodařilo na krustách rozeznat.

Lze to brát jako důsledek proměnlivosti a krátkodobosti sulfátových výkvětů, kdy jednotlivé fáze neustále vznikají, přeměňují se jedna v druhou a zase se rozpouštějí podle na ně působících vnějších podmínek. Terénní měření byla od sebe vzdálena delší časový úsek a panovaly během nich rozdílné teplotní a vlhkostní podmínky, lze tak tento jev na Valachově doložit. Vzorky VA4 a VA6 se nacházely takřka na stejném místě, byly ale měřeny s odstupem cca 1,5 měsíce. Pás ν_1 módu se posunul z 990 na 976 cm^{-1} (DeltaNu), jež odpovídá fázové přeměně z rozenitu (tetrahydrát) na melanterit (heptahdrát) (Chio et al., 2005) a souhlasí s vývojem počasí z relativního sucha k častým srážkám. Jiné fázové změny zjištěny nebyly, pouze se zvětšilo plošné rozšíření minerálů copiapitu. Pro posouzení sezónních změn by byl nutný dlouhodobý monitoring spojený s pravidelným terénním měřením a zaznamenávání průběhu teploty a vlhkosti vzduchu. Pro tento účel už byla Ramanova spektroskopie s úspěchem použita (Kong et al., 2014). V terénních podmínkách také nebyly až na vzorek VA6 registrovány žádné projevy termální degradace, jaké byly pozorovány v testovací etapě u jarositu nebo obecně i práškovitých, jemnozrnných minerálů, nejspíše z důvodu přirozené vlhkosti vzorku. Komentáře k jednotlivým vzorkům, interpretace jejich spekter a navržená identifikace převládajících fází jsou uvedeny níže.

5.2.1. Kaňk

KHA2. Vzorek KHA2 představuje hlízka o velikosti 3-4 cm tvořené jemnozrnnou žlutou hmotou pocházející z vrchních partií haldy dolu Šafary. Na místě byl podle typického vzhledu označen za bukovskýit. Ramanovo spektrum přístroje DeltaNu má průměrnou kvalitu a s mnoha širokými pásy a je částečně ovlivněné fluorescencí. Sulfátový ν_1 pás se nachází na hodnotě 982 cm^{-1} , přičemž pásy asymetrického módu ν_2 jsou prakticky nezjistitelné s výjimkou možného, avšak velmi slabého, pásu při 1047 cm^{-1} . Pásy symetrického bending módu ν_2 síranových tetraedrů se překrývají s pásy módu ν_4 tetraedrů (AsO_4) a dohromady vytvářejí široký pás kolem hodnoty 456 cm^{-1} . Poslednímu ze sulfátových vibračních módů, módu ν_4 , lze přiřadit pás pozorovaný při 571 cm^{-1} . Široký dvojpás 871 a 822 cm^{-1} s nevýrazným ramenem na 905 cm^{-1} pak značí přítomnost arzeničnanové skupiny a jejich vibračních módů ν_1 nebo ν_3 , protože v této spektrální oblasti se sulfátové pásy zpravidla nevyskytují. Interpretace spektra tak naznačuje, že se skutečně může jednat o špatně krystalický bukovskýit (Loun et al., 2011). Naproti tomu spektrum přístroje Rigaku má velmi špatnou kvalitu s jediným jednoznačně čitelným pásem při 980 cm^{-1} , který odpovídá vibračnímu ν_1 módu v molekule (SO_4). Další pásy jsou nezatelné a na pomezí šumu: slabý pás při 1042 cm^{-1} (síranový ν_3 mód), relativně intenzivní a široký pás při 809 cm^{-1} (vibrační módy arzeničnanu) a trojice pásů 600, 553 a 506 cm^{-1} (síranový ν_4 mód). Tyto však nelze spolehlivě využít při hledání podobného či shodného spektra a na základě přítomnosti jediného pásu 980 cm^{-1} by nebylo možné rozhodnout o složení analyzovaného vzorku.

KHA4. Bílo-šedivý jemně krystalický povlak na úlomku primární horniny z haldy dolu Šafary byl na základě fyzické podoby a nezaměnitelného spektra identifikován jako sádrovec již na místě. Přístroj DeltaNu naměřil spektra lehce nadprůměrné kvality s dobře viditelnými hlavními pásy charakteristickými pro sádrovec (White, 2009): 1006 cm^{-1} (ν_1), 1134 cm^{-1} (ν_3), 495 a 416 cm^{-1} (ν_2), 670 a 617 cm^{-1} (ν_4). Ramanova spektra naměřená přístrojem Rigaku i přes nižší kvalitu obsahovala sádrovcové pásy módu ν_1 při hodnotě 1005 cm^{-1} , módu ν_3 při 1133 cm^{-1} a módu ν_2 při 493 a 413 cm^{-1} . Oba spektrometry jsou tak v dobré shodě.

KHA6. Vzorek z haldy dolu Šafary představoval povlak tvořený žlutými nebo hnědožlutými zemitými agregáty drobných krystalků, jež mohou být typické pro minerál jarosit. Naměřená spektra skutečně odpovídala některé fázi ze skupiny jarositu. Kvalitě spekter získaných za laboratorních podmínek se téměř blížilo spektrum přístroje DeltaNu, které mělo nízký šum a vysokou intenzitu Ramanovských pásů. Symetrickému stretching módu ν_1 byl přiřazen pás při 1008 cm^{-1} . Obdobnou intenzitu, pro jarosit charakteristickou, má jeden z pásů módu ν_3 při 1103 cm^{-1} , přičemž druhý přítomný pás leží v kolem hodnoty 1153 cm^{-1} . Pás při 438 cm^{-1} odpovídá symetrickému bending módu ν_2 , respektive pásy při 620 a 563 pak asymetrickému bending módu ν_4 . Intenzivní pás se v této skupině nachází i na hodnotě kolem 225 cm^{-1} , v analyzovaném spektru konkrétně při 226 cm^{-1} , což je spojováno s vibrační vazby O–Fe.

Spektrum přístroje Rigaku mělo špatnou kvalitu s jedinými intenzivními pásy při 1007 cm^{-1} (ν_1) a 1105 cm^{-1} (ν_3), které jsou však pro jarosity typické. Poloha ostatních pásů je kvůli vyšší míře šumu nejednoznačná. S jistou pravděpodobností lze za jarositové pásy považovat slabé signatury v oblastech 1151 cm^{-1} (ν_3), 440 cm^{-1} (ν_2) a 228 cm^{-1} . Posun některých pásů ve zmíněných spektrech vůči referenčním spektrům naznačuje, že se nebude jednat o žádný z koncových členů jarositové skupiny, ale spíše o jejich směs s převládajícím zastoupením draselného jarositu a hydroniumjarositu.

KHA9. Na haldě dolu Kuntery byla nalezena okrově červená fáze zemitého charakteru tvořící povlak na kameni. U těchto „limonitových fází“ je v terénních podmínkách problematické rozhodnout, o jaký konkrétní minerál se jedná. U tohoto vzorku byl použit pouze přístroj s excitací 785 nm . Ve spektru samotném je patrný výrazný šum, vzorek navíc produkoval fluorescenci. Lze rozeznat poměrně široké pásy v oblastech 981 , 432 a 322 cm^{-1} , které lze přiřadit vibračním módům ν_1 (SO_4), ν_2 (SO_4), respektive vibračnímu módu vazby O–Fe, a je možné je tak ztotožnit s Ramanovými pásy schwertmannitu (Mazzetti et Thistlethwaite, 2002). Šířka pásů by pak souvisela ze špatnou krystalinitou, u schwertmannitu často popisovanou. Signatury jiných podobných minerálů (goethit, ferrihydrit apod.) se ve spektru pravděpodobně nenalézají. Ostře vystupující pás u hodnoty 1006 by však mohl značit malou příměs sádrovce.

5.2.2. Valachov

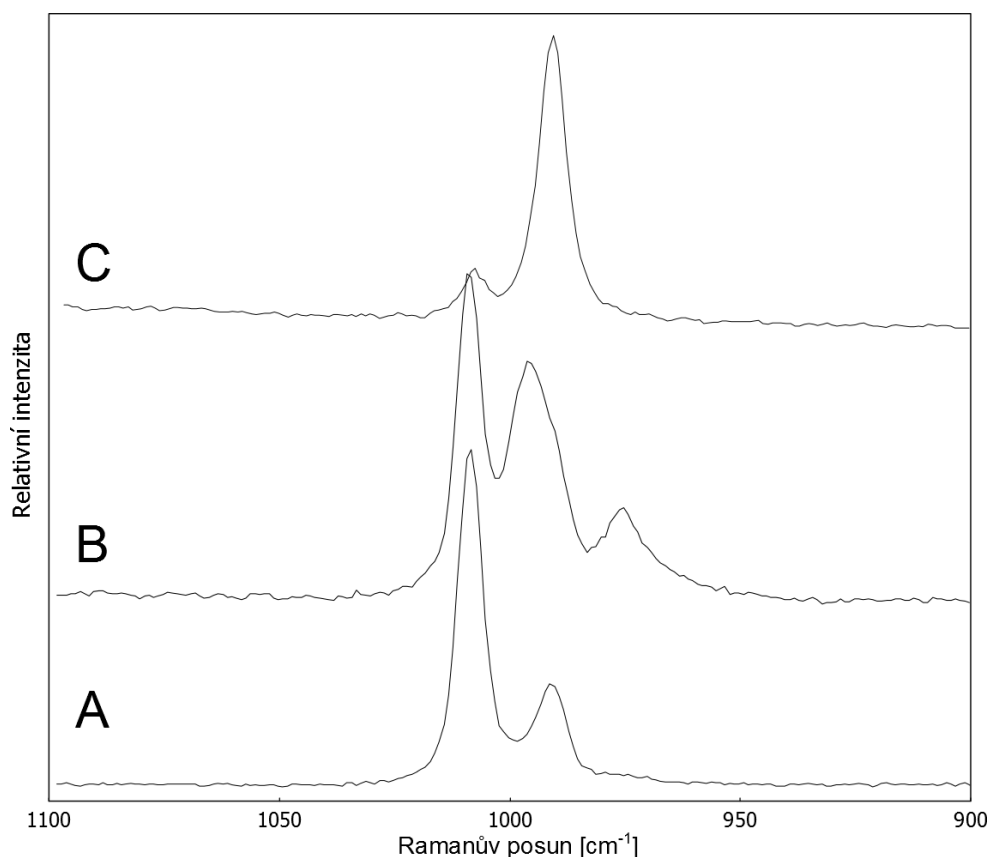
VA1. Vzorek představuje zemitá kryptokrystalická kůra žlutooranžové barvy na úlomku horniny sebrané v kamenné suti před ústím Valachovské jeskyně, přičemž převládající fáze byla odhadnuta na některý minerál jarositové skupiny. Přestože spektrum přenosného přístroje DeltaNu bylo spíše horší kvality s relativně výrazným šumem, byla snadno identifikována kombinace pásů jednoznačně určující jarositovou skupinu: 1006 cm^{-1} (mód ν_1), 1103 cm^{-1} (mód ν_3) a 224 cm^{-1} (vibrace O–Fe). I většina ostatních pásů se shoduje s pásy jarositů. Při 1091 a 1039 cm^{-1} lze nalézt další pásy módu ν_3 . Mód ν_2 zastupují pásy při 451 a 434 cm^{-1} a mód ν_4 poté slabý pás 617 cm^{-1} . V tomto spektru z terénního měření se vyskytuje i vcelku intenzivní trojice pásů při 1201 , 662 a 595 cm^{-1} , které pravděpodobně patří další, neznámé fázi. Pozorování těchto pásů se však již nepodařilo zopakovat za využití laboratorního mikrospektrometru. Ačkoli vzorek vykazoval v přiblížení jistou barevnou nehomogenitu, vždy bylo získáno čisté spektrum jarositu. Podle porovnání těchto spekter s hodnotami uvedených v literatuře (Frost et al., 2006) by mohl vzorek být směsí natro- a hydroniumjarositu. Dle RTG difrakce složení odpovídá draselné a hydronium variantě tohoto minerálu s příměsí křemene.

VA2. V době druhého terénního měření se v místech mezi portálem jeskyně a spárou daly na značně vyluhované a extrémně drobné břidlicí nalézt typické krátkodobé výkvěty sulfátů. Jedna ze zjištěných fází vytvářela měkké žluté až žlutozelené agregáty nepravidelných tvarů. Analýza spektra přenosného spektrometru (DeltaNu) ukázala ve spektrální oblasti módu ν_1 intenzivní dvojitý pás u hodnot 992 a 1018 cm^{-1} a spolu s širokými pásy interpretovaných jako pásy módů ν_3 (1103 a 1125 cm^{-1} , samostatný pás 1221 cm^{-1}) a ν_2 (475 cm^{-1}), pásem při 620 cm^{-1} pro mód ν_4 a výrazným pásem v dolní spektrální oblasti při 274 cm^{-1} ukázalo na skupinu copiapitu. Laboratorní mikrospektrometr poskytl spektra s pásy na relativně odpovídajících pozicích. Nicméně byl přítomný, i když velmi slabý, pás na 1005 cm^{-1} , který bývá přítomen pouze u samotného copiapitu. Ten byl potvrzen i RTG difrakcí spolu s příměsí sádrovce a aluminocopiapitu.

VA3. Velká část sulfátové krusty na odkryté stěně velké spáry je tvořena čistým nebo různě znečištěným sádrovcem. Vzorek obsahoval drobné bílé jehlice nebo dvojčetné krystaly viditelné pouhým okem a shlukujících se do drobných kupovitých agregátů. Sádrovec má obvykle Ramanovo spektrum snadno identifikovatelné, navíc spektrum naměřené spektrometrem DeltaNu mělo výrazně nadprůměrnou kvalitu. Bylo možné nalézt všech šest hlavních pásů sádrovce: 1006 cm^{-1} (ν_1), 1135 cm^{-1} (ν_3), 494 a 415 cm^{-1} (ν_2), 670 a 618 cm^{-1} (ν_4). Z tohoto důvodu již další analýza prováděna nebyla. Drobné pásy při 1105

a 222 cm^{-1} by však mohli značit i přítomnost jarositového povlaku, přičemž pás kolem 1005 cm^{-1} by byl překryt intenzivním ν_1 pásem sádrovce.

VA4. Bílá krystalická eflorescence práškovitého charakteru, jež se nacházela při ústí spáry na zvětralé břidlici, zastupuje výrazně krátkodobé a snadno rozpustné fáze. Při první návštěvě (podzim 2013, deštivé chladné počasí) se v těchto místech žádná podobná fáze nevyskytovala. Naměřená spektra měla průměrnou kvalitu, s mnoha pásy zakrytých šumem. Jasně viditelný pás 990 cm^{-1} by měl odpovídat intenzivním sulfátovým pásmům vibračního módu ν_1 . S ohledem na seznam minerálů, které byly na Valachově popsány, se jeví jako nejlepší kandidát na dominantní fázi tetrahydrát sulfátu železa – rozenit. Tomu by napovídala přítomnost dalších, širších, pásmů rozenitu při 1066 cm^{-1} (ν_3), 479 cm^{-1} (ν_2), 598 cm^{-1} (ν_4) a 277 cm^{-1} . Relativně výrazný pás při 623 cm^{-1} by mohl značit přítomnost sádrovce, jiné pravděpodobné pásy sádrovce by mohly být na 1010 cm^{-1} (nevýrazné, slabé rameno) a 1136 cm^{-1} (slabý pás). V přiblížení se skutečně vyskytovaly dva typy krystalů – bílé jehličkovité a dvojčatné krystaly tvarů typických pro sádrovec a mnohem tenčí jehlicovité bílé krystalky rozenitu. Výsledky získané laboratorním mikrospektrometrem pak záležely na tom, v jaké podobě se vzorek nacházel. Lehce rozmáčkнутý agregát ukazoval variabilní složení na různých místech s rozdílným poměrem sádrovce a rozenitu (Obrázek 19). Při těchto měřeních se občas vyskytl pás 975 cm^{-1} , jenž by mohl náležet třetí fázi, možná melanteritu. Jeho přítomnost však zůstala nepotvrzena. Vypreparovaný agregát tvořený tence jehličkovitými krystalky poté ukázal téměř čistý rozenit. RTG analýza určila složení na rozenit a sádrovec s příměsí neznámé fáze.



Obrázek 19: Ramanova spektra vzorku VA4 měřených na různých místech (mikrospektrometr Renishaw 785 nm). Lze si povšimnout rozdílné intenzity jednotlivých pásmů indikující rozdílný podíl sulfátových fází. Podle spektra (A) je přítomen především sádrovec s podílem rozenitu; podle spektra (B) se vyskytuje sádrovec a rozenit s malým podílem nejspíše melanteritu; podle spektra (C) je přítomen rozenit s malým podílem sádrovce.

VA5. Vzorek odebraný na stěně jeskyně cca 6 metrů od vstupu se na první pohled žádnému sulfátovému minerálu nepodobal. Značně měkká a vlhká vrstva světle okrové barvy měla totiž jílovo-hlinité vzezření odpovídající spíše jílovému minerálu. Přestože spektra přístroje DeltaNu má poměrně špatnou kvalitu, zcela jasně je rozeznatelný pás kolem 1000 cm^{-1} , jež obvykle signalizuje přítomnost sulfátů. DeltaNu naměřil tento pás na hodnotě 1017 cm^{-1} s ramenem na 1032 cm^{-1} , přičemž je značně široký. Další polohy pásů a jejich přiřazení jsou přibližná kvůli špatné kvalitě spektra: 1135 cm^{-1} (v_3), 477 cm^{-1} (v_2), 607 cm^{-1} (v_4), a 250 cm^{-1} . Spektrum laboratorního mikrospektrometru se tvarově podobalo předchozímu. Potvrzen byl pás při 1018 cm^{-1} s ramenem 1039 cm^{-1} . I tak tento vzorek měl při vyšším výkonu laseru tendenci produkovat širší pásy, což obvykle značí termální degradaci nebo špatně krystalický materiál obecně. V mikroskopu se vzorek jevil kryptokrystalický s drobnými vláknitými krystaly. Podle tohoto popisu a porovnáním se známými minerály z Valachova byl vzorek označen za fibroferrit. V jediné dostupné studii (Seelos et al., 2010) se hodnoty Ramanovských pásů tohoto minerálu uvádějí při 1094 , 1006 , 517 a 218 cm^{-1} , což není v souladu s naměřenými daty. Podle následného potvrzení rentgenovou analýzou je však možné říci, že se skutečně jedná o Ramanova spektra fibroferritu.

VA6. Vzorek byl odebrán během druhého terénního měření za zvýšené vzdušné vlhkosti z místa, kde se před tím vyskytoval rozenit. Vytvářel kompaktní krystalické kůry se zelenomodrým nádechem, proto se usuzovalo, že se bude jednat o heptahydrát síranu železnatého – melanterit. DeltaNu poskytlo spektrum průměrné kvality s rozeznatelnými sulfátovými pásy. Intenzivní pás 976 cm^{-1} byl přiřazen módu v_1 síranového tetraedru. Další pásy náležící melanteritu se nalézaly při 1102 cm^{-1} (slabý pás v_2 módu), při 445 cm^{-1} s ramenem 461 cm^{-1} (v_2 mód) a rameno na sádrovcovém pásu na hodnotě 608 cm^{-1} (v_4 mód). V tomto spektru se vyskytovaly i spektrální signatury signalizující přítomnost sádrovce. Ten se na druhou stranu prakticky neprojevil ve spektru přístroje Rigaku. Mód v_1 v tomto poměrně kvalitním spektru produkoval signál při hodnotě $979,5\text{ cm}^{-1}$. Ostatní pásy byly spíše málo intenzivní nebo široké. Zaznamenány byly pásy módu v_3 (1138 a 1106 cm^{-1}) a módu v_2 (462 a 444 cm^{-1}). Při pozdějším bližším prohlížení přivezeného vzorku za účelem separace malého množství pro mikroramanovskou analýzu se ukázalo, že kromě jemně krystalického nazelenalého melanteritu a charakteristických krystalků sádrovce se začali objevovat i vláknité krystaly rozenitu. Ačkoli spektrum odebraného čistého melanteritu vykazovalo větší šířku pásů (kromě v_1 módu), polohy pásů se zásadně neliší od těch výše uvedených ve spektrech naměřených *in situ*. Podle rentgenové difrakční analýzy by se mělo jednat o nepříliš čistý melanterit.

VA7. V rámci druhého terénního měření byla v jeskyni opětovně měřena měkká světlá kůra, z které pochází předchozí vzorek VA5, za účelem vyzkoušení jiného excitačního laseru. Přístroj Rigaku poskytl spektrum horší kvality, ačkoli pás módu v_1 měl šířku znatelně menší. Oproti předchozímu měření se však tento pás objevil při 1011 cm^{-1} místo 1017 cm^{-1} s náznakem ramena kolem 1032 cm^{-1} . Kvůli vysoké míře šumu jsou také pozice ostatních pásů pouze přibližné: 1130 a 1070 cm^{-1} (v_2) a 518 , 497 a 400 cm^{-1} (v_2). Ve spektru druhého přenosného přístroje (DeltaNu) se hlavní v_1 pás vyskytoval ještě níže, na 1008 cm^{-1} . Další pásy jsou však už překryty šumem a jejich umístění je z větší míry nejednoznačné. Posun v_1 pásu potvrdil u tohoto vzorku i laboratorní spektrometr (1011 cm^{-1}). Spektra tohoto vzorku se více shodují s údaji v literatuře - 1094 , 1006 , 517 a 218 cm^{-1} (Seelos et al., 2010). Přestože se tak tato spektra se spektry vzorku VA5 plně neshodují, rentgenová analýza prokázala fibroferrit i v tomto vzorku, přičemž rozdílná spektra mohou mít spojitost se špatnou krystalinitou nebo čistotou tohoto minerálu.

