

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Použitelnost Ramanových spektrometrů (excitace 785 nm) pro detekci tmavých minerálů

Applicability of Raman spectrometer (excitation 785 nm) for the
detection of dark minerals

Diplomová práce

Jan Šimon



Vedoucí diplomové práce: prof. RNDr Jan Jehlička Dr.

Praha 2013

Prohlášení

Čestně prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Použitelnost Ramanových spektrometrů (excitace 785 nm) pro detekci tmavých minerálů zpracoval samostatně, s použitím uvedené literatury.

V Praze, dne 9.8. 2013

.....

Jan Šimon

Poděkování

Chtěl bych poděkovat panu prof. RNDr. Janu Jehličkovi Dr. za vedení práce a poskytnutí nezbytných materiálů a panu Mgr. Petru Vítkovi PhD. za konzultace při zpracování spekter a paní Ing. Markétě Bakajsové za jazykové úpravy.

Abstrakt

Ramanova spektrometrie je široce používaná metoda v geovědních oborech. Pomocí přenosného Ramanova spektrometru lze identifikovat rozličné materiály, Ramanův spektrometr se bude podílet na průzkumu Marsovského povrchu.

Jeho využití je hojně aplikováno v mineralogii. Tato práce naráží na fakt, že u některých minerálů může být jejich měřitelnost kvůli její barvě a fyzikálním vlastnostem poněkud obtížná. Byl měřen soubor tmavých, zelených a některých světlých minerálů z různých skupin mineralogického systému, u kterých byla posouzena použitelnost detektorů o zvolené excitaci, především 785 nm u terénních přístrojů. Při terénních měření byl použit přístroj Ahura First Defendet, s excitací 785 nm a při laboratorních měření přístroj InVia Renishaw s excitací 785 nm a 514 nm.

Jednalo se o soubor těchto minerálů:

Prehnit, Síra, Tyrkenit (howlit), Pyroxen (diopsid), Libethenit, Turmalín (verdelit), Dioptas, Klinoklas, Langit, Jadeit, Pseudomalachit (ehlit), Aktinolit, Epidot, Augit.

Výsledky jsou složeny z měření terénním přístrojem Ahura, s excitací 785 nm a laboratorním přístrojem InVia Renishaw, s excitacemi 785 nm a 514 nm. Naměřené hodnoty jsou uspořádány do tabulek, kde jsou měření mezi sebou porovnány, včetně referenční literatury a graficky demonstrovány v podobě spekter. Jednotlivé minerály jsou hodnoceny dle jejich měřitelnosti.

Klíčová slova: Ramanova spektrometrie, přenosný Ramanův spektrometr, mineralogie, tmavé a zelené minerály, exobiologie

Summary:

Raman spectroscopy is a widely used method in geoscience fields. Using a portable Raman spectrometer is possible to identify different materials, Raman spectrometer will participate in the survey the Martian surface. Its use is widely applied in mineralogy. There was measured a set of dark, green and some bright minerals of different mineralogical system groups that have been assessed the applicability of the chosen detector excitation at 785 nm mainly off-road equipment. The obtained spectra were measured off-road equipment ahura at excitation 785 nm and laboratory equipment InVia Renishaw and there were used lasers at excitation of 785 nm and 514 nm.

It was set of these minerals:

Prehnite, Sulphur, Tyrkenit (howlit), Pyroxene (diopside), Libethenite, Toutmaline (verdelite), Dioptas, Klinoklas, Langit, Jadeit, Pseudomalachit (ehlit), Actinolite, Epidote, Augite.

Results are composed of field measurement device Ahura, with excitation 785 nm and laboratory apparatus Invite Renishaw excitations with 785 nm and 514 nm. Measured values are arranged in tables, where the measurements are compared with each other, including literature and reference graphically demonstrated in the form of spectra. Subsequently evaluated their measurability.

Keywords: Raman spektroskopi, portable Raman spectrometer, mineralogy, dark and green minerals, exobiology

OBSAH:

1. ÚVOD.....	1
2. RAMANOVA SPEKTROMETRIE.....	3
2.1. Historie RS.....	3
2.2. Šíře použití přenosného Ramanova spektrometru.....	3
2.3. Identifikace minerálů přenosným Ramanovým přístrojem a jeho využití v exobiologii.....	4
2.3.1. Vliv expozičního času.....	7
2.3.2. Vliv okolních světelných podmínek.....	8
2.4. Principy metody.....	8
2.4.1. Ramanův jev.....	8
2.4.2. Typy vibrací.....	9
2.5. Popis přístroje.....	10
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	11
3.1. použité přístroje.....	11
3.1.1. Přenosný Ramanův přístroj Ahura.....	11
3.1.2. Laboratorní přístroj India Renishaw.....	11
3.2. Metodika měření.....	12
3.2.1. Parametry měření.....	13
3.2.1.1. Měření v terénu.....	13
3.2.1.2. Měření v laboratoři.....	14
4. VÝSLEDKY MĚŘENÍ.....	18
4.1. Prehnit.....	18
4.2. Síra.....	20
4.3. Jadeit.....	21
4.4. Aktinolit.....	23
4.5. Libethenit.....	25
4.6. Klinoklas.....	27
4.7. Tyrkenit.....	29
4.8. Epidot.....	31
4.9. Pseudomalachit.....	33
4.10. Dioptas.....	35
4.11. Turmalín.....	37
4.12. Diopsid.....	39

4.13. Augit.....	41
4.14. Langit.....	42
5. DISKUZE.....	43
5.1. Dobře měřitelné minerály.....	44
5.2. Měřitelné minerály.....	47
5.3. Obtížně měřitelné minerály.....	49
5.4. Posouzení měřitelnosti dle chemismu.....	50
6. ZÁVĚR.....	52
7. LITERATURA.....	53

Seznam obrázků

Obr. 1. Ramanův rozptyl

Obr. 2. (a) Schéma Ramanova spektrometru

Obr. 2. (b) Princip Ramanova spektrometru

Obr. 3. Přenosný spektrometr Ahura first defender

Obr. 4. Laboratorní přístroj InVia Renishaw

Obr. 5. Prehnit

Obr. 6. RS Prehniku

Obr. 7. Síra

Obr. 8. RS Síry

Obr. 9. Jadeit

Obr. 10. RS Jadeitu

Obr. 11. Aktinolit

Obr. 12. RS Aktinolitu

Obr. 13. Libethenit

Obr. 14. RS Libethenitu

Obr. 15. Klinoklas

Obr. 16. RS Klinoklasu

Obr. 17. Tyrkenit

Obr. 18. RS Tyrkenitu

Obr. 19. Epidot

Obr. 20. RS Epidotu

Obr. 21. Pseudomalachit

Obr. 22. RS pseudomalachitu

Obr. 23. Diopats

Obr. 24. RS Dioptasu

Obr. 25. Turmalín (verdelit)

Obr. 26. RS Turmalínu (verdelitu)

Obr. 27. Diopsid

Obr. 28. RS Diopsidu

Obr. 29. Augit

Obr. 30. RS Augitu

Obr. 31. Langit

Seznam tabulek

- Tab. 1. Atributy měření InVia
- Tab. 2. Soubor měřených minerálů a jejich charakteristika
- Tab. 3. Vlnočty vzorku prehnitu
- Tab. 4. Vlnočty vzorku síry
- Tab. 5. Vlnočty vzorku jadeitu
- Tab. 6. Vlnočty vzorku aktinolitu
- Tab. 7. Vlnočty vzorku libethenitu
- Tab. 8. Vlnočty vzorku klinoklasu
- Tab. 9. Vlnočty vzorku tyrkenitu (howlitu)
- Tab. 10. Vlnočty vzorku epidotu
- Tab. 11. Vlnočty vzorku pseudomalachitu (ehlitu)
- Tab. 12. Vlnočty vzorku dioptasu
- Tab. 13. Vlnočty vzorku turmalínu (verdelitu)
- Tab. 14. Vlnočty vzorku pyroxenu (diopsidu)
- Tab. 15. Vlnočty vzorku augitu
- Tab. 16. Dobře měřitelné minerály - charakteristika
- Tab. 17. Měřitelné minerály - charakteristika
- Tab. 18. Obtížně měřitelné minerály – charakteristika

Seznam zkratk:

RS	Ramanova spektrometrie, Ramanovo spektrum
XRF	Rentgenová difrakce
w	slabá intenzita pásů (weak)
m	střední intenzita pásů (medium)
s	silná intenzita pásů (strong)
sh	raménko pásu (shoulder)
inv. č.	inventární číslo vzorku
sb. UK.	sbírky Univerzity Karlovy
soukr. sb.	soukromé sbírky
strech	valenční vibrace (stretching)
bend	deformační vibrace (bending)
NIR	blízké infračervené záření (near infrared)
CCD	detektor (charge – coupled device)

Cíle práce

Cílem práce je posouzení a kritické zhodnocení využitelnosti přenosných přístrojů Ramanovy spektrometrie pro detekci tmavých a zelených minerálů z různých skupin mineralogického systému. Tato práce se zabývá použitím Ramanovy spektrometrie pro mineralogické účely a pozornost je především zaměřena na použití přenosných přístrojů na měření v terénu, zvláště s použitím diod s vlnovou délkou 785 nm. Výsledky měření jsou srovnávány s již publikovanými údaji v odborné literatuře.

1. ÚVOD

Při určování minerálů a hornin mineralogové tradičně postupují tak, že vytvoří výbrus či nábrus horninového materiálu a zkoumají vzorek pod mikroskopem, kde minerály určují podle barvy a jejich optických a fyzikálních vlastností, např. jak se chovají v polarizovaném světle atd. Ovšem tento proces sebou nese jisté komplikace v podobě nutnosti vytvoření výbrusů a je třeba zkušeného mineraloga, aby fáze přesně určil. Proto jsou v praxi užívány různé analytické metody, které jsou na základě strukturních charakteristik schopny minerály jednoznačně určovat, jako jsou rentgenová difrakce (prášková RTG difrakční analýza), transmisní elektronová mikroskopie a další. Ovšem k použití většiny analytických metod je potřeba vzorek připravit, proto je nemožné, či obtížné využít těchto metod v terénu.

Alternativní metodou k detekci minerálů slouží Ramanova spektrometrie. Ramanova spektra minerálů jsou získávána měřeními již od počátků rozvoje této metody. Aplikace Ramanovy spektrometrie do mineralogie je značně rozšířená. Mezi základní úlohy řešené od počátků vzniku metody je naměření-získání Ramanova spektra a jeho interpretace. Publikovaná data-spektra, či tabulky pásů s přiřazením v databázích slouží uživatelům k jejich identifikační práci. Jedná se o rychlou metodu jak získat informace o struktuře minerálů pomocí spektrometrického záznamu Ramanových linií. Po interakci studované látky s paprskem dochází k vibracím molekul, jež zaujímají v Ramanově spektru pozici dle které je možné získat informace o struktuře studovaného materiálu. Díky tomu lze určit, o jakou látku se jedná. Lze hovořit o metodě nedestruktivní, tudíž není nutné vzorek analyticky upravovat. Pomocí přenosného Ramanova spektrometru je možné získávat data in situ.

Je všeobecně známo, že získání kvalitního spektra, kde lze dobře identifikovat Ramanovy pásy v minimálním šumu a bez ničivého příspěvku fluorescence, úzce souvisí s vlnovou délkou použitého budícího laseru. Mezi nejvíce používané lasery v mineralogii patří Argonové (532 nm) a He-Ne (633 nm). V posledních desetiletích se s rozvojem laserových diod stále více uplatňují lasery s vlnovou délkou z blízké infračervené oblasti (785 nm).

Terénní, skutečně přenosné Ramanovy spektrometry, jsou nejčastěji vybaveny právě těmito diodami. Jsou ideálně využívány v kriminalistice – pro identifikaci drog, explosiv a běžných chemikálií, nověji v oblasti studia uměleckých artefaktů. Tyto přístroje byly testovány i pro využití při identifikaci sloučenin významných v oblasti exobiologie (aminokyseliny, karboxylové kyseliny apod.), kde se malý přenosný Ramanův spektrometr bude s nejvyšší pravděpodobností účastnit analytického Pasteurova balení vesmírné mise ExoMars vesmírné agentury ESA, kde se bude podílet na průzkumu Marsovského povrchu. Použití tohoto přístroje v geovědních disciplínách představuje novou oblast, která by mohla změnit terénní práce (Jehlička et al., 2009).

Ve zmíněných oblastech a ve většině úloh spadajících do nich jsou vhodně získávána spektra mnohých sloučenin, jimž je jednotným pojítkem *světlá – bílá, žlutá, oranžová, šedá barva*. S přihlédnutím k publikacím týkajícím se Ramanovy spektrometrie barevných minerálů, s ohledem na zkušenosti nedávných testování ve skupině Prof. Jehličky (lasery 785 nm) i s ohledem na všeobecná pravidla (absorpce) vyplývá, že existují některé minerály, u kterých lze RS získat poměrně těžko. To souvisí někdy s jejich chemickou povahou ale také pouze s barevností a možností vzniku fluorescence či absorpce laserového záření. Proto byl vybrán soubor několika zelených a tmavých minerálů, u kterých lze předpokládat jisté komplikace při získávání spekter. Soubor byl doplněn několika světlými minerály, kde byla taktéž provedena měření, na jejichž základě bylo provedeno vyhodnocení o měřitelnosti minerálů a použitelnosti přenosných spektrometrů o excitaci 785 nm.