VA8. U trhliny ve stěně jeskyně nad jezírkem se nalézal sněhově bílý povlak, zřejmě vzniklý evaporací stékající vody. Spektra obou přístrojů byla špatné kvality, ve své podstatě byl rozeznatelný pouze pás na hodnotách 984 cm^{-1} (DeltaNu) a 983 cm^{-1} (Rigaku) obvykle asociovaný se symetrickou stretching vibrací v $(\text{SO}_4)^{2-}$ aniontu. Odebraný vzorek v přiblížení vypadal celkově jako amorfni bez viditelných krystalů. Tato vlastnost mohla způsobit, že i na laboratorním spektrometru pásy odpovídající v_3 (1124 cm^{-1}), v_2 (450 cm^{-1}) a v_4 (615 cm^{-1}) vibracím byly zaznamenány značně široké. Pás $983,5\text{ cm}^{-1}$ poté

odpovídal předchozím údajům, i když jeho tvar může naznačovat přítomnost ještě jednoho pásu na $1005,5\text{ cm}^{-1}$, možná indukující přítomnost sádrovce. Minerál tak nelze na základě jeho Ramanových spekter spolehlivě identifikovat. Pravděpodobná je špatně krystalická až amorfní hořečnatá fáze o vyšším stupni hydratace (hexahydrit, epsomit, undekahydrát). V úvahu připadají zástupci i halotrichitové skupiny (halotrichit, pickeringit), jejichž typický síranový pás se taktéž nalézá na hodnotách kolem 985 cm^{-1} (Locke et al., 2007). XRD analýza identifikovala ve vzorku pouze sádrovec, nicméně 90 % vzorku tvořily touto metodou neurčitelné amorfní fáze.

VA9. Sírově žluté agregáty byly po předchozí zkušenosti identifikovány jako minerál copiapitové skupiny. Kromě toho bylo díky zvýšené vlhkosti patrné, že tyto fáze vznikají odpařováním žluto-oranžových kůr kašovitě až gelovité konzistence. Tvar a přítomnost specifických pásů v naměřených Ramanových spektrech skutečně copiapitovou skupinu potvrzuje. Přístroj DeltaNu zachytil typický dvojitý pás módu ν_1 na hodnotách 1017 a 997 cm^{-1} . Ostatní hodnoty souhlasí s předchozími naměřenými i referenčními daty. U přístroje Rigaku byla situace složitější. Dvojitý pás byl změřen v oblati kolem 1018 a 995 cm^{-1} , ačkoli u vyšší z uvedených hodnot se jedná spíše o rameno. Typický široký plochý pás pro mód ν_3 se vyskytoval při 1130 a 1100 cm^{-1} , třetí z ν_3 pásů je však velice špatně rozeznatelný při 1221 cm^{-1} . Vibrační mód ν_2 se poté projevil v podobě pásu při 476 cm^{-1} . Šlo rozlišit i jeden z pásů módu ν_4 při 603 cm^{-1} , ačkoli v této spektrální oblasti je u Rigaku nutné dát pozor na falešné signály. Identitu vzorku podporuje i laboratorní Ramanova spektroskopie, kde navíc podle přítomnosti ramena kolem 1005 cm^{-1} lze usuzovat přímo na copiapit, ačkoli podle pásu 1103 se může jednat též o magnesiocopiapit. XRD analýza ve vzorku určila magnesiocopiapit s minoritním zastoupením sádrovce a alunogenu.

VA10. Na mnoha kamenech v suti zapadané do jeskyně se nacházely nápadné žluto-oranžové povlaky, jež jsou charakteristické pro jarositové fáze. Přístroj DeltaNu naměřil nadprůměrné spektrum, kterému dominovala kombinace pásů specifické intenzity typické pro jarosit: 1009 cm^{-1} (ν_1), 1101 cm^{-1} (ν_3) a 230 cm^{-1} (vibrace O-Fe). Další specifické pásy se nacházely na pozicích 1166 a 1150 cm^{-1} (ostatní pásy módu ν_3), 450 a 433 cm^{-1} (ν_2) a 620 a 565 cm^{-1} (ν_4). Bohužel, přístrojem Rigaku se podobného úspěchu dosáhnout nepodařilo. Kromě možných pásů 1104 a 459 cm^{-1} patří všechny ostatní Ramanovské signatury sádrovci. Skutečně, v přiblížení se jednalo o jemně krystalickou sádrovcovou kůru s tenčím či silnějším povlakem žlutých krystalků, jež při použití Ramanovy mikrospektrometrie poskytly prakticky čisté jarositové spektrum. Relativně vysoká hodnota u pásu pro vibraci O-Fe (230 cm^{-1}) by mohlo navíc ukazovat na natrojarosit, ačkoli s jistým podílem jarositu. Ze sulfátových fází identifikovaných metodou XRD byl ve vzorku přítomen sádrovec a směs K- a hydronium jarositu.

VA11s. Toto měření má demonstrovat použití přenosného spektrometru DeltaNu pro rychlé orientační mapování výskytu minerálů. Pravděpodobné fázové složení měřených vzorků bylo odhadnuto na sádrovec, jarosit a melanerit. Jako rozlišovací byly určeny pásy kolem 1136 cm^{-1} (sádrovec), 1100 cm^{-1} (jarosit), 1010 cm^{-1} (sádrovec a jarosit), 978 cm^{-1} (melanerit) a $220\text{-}230\text{ cm}^{-1}$ (jarosit). Více pásů jarositu a sádrovce bylo využito z důvodu překrytí jejich ν_1 pásů. Interpretace spekter nebyla nijak problematická, všechny fáze generovaly ve sledované spektrální oblasti pásy dostatečné intenzity. V pěti případech se vyskytoval sádrovec samotný, ve čtyřech se vyskytoval i s příměsí jarositu. Jarosit se jako čistý vyskytl pouze jednou. Stejně tak jako směs melanteritu a sádrovce a v jednom případě i čistý melanerit. Využití specifických a intenzivních pásů v úzkém spektrálním rozsahu může tedy vést k identifikaci směsí obsahujících 2-3 fáze i v podmínkách *in situ*, známe-li orientační minerální složení. Samozřejmě pouze za předpokladu jejich dostatečných spektrálních odlišností.

5.3. Poznatky o terénním měření a přenosných spektrometrech

Měření v terénních podmínkách je spojeno s řadou praktických problémů, jež mohou omezovat v práci a je nutno jim proto věnovat pozornost. Při měření minerálů přímo na výchozech, kdy je spektrometr držen v ruce, se přednostním problémem stává stabilita spektrometru a správné zaostření na analyzovaný minerál. Oba použité spektrometry mají moderní „pistolový“ design, který by měl operátorovi umožnit

lepší úchop a zajištění v potřebné pozici po nezbytnou dobu. Při delších dobách měření přesto činilo udržení spektrometru v klidu obtíž. Především spektrometr Rigaku se svoji vyšší hmotností a nutností obsluhovat přístroj přes vestavěný displej prakticky znemožňuje za těchto podmínek jedné osobě měřit s nastavením vyšším než cca 10 sekund, protože u tohoto stroje se pro vyšší kvalitu spekter stejnou dobu načítají i údaje o aktuálním spektrálním pozadí. Nicméně pro většinu krystalických fází postačují i takto nastavené kratší časy. Pokud jsou vyžadovány časy delší, je poté třeba spektrometr a analyzovaný vzorek určitým způsobem zafixovat. V praxi stačilo minerál z výchozu opatrně odebrat a spektra naměřit na improvizované pevné podložce, na které spektrometr ležel. V některých případech by šlo využít i některé speciální podstavce a držáky, jež jsou využívány pro zajištění spektrometrů při výzkumu uměleckých děl (e.g. Vandenabeele et al., 2004). Pro běžné geologické aplikace je však toto uspořádání nepraktické. Nižší mobilita v těžkém terénu, relativně špatná přístupnost výchozů a nerovný povrch v jejich okolí upřednostňuje malé přístroje s nekomplikovaným ovládním. Výše zmiňované ovládní přístroje Rigaku přes zabudovaný dotykový displej je pokrokem, nicméně se ukázalo, že způsobuje jednomu operátorovi problém efektivně stroj ovládat, zvláště pokud se analyzovaný objekt nachází ve větší výšce. Software přístroje navíc prakticky neumožňoval využívat předdefinované režimy měření. DeltaNu, spektrometr starší konstrukce, ovládný přes kabelem připojený počítač/notebook umožňuje snazší manipulaci a lepší kontrolu nad samotným měřením i vlivem jistého usnadnění v nastavení řídicího softwaru. Přesto toto uspořádání může být problematické v situacích, kdy je zkoumané místo v krajně nepřístupné pozici a operátoři tak nemají odpovídající prostor pro práci. Bezdrátové spojení spektrometru a ovládacího zařízení (notebook, PDA zařízení, tablet) by zajistilo kromě odpovídajícího komfortu i bezpečnost během měření. U novějších spektrometrů je taková možnost výrobci již nabízena.

Přímý vliv na postup identifikace minerálu podle obdrženého spektra má velikost plochy ozářené fokusovaným laserovým paprskem. Jedná se o zásadní rozdíl mezi laboratorními a přenosnými spektrometry. V laboratorních podmínkách dosahujeme využitím výkonné optické soustavy fokusace v řádech mikrometrů, zatímco průměr fokusovaného laserového svazku malých spektrometrů bývá od 0,3 do 1,5 mm. Ozářená plocha je mnohem větší a detektor zachytí více rozptýleného záření, jež mohlo generovat vícero minerálních fází. Na základě provedených měření *in situ* nelze jednoznačně rozhodnout, zdali se jedná spíše o výhodu nebo ne. U výkvětu druhotných sulfátů se směsným, jemně krystalickým fázím nevyhne, v terénních podmínkách je od sebe separovat není možné a v získaných spektrech se objeví Ramanovské signatury převládajících složek měřené směsi. Interpretace je sice ztížená, na druhou stranu dostáváme celkový přehled o zastoupení jednotlivých minerálů v malém počtu měření. Bodová mikrospektrometrická analýza poskytuje přehlednější data, nicméně výsledky minerálního složení založených na málo měřeních mohou být zkreslené. Příkladem může být vzorek VA4. Podle přenosného spektrometru se jedná o směs sádrovce a rozenitu, podle měření laboratorního mikrospektrometru na neporušeném vzorku se jedná o rozenit. Zde samozřejmě záleží, jaké konkrétní krystaly si vybereme k měření, což výsledky činí neobjektivními. Patříčně jiných závěrů bychom dosáhly při napráškování vzorku. Při pokusném rozmáčknutí vzorek generoval v různých bodech spektra, ze kterých byla vidět přítomnost rozenitu, sádrovce a v několika případech možná i pás melanteritu. Navíc podle různých poměrů intenzit dominantního ν_1 pásu bylo očividné, že obsahy fází jsou proměnlivé. Zajímá-li nás z jakéhokoli důvodu spektrum konkrétní fáze, jejíž krystal je však menší než cca 1mm, je prakticky nemožné přenosným přístrojem čisté spektrum naměřit, zároveň by byl problém na ni fokusovat laserový svazek. Bývá totiž složité odhadnout, jaké konkrétní místo na vzorku bylo měřeno.

Třetím výrazným problémem, na který je třeba v terénu brát ohled, je sluneční svit, který může natolik zahltnit detektor, že rozptýlené záření nebude zachyceno. Lze předpokládat, že výrobci přenosných zařízení s tímto faktorem počítají a přístroje vybaví odpovídajícími filtry. Spoléhat se na to však nelze. Téměř všechna zde prezentovaná spektra z terénních měření (výchozů nebo odebraných vzorků) byla pokud možno získávána bez přímého osvitlu sluncem. Běžné rozptýlené světlo a polostín na kvalitu

spekter nemělo u obou přístrojů prakticky žádný vliv. Přesto by měla být snaha měřené vzorky vhodně zakrývat pro vyloučení případných nežádoucích vlivů.

5.4. Implikace pro exobiologii

Na téma detekce přírodních sulfátů pro potřeby exobiologie bylo publikováno několik prací, které využívali buď laboratorní spektroskopii nebo mobilní přístroj se samostatnou optickou hlavicí. Přehled některých je uveden v Tabulce 8. O využití lehkých přenosných spektrometrů pro identifikaci přírodních sulfátových fází v obtížných terénních podmínkách se dostupná literatura téměř nezmiňuje. Byla ovšem publikována řada prací na téma využití přístrojů s vlnovou délkou 532 i 785 nm pro identifikaci extrémofilních organismů osidlujících sulfátové a halitové krusty (e.g. Jehlička et Oren, 2013), během kterých byl nejčastěji detekován sádrovec. Téměř čisté sádrovcové sedimenty byly předmětem terénní práce využívající spektrometr DeltaNu (Olcott Marshall et Marshall, 2014). Ačkoli je sádrovec nejrozšířenějším pozemským sulfátem a v některých terestrických analogiích Marsu je velmi hojným, ne-li dominantním minerálem, na povrchu Marsu byly zjištěny rozsáhlé sedimentární formace tvořeny sulfáty železa a hořčíku, jejichž zvětráváním se tyto fáze stávají součástí regolitové vrstvy a atmosférického prachu. Sádrovec generuje velmi jasná a rozpoznatelná Ramanova spektra při použití prakticky libovolných spektrometrů a jsou dostupná v mnoha studiích i v této práci (e.g. vzorky KH4 a VA3). Fe- a Mg-sulfáty v přirozených podmínkách vytváří mechanické a izomorfní směsi o nejrůznějším stupni hydratace, navíc špatně makroskopicky rozeznatelných, a není důvod si nemyslet, že takovou podobu budou nabývat i na Marsu. Sondy vybavené Ramanovským spektrometrem pátrajících v oblastech jejich výskytu tak mohou poskytnout spektra poměrně složitá k interpretování. Výše prezentované výsledky nicméně ukazují, že i za složitých podmínek lze minerální složení přibližně stanovit. Jednoduché sulfáty, které mají na pozici kationtu pouze jeden prvek – vápník, železo obojího mocenství a hořčík, nejsou tolik náchylné k izomorfním změnám a podobu jejich spekter nejvíce ovlivňuje stav hydratace, ve kterém se nalézají. Odlišnosti ve spektrech v jednotlivých řadách hydratovaných sulfátů jsou dostatečně známy a identifikaci v takovém případě provést pouze podle ν_1 pásu a několik dalších. Omezený spektrální rozsah detektorů totiž neumožňuje porovnávat přímo pásy generované vibracemi vazeb H-O-H. Do této skupiny lze zahrnout i jednoduché sulfáty sodíku a některé fáze evaporitického původu obsahující dva kationty kombinace Na, Ca a Mg. Identifikace komplexnějších železitých sulfátů již není zdaleka tak přesná. Kvůli složitějším uspořádáním, u kterých se na pozici M^{1+} a M^{2+} může střídát více prvků, je velmi častá izomorfie, což dává vzniknout skupinám o dvou i více koncových členech. V této práci byly měřeny fáze ze skupiny jarositu a copiapitu, platí to však i pro jejich protějšky obsahující hliník, například alunity. Jako kationty nejčastěji vystupují K^+ , Na^+ , $(H_3O)^+$, Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} a Al^{3+} , na Zemi se lze setkat i s amonným kationtem, stříbrem, olovem aj. Tvary Ramanových spekter jsou s výskytem specifických pásů a intenzit u jarositové a copiapitové skupiny velmi charakteristické a nezaměnitelné. Poloha Ramanovských pásů je u koncových členů lehce odlišná a detektor přenosných přístrojů nedokáže drobné odchylky nebo diagnostické slabé pásy spolehlivě zachytit. Zatímco pásy v jedné spektrální oblasti mohou indikovat jednu fázi, jiná spektrální oblast se může podobat jinému členu skupiny (typické pro vzorek copiapitu z testovací etapy). Hodnoty v dostupné literatuře jsou také dosti variabilní. Velmi záleží, jestli byl daný vzorek synteticky připraven nebo z jaké lokality pocházel. U přírodních vzorků těchto sulfátů lze proto velmi přesně určit skupinu, do které patří. Konkrétní fázové složení lze pouze odhadnout. V tomto by velmi pomohla alespoň kvalitativní prvková analýza, která by pomohla určit prvky na pozicích kationtů. Pro terénní úlohy v kombinaci s terénní Ramanovou spektroskopií připadá v úvahu rychle se vyvíjející metoda přenosné rentgenfluorescenční analýzy. Pro budoucí využití v průzkumu Sluneční soustavy je možno uvažovat i o metodě spektrometrie laserem indukovaného mikroplazmatu (LIBS), která byla původně součástí i mise ExoMars.

Tabulka 8: Výběr prací zaměřených na studium přírodních sulfátů Ramanovou spektroskopií pro potřeby exobiologie

Studie	Lokalita	Spektrometr	Analýza	Zjištěné minerály
Frost et al. 2007	El Jaroso, Španělsko	Renishaw 1000 Raman microscope 633 nm	laboratorní	halotrichit jarosit komplexní směs sulfátů
Sobron et Alpers 2013	Iron Mountain, USA	WiTec alpha300 R 532,14 nm	laboratorní	sádrovec ferricopiapit – copiapit melanterit coquimbit voltait
Rull et al. 2009	Rio Tinto, Španělsko	B&W TEC i-Raman 532 nm	<i>in situ</i>	epsomit – hexahydrit rozenit jarosit copiapit
Kong et al., 2014	Dalangtan Playa, Čína	B&W TEC i-Raman 532 nm	<i>in situ</i>	kieserit – sanderit – starkeyit pentahydrit – hexahydrit
Olcott Marshall et Marshall, 2014	Great Salt Plains, USA	DeltaNu Inspector Raman 785 nm	<i>in situ</i>	sádrovec
Tato práce	Valachov, ČR	Rigaku FirstGuard 532 nm a DeltaNu Inspector Raman 785 nm	<i>in situ</i>	sádrovec rozenit – melanterit fibroferrit copiapit – magnesiumcopiapit K-jarosit – hydroniumjarosit amorfní Mg-síran
Tato práce	Kaňk, ČR	Rigaku FirstGuard 532 nm a DeltaNu Inspector Raman 785 nm	<i>in situ</i>	sádrovec jarosit schwermannit ? bukovskýit

Z hlediska mise ExoMars je důležitým aspektem, v jaké formě a podobě se bude konkrétní vzorek měřit. V této práci se pracovalo výhradně s přírodními neupravovanými minerálními vzorky jednak kvůli zabránění nechtěným fázovým změnám, předně ale z důvodu testování přenosných spektrometrů *in situ* na materiálu, který si zachovává původní vlastnosti jako je špatná či dobrá krystalinita nebo nehomogenita vzorku, a jestli je možné spektra odpovídající kvality změřit v rozumném čase (maximálně v řádech desítek sekund). Pro ExoMars Rover byl vybrán jiný koncept, při kterém bude vzorek rozdrcen a slisován. Takové uspořádání bylo zvoleno kvůli jiným analytickým metodám, implementování jistého stupně automatizace a semikvantitativní analýze podle Ramanových spekter, nicméně za cenu ztráty texturního a strukturního kontextu vzorku. Vytvářená metodika se více podobá laboratorní mikroanalýze, dosahuje ale prozatím dobrých výsledků na jednoduchých minerálech a organických látkách a to i v malých množstvích (Lopez-Reyes et al., 2013).

Otázka vhodnější vlnové délky pro identifikaci sulfátů *in situ* zůstává nezodpovězena. Z prezentovaných výsledků se může zdát, že přístroj DeltaNu vybavený laserem vlnové délky 785 nm poskytoval spektra vyšší kvality než přístroj Rigaku s laserem vlnové délky 532nm. Pravda to je pouze do určité míry. Prakticky všechna data byla ve vzájemné shodě. U 785 nm excitace nebyla fluorescence, často popisovaná u této vlnové délky, zásadním problémem. Částečně z důvodu, že sulfáty mají obvykle světlé

barvy. Špatná úroveň spekter získaných 532 nm excitací jde přičíst provedení a chybám spektrometru, nikoli použité vlnové délce, protože provedená měření na laboratorním mikrospektrometru při použití podobné vlnové délky 514 nm dosahovala o poznání kvalitnějších výsledků. Lze předpokládat, že jiné přenosné spektrometry vybavené 532nm laserem by si vedly lépe.

6. ZÁVĚR

Terénní Ramanova spektroskopie je poměrně nová a perspektivní analytická metoda schopná umožnit identifikaci minerálních fází i v komplikovaných venkovních podmínkách. Vzhledem k přednostem, jako je nedestruktivní povaha a nekomplikovaná instrumentace a metodika, byla tato metoda zařazena mezi pravděpodobné kandidáty pro misi ExoMars i jiné další, jejichž cílem je průzkum povrchu a podpovrchových útvarů planety Mars a hledání stop života. Rozsáhlý výskyt hornin bohatých na sulfáty převážně obsahující Mg, Fe a Ca o různém obsahu vody v sedimentárních sekvencích vede k nutnosti testování Ramanových spektrometrů a prověření jejich způsobilosti získávat spektra sulfátů odpovídající kvality na přírodních vzorcích v podmínkách *in situ*.

V první části této práce se podařilo testovat jeden z mála komerčně dostupných lehkých Ramanovských spektrometrů s excitačním laserem 532 nm, Rigaku FirstGuard, na kolekci deseti vzorků zastupujících běžné i méně běžné sulfáty evaporitického nebo alteračního původu. Měření v laboratorních podmínkách ukázalo, že spektra získaná přenosným spektrometrem jsou pro stejné minerály v relativně dobré shodě se spektry obdržené laboratorním mikrospektrometrem. Spektrometr Rigaku nicméně do spekter zanašel řadu chyb technického rázu, které zhoršovaly jejich celkovou kvalitu.

Druhá část práce se zabývala terénním použitím lehkých přenosných spektrometrů, DeltaNu Inspector Raman (785 nm) a Rigaku FirstGuard (532 nm), pro detekci sulfátů volně vznikajících v přírodě. Jako studované lokality byly vybrány místa s výskytem sekundárních sulfátů v České republice, Kaňk u Kutné Hory a PP Valachov na Rakovnicku. Na základě naměřených spekter byly s větší či menší jistotou rozpoznány čisté fáze (sádrovec, jarosit, copiapit, fibroferrit, bukovskýit) a jejich směsi (sádrovec, rozenit, melanterit, jarosit, nejspíše amorfní Mg-fáze). Za podmínky krátkých časů měření spektrometr DeltaNu poskytoval spektra průměrné až nadprůměrné kvality. Spektrometr Rigaku naměřil spektra spíše horší kvality, avšak oba spektrometry byly v dobré shodě. Fyzická podoba a vlastnosti spektrometrů jsou pro terénní měření dostatečné, ačkoli spektrometr Rigaku má příliš vysokou hmotnost pro držení v ruce během delších časů měření.