V kapitole Ramanova spektrometrie je komentován stav současné problematiky, stručný pohled na historii metody, oblasti, v nichž je přenosný Ramanův spektrometr úspěšně používán, dále jsou komentovány jevy, které mají vliv na úspěšnost měření s následným stručným pohledem na princip metody. Další kapitola Experimentální část se věnuje popisu použitých přístrojů, parametrů měření a charakteristice měřených vzorků. Výsledky jsou složeny z měření terénním přístrojem Ahura, s excitací 785 nm a laboratorním přístrojem InVia Renishaw, s excitacemi 785 nm a 514 nm. Naměřené hodnoty jsou uspořádány do tabulek, kde jsou měření mezi sebou porovnány, včetně referenční literatury a graficky demonstrovány v podobě spekter. V kapitole diskuze jsou naměřené údaje a komentovány a konfrontovány s literaturou a je zde posouzena jejich měřitelnost použitými přístroji.

2. RAMANOVA SPEKTROMETRIE

2.1 Historie RS

Zakladatelem Ramanovy spektrometrie byl indický fyzik Čandrašékhar VenkataRaman (1888-1970), nositel Nobelovi ceny v roce 1930. V roce 1928 společně s K. S. Krišnanem popsali jev neelastického optického rozptylu, na kterém je metoda založena. Sir Chandrasekhara Venkata Raman byl Indický fyzik, jehož práce měla velký vliv na rozvoj vědy v Indii. Objevil, že při průchodu světla průhledným materiálem se jeho část odchýlí od původního směru a tato odchýlená část změní svou vlnovou délku. Tento jev byl na jeho počest nazván Ramanův jev, z něhož je Ramanův rozptyl odvozen. Za výzkumy obdržel v roce 1930 Nobelovu cenu.

Po vystudování fyziky na univerzitě v Madrasu v roce 1907 se Raman stal účetním na Indickém ministerstvu financí. V roce 1917 se stal profesorem fyziky na Kalkatské univerzitě. Studoval rozptyl světla na různých látkách a v roce 1928 zjistil, že když je průsvitná látka osvětlována paprsky světla jedné frekvence, bude malá část světla odrážejícího se kolmo k původnímu směru paprsků obsahovat i paprsky jiných frekvencí než světlo původní. Tyto frekvence se nazývají Ramanovy a jsou způsobeny výměnou energie mezi světlem a látkou. V roce 1929 byl Raman povýšen do šlechtického stavu a v roce 1933 nastoupil do čela ústavu fyziky na Indickém vědeckém ústavu v Bangalore. V roce 1947 byl jmenován ředitelem Ramanova výzkumného ústavu a v roce 1961 se stal členem Biskupské akademie věd. Podílel se na vzniku téměř všech indických výzkumných ústavů z té doby. Založil Indický časopis pro fyziku a Indickou akademii věd a školil stovky indických studentů, kteří poté zastávali důležité funkce ve vládách a univerzitách v Indii a Barmě.

(http://www.aldebaran.cz/famous/people/Raman_Ch_V.html)

2.2 Šíře použití přenosného Ramanova spektrometru

Jak již bylo řečeno, Ramanova spektrometrie (dále jen RS) je používána v celé řadě vědeckých disciplín:

- Forenzní vědy
- Exobiologie
- Mineralogie
- Gemologie
- Chemie
- Nanotechnologie
- Medicína a farmacie
- a další

Úspěšné využití metody RS je praktikováno v kriminalistice. Za účelem jednoduché, rychlé a nenáročné identifikace různých nebezpečných materiálů byl americkými vědci vyvinut přenosný Ramanův spektrometr. Díky svému jednoduchému použití a zanedbatelné velikosti plní rozličné kriminalistické úkony a jeho použití překračuje mez využitelnosti. Jeho rozlišovací schopnost není pochopitelně tak vysoká, jako u laboratorních přístrojů, jejichž přesnost je řádově vyšší, ovšem u laboratorních přístrojů je nepříznivým faktorem jejich velikost a tudíž naprostá nepoužitelnost přímo v terénu. Přístroj je konstruován především pro detekci drog, výbušnin, jedů a dalších, především organických látek, k jejichž určení slouží integrovaná databáze přímo v přístroji.

2.3 Identifikace minerálů přenosným Ramanovým přístrojem a jeho využití v exobiologii

Mezi obory, ve kterých je Ramanův přenosný spektrometr využíván pochopitelně nechybí ani mineralogie. Použitelnost RS pro detekci různých skupin minerálů je zřejmá od počátku vzniku této metody. Ramanova spektrometrie je hojně využívána v geologii a v mineralogii při identifikaci různých fází. Získávání spekter minerálů podstatně závisí na jejich barvě. Minerály žluté, oranžové, světlé, bílé, transparentní či šedé jsou díky zákonům absorpce snadno měřitelné. Naopak minerály zelené, tmavé, opakní či černé jsou v některých případech měřitelné velice obtížně. Získávání spekter převážně tmavých, obtížně měřitelných minerálů bude věnována tato práce. V nedávné minulosti byly získány spektra celé řady minerálů z různých skupin mineralogického a chemického systému.

Většina publikovaných studií byla provedena v laboratorních podmínkách a je poměrně málo prací, které se zabývají identifikací minerálů terénními přístroji. Již dříve byly publikovány práce, prezentující studie silikátů, karbonátů, síranů, dusičnanů, organických minerálů a dalších. Detailní spektroskopické studie sulfátových sekundárních minerálů byly publikovány Rayem Frostem a jeho skupinou (Frost et al., 2003, 2005, 2006). Minerály a komplexy minerálů, obsahující vodu, byly také měřeny a publikovány (Frost, Bouzaid, 2007, Frost et al., 2007). Další spektroskopické studie, zabývající se přírodními karbonáty, byly také realizovány (Coleyshaw et al., 1994, Edwards et al., 2005).