Potvrdila se tak schopnost přenosných spektrometrů měřit přírodní sulfátové fáze i za zhoršených okolních podmínek, přičemž kvalita spekter umožňovala základní identifikaci přítomných fází. I přes tyto pozitivní výsledky terénní Ramanova spektroskopie zatím neumožňuje rutinní měření v naprosto neznámých terénních podmínkách bez orientační znalosti vyskytujících se minerálů. Běžné sulfáty (sádrovec) jsou rozpoznány snadno. U méně obvyklých sulfátů (jarosit, copiapit), které jsou typické izomorfií, lze doporučit dodatečnou metodu, která by potvrdila závěry vyplývající z měření přenosnými spektrometry. V úvahu připadá laboratorní Ramanova spektroskopie, rentgenová difrakční analýza či některá z metod terénní nebo laboratorní prvkové analýzy (XRF).

7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- Amaral G., Martínez-Frías J. a Vázquez L., 2007. UV shielding properties of jarosite vs. gypsum: astrobiological implications for Mars. *World Appl. Sci. J.*, 2: 112-116.
- Arvidson R., Poulet F., Bibring J.-P., Wolff M., Gendrin A., Morris R., Freeman J., Langevin Y., Mangold N. a Bellucci G., 2005. Spectral reflectance and morphologic correlations in eastern Terra Meridiani, Mars. *Science*, 307: 1591-1594.
- Aubrey A., Cleaves H.J., Chalmers J.H., Skelley A.M., Mathies R.A., Grunthaner F.J., Ehrenfreund P. a Bada J.L., 2006. Sulfate minerals and organic compounds on Mars. *Geology*, 34: 357-360.
- Barashkov M., Komyak A. a Shashkov S., 2004. Vibrational Spectra and Structure of Potassium Alum $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 [(H_2O)_x(D_2O)_{1-x}]$. *J. Appl. Spectrosc.*, 71: 328-333.
- Bibring J.-P., Langevin Y., Gendrin A., Gondet B., Poulet F., Berthé M., Soufflot A., Arvidson R., Mangold N. a Mustard J., 2005. Mars surface diversity as revealed by the OMEGA/Mars Express observations. *Science*, 307: 1576-1581.
- Bibring J.-P., Langevin Y., Mustard J.F., Poulet F., Arvidson R., Gendrin A., Gondet B., Mangold N., Pinet P. a Forget F., 2006. Global mineralogical and aqueous Mars history derived from OMEGA/Mars Express data. *Science*, 312: 400-404.
- Buzgar N., Buzatu A. a Sanislav I.V., 2009. The Raman study on certain sulfates. *An. Stiint. U. Al. I-Mat*, 55: 5-23.
- Clark B., Morris R., McLennan S., Gellert R., Jolliff B., Knoll A., Squyres S., Lowenstein T., Ming D. a Tosca N., 2005. Chemistry and mineralogy of outcrops at Meridiani Planum. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 240: 73-94.
- Clark B.C., 1993. Geochemical components in Martian soil. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 4575-4581.
- Clark B.C. a Van Hart D.C., 1981. The salts of Mars. *Icarus*, 45: 370-378.
- Cockell C.S. a Knowland J., 1999. Ultraviolet radiation screening compounds. *Biol. Rev. Camb. Philos. Soc.*, 74: 311-345.
- Courrèges-Lacoste G.B., Ahlers B. a Pérez F.R., 2007. Combined Raman spectrometer/laser-induced breakdown spectrometer for the next ESA mission to Mars. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectros.*, 68: 1023-1028.
- Culka A., Jehlička J. a Čapoun T., 2014. Outdoor use of mobile Raman spectrometers to study the solutions and ices of amino acids. *J. Raman Spectrosc.*, 45: 179-187.
- Culka A., Jehlička J., Vandenabeele P. a Edwards H., 2011. The detection of biomarkers in evaporite matrices using a portable Raman instrument under Alpine conditions. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectros.*, 80: 8-13.
- Culka, A., Košek, F., Drahot, P. a Jehlička, J., 2014. Use of miniaturized Raman spectrometer for detection of sulfates of different hydration states - significance for Mars studies. Manuskript v přípravě.
- Dickinson R., Dillon R. a Rasetti F., 1929. Raman spectra of polyatomic gases. *Phys. Rev.*, 34: 582.
- Edwards H.G., Vandenabeele P., Jorge-Villar S.E., Carter E.A., Perez F.R. a Hargreaves M.D., 2007. The Rio Tinto Mars analogue site: an extremophilic Raman spectroscopic study. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectros.*, 68: 1133-1137.
- Fiala F., 1977. Proterozoický vulkanismus Barrandienu a problematika spilitu. *J. Geol. Sci.*, 30: 7-247.
- Fishbaugh K.E., Poulet F., Chevrier V., Langevin Y. a Bibring J.P., 2007. On the origin of gypsum in the Mars north polar region. *J. Geophys. Res. - Planet*, 112: E07002.

- Frost R.L., 2011. A Raman spectroscopic study of copiapites $\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+} (\text{SO}_4)_6 (\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$: environmental implications. *J. Raman Spectrosc.*, 42: 1130-1134.
- Frost R.L. a Klopogge J.T., 2001. Raman microscopy study of kalinite, tschermigite and loncreekite at 298 and 77K. *Neues Jahrbuch Mineral. Monatsh.*, 27-40.
- Frost R.L., Weier M., Martinez-Frias J., Rull F. a Jagannadha Reddy B., 2007. Sulphate efflorescent minerals from El Jaroso Ravine, Sierra Almagrera—an SEM and Raman spectroscopic study. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectros.*, 66: 177-183.
- Frost R.L., Wills R.-A., Weier M.L., Martens W. a Mills S., 2006. A Raman spectroscopic study of selected natural jarosites. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectros.*, 63: 1-8.
- Gabašová A., Ondruš P. a Veselovský F., 2004. *Revize druhotných minerálů na lokalitě Valachov*. In: Digitální registr ÚSOP, 4 str.
- Gaillard F., Michalski J., Berger G., McLennan S.M. a Scaillet B., 2013. Geochemical reservoirs and timing of sulfur cycling on Mars. *Space Sci. Rev.*, 174: 251-300.
- Gellert R., Rieder R., Brückner J., Clark B., Dreibus G., Klingelhöfer G., Lugmair G., Ming D., Wänke H. a Yen A., 2006. Alpha particle X-ray spectrometer (APXS): Results from Gusev crater and calibration report. *J. Geophys. Res. - Planet*, 111: E02S05.
- Gendrin A., Mangold N., Bibring J.-P., Langevin Y., Gondet B., Poulet F., Bonello G., Quantin C., Mustard J. a Arvidson R., 2005. Sulfates in Martian layered terrains: the OMEGA/Mars Express view. *Science*, 307: 1587-1591.
- Golden D., Ming D.W., Morris R.V. a Mertzman S.A., 2005. Laboratory-simulated acid-sulfate weathering of basaltic materials: Implications for formation of sulfates at Meridiani Planum and Gusev crater, Mars. *J. Geophys. Res. - Planet*, 110: E12S07.
- Grotzinger J., Bell J., Herkenhoff K., Johnson J., Knoll A., McCartney E., McLennan S., Metz J., Moore J. a Squyres S., 2006. Sedimentary textures formed by aqueous processes, Erebus crater, Meridiani Planum, Mars. *Geology*, 34: 1085-1088.
- Grotzinger J.P., Arvidson R., Bell J. J., Calvin W., Clark B., Fike D., Golombek M., Greeley R., Haldemann A. a Herkenhoff K., 2005. Stratigraphy and sedimentology of a dry to wet eolian depositional system, Burns formation, Meridiani Planum, Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 240: 11-72.
- Hamilton A. a Menzies R.I., 2010. Raman spectra of mirabilite, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and the rediscovered metastable heptahydrate, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. *J. Raman Spectrosc.*, 41: 1014-1020.
- Haskin L.A., Wang A., Jolliff B.L., McSween H.Y., Clark B.C., Des Marais D.J., McLennan S.M., Tosca N.J., Hurowitz J.A. a Farmer J.D., 2005. Water alteration of rocks and soils on Mars at the Spirit rover site in Gusev crater. *Nature*, 436: 66-69.
- Hayez V., Guillaume J., Hubin A. a Terryn H., 2004. Micro-Raman spectroscopy for the study of corrosion products on copper alloys: setting up of a reference database and studying works of art. *J. Raman Spectrosc.*, 35: 732-738.
- Holub M., Hoffman V., Mikuš M. a Trdlicka Z., 1982. Polymetallic mineralization of Kutná Hora ore district. *Sbor. geol. Ved, ložisk. Geol. Mineral*, 23: 69-123.
- Hurowitz J.A. a McLennan S.M., 2007. A ~ 3.5 Ga record of water-limited, acidic weathering conditions on Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 260: 432-443.
- Chapman M.G. a Tanaka K.L., 2001. Interior trough deposits on Mars: Subice volcanoes? *J. Geophys. Res. - Planet*, 106: 10087-10100.
- Chio C.H., Sharma S.K. a Muenow D.W., 2005. Micro-Raman studies of hydrous ferrous sulfates and jarosites. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectros.*, 61: 2428-2433.

- Chou I., Seal II R.R. a Wang A., 2013. The stability of sulfate and hydrated sulfate minerals near ambient conditions and their significance in environmental and planetary sciences. *J. Asian Earth Sci.*, 62: 734-758.
- Christensen P., Wyatt M., Glotch T., Rogers A., Anwar S., Arvidson R., Bandfield J., Blaney D., Budney C. a Calvin W., 2004. Mineralogy at Meridiani Planum from the Mini-TES experiment on the Opportunity Rover. *Science*, 306: 1733-1739.
- Jehlička J., Culka A., Vandenabeele P. a Edwards H.G., 2011. Critical evaluation of a handheld Raman spectrometer with near infrared (785nm) excitation for field identification of minerals. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectros.*, 80: 36-40.
- Jehlička J., Edwards H. a Oren A., 2013. Bacterioruberin and salinixanthin carotenoids of extremely halophilic Archaea and Bacteria: a Raman spectroscopic study. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectros.*, 106: 99-103.
- Jehlička J., Vitek P., Edwards H., Hargreaves M. a Čapoun T., 2009a. Fast detection of sulphate minerals (gypsum, anglesite, baryte) by a portable Raman spectrometer. *J. Raman Spectrosc.*, 40: 1082-1086.
- Jehlička J., Vitek P., Edwards H., Heagraves M. a Čapoun T., 2009b. Application of portable Raman instruments for fast and non-destructive detection of minerals on outcrops. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectros.*, 73: 410-419.
- Jerz J.K. a Rimstidt J.D., 2003. Efflorescent iron sulfate minerals: Paragenesis, relative stability, and environmental impact. *Am. Mineral.*, 88: 1919-1932.
- Jirkovský R., 1930. Z mineralogie kyzových a kamenečných břidlic západočeského algonkia. *Čas. Nár. Muz.*, 12 pp.
- Johnson J., Bell J., Cloutis E., Staid M., Farrand W., McCoy T., Rice M., Wang A. a Yen A., 2007. Mineralogic constraints on sulfur-rich soils from Pancam spectra at Gusev crater, Mars. *Geophys. Res. Lett.*, 34: L13202.
- Klingelhöfer G., Morris R.V., Bernhardt B., Schröder C., Rodionov D.S., De Souza P., Yen A., Gellert R., Evlanov E. a Zubkov B., 2004. Jarosite and hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mössbauer spectrometer. *Science*, 306: 1740-1745.
- Kloprogge J. a Frost R., 2000. Raman microscopy at 77 K of natural gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Mater. Sci. Lett.*, 19: 229-231.
- Kloprogge J.T., Schuiling R.D., Ding Z., Hickey L., Wharton D. a Frost R.L., 2002. Vibrational spectroscopic study of syngenite formed during the treatment of liquid manure with sulphuric acid. *Vib. Spectrosc.*, 28: 209-221.
- Kong W., Wang A., Freeman J.J. a Sobron P., 2011. A comprehensive spectroscopic study of synthetic Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} and Al^{3+} copiapite by Raman, XRD, LIBS, MIR and vis-NIR. *J. Raman Spectrosc.*, 42: 1120-1129.
- Kong W., Zheng M., Kong F. a Chen W., 2014. Sulfate-bearing deposits at Dalangtan Playa and their implication for the formation and preservation of martian salts. *Am. Mineral.*, 99: 283-290.
- Lane M.D., Bishop J.L., Dyar M.D., King P.L., Parente M. a Hyde B.C., 2008. Mineralogy of the Paso Robles soils on Mars. *Am. Mineral.*, 93: 728-739.
- Langevin Y., Poulet F., Bibring J.-P. a Gondet B., 2005. Sulfates in the north polar region of Mars detected by OMEGA/Mars Express. *Science*, 307: 1584-1586.
- Ling Z. a Wang A., 2010. A systematic spectroscopic study of eight hydrous ferric sulfates relevant to Mars. *Icarus*, 209: 422-433.
- Locke A.J., Martens W.N. a Frost R.L., 2007. Natural halotrichites—an EDX and Raman spectroscopic study. *J. Raman Spectrosc.*, 38: 1429-1435.

- Lopez-Reyes G., Rull F., Venegas G., Westall F., Foucher F., Bost N., Sanz A., Catalá-Espí A., Vegas A. a Hermosilla I., 2013. Analysis of the scientific capabilities of the ExoMars Raman Laser Spectrometer instrument. *Eur. J. Mineral.*, 25: 721-733.
- Loun J., 2010. *Sekundární minerály As z hald na lokalitě Kaňk u Kutné Hory*. In: Diplomová práce - PřF MU, 89 str.
- Loun J., Čejka J., Sejkora J., Plášil J., Novák M., Frost R.L., Palmer S.J. a Keeffe E.C., 2011. A Raman spectroscopic study of bukovskýite $\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, a mineral phase with a significant role in arsenic migration. *J. Raman Spectrosc.*, 42: 1596-1600.
- Mangold N., Gendrin A., Gondet B., LeMouélic S., Quantin C., Ansan V., Bibring J.-P., Langevin Y., Masson P. a Neukum G., 2008. Spectral and geological study of the sulfate-rich region of West Candor Chasma, Mars. *Icarus*, 194: 519-543.
- Marlow J.J., Martins Z. a Sephton M.A., 2011. Organic host analogues and the search for life on Mars. *Int. J. Astrobiol.*, 10: 31-44.
- Massé M., Bourgeois O., Le Mouélic S., Verpoorter C., Spiga A. a Le Deit L., 2012. Wide distribution and glacial origin of polar gypsum on Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 317: 44-55.
- Mašek J. a Zoubek J., 1980. Návrh vymezení a označování hlavních stratigrafických jednotek barrandienského proterozoika. *Věst. Ústř. Úst. geol.*, 55: 121-123.
- Mazzetti L. a Thistlethwaite P., 2002. Raman spectra and thermal transformations of ferrihydrite and schwertmannite. *J. Raman Spectrosc.*, 33: 104-111.
- McCullom T.M. a Hynek B.M., 2005. A volcanic environment for bedrock diagenesis at Meridiani Planum on Mars. *Nature*, 438: 1129-1131.
- McCubbin F.M., Tosca N.J., Smirnov A., Nekvasil H., Steele A., Fries M. a Lindsley D.H., 2009. Hydrothermal jarosite and hematite in a pyroxene-hosted melt inclusion in martian meteorite Miller Range (MIL) 03346: Implications for magmatic-hydrothermal fluids on Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73: 4907-4917.
- McLennan S., Bell Iii J., Calvin W., Christensen P., Clark B., De Souza P., Farmer J., Farrand W., Fike D. a Gellert R., 2005. Provenance and diagenesis of the evaporite-bearing Burns formation, Meridiani Planum, Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 240: 95-121.
- McLennan S. a Grotzinger J., 2008. The sedimentary rock cycle of Mars. In: Bell J. (Ed.) *The Martian Surface-Composition, Mineralogy, and Physical Properties*. Vol. 1 - Cambridge University Press, str. 541-577.
- Metz J.M., Grotzinger J.P., Rubin D.M., Lewis K.W., Squyres S.W. a Bell J.F., 2009. Sulfate-rich eolian and wet interdune deposits, Erebus crater, Meridiani Planum, Mars. *J. Sediment. Res.*, 79: 247-264.
- Milliken R., Swayze G., Arvidson R., Bishop J., Clark R., Ehlmann B., Green R., Grotzinger J., Morris R. a Murchie S., 2008. Opaline silica in young deposits on Mars. *Geology*, 36: 847-850.
- Ming D.W., Mittlefehldt D.W., Morris R.V., Golden D., Gellert R., Yen A., Clark B.C., Squyres S.W., Farrand W.H. a Ruff S.W., 2006. Geochemical and mineralogical indicators for aqueous processes in the Columbia Hills of Gusev crater, Mars. *J. Geophys. Res. - Planet*, 111: E02S12.
- Murchie S., Arvidson R., Bedini P., Beisser K., Bibring J.P., Bishop J., Boldt J., Cavender P., Choo T., Clancy R.T., Darlington E.H., Des Marais D., Espiritu R., Fort D., Green R., Guinness E., Hayes J., Hash C., Heffernan K., Hemmler J., Heyler G., Humm D., Hutcheson J., Izenberg N., Lee R., Lees J., Lohr D., Malaret E., Martin T., McGovern J.A., McGuire P., Morris R., Mustard J., Pelkey S., Rhodes E., Robinson M., Roush T., Schaefer E., Seagrave G., Seelos F., Silverglate P., Slavney S., Smith M., Shyong W.J., Strohbahn K., Taylor H., Thompson P., Tossman B., Wirzburger M. a Wolff M., 2007.

- Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars (CRISM) on Mars Reconnaissance Orbiter (MRO). *J. Geophys. Res. - Planet*, 112: E05S03.
- Murchie S.L., Mustard J.F., Ehlmann B.L., Milliken R.E., Bishop J.L., McKeown N.K., Noe Dobrea E.Z., Seelos F.P., Buczkowski D.L. a Wiseman S.M., 2009. A synthesis of Martian aqueous mineralogy after 1 Mars year of observations from the Mars Reconnaissance Orbiter. *J. Geophys. Res. - Planet*, 114: E00D06.
- Myneni S.C., 2000. X-ray and vibrational spectroscopy of sulfate in earth materials. *Rev. Mineral. Geochem.*, 40: 113-172.
- Nasdala L., Smith D.C., Kaindl R. a Ziemann M.A., 2004. Raman spectroscopy: analytical perspectives in mineralogical research. In: A. Beran a E. Libowitzky (ed.) *Spectroscopic methods in Mineralogy*. Vol. 6 - EMU - Notes in Mineralogy. Eötvös University Press, Budapest, str. 281–343.
- ěmec J., 1983. Geologie chráněného přírodního výtvoru Valachov. *Bohemia centralis*, 12: 19-34.
- Olcott Marshall A. a Marshall C., 2014. Field Raman Analyses of Mars Analog Sites: Test Cases for Future Rover Missions. In: *11th International GeoRaman Conference*, St. Louis, Missouri, USA, June 15-19 2014, LPI Contributions No. 1783, str. 5079.
- Parafiniuk J., Dobrzycki Ł. a Woźniak K., 2010. Slavikite—Revision of chemical composition and crystal structure. *Am. Mineral.*, 95: 11-18.
- Pauliš P., 2000. *Nejzajímavější mineralogická naleziště Čech*. Kuttna, Kutná Hora, 136 str.
- Pauliš P. a Bartoš M., 2008. Středověké dobývání v Kutné Hoře. *Príspevky k dějinám dolování stříbra 2. Kutnohorsko 9/08 - vlastivědný sborník*, 1-44.
- Quantin C., Allemand P., Mangold N. a Delacourt C., 2004. Ages of Valles Marineris (Mars) landslides and implications for canyon history. *Icarus*, 172: 555-572.
- Rothschild L.J., 1990. Earth analogs for Martian life. Microbes in evaporites, a new model system for life on Mars. *Icarus*, 88: 246-260.
- Rull F., Klingelhöfer G., Sarrazin P., Medina J., Fleischer I., Blake D. a Martin Ramos J., 2010. Combined Raman-LIBS, Moessbauer and XRD In-Situ Mineral Analysis of Evaporite Minerals at Rio Tinto (Spain). In: *Astrobiology Science Conference 2010: Evolution and Life: Surviving Catastrophes and Extremes on Earth and Beyond*, League City, Texas, April 26-20 2010, LPI Contributions No. 1538, str. 5472.
- Rull F., Maurice S., Diaz E., Tato C., Pacros A. a RLS Team, 2011. The Raman laser spectrometer (RLS) on the ExoMars 2018 rover mission. In: *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, The Woodlands, Texas, March 7-11 2011, LPI Contribution No. 1608, str. 2400.
- Rull F., Sansano A., Sobron P., Lafuente B., Sarrazin P., Gailhanou M. a Blake D., 2009. Raman and XRD Field Characterisation of Sulfate Efflorescences at Rio Tinto (Spain). In: *Lunar and Planetary Science Conference Abstracts*, The Woodlands, Texas, March 23-27 2009, str. 1974.
- Sagan C. a Lederberg J., 1976. The prospects for life on Mars: A pre-Viking assessment. *Icarus*, 28: 291-300.
- Seelos K.D., Arvidson R.E., Jolliff B.L., Chemtob S.M., Morris R.V., Ming D.W. a Swayze G.A., 2010. Silica in a Mars analog environment: Ka'u Desert, Kilauea Volcano, Hawaii. *J. Geophys. Res. - Planet*, 115: E00D15.
- Sekar G., Ramakrishnan V. a Aruldas G., 1987. IR and polarized Raman spectra of $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. *J. Solid State Chem.*, 66: 235-241.
- Sobron P. a Alpers C.N., 2013. Raman Spectroscopy of Efflorescent Sulfate Salts from Iron Mountain Mine Superfund Site, California. *Astrobiology*, 13: 270-278.

- Solomon S.C., Aharonson O., Aurnou J.M., Banerdt W.B., Carr M.H., Dombard A.J., Frey H.V., Golombek M.P., Hauck S.A. a Head J.W., 2005. New perspectives on ancient Mars. *Science*, 307: 1214-1220.
- Spencer R.J., 2000. Sulfate minerals in evaporite deposits. *Rev. Mineral. Geochem.*, 40: 173-192.
- Squyres S.W., Aharonson O., Clark B.C., Cohen B.A., Crumpler L., De Souza P., Farrand W.H., Gellert R., Grant J. a Grotzinger J.P., 2007. Pyroclastic activity at home plate in Gusev Crater, Mars. *Science*, 316: 738-742.
- Squyres S.W., Grotzinger J., Arvidson R., Bell J., Calvin W., Christensen P., Clark B., Crisp J., Farrand W. a Herkenhoff K.E., 2004. *In situ* evidence for an ancient aqueous environment at Meridiani Planum, Mars. *Science*, 306: 1709-1714.
- Strunz H. a Nickel E.H., 2001. *Strunz Mineralogical Tables (9 ed.)*. Schweizerbart, Stuttgart, 870 str.
- Taylor S.R. a McLennan S., 2009. *Planetary crusts: their composition, origin and evolution*. Cambridge University Press, 404 str.
- Tosca N.J., McLennan S.M., Dyar M.D., Sklute E.C. a Michel F.M., 2008. Fe oxidation processes at Meridiani Planum and implications for secondary Fe mineralogy on Mars. *J. Geophys. Res. - Planet*, 113: E05005.
- Tosca N.J., McLennan S.M., Lindsley D.H. a Schoonen M.A., 2004. Acid-sulfate weathering of synthetic Martian basalt: The acid fog model revisited. *J. Geophys. Res. - Planet*, 109: E05003.
- Vandenabeele P., Edwards H. a Jehlička J., 2014. The role of mobile instrumentation in novel applications of Raman spectroscopy: archaeometry, geosciences, and forensics. *Chem. Soc. Rev.*, 43: 2628-2649.
- Vandenabeele P., Weis T., Grant E. a Moens L., 2004. A new instrument adapted to *in situ* Raman analysis of objects of art. *Anal. Bioanal. Chem.*, 379: 137-142.
- Vaniman D., Bish D., Ming D., Bristow T., Morris R., Blake D., Chipera S., Morrison S., Treiman A. a Rampe E., 2014. Mineralogy of a mudstone at Yellowknife Bay, Gale crater, Mars. *Science*, 343: 1243480.
- Villar S.E.J. a Edwards H.G., 2006. Raman spectroscopy in astrobiology. *Anal. Bioanal. Chem.*, 384: 100-113.
- Vítek P., Jehlička J., Edwards H.G., Hutchinson I., Ascaso C. a Wierzchos J., 2012. The miniaturized Raman system and detection of traces of life in halite from the Atacama Desert: some considerations for the search for life signatures on Mars. *Astrobiology*, 12: 1095-1099.
- Vítek P., Jehlička J., Edwards H.G. a Osterrothová K., 2009. Identification of β -carotene in an evaporitic matrix—evaluation of Raman spectroscopic analysis for astrobiological research on Mars. *Anal. Bioanal. Chem.*, 393: 1967-1975.
- Wang A., Bell J., Li R., Johnson J., Farrand W., Cloutis E., Arvidson R., Crumpler L., Squyres S. a McLennan S., 2008. Light-toned salty soils and coexisting Si-rich species discovered by the Mars Exploration Rover Spirit in Columbia Hills. *J. Geophys. Res. - Planet*, 113: E12S40.
- Wang A. a Connor K., 2014. Understanding the Nature of Inter-Bedded Sulfate Stratigraphy on Mars. In: *11th International GeoRaman Conference*, St. Louis, Missouri, USA, June 15-19 2014, LPI Contributions No. 1783, str. 5006.
- Wang A., Freeman J.J., Jolliff B.L. a Chou I., 2006a. Sulfates on Mars: A systematic Raman spectroscopic study of hydration states of magnesium sulfates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70: 6118-6135.

Wang A., Haskin L.A., Squyres S.W., Jolliff B.L., Crumpler L., Gellert R., Schröder C., Herkenhoff K., Hurowitz J. a Tosca N.J., 2006b. Sulfate deposition in subsurface regolith in Gusev crater, Mars. *J. Geophys. Res. - Planet*, 111: E02S17.

White, S.N., 2009. Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals. *Chem. Geol.*, 259: 240-252.

Wray J., Milliken R., Dundas C., Swayze G., Andrews-Hanna J., Baldrige A., Chojnacki M., Bishop J., Ehlmann B. a Murchie S.L., 2011. Columbus crater and other possible groundwater-fed paleolakes of Terra Sirenum, Mars. *J. Geophys. Res. - Planet*, 116: E01001.

Wray J.J., Squyres S.W., Roach L.H., Bishop J.L., Mustard J.F. a Noe Dobrea E.Z., 2010. Identification of the Ca-sulfate bassanite in Mawrth Vallis, Mars. *Icarus*, 209: 416-421.

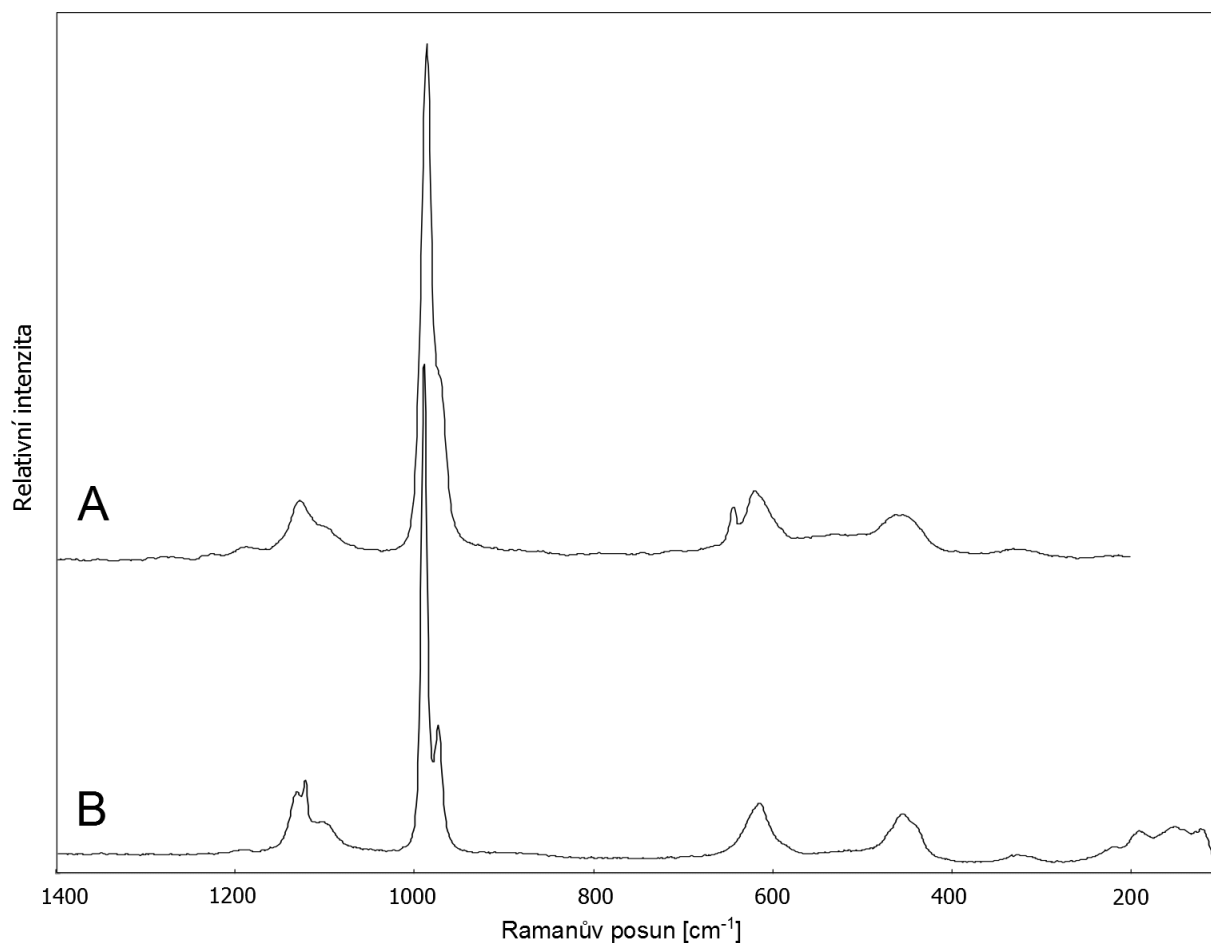
Zolotov M.Y. a Mironenko M.V., 2007. Timing of acid weathering on Mars: A kinetic-thermodynamic assessment. *J. Geophys. Res. - Planet*, 112: E07006.

Zolotov M.Y. a Shock E.L., 2005. Formation of jarosite-bearing deposits through aqueous oxidation of pyrite at Meridiani Planum, Mars. *Geophys. Res. Lett.*, 32: L21203.

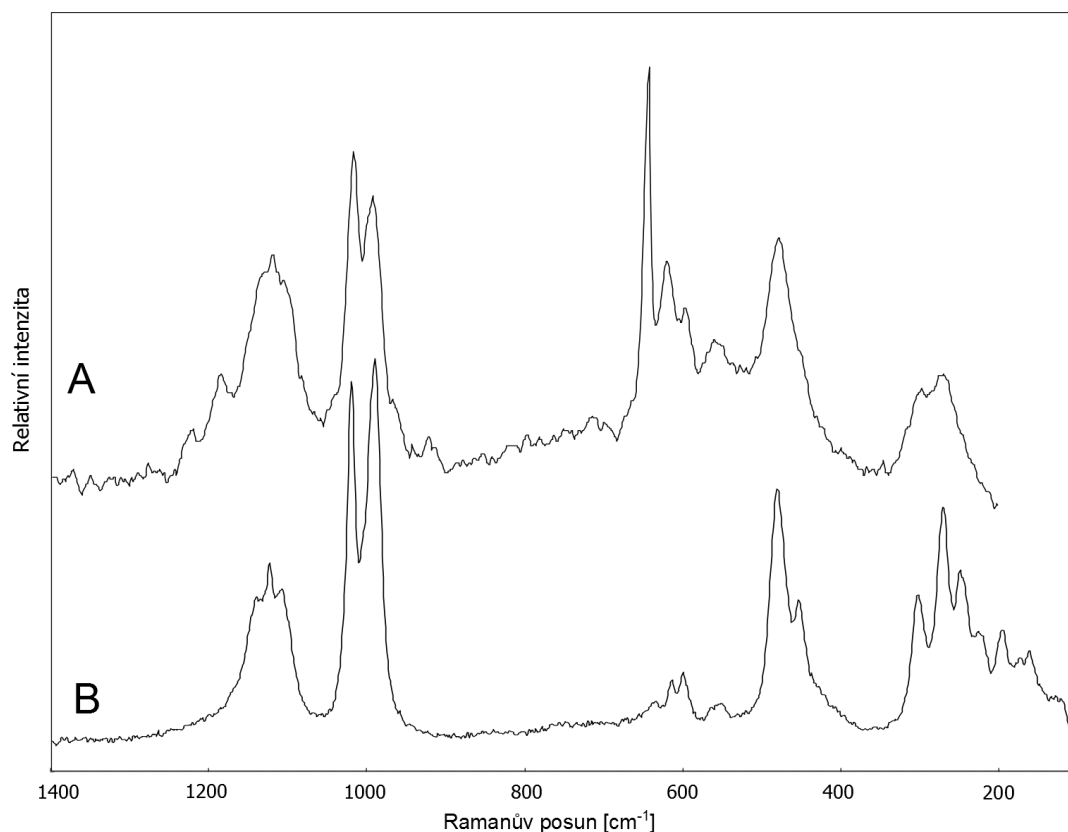
PŘÍLOHA I: Abecedně řazený seznam uvedených sulfátů

Název	Chemický vzorec
alum-(K)	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12(H_2O)$
aluminít	$Al_2(SO_4)(OH)_4 \cdot 7(H_2O)$
aluminocopiapit	$Al_{2/3}Fe_4^{3+}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20(H_2O)$
alunít	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
anglesít	$PbSO_4$
anhydrit	$CaSO_4$
baryt	$BaSO_4$
bassanít	$2CaSO_4 \cdot (H_2O)$
bílinit	$Fe^{2+}Fe_2^{3+}(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$
bukovskýit	$Fe_2^{3+}(AsO_4)(SO_4)(OH) \cdot 7(H_2O)$
copiapit	$Fe^{2+}Fe_4^{3+}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$
coquimbit	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$
epsomit	$MgSO_4 \cdot 7(H_2O)$
ferricopipait	$Fe_{2/3}^{3+}Fe_4^{3+}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20(H_2O)$
ferrohexahydrit	$FeSO_4 \cdot 6H_2O$
fibroferit	$Fe^{3+}(SO_4)(OH) \cdot 5(H_2O)$
glauberit	$Na_2Ca(SO_4)_2$
halotrichit	$Fe^{2+}Al_2(SO_4)_4 \cdot 22(H_2O)$
hexahydrit	$MgSO_4 \cdot 6(H_2O)$
hydroniumjarosit	$(H_3O)Fe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$
chalkantit	$CuSO_4 \cdot 5(H_2O)$
jarosit	$KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$
kieserit	$MgSO_4 \cdot (H_2O)$
magnesiocopiapit	$MgFe_4^{3+}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20(H_2O)$
melanterit	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
mirabilit	$Na_2SO_4 \cdot 10(H_2O)$
natrojarosit	$NaFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$
paracoquimbit	$Fe_2^{3+}(SO_4)_3 \cdot 9(H_2O)$
pentahydrit	$MgSO_4 \cdot 5(H_2O)$
pickeringit	$MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22(H_2O)$
rhomboklas	$HFe^{3+}(SO_4)_2 \cdot 4(H_2O)$
rozenit	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$
sádrovec	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
sanderit	$MgSO_4 \cdot 2(H_2O)$
schoenit (pikromerit)	$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6(H_2O)$
schwertmannit	$Fe_{16}^{3+}O_{16}(OH)_{12}(SO_4)_2$
siderotil	$FeSO_4 \cdot 5H_2O$
slavíkit	$(H_3O)_3^+Mg_6Fe_{15}^{3+}(SO_4)_{21}(OH)_{18} \cdot 98(H_2O)$
starkeyit	$MgSO_4 \cdot 4(H_2O)$
syngenit	$K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$
szomolnokit	$FeSO_4 \cdot H_2O$
thenardit	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
voltait	$K_2Fe_5^{2+}Fe_3^{3+}Al(SO_4)_{12} \cdot 18(H_2O)$

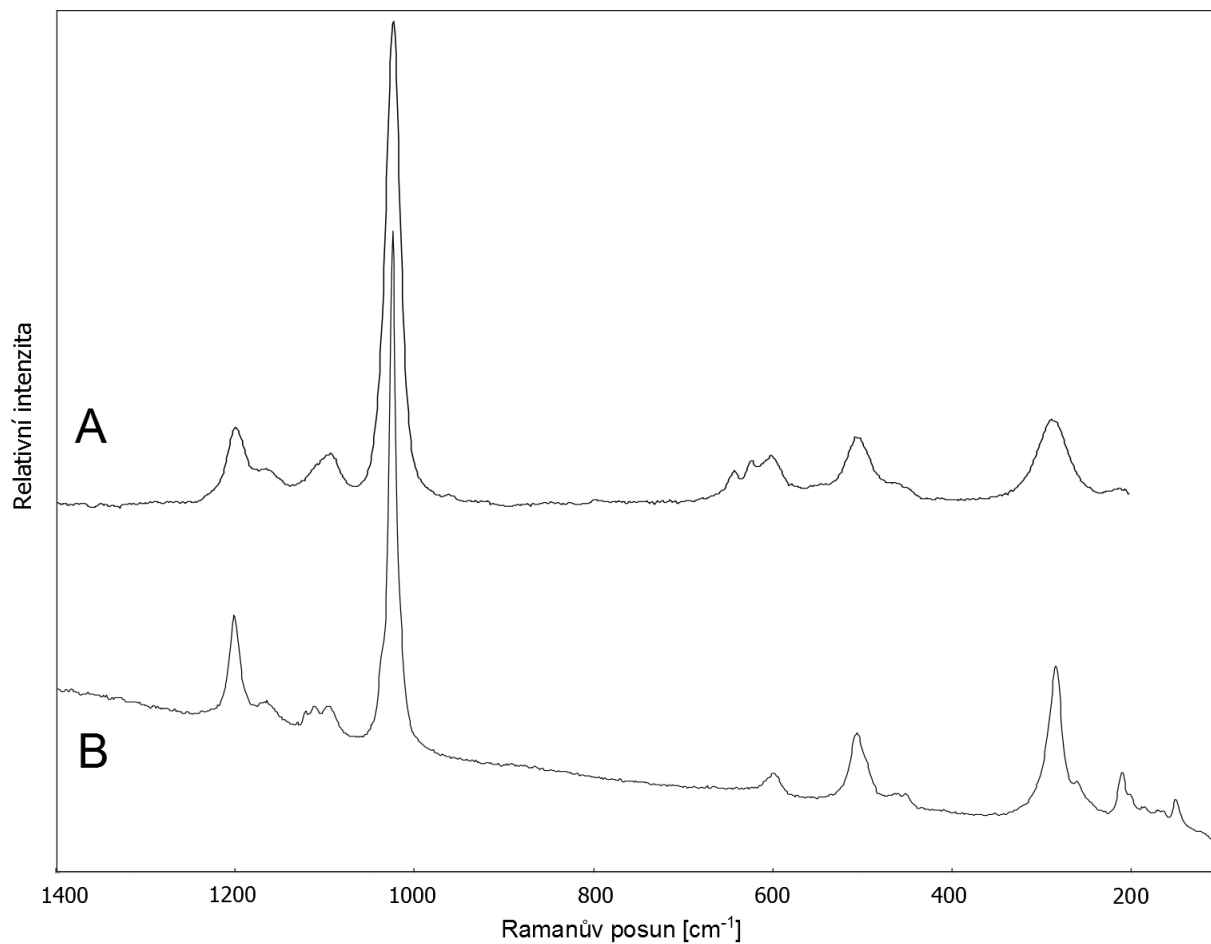
PŘÍLOHA II: Spektra a přehledové tabulky z testovací etapy



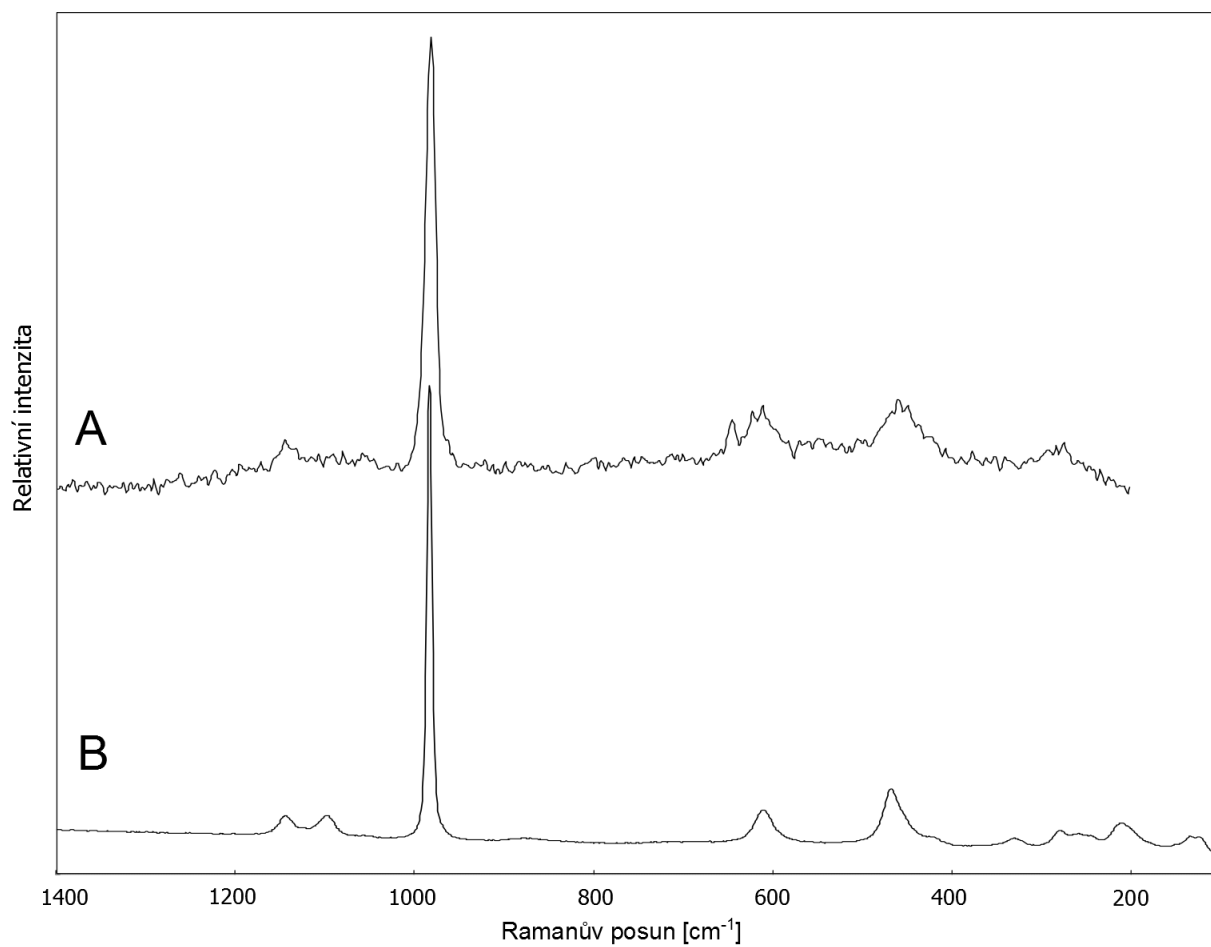
Alum-(K) – $KAl(SO_4)_2 \cdot 12(H_2O)$				
Rigaku 532 (B)	Renishaw 514,5 (A)	Barashkov et al., 2004	Frost and Kloprogge, 2001	Přiřazení
326 w	324 vw		327	$\nu_g H_2O$
458 m	443 sh 456 m	442 455	454 501 536	$\nu_2 (SO_4)$
619 m	615 m	614	618	$\nu_4 (SO_4)$
974 sh 986 vs	973 ms 990 vs	974 989	975 990	$\nu_1 (SO_4)$
1103 sh 1128 m 1189 w	1104 w 1131 m 1193 vw	1104 1130 1196	1104 1132	$\nu_3 (SO_4)$
1624 vw, br	1620vw 1680 vw		1630 1678	$\nu_2 H_2O$