Organické minerály a soli organických kyselin byly detekovány a publikovány především skupinou kolem prof. Edwardse (Edwards et al., 1991, Edwards and Lewis, 1993). Detekce a identifikace organických minerálů nedestruktivní cestou byla pomocí RS úspěšně provedena a publikována (Jehlička, Edwards, 2008). Přítomnost solí organických kyselin, vzniklých metabolickými procesy rostlin (oxaláty – whewelit ($\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$), mellit ($\text{Al}_2\text{C}_6(\text{COO})_6\cdot 16\text{H}_2\text{O}$)), krystalických terpenoidů vzniklých dekompozicí jehličnanových prekursorů (fichtelit ($\text{C}_{19}\text{H}_{34}$), hartit ($\text{C}_{20}\text{H}_{34}$)), či polycyklických aromatických uhlovodíků (idrialit ($\text{C}_{22}\text{H}_{14}$)) ve fosilních půdách a břidlicích tvoří velmi ceněný geologický záznam sedimentačního prostředí z geologického období terciéru a kvartéru (Jehlička, Edwards, 2008). Měření těchto materiálů RS představuje rychlou a nedestruktivní metodu

bez nutnosti použití chemické extrakce (Jehlička et al., 2004) a jeví se jako velice užitečná pro charakteristiku vosků (Edwards, Falk, 1997).

Ramanova spektrometrie byla demonstrována jako velice efektivní nedestruktivní nástroj při identifikaci organických, ale i anorganických fází v geologických materiálech (Jehlička, Edwards, 2008). Toho bylo využito při detekci sulfátových minerálů, kde byl kladen důraz na rychlost měření přímo v terénních podmínkách díky přenosnému Ramanovu spektrometru Ahura First defender (Jehlička et al., 2009). Zde byly získány spektrální záznamy sulfátových minerálů sádrovce ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anglesitu (PbSO_4) a barytu (BaSO_4). Měření probíhala jak ve venkovních podmínkách v terénu, tak v laboratoři. Bylo zde použito excitace laseru 785 nm. Přenosný přístroj má obecně nižší rozlišovací schopnost než laboratorní, ale umožňuje rychlé změření přímo na výchozu v terénu. Sulfáty představují důležitou skupinu minerálů, která se vyskytuje v rozličných prostředích na Zemi. Jejich vznik je spjat s různými exogenními procesy, jako je zvětrávání sulfidů různého původu, mořské sedimentace, či krystalizace z hydrotermálních roztoků. Přítomnost sulfátů může být považována za jednoznačného ukazatele přítomnosti vody v horninách. Asociace sulfátových fází tudíž poskytují silný důkaz o podmínkách, které v prostředí panovaly v dobách geneze sedimentů a to nejen na Zemi, ale i na jiných terestrických planetách, zejména na Marsu. Vzhledem k nedávné identifikaci evaporitů na Marsu, kterou provedla NASA za použití svých roverů Spirit a Opportunity je možné předpokládat, že halofilní organismy teoreticky mohly růst na zeminách planety Mars, stejně jako tomu bylo na planetě Zemi, kde po sobě zanechaly svůj sedimentační záznam. Využitelnost Ramanova spektrometru v této problematice slibuje pro Evropskou vesmírnou agenturu (ESA) a pro NASA, dobrou příležitost pro exobiologický výzkum při svých misích na Marsu. Ramanova spektrometrie se tudíž stane klíčovou nedestruktivní analytickou metodou pro identifikaci organických a neorganických sloučenin *in situ*, významných pro objevení života na povrchu, či mírně pod povrchem Marsu (Jehlička et al, 2009). Zahájení mise ExoMars, kde se bude miniaturní přístroj, vážící pouhých 1,6 kg, účastnit hledání stop života, je plánováno na rok 2018. Předmětem studie bude výzkum povrchu a mělkých podpovrchových vrstev, se zaměřením na detekci biologických a biogeologických stop, vztahujících se k zaniklým, nebo existujícím formám života. (Vítek et al., 2012). Aplikace RS při průzkumu mineralogie Marsu má být navržena pro identifikaci živců, pyroxenů, Mg-sulfátů, jílových minerálů, síranů, fosforečnanů a dalších minerálů.

Biomarkery, organické minerály, a minerály, obsahující OH, či NH skupinu a sulfáty či karbonáty, jsou středem nejvyšší pozornosti pro exobiologický výzkum. K těmto exobiologickým účelům bylo vhodné vyzkoušet, zda je možné Ramanův spektrometr použít při extrémních teplotních podmínkách. Zde byl přenosný Ramanův spektrometr použit k získání spekter organických sloučenin, které obsahují dusík (Jehlička, Culka, 2009). Měřeno bylo přístrojem Ahura First defender, vybaveným diodovým laserem o vlnové délce 785 nm, s frontálním detektorem. Měření probíhalo za okolní teploty pohybující se kolem $-15\text{ }^\circ\text{C}$ v nadmořské výšce 2860 metrů nad mořem (Pitztal, Rakousko).

Pro studii byly vybrány dusíkaté sloučeniny: Formamid, močovina, 3-methylpyridin, anilin, inden, 1-(2-aminoethyl) piperazin (AEP), indolin a benzofuran. Spektra těchto sloučenin, měřených za extrémních teplotních podmínek, byla úspěšně naměřena a vlnočty jejich pásů správně korespondovaly s již vydanými publikacemi (Jehlička, Culka 2009).

Poušť Atacama patří mezi nejsušší oblast na planetě Zemi, kde střední roční srážky nepřesahují 2 mm. V tomto hyperaridním prostředí byl přístroj použit pro hledání stop života v geologickém záznamu. Pro detekci biomarkerů byla zvolena excitace laseru (785 nm, 532 nm). Detektor s excitací 532 nm je přijat pro vybavení mise Exomars a detektor s excitací 785 nm je univerzální laboratorní zdroj pro identifikaci různých organických molekul, s dobrým výkonem pro identifikaci anorganických minerálních fází. Měření probíhala přímo v terénu v solných krustách a na homogenizovaných práškových vzorcích v laboratoři PřfUK. Halitové krusty z oblasti Yungay, Atacama, které jsou obývány endolitickými organismy, jsou velmi důležitý substrát pro astrobiologický výzkum. Vzorek byl zonálně rozdělen, přičemž v povrchové zóně byla zjištěna vysoká biologická aktivita. Jak v laboratorním, tak i v terénním měření ukázal detektor s excitací 532 nm lepší citlivost pro detekci karotenoidů, zvláště při nízké koncentraci, ale horší citlivost na látku scytonemin, což je UV protektivní látka, tmavě zabarvující vzorek. Oproti tomu detektor s excitací 785nm se ukázal citlivější k detekci scytoneminu (Vítek et al., 2012).