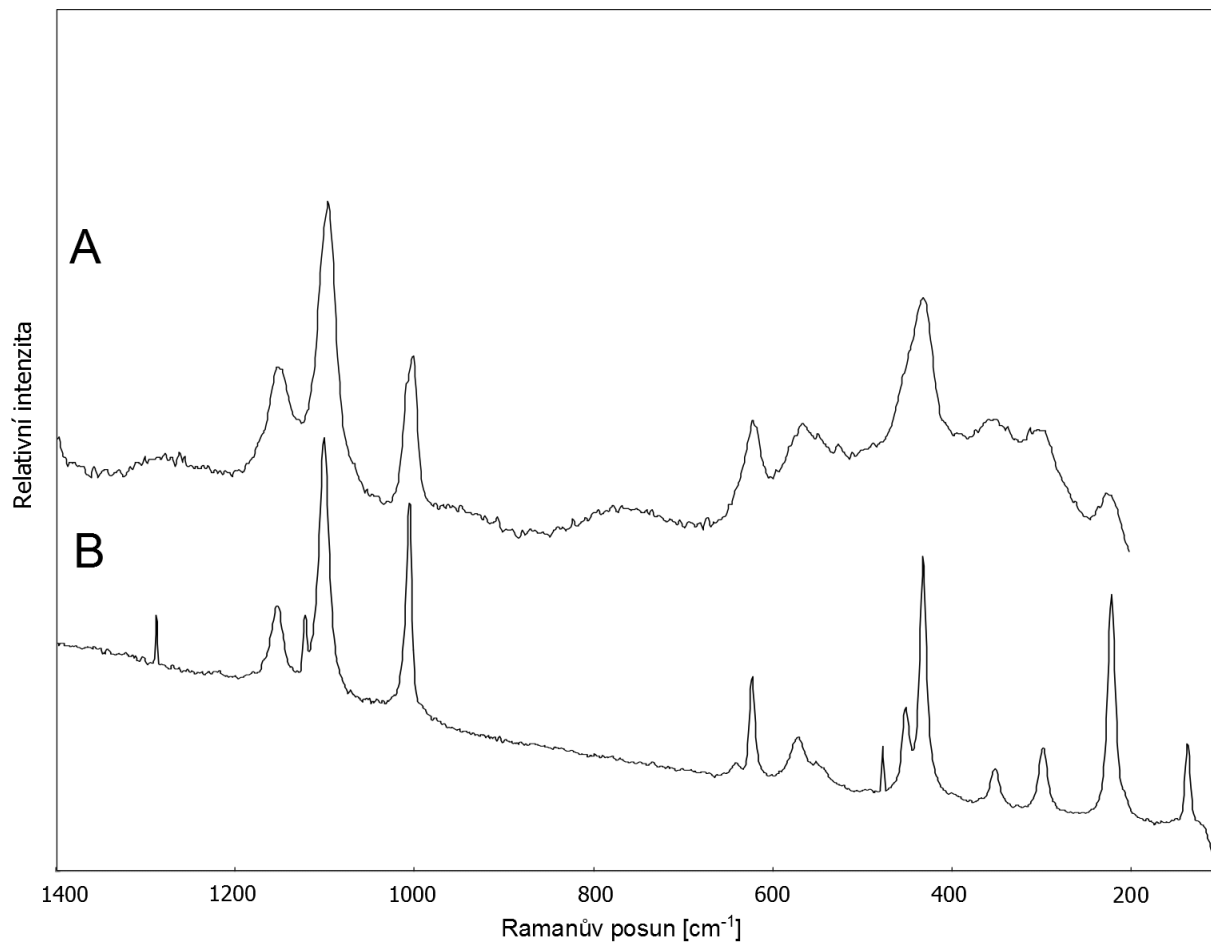
Copiapit - $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20(\text{H}_2\text{O})$				
Rigaku 532 (A)	Renishaw 514,5 (B)	Frost et al., 2011		Přiřazení
		copiapit	ferricopiapit	
269 m 296 sh	160 mw 197 m 224 w 257 w 271 ms 301 m	162 194 219 241 269 303	160 195 245 268 302	
477 m 553 mw	451 m, sh 480 ms 557 vw	426 450 476 553	401 450 481 554	$\nu_2(\text{SO}_4)$
597 m 619 642 s	598 m 615 m 635 w	596 615 639	599 612 638	$\nu_4(\text{SO}_4)$
992 s 1017 vs	990 ms 1020 s	998 1029	992 1019	$\nu_1(\text{SO}_4)$
1105 sh 1120 ms	1109 m, sh 1124 m 1139 m 1145 sh	1112 1142 1161	1105 1124 1147	$\nu_3(\text{SO}_4)$
1185 mw	1642 w, br	1644	1270 1639	
		3179 3527	3163 3314 3331 3499 3529	



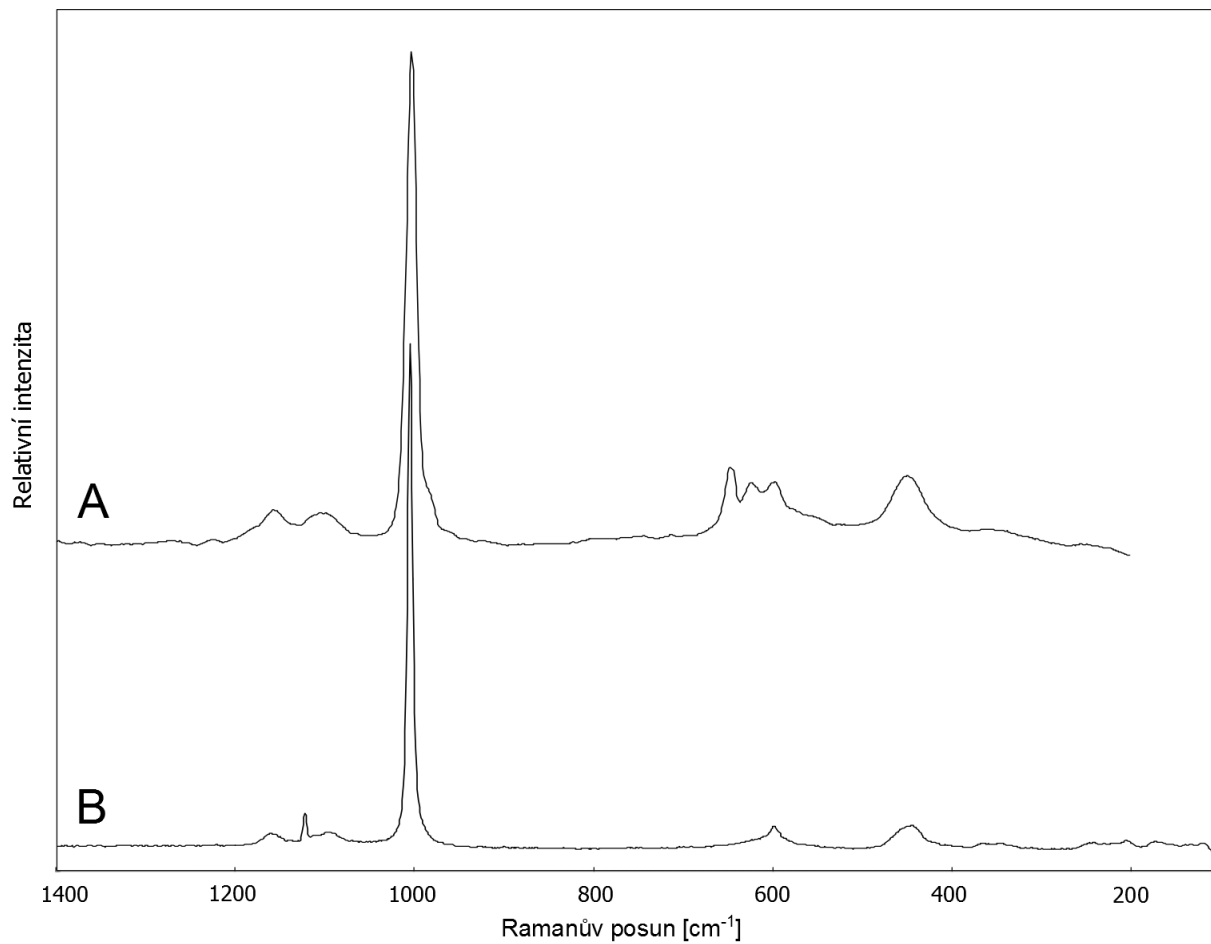
Coquimbit – $\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$			
Rigaku 532 (A)	Renishaw 514,5 (B)	Ling et Wang, 2010	Přiřazení
	211 w	211	
286 m	285 m	286	
460 sh		478	
506 m	507 m	502	$\nu_2(\text{SO}_4)$
		514	
600 mw	600 w	602	
		628	$\nu_4(\text{SO}_4)$
		675	
		877	
		1012	
1023 vs	1025 vs	1025,4 s	$\nu_1(\text{SO}_4)$
	1037 sh	1037	
1093 mw	1095 vw	1093	
	1112 vw	1112	
1164 sh	1165 vw	1170	$\nu_3(\text{SO}_4)$
1200 m	1202 m	1200	
1620 vw, br		1620	
		1682	
		3046	
		3245	
		3412	
		3577	



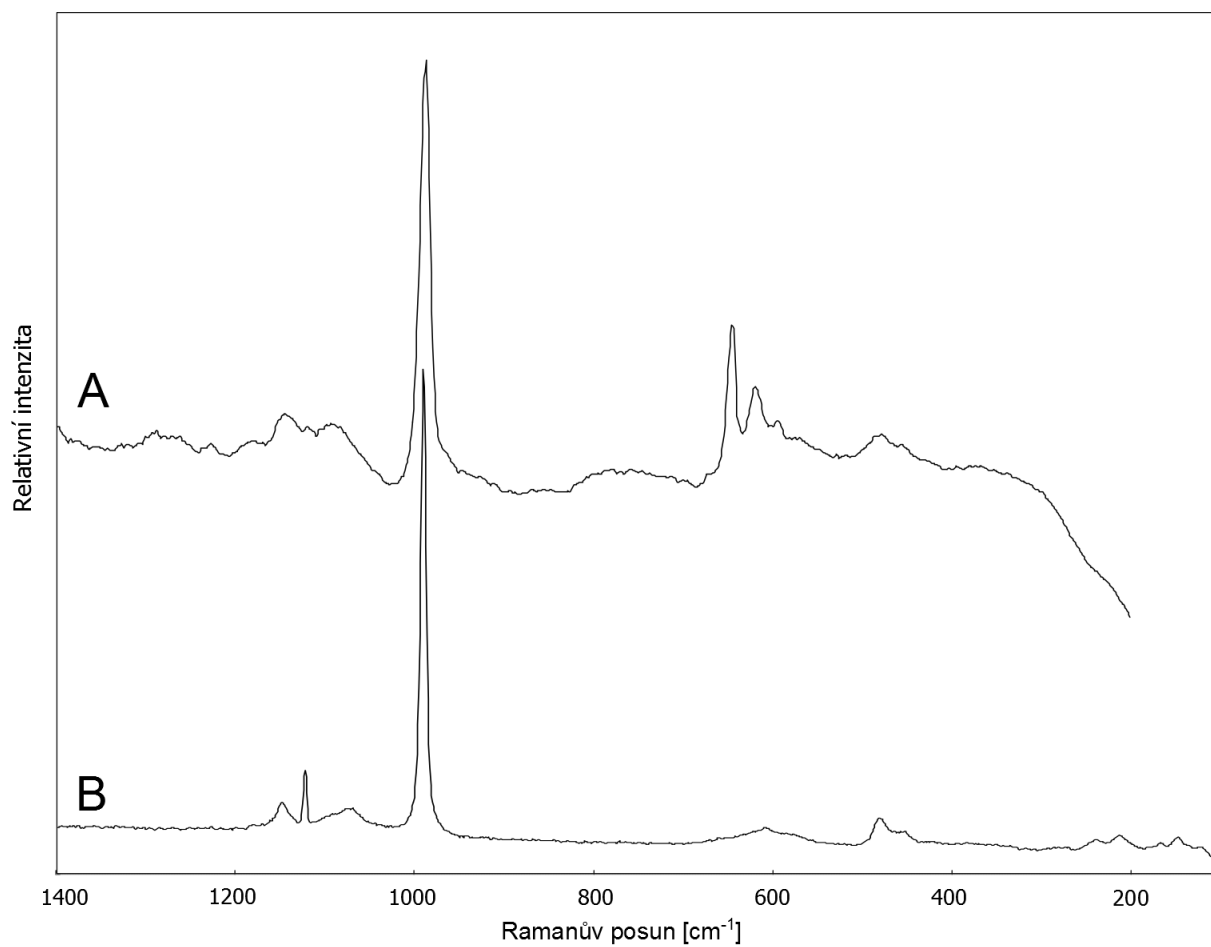
Chalkantit – CuSO ₄ · 5H ₂ O			
Rigaku 532 (A)	Renishaw 514,5 (B)	Hayez et al., 2004	Přiřazení
459 m	456 sh 469 m	452 m 460 m	v ₂ (SO ₄)
		524 vw 555 vw 567 vw	
610 m	612 m	610w	v ₄ (SO ₄)
981 s	983 vs	983 s	v ₁ (SO ₄)
1144 m	1055 vw 1098 m 1144 m	1058 vw 1096 vw 1144 m	v ₃ (SO ₄)



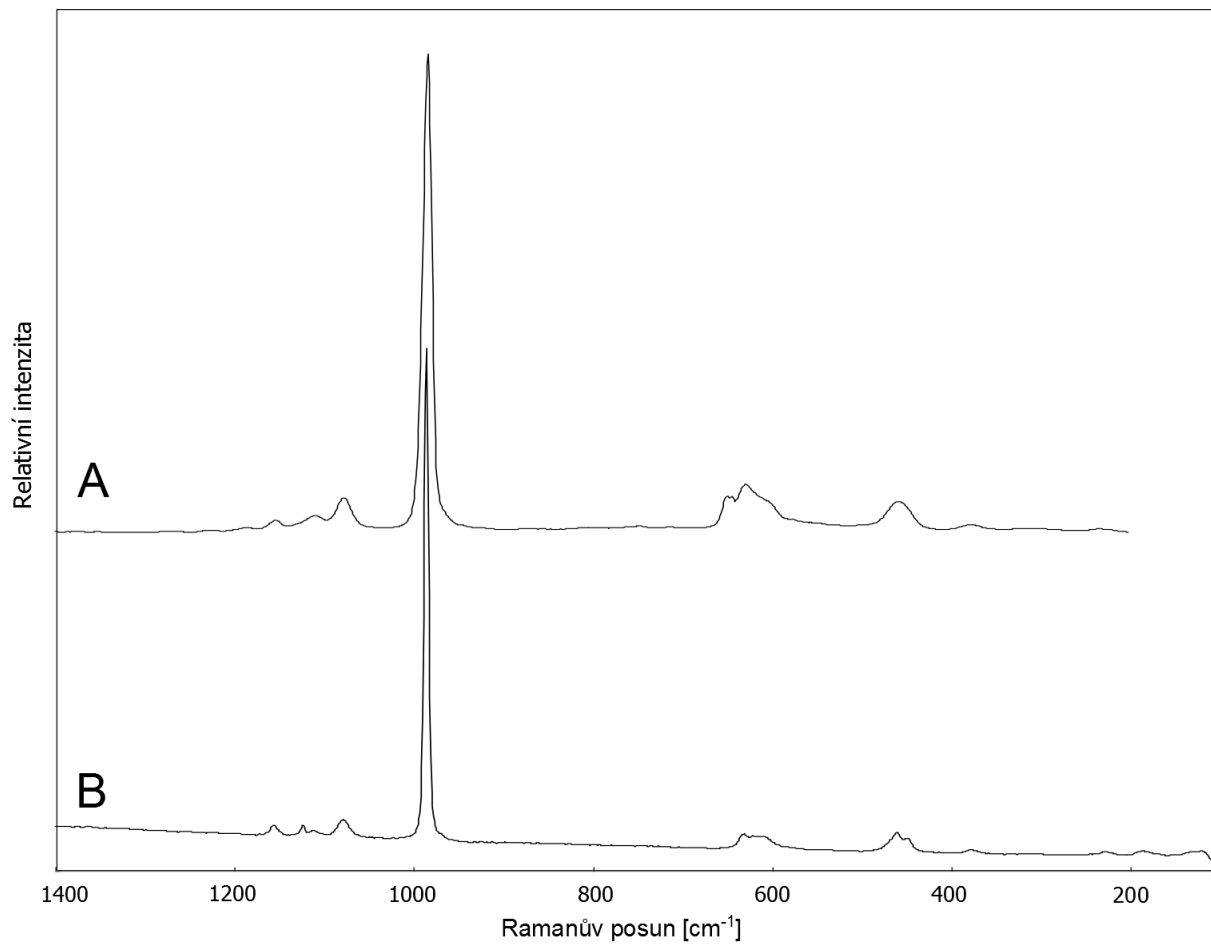
Jarosit – $\text{KFe}^{3+}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$			
Rigaku 532 (A)	Renishaw 514,5 (B)	Chio et al., 2005	Přiřazení
225 w	137 m	139	
302 vw	224 s	220	
353 w	299 m	299	
430 ms	353 mw	352	
	434 s	429	
	452	451	$\nu_2(\text{SO}_4)$
565 m	571 mw	568	
621 m	623 m	622	$\nu_4(\text{SO}_4)$
1001 ms	1006 s	1006	$\nu_1(\text{SO}_4)$
		1049	
1096 s	1101 s	1100	$\nu_3(\text{SO}_4)$
1153 m	1154m	1158	
		3415	



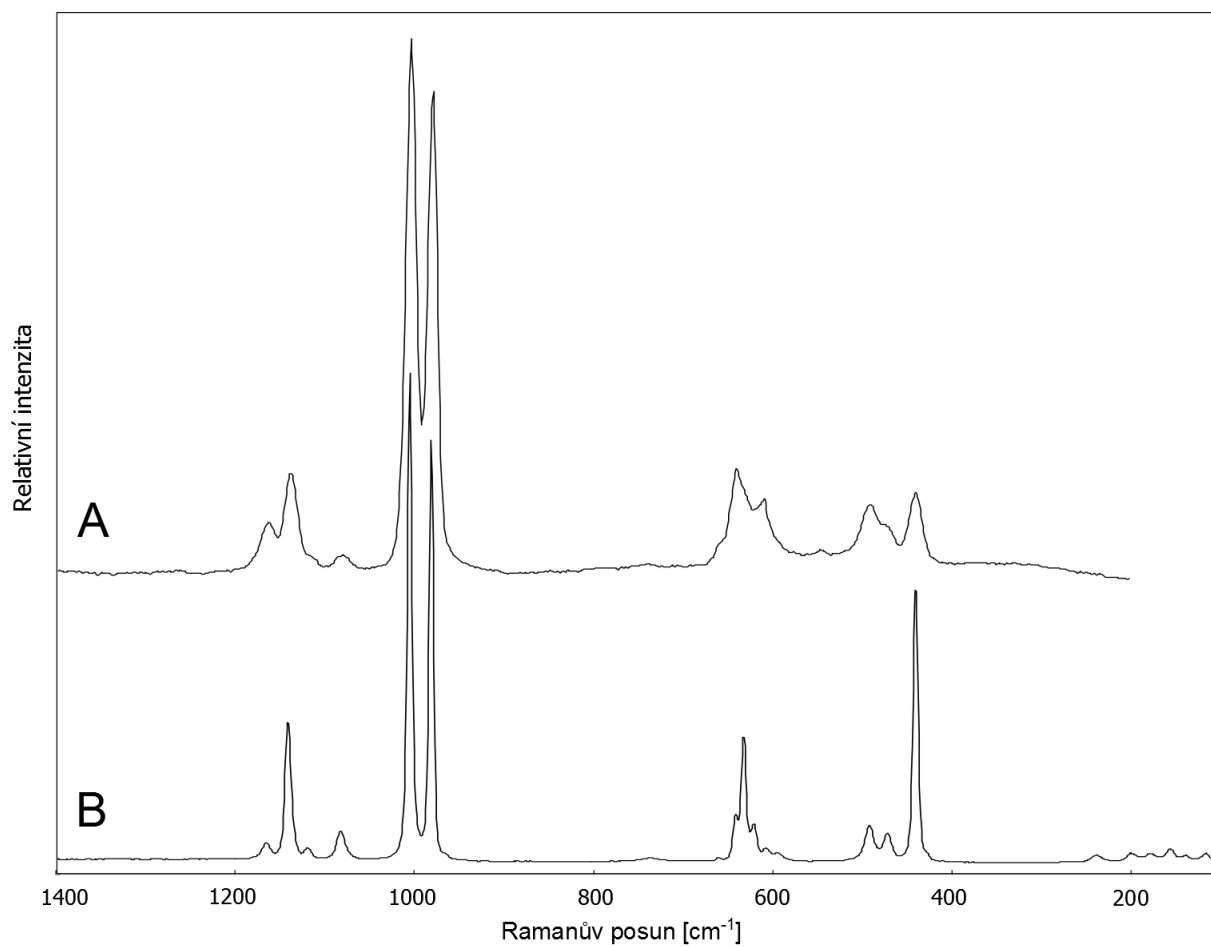
Pentahydrát – $\text{MgSO}_4 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$			
Rigaku 532 (A)	Renishaw 514,5 (B)	Wang et al., 2006	Přiřazení
	120 vw	119	
	173 vw	165	
	204 vw	206	
	244 vw	241	
		371	
448 m	448 m	447	$\nu_2(\text{SO}_4)$
597 m	598 m	602	$\nu_4(\text{SO}_4)$
1002,7 vs	1005,5 vs	1004,9	$\nu_1(\text{SO}_4)$
1104 mw	1099 w	1106	
1157 mw	1160 m	1159	$\nu_3(\text{SO}_4)$
1650 w, br	1660 w, br	1650	$\nu_2 \text{H}_2\text{O}$
		3289	
		3343	
		3391	
		3494	
		3553	



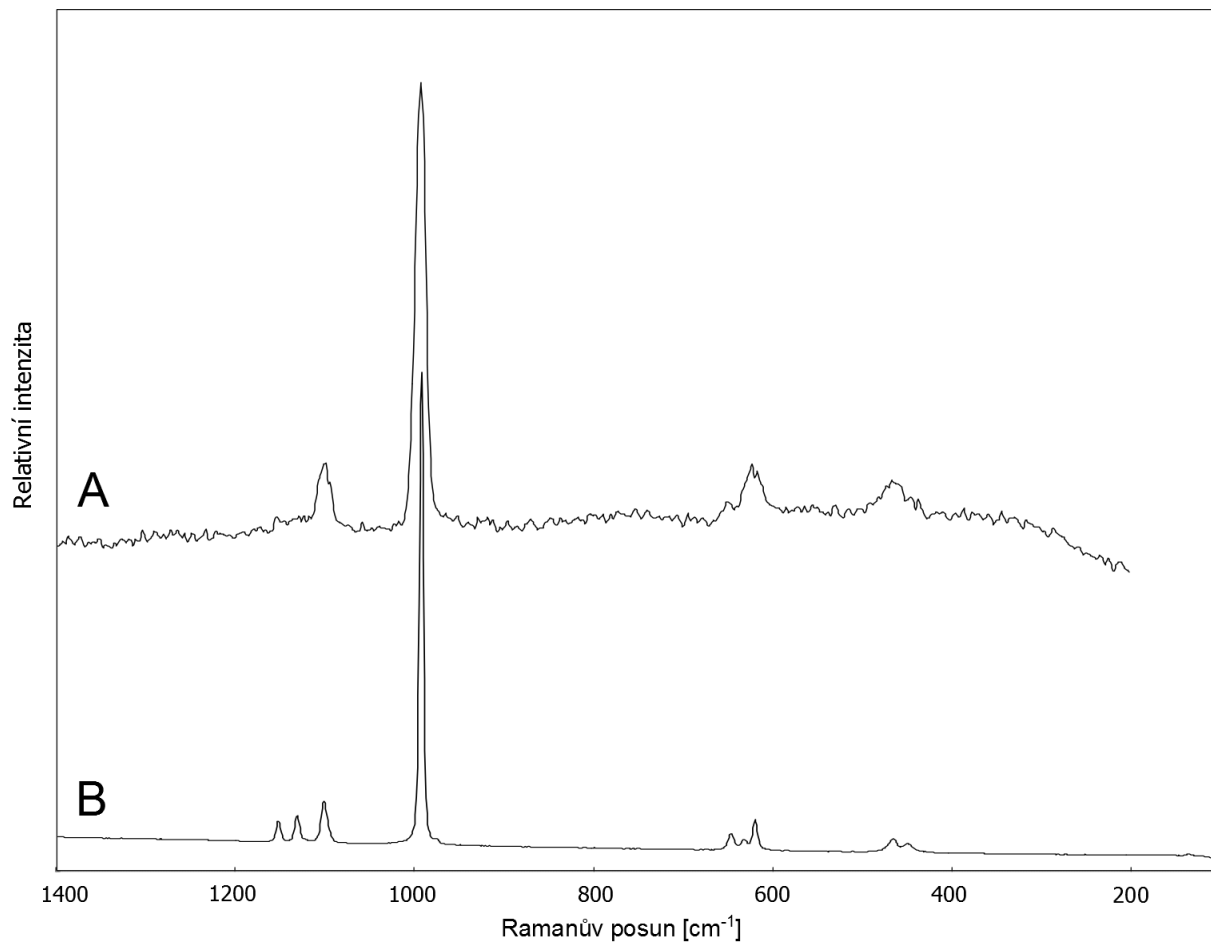
Rozenit – $\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$			
Rigaku 532 (A)	Renishaw 514,5 (B)	Chio et al., 2005	Přiřazení
	150 m 215 m 240 mw	149 210	
		284 380	
454 w 477 mw	456 sh 481 m	456 479	$\nu_2(\text{SO}_4)$
	584 sh 608 w	582 607 657	$\nu_4(\text{SO}_4)$
987 s	990 vs	990	$\nu_1(\text{SO}_4)$
1092 w	1070 m, br 1092	1071 1093	$\nu_3(\text{SO}_4)$
1144 w 1179 vw	1140 1149 m	1146 1175	
		3383 3435	



Schoenit – $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$			
Rigaku 532 (A)	Renishaw 514,5 (B)	Sekar et al., 1987	Přiřazení
375 w	372 vw		
456 m	449 sh	454	$\nu_2(SO_4)$
	461 m	461	
608 br, sh	612 sh	613	$\nu_4(SO_4)$
	620 sh	620	
627 m	632 m	626	
982 vs	985 vs	984	$\nu_1(SO_4)$
1076 m	1078 mw	1077	$\nu_3(SO_4)$
		1088	
1108 mw	1112 m	1105	
		1135	
1152 w	1155 mw	1156	

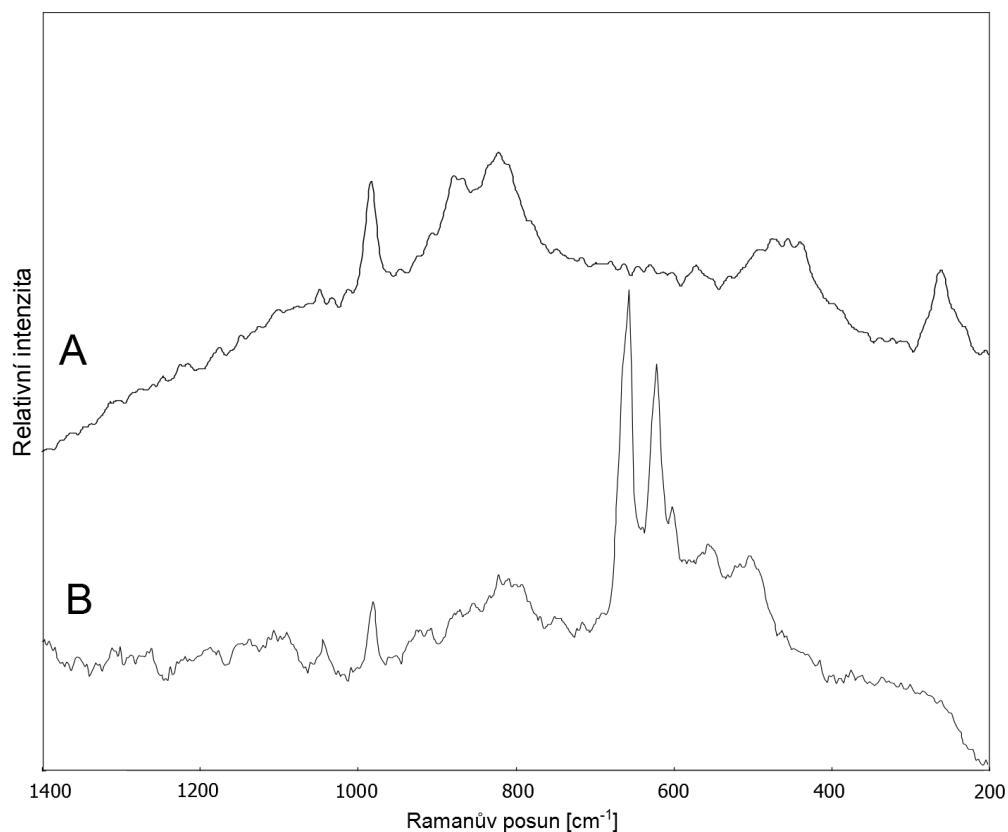


Syngenit – $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$				
Rigaku 532 (A)	Renishaw 514,5 (B)	Buzgar et al., 2009	Kloprogge et al., 2002	Přirazení
439 m	440 ms	442	424	v ₂ (SO ₄)
472 sh	473 w	477	441	
490 m	492 w		471	
545 vw	595 vw		491	
608 m	608 vw		607*	v ₄ (SO ₄)
	622 w		621*	
	633 m		634*	
639 m	642 mw	641	641	
657 sh	661 vw	663		
979 vs	982 vs	982	981 s	v ₁ (SO ₄)
1003 vs	1006 vs	1006	1004 s	
1080 w	1082 w	1084		v ₃ (SO ₄)
1116 sh	1119 vw	1120	1117	
1139 m	1141 m	1143	1138	
1163 mw	1165 w	1167	1166	

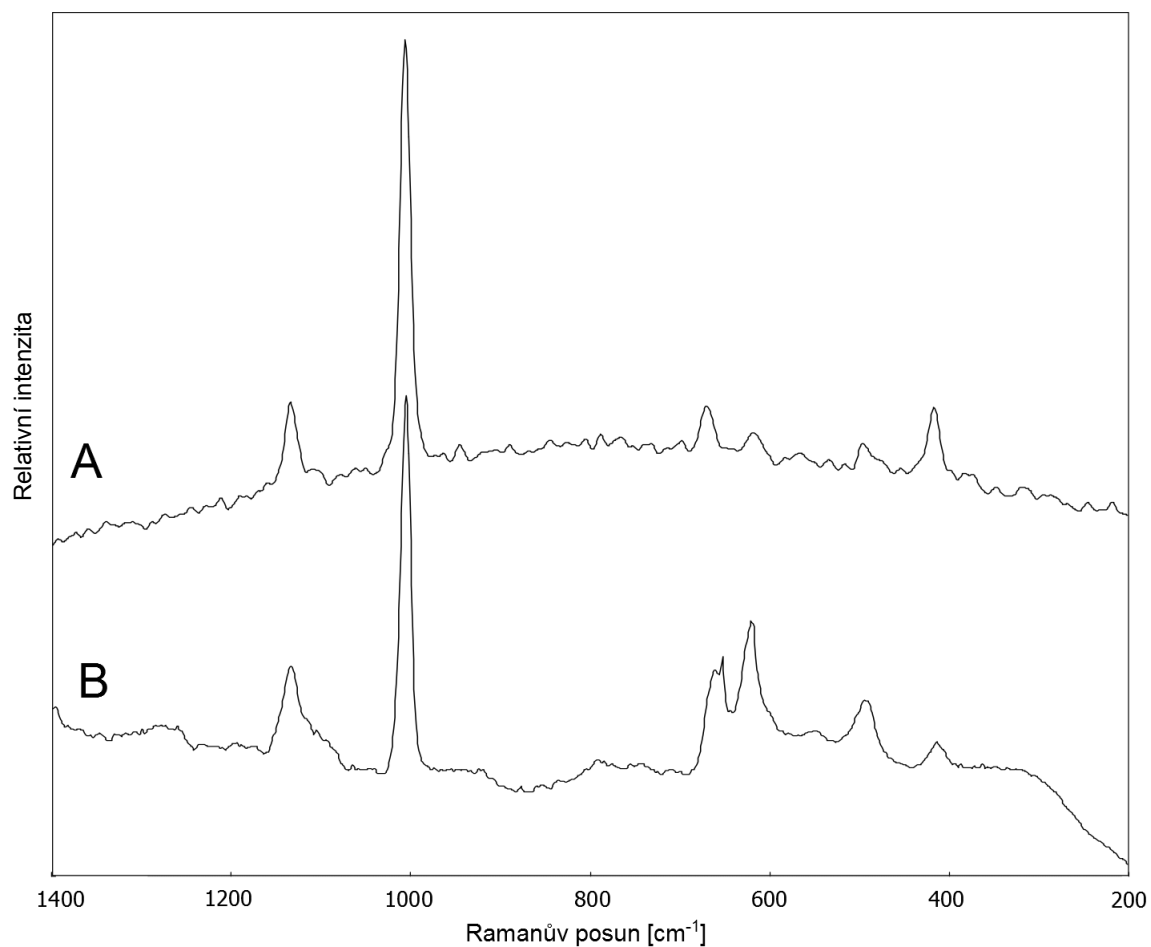


Thenardit – Na ₂ SO ₄			
Rigaku 532 (A)	Renishaw 514,5 (B)	Hamilton et Menzies 2010	Přiřazení
465 m	450 mw 466 mw	452 467	v ₂ (SO ₄)
650 w	620 m 633 w 648 m	620 633 647	v ₄ (SO ₄)
993 s	993 vs	993,1	v ₁ (SO ₄)
1100 m	1102 m 1132 mw	1102 1132	v ₃ (SO ₄)
1154 vw	1153 mw	1153	

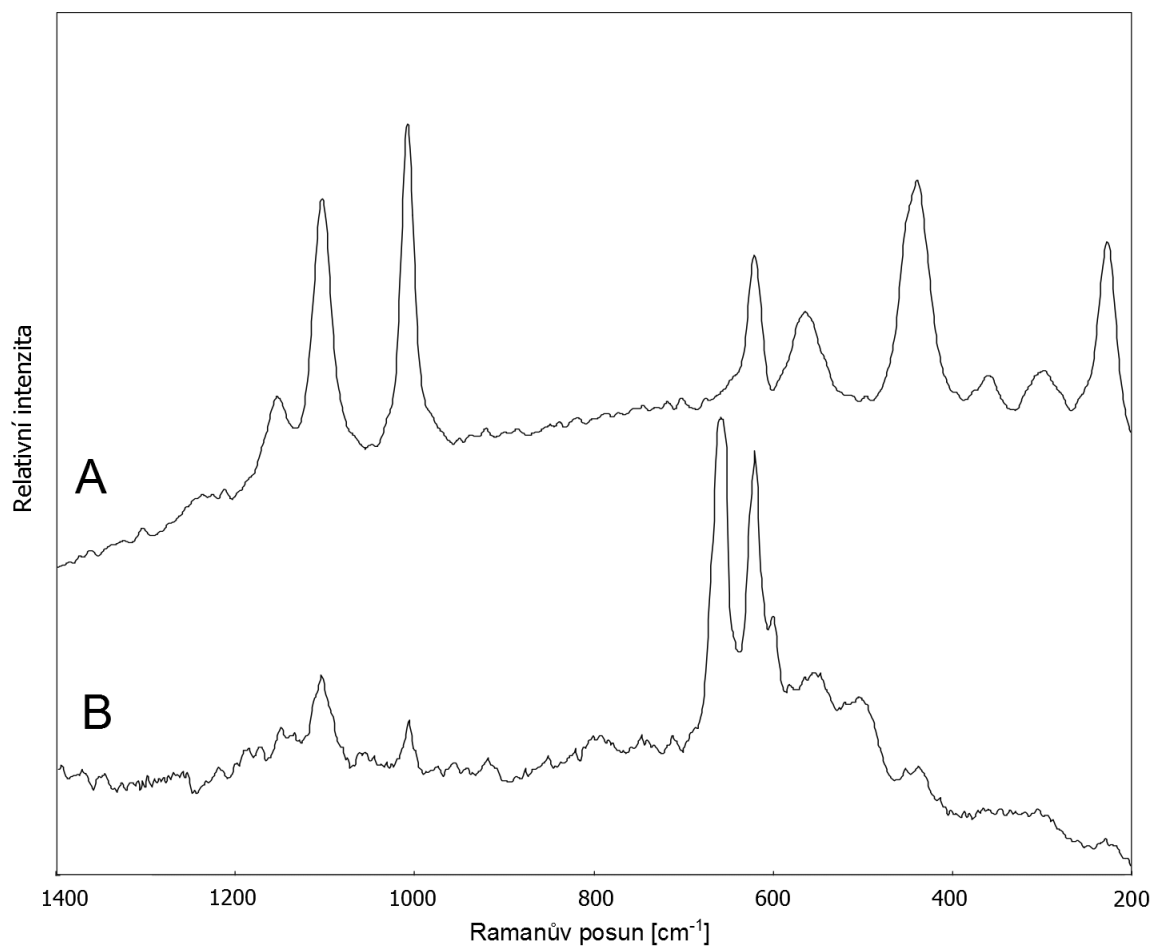
PŘÍLOHA III: Spektra a přehledové tabulky z terénní etapy



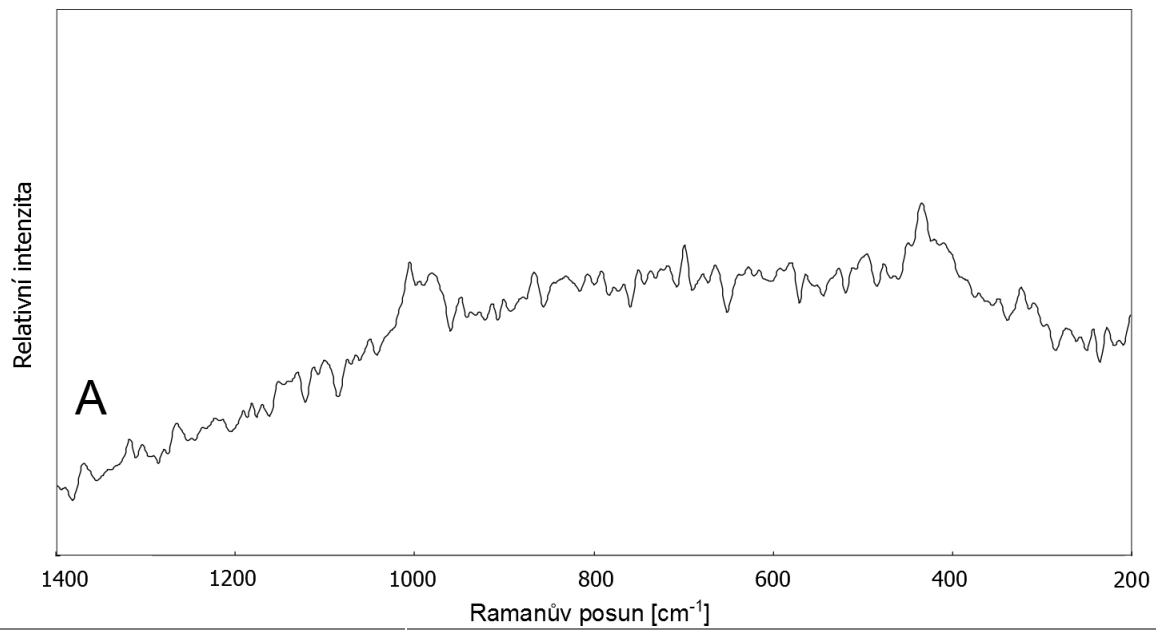
KH2		Minerály: bukovskýit		
DeltaNu 785 (A)	Rigaku 532 (B)	Loun et al., 2011		Přiřazení
		bukovskýit	Fe-As-S-Si gel	
260 m		147 196 263 315	145 180 244	
456 m, br		428 464	445	ν_2 (SO ₄) nebo ν_4 (AsO ₄)
571 mw	506 w	511	496	ν_4 (SO ₄)
822 m, br	553 w 600 vw 809 w	552 613		
871 m		816 847	814	ν_1 nebo ν_3
905 vw, sh		886	873	(AsO ₄)
982 m	980 m	911 984	993	ν_1 (SO ₄)
1047 w	1042 w	1010 1054 1090 1131 1179	1050 1122	ν_3 (SO ₄)
		1652 3102 3219 3420	1625 2940 3220 3421	



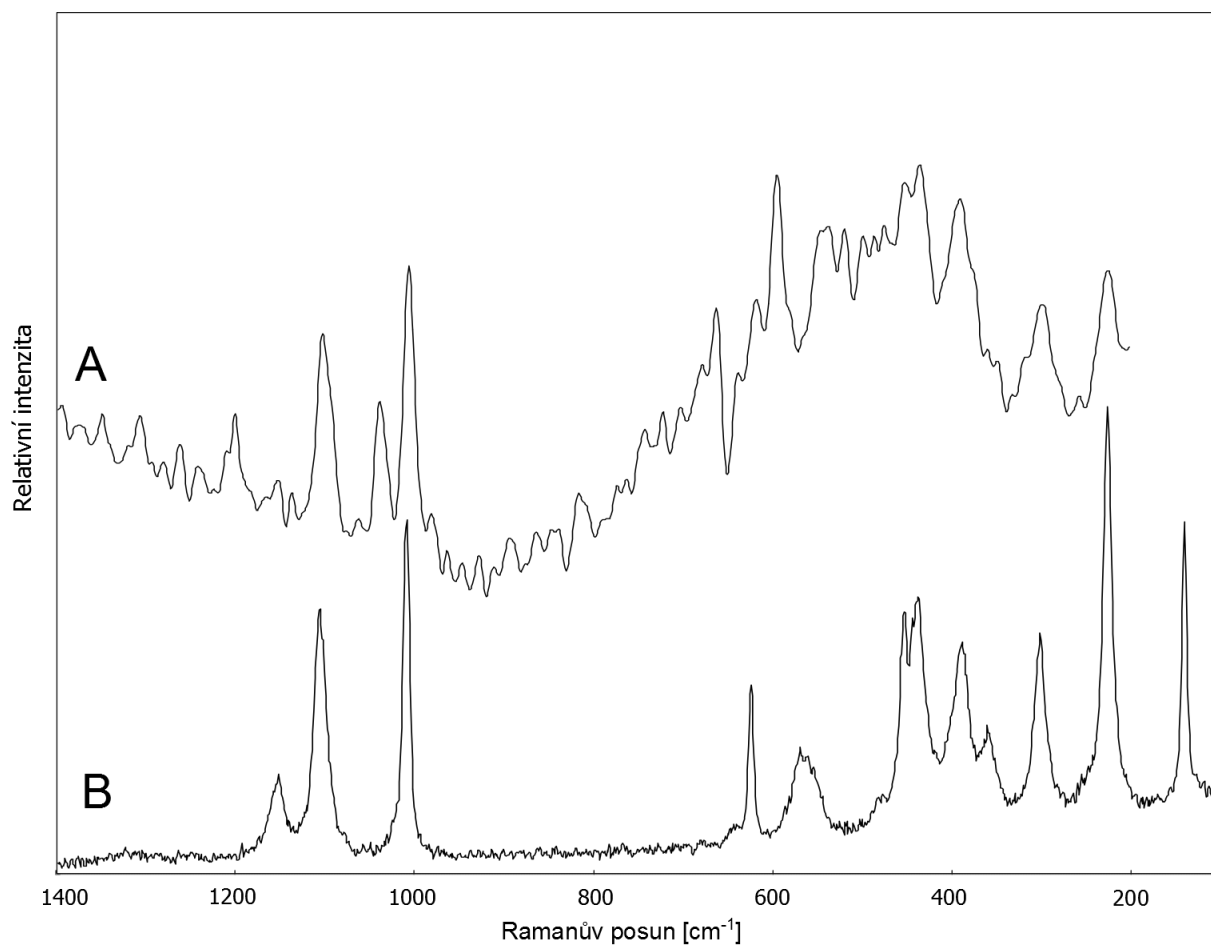
KH4		Minerály: sádrovec	
DeltaNu 785 (A)	Rigaku 532 (B)	White, 2009	Přřazení
416 m	413 w	415	v ₂ (SO ₄)
495 w	493 mw	494	
617 w		620	v ₄ (SO ₄)
670 m		671	
1006 vs	1005 vs	1008	v ₁ (SO ₄)
1134 m	1133 m	1136	v ₃ (SO ₄)
		3406	
		3494	