Nápady a nová technická řešení pro budoucí vývoj pokročilejší Ramanovy analýzy byly představeny při výzkumu hlubokomořských hydrotermálních komínů (Breier et al., 2010). Jednalo se o analýzu interakcí minerálních fází v hlubokých oceánských komínech a mikrobiální biomasy. Autoři zde prezentují spektra charakteristických minerálů (pyrit, chalkopyrit, magnetit, hematit, goethit, greigit, lepidokrokite, markazit, kovelín, wurtzit) získaná v mimořádně komplikovaných vysokotlakých, hlubokomořských podmínkách. Pro tyto účely byl vyvinut teleskopický Ramanův přístroj pro dálkovou analýzu, umožňující detekci minerálů ve vzdálenosti kolem 100 m.

RS byla použita k vyšetření několika vzorků lunárních půd (Ling, et al., 2010), kde byly detekovány minerály skupiny živců, olivín, pyroxen, ilmenit a další.

Využití přenosného přístroje se osvědčilo také v oblasti identifikace drahých kamenů. Byla oceněna především nedestruktivnost, krátká doba měření, nízké množství materiálu, potřebného pro provedení identifikace a jednoduchá příprava. Ramanova spektrometrie v této oblasti napomáhá klasifikovat drahokamy, zjistit jejich původ a složení. Také lze snadno zjistit informace o syntetických drahokamech a napodobeninách. Vhodná je dále pro identifikaci organických materiálů v klenotech, jako jsou například perly či korály. Nedestruktivnost a neinvazivnost je oceněna hlavně při klasifikaci a určování minerálních druhů a klenotů. Lze celkem rutinně vyšetřit, zda materiál neobsahuje různé inkluze, či příměsi a tím určit stupeň čistoty a definovat jeho ekonomickou hodnotu. Další výhodou RS je použitelnost u drahokamů, které jsou pevně namontovány na historických, či archeologických

artefaktech. Použití RS je zde také limitováno barvou drahokamu (Bersani, Lottici, 2010). Pomocí přenosného Ramanova přístroje spolu s XRF byly zkoumány drahokamy, umístěné na žezle Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, pocházejícího z 2. poloviny 20. století. Zde byl použit ruční Ramanův spektrometr Ahura s excitací 785 nm, který se osvědčil jako dobrý nástroj pro identifikaci některých drahokamů. Byly zde úspěšně detekovány formy SiO₂ (chalcedony, acháty, citrín a další) a granáty (pyrop, almandin). U některých drahokamů se vyskytly problémy v podobě velmi vysoké fluorescence, jednalo se o tmavé (zelené a modré) minerály, tvořící lapis lazuli (Petrová et al., 2012).

Další studie se zabývala měřením různých druhů karbonátů (kalcit, aragonit, dolomit, magnezit, wutherit, alstonit, stroncianit, hydromagnesit, smithsonit a další), které spolu pojí podobný vzhled. Obecně platí, že jsou světlé (bílé, nažloutlé, nazelenalé). V případě, že se vyskytují v sedimentární hornině pohromadě a není možné je od sebe vizuálně rozlišit, může sloužit RS jako účinný nástroj jejich identifikace. Silné uhlíčitanové pásy se nacházejí v oblasti 1200-1000 cm⁻¹, přesná poloha je důležitá pro vzájemnou diskriminaci karbonátů od sebe, nicméně pro jednoznačné určení je nezbytné znát slabší spektrální vlnočty (Vítek et al., 2012).

Evapority, karbonáty a další světlé minerály poskytují velmi dobrý Ramanův signál. Některé minerály, zvláště tmavé barvy, jsou náročnější při identifikaci přenosnými Ramanovy spektrometry. Komplikace jsou obecně přisuzovány fyzikálním vlastnostem, které ovlivňují Ramanovu spektrální intenzitu, nebo výskyt neramanovského spektrálního pozadí, které účinně maskuje slabší Ramanovské signály. Tmavé minerály představují náročný úkol pro RS obecně, to lze přičíst vysoké nespecifické absorpenci (Vítek et al., 2012).

Zkušenosti tento efekt potvrzují, některé vzorky tmavých minerálů poskytují slabý Ramanův signál a některé není možno jak při terénních, tak při laboratorních měřeních vůbec detekovat. Mezi ně patří skupina zelených Cu minerálů, malachit, bornit, antlerit, fosforochalcit a tmavé minerály jako biotit, magnetit a další.

Anizotropie minerálního habitu je fyzikální parametr, který má vliv na úspěšné měření. Např. velmi anizotropní muskovit s velkými tabulkovými krystaly byl studován z různých směrů. Pokud byl paprsek rovnoběžně s plochou [001], tak bylo dosaženo velmi kvalitního spektra, pokud ale byl paprsek namířen kolmo k ploše [001], nebyl naměřen žádný signál (Vítek et al., 2012).

2.3.1 Vliv expozičního času

Studie se zabývala testováním vlivu délky expozice na kvalitu spektra. Přírodní minerál thenadrit (Na₂SO₄) byl analyzován při deseti různých dobách expozice, od 1-10 s. Pozorován byl vliv přírůstku expoziční doby na poměr signál / šum. Všechny ostatní měřicí parametry byly při všech měřeních zachovány. Stabilitu vzorku zajišťoval stativ. Studie prokázala, že jeden rychlý scan může být ve

zvláštních případech výhodný, jedná-li se o měření ručním přístrojem bez stativu, kde měřený objem vzorku není stejný při více akumulacích. Po srovnání spekter bylo zjištěno, že i u expozice 1 s byly naměřeny jak silné, tak slabé pásy. S narůstající expozicí došlo k zlepšení poměru signál/šum. Pro praktické použití je doba 1 scanu vysoce účinná a ve většině případů se obejde bez nutnosti hromadění většího počtu jednotlivých scanů (Vítek et al., 2012).

2.3.2 Vliv okolních světelných podmínek

Studie se zabývala vlivem okolních světelných podmínek při terénním měření na kvalitu získaného spektra. Bylo provedeno 100 měření práškového thenarditu (Na_2SO_4) za definovaných světelných podmínek. Rozsah viditelného světla se pohyboval od téměř 0 lux do 3500 lux, při použití stativu pro udržení stability měření. Expoziční čas byl použit 1 s při jedné akumulaci. Ukázalo se, že množství okolního světla, přítomného v průběhu spektrálních měření, má na spektrální kvalitu a přítomnost spektrálních artefaktů významný vliv. Testy ukazují, že analýza byla proveditelná za překvapivě vysoké světelné úrovně v měřené oblasti. Horní mezní hodnota úrovně světelného pozadí je závislá na době expozice, za 1 s skenování by neměla být překročena hranice 2000 lux. Světelné předávkování se projevuje přítomností neramanovského emisního spektrálního pozadí. Analýza, provedená při jednom skenování, při expozičním čase 1 s při 1100 lux, poskytuje spektra bez rušivého emisního spektrálního pozadí. Při čase 2 s a více má za následek nepravidelnost signálu a jednoznačně souvisí s předávkováním okolního světla. Kromě toho, poté co dojde k přesycení detektoru CCD, detekce Ramanových signálů se stává v následujících měřeních oslabenou i za zhoršených světelných podmínek, proto je nutné provést restart softwaru přístroje (Vítek et al. 2012).