KH6		Minerály: jarosit		
DeltaNu 785 (A)	Rigaku 532 (B)	Frost et al., 2006 (vybrané pásy)		Přiřazení
		jarosit	hydroniumjarosit	
226 ms	228 vw	225,9	224,1	O-Fe
297 mw	301 vw	296,7	300,6	
359 mw		365,0	354,2	
438 s	440 vw	443,7	433,6	v ₂ (SO ₄)
564 m		566,2	573,1	v ₄ (SO ₄)
620 ms		617,2	624,3	
1007 s	1007 m	1009,8	1007,3	v ₁ (SO ₄)
1103 s	1105 m	1111,0	1102,9	v ₃ (SO ₄)
1153 mw	1151 vw	1153,1	1154,0	

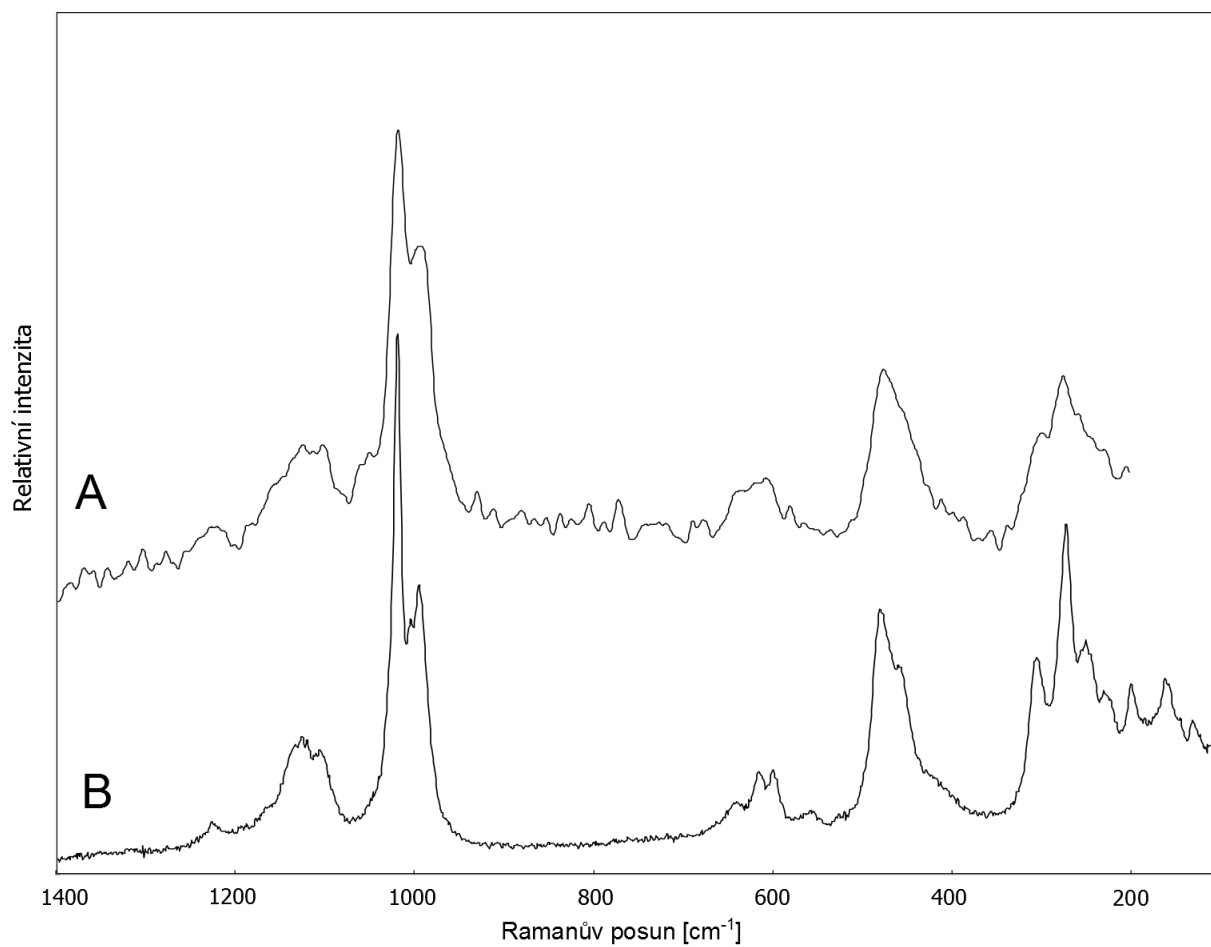


KH9	Minerály: schwertmannit	
DeltaNu 785 (A)	Mazzetti et Thistlethwaite, 2002	Přiřazení
322 w, br	294 318 350	O-Fe
432 m, br	421	ν_2 (SO ₄)
	544 580	O-Fe
	715	ν_4 (SO ₄)
981 m, br 1006 m	981	ν_1 (SO ₄)
	1120	ν_3 (SO ₄)

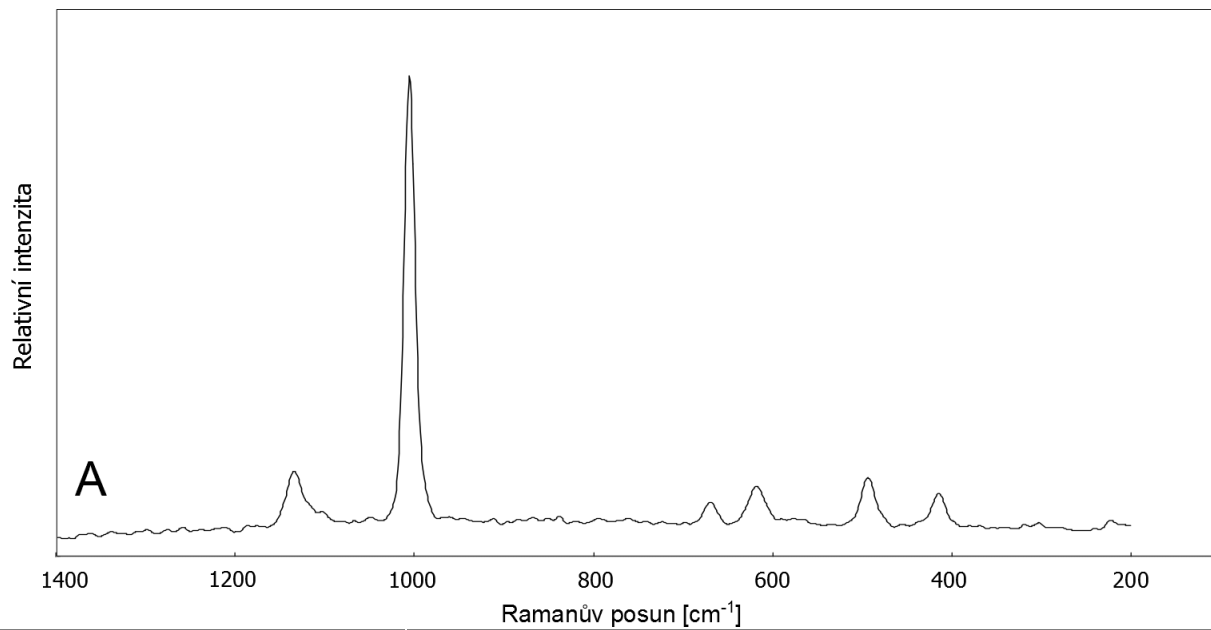


VA1		Minerály: jarositová skupina		
DeltaNu 785* (A)	Renishaw 785 (B)	Frost et al., 2006 (vybrané pásy)		Přiřazení
		jarosit	hydroniumjarosit	
	140 s	140	140	
224 m	225 vs	226	224	
298 m	301 m	297	301	
	356 mw	365	354	
389 m	389 mw	406	379	
434 w	439 m	444	433	v ₂ (SO ₄)
451w	452 m	453	453	
	564 mw	566	573	v ₄ (SO ₄)
617 vw	624 m	617	624	
1006 s	1009 s	1010	1007	v ₁ (SO ₄)
1039 ms		1039		v ₃ (SO ₄)
1091 w			1074	
1103 s	1105 s	1111	1103	
	1153 mw	1153	1154	

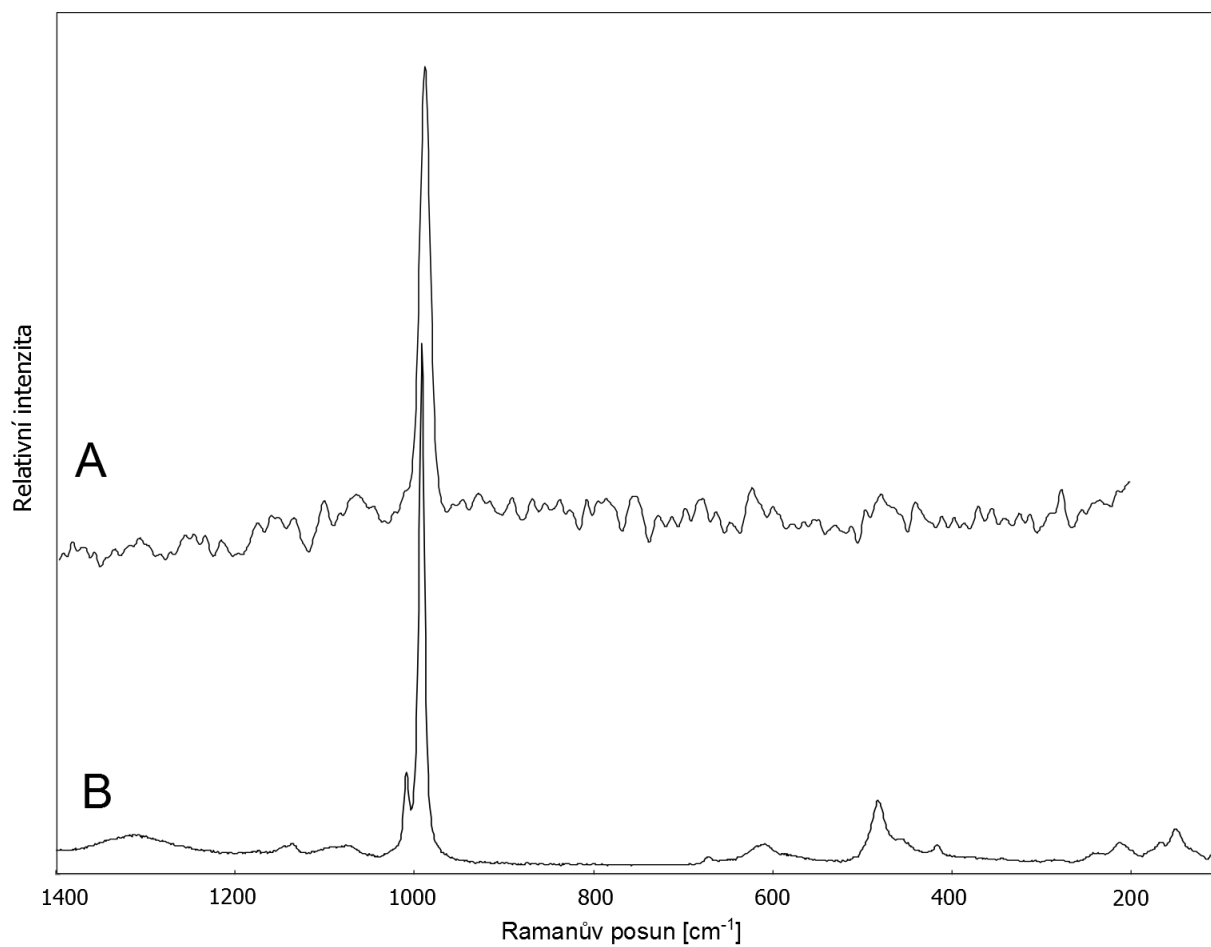
* pásy neznámé fáze na 595, 662 a 1201 cm⁻¹



VA2		Minerály: skupina copiapitu		
DeltaNu 785 (A)	Renishaw 785 (B)	Kong et al., 2010		Přiřazení
		copiapit	aluminocopiapit	
274 m 298 vw	130 mw			
	161 mw			
	200 mw			
	248 w	243	247	
	272 m	270	270	
475 m, br	305 mw	304	300	
	458 sh		452	v ₂ (SO ₄)
	480 m	478	476	
620 mw, br	558 w	554	555	
	598 mw	594	598	v ₄ (SO ₄)
	615 mw	614	614	
	640 w	637	636	
992 ms, sh	996 m	996	989	v ₁ (SO ₄)
	1005 w, sh	1005		
	1019 vs	1026	1019	
1103 mw 1125 mw 1221 w	1107 mw	1115		v ₃ (SO ₄)
	1126 mw, br	1138	1123	
	1228 vw	1224	1220	



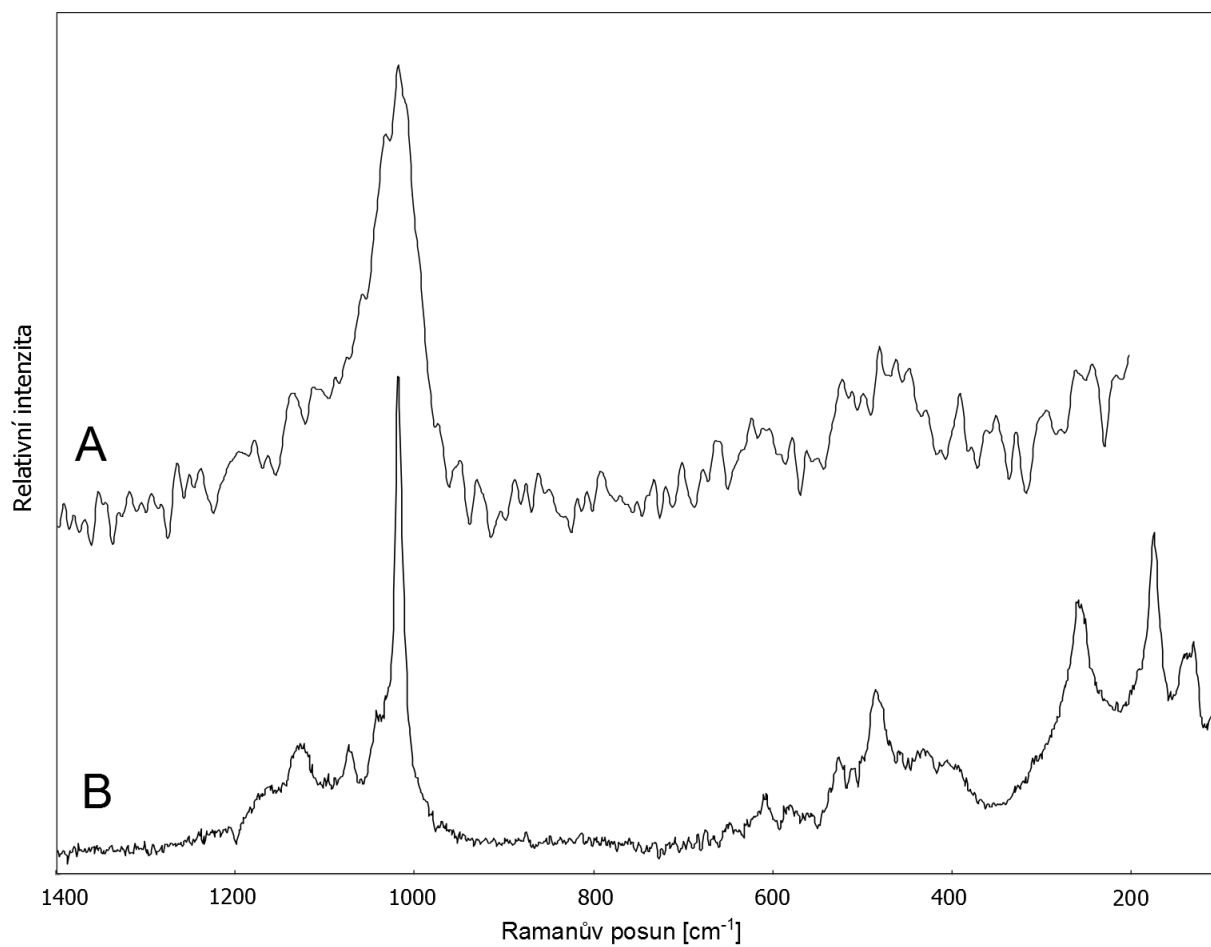
VA3	Minerály: sádrovec	
DeltaNu 785 (A)	White, 2009	Přiřazení
222 w		
415 m	415	v ₂ (SO ₄)
494 m	494	
618 m	620	v ₄ (SO ₄)
670 m	671	
1006 vs	1008	v ₁ (SO ₄)
1135 m	1136	v ₃ (SO ₄)
	3406	
	3494	



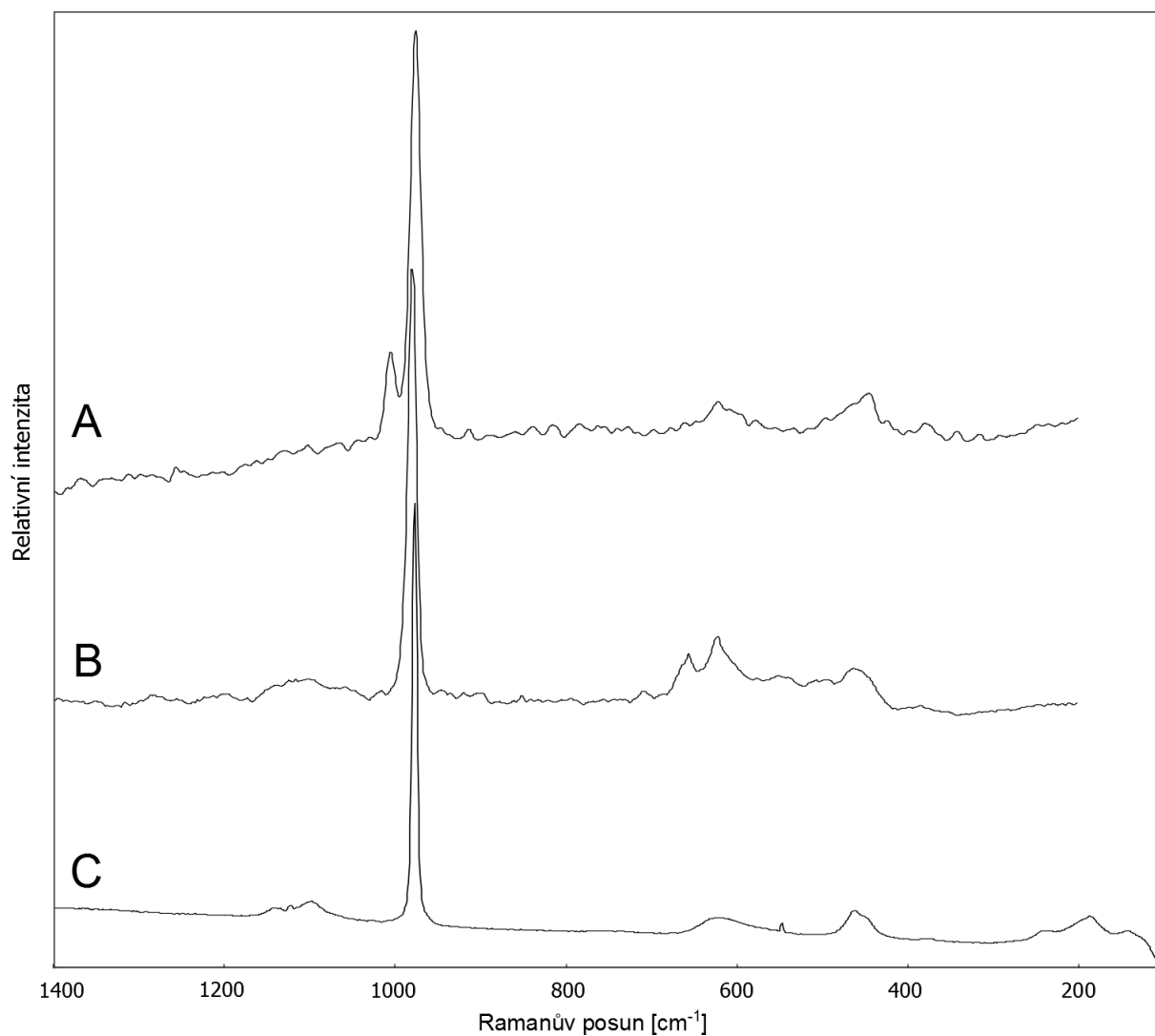
VA4		Minerály: rozenit (+ sádrovec)	
DeltaNu 785* (A)	Renishaw 785** (B)	Chio et al., 2005	Přiřazení
277 w	149 w 210 w 282 vw	149 210 284 380	
479 w	456 vw 482 m	456 479	v ₂ (SO ₄)
598 vw	608 w	582 607 657	v ₄ (SO ₄)
990 s	991 vs	990	v ₁ (SO ₄)
1066 w	1074 vw, br 1095 vw, br 1139 vw, br	1071 1093 1146 1175	v ₃ (SO ₄)

* pásy 623, 1010 a 1136 odpovídají sádrovci

** pásy 107, 163, 168, 239, 415, 623, 670 a 1009 odpovídají sádrovci

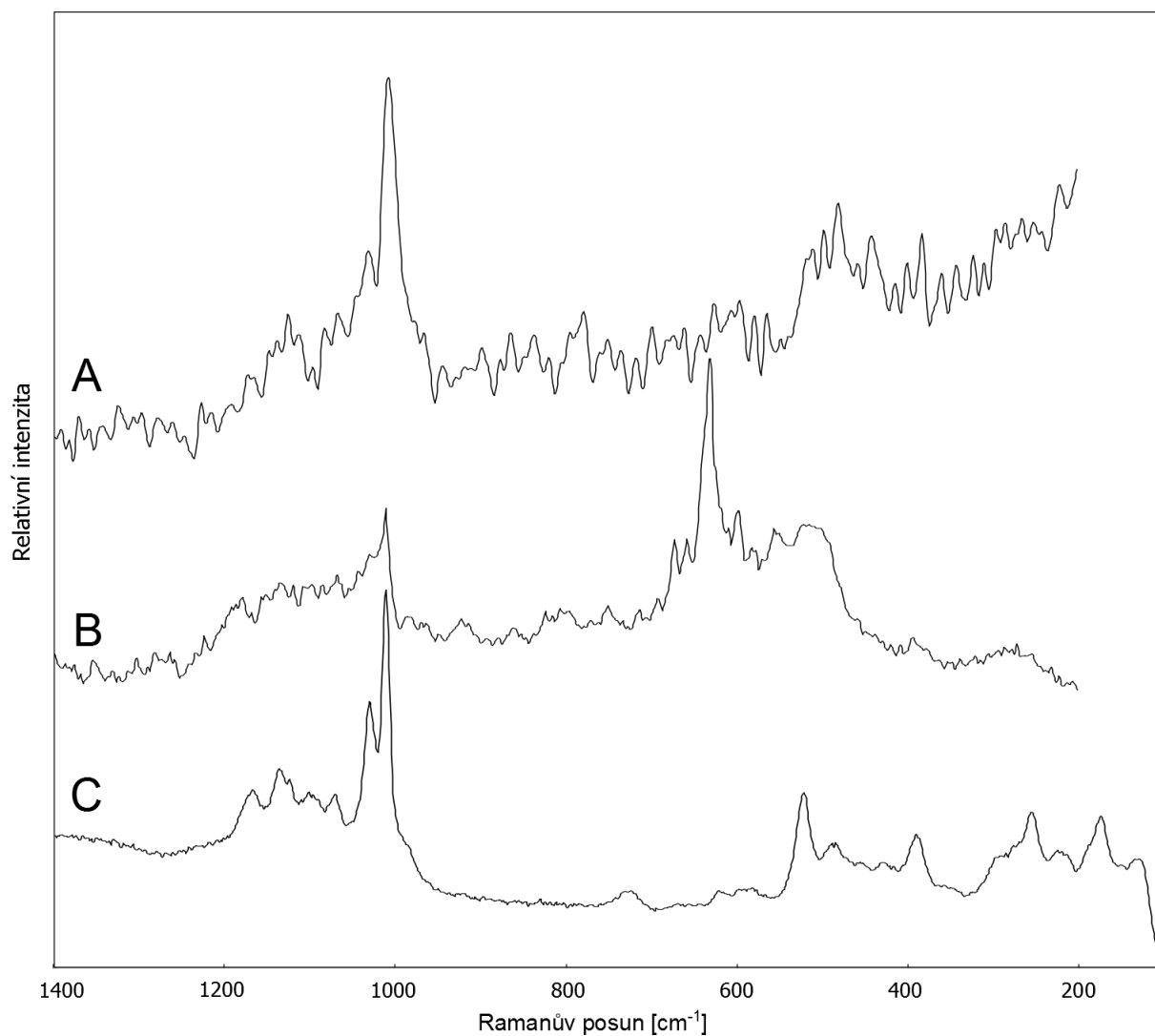


VA5		Minerály: fibroferrit	
DeltaNu 785 (A)	Renishaw 785 (B)	Seelos et al., 2010	Přiřazení
250 vw, br	134 m 173 s 256 m	218	
477 w	430 w 484 m 525 mw	427	v ₂ (SO ₄)
607 w	608 w		v ₄ (SO ₄)
1017 s, br 1032 vw, sh	1018 vs 1039 w, sh	1006	v ₁ (SO ₄)
1135 vw	1075 mw 1128 mw	1094	v ₃ (SO ₄)

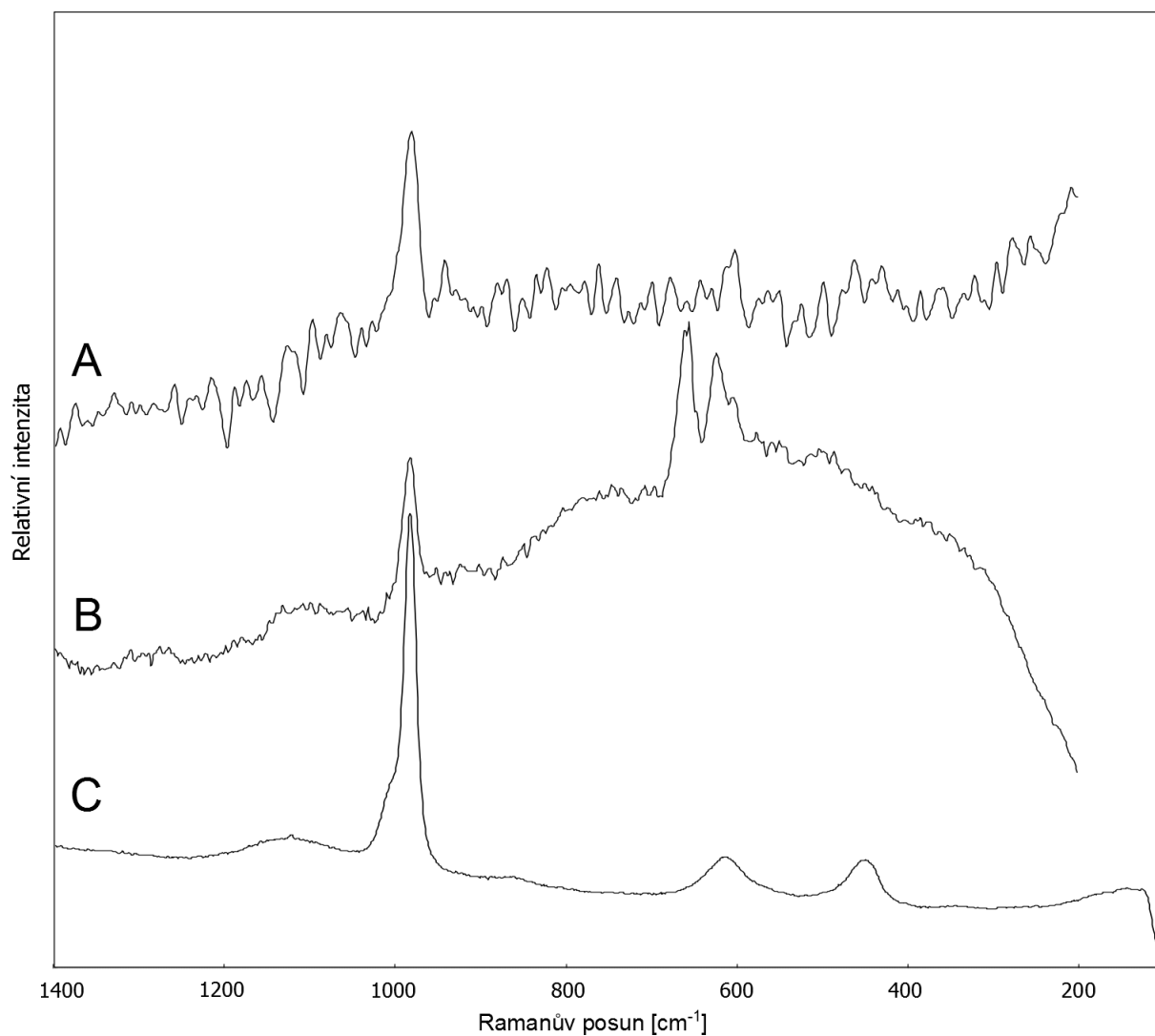


VA6		Minerály: melanterit (+ sádrovec)		
DeltaNu 785* (A)	Rigaku 532 (B)	Renishaw 514 (C)	Chio et al., 2005	Přirazení
		140 w	141	
		186 w	187	
		239 w	236	
379 vw	383 vw	376 vw	374	
445 m	444 vw, sh	446 w, sh	446	v ₂ (SO ₄)
461 vw, sh	462 w	463 mw	456	
608 vw, sh		616 w, br	613	v ₄ (SO ₄)
976 vs	979,5 vs	978 vs	977	v ₁ (SO ₄)
1102 vw	1106 w, br	1098 w	1100	v ₃ (SO ₄)
	1138 vw	1123 vw		
		1140 vw	1139	

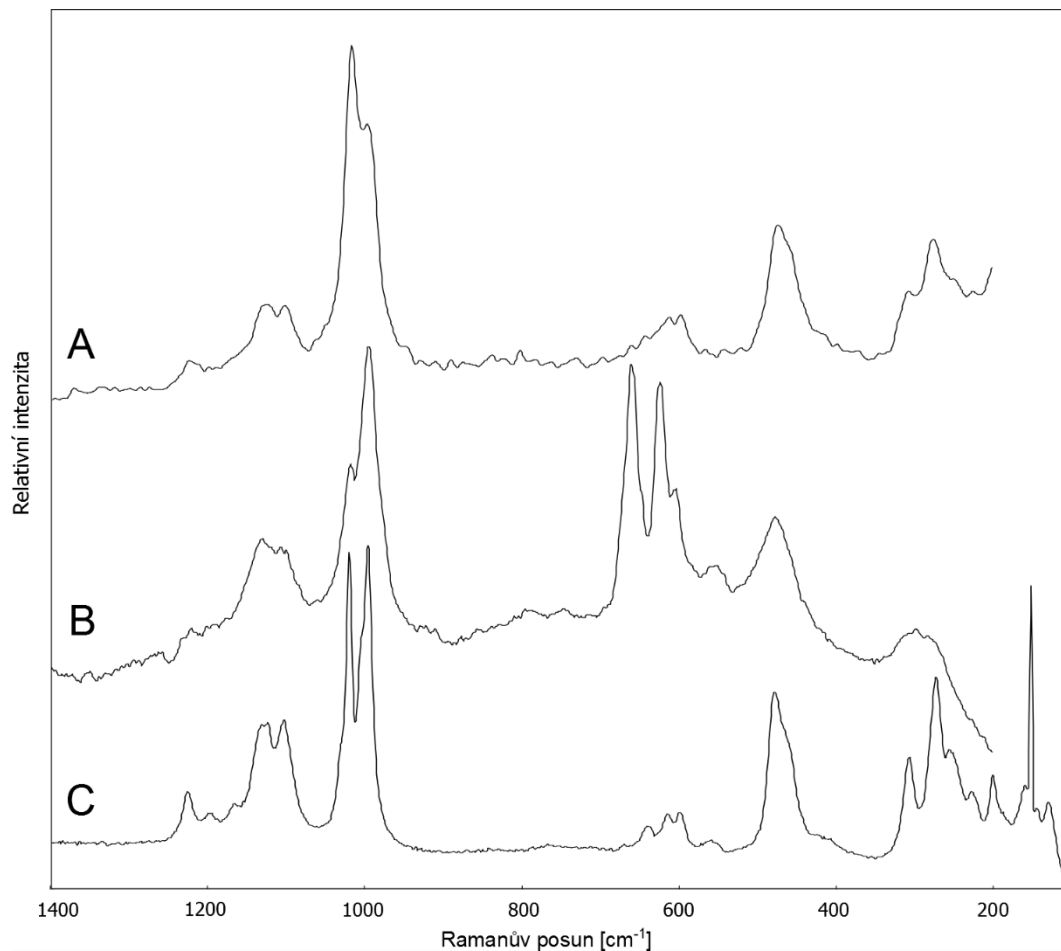
*423, 495, 621 a 1005 pro sádrovec



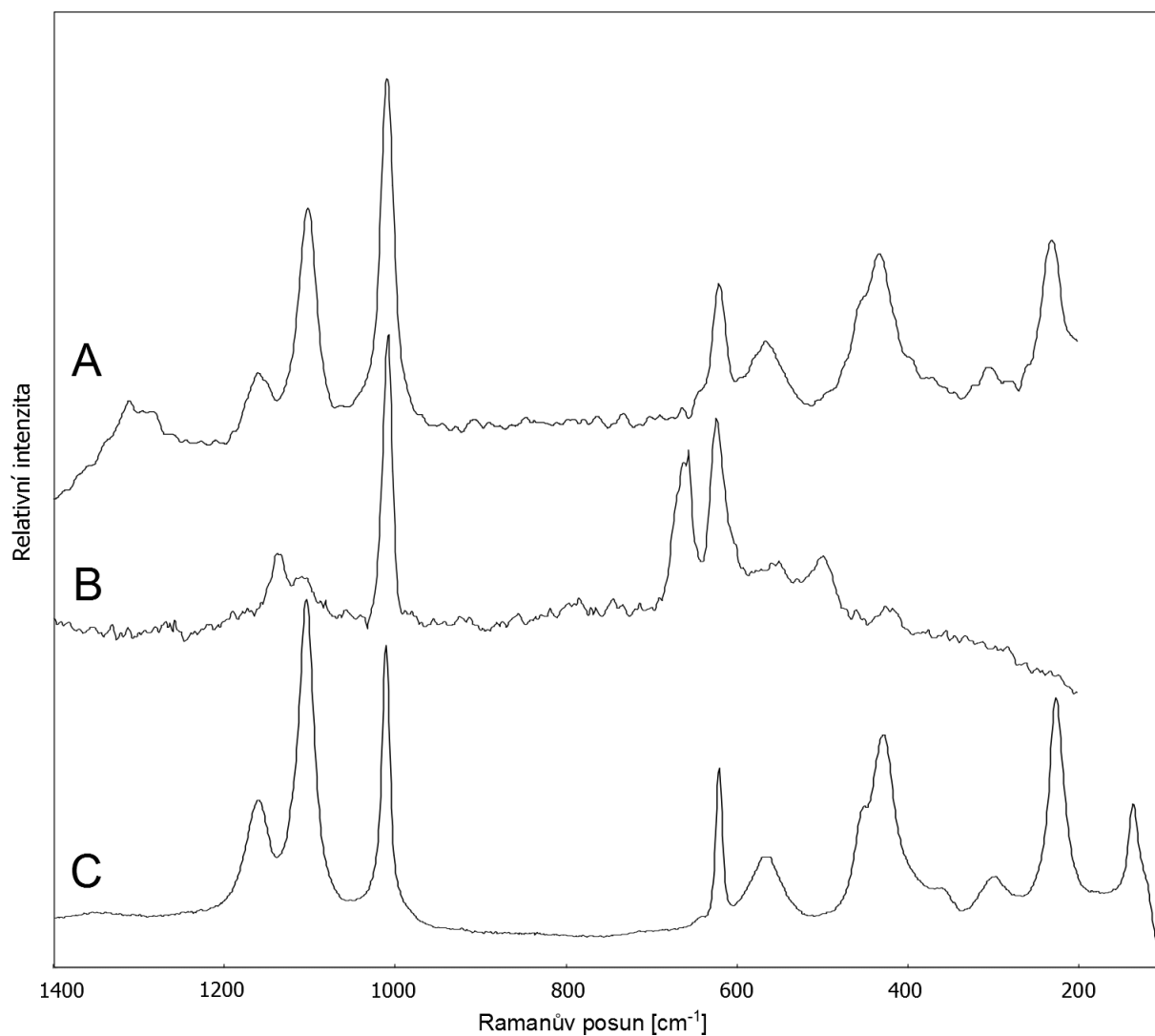
VA7			Minerály: fibroferrit	
DeltaNu 785 (A)	Rigaku 532 (B)	Renishaw 514 (C)	Seelos et al., 2010	Přiřazení
220 w	260	173 m 220 w 254 m 280 w, sh	218	
387 w 436 w 480 mw 516 w	400 497 518	390 m 427 w 486 w 522 ms	427	$\nu_2(\text{SO}_4)$
611 w, br		588 vw, br 620 vw 726 w		$\nu_4(\text{SO}_4)$
1008 s 1032 w	1011 s 1032 w, sh	1011 s 1031 ms	1006	$\nu_1(\text{SO}_4)$
1069 w 1126 w 1171 w	1070 1130	1071 w 1100 w 1135 m 1168 w	1094	$\nu_3(\text{SO}_4)$



VA8			Minerály: amorfni MgSO ₄ fáze (+ sádrovec)			
DeltaNu 785 (A)	Rigaku 532 (B)	Renishaw 514 (C)	Wang et al., 2006		Locke et al., 2007	Přiřazení
			epsomit	11-hydrát	halotrichit	
			154 245 369	205 251 371	215 247 276 365	
460 w		450 m, br	447 459 470	446 460	444 467	v ₂ (SO ₄)
610 w		615 m, br	612	611	608	v ₄ (SO ₄)
984 s	983 m	983,5 vs 1005,5 m, sh	984,1	984,3	985	v ₁ (SO ₄)
1065 w			1061 1095	1059 1095	1031 1086	v ₃ (SO ₄)
1124 w		1124 w, br	1134	1133	1147	



VA9			Minerály: skupina copiapitu		
DeltaNu 785 (A)	Rigaku 532 (B)	Renishaw 514 (C)	Kong et al., 2010		Přiřazení
			copiapit	magnesiumcopiaúit	
249 vw, sh 275 m 306 w	298 w, br	128 w 142 w 151 s 158 vw 199 m 227 w 255 w 272 ms 305 m	243 270 304	227 252 270 305	
456 sh 473 ms	476 m	460 sh 478 s	478	476	v ₂ (SO ₄)
598 m 612 m	603 w	560 w 598 w 615 w 640 w	554 594 614 637	557 597 613 639	v ₄ (SO ₄)
997 s	995 vs	996 vs 1005 sh 1020 vs	996 1005 1026	995 1004 1019	v ₁ (SO ₄)
1017 vs 1103 m 1125 m 1225 w	1018 s, sh 1100 m 1130 m 1221 vw	1103 ms 1129 ms 1227 m	1115 1138 1224	1102 1129 1225	v ₃ (SO ₄)



VA10			Mínery: jarositová skupina (+sádrovec)		
DeltaNu 785 (A)	Rigaku 532* (B)	Renishaw 514 (C)	Frost et al., 2006 (vybrané pásy)		Přřazení
			jarosit	natrojarosit	
230 s 305 mw		135 ms 227 vs 300 m 361 w	140 226 297 365	140 228 301 355	
433 s 450 sh 565 m 620 s	459 w	429 ms 450 w, sh 566 m 622 ms	406 453 566 617 624	435 454 576 615 625	v ₂ (SO ₄)
1009 vs 1101 s 1150 sh 1166 mw	1104 w	1012 vs 1104 vs 1162 m	1010 1111 1153	1011 1103 1154 1162	v ₁ (SO ₄) v ₃ (SO ₄)
* sádrovec 420, 497, 1007, 1138					

PŘÍLOHA IV: Fotografická dokumentace



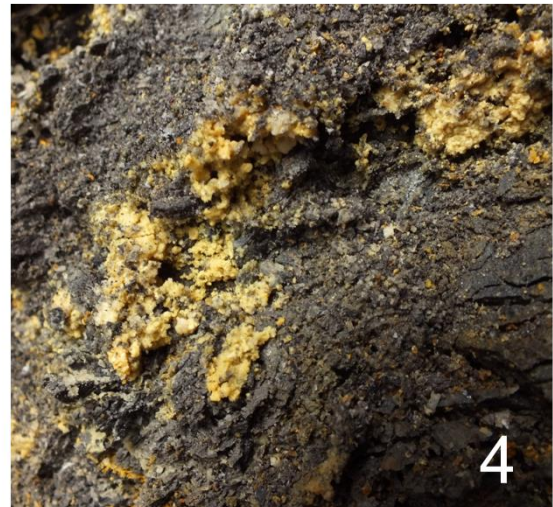
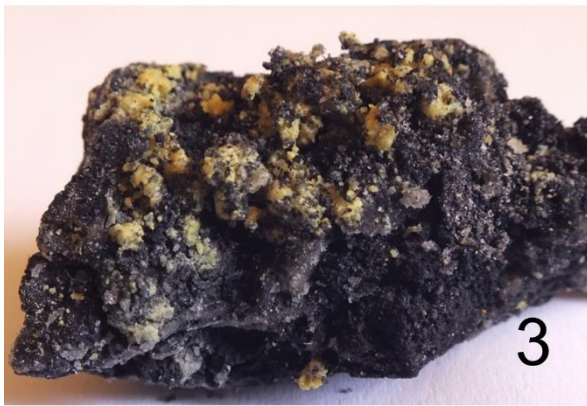
Vzorky měřené v testovací etapě: (1) alum-(K), (2) copiapit, (3) coquimbit, (4) chalkantit, (5) pentahydrít, (6) jarosit.



Vzorky měřené v testovací etapě: (1) rozenit, (2) schoenit, (3) syngenit, (4) thenardit.



Vzorky měřené během terénní etapě na Kaňku: (1) bukovskýit (KH1), (2) sádrovec (KH4), (3) jarosit (KH6) – detail, (4) jarosit (KH6) – povlaky na primární zvětrané hornině.



Terénní etapa na Valachově: (1) sádrovcová krusta, (2) sádrovec s povlakem jarositu, (3) copiapit (VA2), (4) copiapit (VA9), (5) stav sulfátových eflorescencí během prvního terénního měření, (6) stav sulfátových eflorescencí během druhého terénního měření (větší výskyt žlutého copiapitu)



Terénní etapa na Valachově: (1) pohled do ústí jeskyně, na suti se nalézají povlaky jarositu, (2) amorfni bílá fáze (VA8), (3) fibroferritová vrstva (VA5 a VA7), (4) jarositový povlak na horninovém úlomku (VA1)