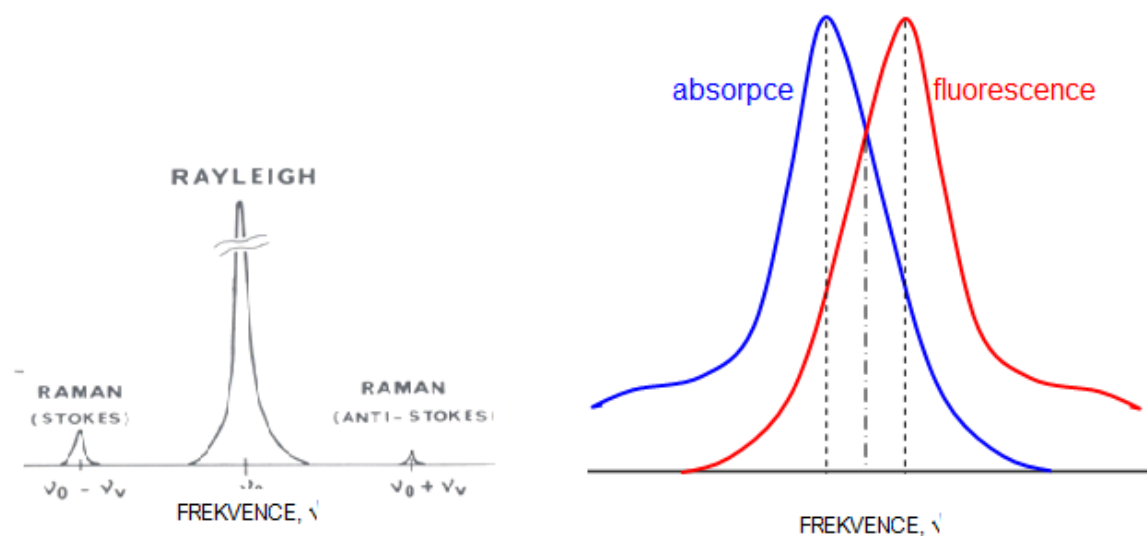
2.4 Princip metody

Na rozdíl od hmotnostní spektrometrie, kde se jedná o stanovení hmotnosti atomů, či elementárního složení, se zde jedná o tzv. spektrometrii vibrační. Pokud monochromatické záření dopadne na vzorek, je část záření propuštěna, část absorbována a část rozptýlena. Podstatu metody tvoří přechod mezi dvěma stacionárními vibračními stavy molekuly, který je vyvolán absorpcí fotonů o určité frekvenci ν_0 . Molekula následně může přejít na virtuální energetickou hladinu a emituje sekundární foton.

2.4.1 Ramanův jev

Při rozptylu makroskopickými částicemi dochází k tzv. Tyndalovu efektu. Pokud molekula emituje záření s nezměněnou frekvencí (ν_0), jedná se o Rayleighův rozptyl. Jestliže došlo mezi vzorkem a zářením k výměně energie, dochází k nepružným srážkám fotonů s vibrujícími molekulami, je

emitováno záření s frekvencí $(\nu_0 + \nu_{\text{vib}})$ a $(\nu_0 - \nu_{\text{vib}})$, které označujeme jako Ramanův rozptyl. Při nižší frekvenci $(\nu_0 - \nu_{\text{vib}})$ se jedná o tzv. Stokesův rozptyl a při vyšší frekvenci $(\nu_0 + \nu_{\text{vib}})$ hovoříme o anti-Stokesově rozptylu. Nazváno podle Stokesova pravidla platného pro fluorescenci, kde emitované záření má větší vlnovou délku, tedy menší vlnčet, než záření absorbované (Němcová et al., 1997). Pro vznik Ramanových linií je nutné, aby docházelo ke změně polarizovatelnosti.



Obr. 1. Ramanův rozptyl (upraveno podle Turrel, Corset, 1996)

Podmínkou základního výběrového pravidla pro Ramanovu spektrometrii je změna dipólového momentu během příslušného vibračního pohybu (schopnost elektrických nábojů v molekule posouvat se vlivem elektrického pole) (Němcová et al., 1997). Tuto schopnost nabývají především nepolární části molekul, zatímco polární části jsou málo polarizovatelné. V Ramanově spektru se tudíž intenzivně projevují pásy nepolárních vazeb, u nichž dochází při vibraci k výrazným polarizačním změnám. U infračervených spekter je tomu naopak, takže lze říci, že Ramanovo spektrum dává informaci o skeletu a nepolárních vazbách molekul a infračervené spektrum o polárních funkčních skupinách molekul. U molekul se symetrickou vibrací jsou spektra navzájem komplementární (u Ramana aktivní, u IR neaktivní a naopak). U ostatních molekul tento předpoklad neplatí. Intenzita pásů tedy závisí na symetrii molekul a na typu vazby. Nepolárních vazeb, tedy i silných Ramanových pásů nabývají molekuly obsahující vazby atomů např. (C-C, O-O, N=N, C-H).

2.3.2 Typy vibrací

- valenční (stretching)

Při valenčních vibracích dochází ke změně délky vazby - symetrické, antisymetrické

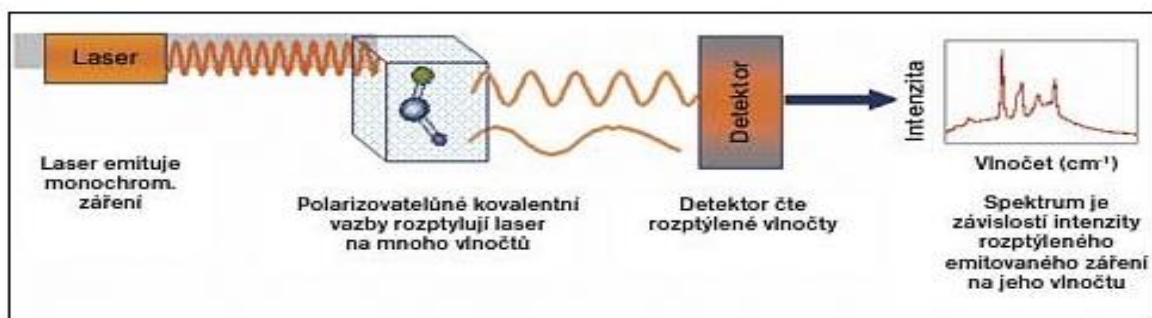
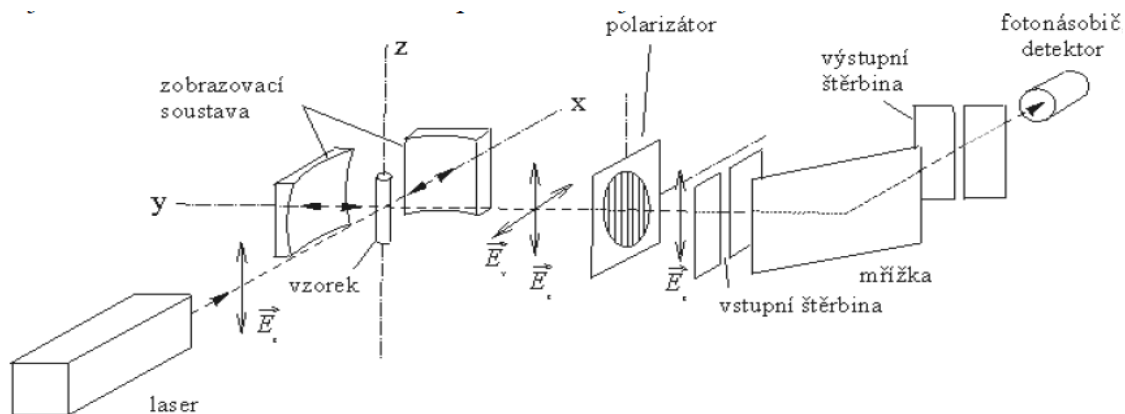
- deformační (bending)

Při deformačních vibracích dochází ke změně valenčního úhlu - rovinné (in plane), mimorovinné (out of plane).

2.5 Popis přístroje

Zdrojem depolarizačního záření byly dříve Hg výbojky, nyní se používají plynové lasery (He, Ne, Ar, Kr) emitující viditelné, nebo NIR záření.

Laser emituje monochromatické záření. Polarizovatelné kovalentní vazby rozptylují laser na mnoho vlnočtů, detektor čte rozptýlené vlnočty, spektrum je závislostí intenzity rozptýleného emitovaného záření na jeho vlnočtu.



Obr. 2. (a) Schéma Ramanova spektrometru

Obr. 2. (b) Princip Ramanova spektrometru

(http://skripta.dictor.net/obecna_min/o_65.php#>)

(<http://www.photonics.com/photonicsFind.aspx?searchString=raman%20and%20green%20minerals&searchIndex=0>)

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité přístroje

3.1.1 Přenosný Ramanův spektrometr Ahura

Většina terénních dat byla naměřena přenosným spektrometrem Ahura (Ahura Wilmington, MA, USA, obr. 3.). Tento přístroj patří v současné době mezi nejčastěji používané a relativně finančně nejdostupnější nástroje tohoto typu. Původně byl vyvinut pro obranné a bezpečnostní účely. Nástroj váží 1,8 kg a je vybaven diodovým laserem o vlnové délce 785 nm v excitaci a termoelektricky chlazeným detektorem (CCD) (cooled charged - coupled detector), pracujícím při teplotě -50 °C. Maximální výkon laseru u zdroje činí 300 mW. Instrument je vybaven vyměnitelnou 7,4 V interní lithiovou ion baterií, která prakticky umožňuje provádět měření po dobu pěti hodin ve venkovních podmínkách. Měření poskytuje Ramanovská data o vlnočtu v okruhu 250 - 2875 cm^{-1} , v našem případě byl nastaven rozsah 200 - 2000 cm^{-1} . Efektivní spektrální rozlišení tohoto nástroje v průběhu aplikace spočívá mezi 7 -10 cm^{-1} , měřicí stopa se pohybuje kolem 50 μm .

Ramanova spektra jak z laboratorního přístroje, tak z přenosných přístrojů byla exportována do formátu Galactic.SPC. Spektra byla upravena v programu GRAMS AL (Version 8.0 Thermo Electron Corp, Waltman, MA, USA).



Obr. 3. Přenosný spektrometr Ahura First defender,
(<http://www.dawsonassoc.com/9Ahura%20First%20Defender.html>)

3.1.2 Laboratorní přístroj InVia Renishaw

Ramanova spektra, pořízené v laboratoři, byla získána přístrojem Renishaw inVia reflex spektrometr (Wotton-under-Edge, UK, obr. 4.), pracující s laserem o vysokém výkonu (320 mW u zdroje) ve

spektru blízkém infračervenému záření NIR (near infrared), opatřeným diodovým laserem o vlnové délce 785 nm a termoelektricky chlazeným detektorem CCD (400 x 575 pixelů) který funguje současně s mikroskopem Leica DMLM, používající objektivy 50x (NA 0,75), 20x (NA 0,40) a (NA 0,12), které poskytují spektrální záznam měřící stopy na vzorku kolem 2-5 μm . Difrakční mřížka (1200 linií/mm) udává spektrální vlnovou délku v rozsahu 3200-100 cm^{-1} , se spektrálním rozlišením 2 cm^{-1} . Pro denní kalibraci osy vlnové délky je detekováno spektrum silikonu (1 akumulace, 10 s) ve statickém módu. Je nutné, aby se po provedení korekce pozice silikonového pásu pohybovala v rozmezí 520,5-+0,1 cm^{-1} .

Spektrometr byl ovládán stolním počítačem, vybaveným softwarem (Renishaw Wire2, service pack 9). Ramanova spektra jak z laboratorního přístroje, tak z přenosných přístrojů byla exportována do formátu Galactic.SPC. Spektra byla upravena v programu GRAMS AL (Version 8.0 Thermo Electron Corp, Waltman, MA, USA), ze kterého byly získány údaje o intenzitách Ramanových linií.

Ramanova spektra byla exportována do grafického programu Correl draw, kde byla upravena.



Obr. 4. Laboratorní přístroj InVia Renishaw (www.renishaw.cz/cs/ramanuv-mikroskop-invia--6260)

3.2 Metodika měření

Jak již bylo řečeno, měření Ramanovými spektrometry je nedestruktivní, tudíž nebylo potřeba složité přípravy vzorků. Při měření terénním přístrojem byl laser nejprve zkalibrován změřením standardu o předem definovaném vlnočtu. U přístroje Ahura se jednalo o polystyren, v případě spektrometru Delta NU byl použit na zkalibrování diamant. U laboratorního přístroje byl použit silikon. Vlastní měření probíhalo tak, že hlavice spektrometru byla namířena na vzorek a poté byl spuštěn laser.

Ovšem velmi často výsledek nebyl uspokojivý z důvodu značné fluorescence, kdy emisní neramanovské spektrum nabývalo vyšších hodnot, než pásy studovaného minerálu. Pokusy o zlepšení výsledku byly prováděny regulací intenzity laseru. Silná intenzita laseru se negativně projevovала také při měření minerálů, obsahujících OH skupinu. Po interakci vzorku s laserem docházelo ke spálení. A sekundární produkty spalování byly spektrometrem zachyceny, což nebylo pro změření žádoucí, proto bylo vhodné intenzitu laseru ubrat a měření opakovat.

Přesnost měření také závisí na počtu akumulací. S větším počtem akumulací dochází v některých případech ke zdatnému zlepšení poměru signál/šum.

Při měření bylo nutno zvolit tyto atributy:

- Nastavení integračního času.
- Nastavení výkonu laseru.
- Zvolení počtu akumulací (opakovaných záznamů).

Získaná spektra bylo možné dále upravit. Primární úprava byla prováděna v programu Wire, dále byla data exportována do programu Grams, kde mohlo být spektrum zlepšeno následujícími operacemi:

- Pásy při nízkém vlnočtu zapříčinila fluorescence, nikoli hledaný minerál.
- Bylo použito protažení ve směru osy y.
- Odfiltrování fluorescence bylo dosaženo narovnáním base-linie.
- Žádoucím výsledkem bylo získání spekter Ramanových pásů, ze kterých bylo možné odečtení vlnočtů.

Soubor vzorků tmavých, převážně zelených minerálů byl naměřen v Lázni Bohdaneč, v institutu pro ochranu obyvatelstva přenosným spektrometrem Ahura. Dále v terénu přenosným přístrojem Delta Nu a v laboratoři UK stacionárním přístrojem InVia Renishaw.

3.2.1 Parametry měření

Měření zvolených vzorků je možno rozdělit do dvou kategorií. První kategorie zahrnuje měření v terénních podmínkách přenosným spektrometrem Ahura o excitaci 785 nm a měření v laboratoři stacionárním přístrojem InVia Renishaw (785 nm, 514 nm).

3.2.1.1 Měření v terénu

Terénní měření probíhala ve venkovních podmínkách, za atmosférické teploty, v suchém, stinném prostředí, za použití přístroje Ahura (785 nm). Důraz byl kladen na aplikaci přímo v terénu, proto vzorky nebyly nijak upravovány, bez použití stativu ani dalších analytických opatření. Po kalibraci laseru byla hlavička přístroje namířena na požadovaný minerál a spuštěn laser.

- Intenzita laseru:

Na výběr byly tři režimy (mode: high, low, medium). U dobře měřitelných minerálů byl zvolen automatický režim, u špatně měřitelných neúspěšně střídány všechny režimy.

- Počet akumulací:

U terénního přístroje Ahura 785 nm byl k dispozici pouze automatický režim počtu akumulací.

- Integrační čas:

U dobře měřitelných minerálů byl integrační čas nastaven na 10 s, u ostatních až 60 s.

3.2.1.2 Měření v laboratoři

Laboratorní měření byla provedena v laboratoři PřfUK, v Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, na přístroji InVia Renishaw. Důraz byl kladen na použití excitaci 785 nm, která byla taktéž aplikována při terénním měření přístrojem Ahura, aby naměřená spektra mohla být porovnána. Obtížně měřitelné vzorky byly následně měřeny laserem o excitaci 514 nm. Cílem měření bylo získat co nejlepší spektra. Každý vzorek byl měřen několikrát, pokud bylo spektrum nevyhovující, byly upraveny atributy nastavení laseru (u citlivých minerálů na spálení došlo ke snížení intenzity laseru), byl zvýšen počet akumulací a integrační čas. Poté byla vybrána nejlépe vyhovující spektra, jejichž atributy se nachází v tab. 1. Při měření byl použit dlouhoohniskový objektiv.

Tab. 1. Atributy laboratorního měření InVia, 785 nm

Mínerál	Intenzita laseru (L,785nm)	Počet akumulací (L, 785 nm)	Integrační čas (L, 785 nm)
prehnit	50%	10	10s
síra	5%	10	10s
jadeit	50%	5	15s
tyrkenit	50%	10	10s
epidot	50%	10	10s
diopsid	50%	10	10s
turmalín	50%	10	10s
klinoklas	10%	10	10s

diopas	100%	10	20s
turmalín	50%	10	10s
augit	50%	10	15s
aktinolit	50%	10	10s
libethenit	50%, 100%	10, 20	20s
langit	20%, 50%	10, 20	20s
pseudomalachit	20%, 50%	5	20s

Byl měřen soubor těchto minerálů:

- Prehnit $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
- Síra S
- Tyrkenit (howlit) $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_9(\text{OH})_5$
- Pyroxen (diopsid) $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
- Libethenit $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$
- Turmalín (verdelit) $\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Li}, \text{Mn}, \text{Al})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{O}, \text{H}, \text{F})_4$
- Dioptas $\text{CuSiO}_2(\text{OH})_2$
- Klinoklas $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$
- Langit $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Jadeit $\text{Na}(\text{Al}, \text{Fe})\text{SiO}_2\text{O}_6$
- Pseudomalachit (ehlit) $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$
- Aktinolit $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
- Epidot $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$
- Augit $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$

Vzorky pocházejí převážně ze sbírek Univerzity Karlovy, nebo ze sbírek soukromých. Vzorky nebylo potřeba nijak upravovat. Jednalo se buď o monominerální krystaly, nebo o horninu, na které byly vyrostlice studovaného minerálu. Velikost krystalů (v řádu několika cm) byla vždy dostačující k úspěšnému zaměření laseru a následnému měření.

Měřené minerály lze dle chemického složení rozdělit na:

- *Prvky*: složení minerálů pouze z jednoho prvku, v našem případě S

- *Silikáty*: obsahují skupinu tetraedrů (SiO_4)⁴⁻; (prehnit, pyroxen (diopsid), turmalín (verdelit), dioplas, jadeit, aktinolit, epidot, augit)
- *Fosfáty*: obsahují skupinu (PO_4)³⁻; (libethenit, pseudomalachit)
- *Arzenáty*: obsahují skupinu (AsO_4)³⁻; (klinoklas)
- *Sulfáty*: obsahují skupinu (SO_4)²⁻; (langit)

Soubor měřených minerálů je možno rozdělit dle barvy a odstínu na:

- Světlé: (prehnit, síra, jadeit)
- Středně tmavé: (tyrkenit - howlit, epidot, pyroxen - diopsid, pseudomalachit - ehlit, langit)
- Tmavé: (klinoklas, dioplas, turmalín - verdelit, augit, libethenit, aktinolit).

Tab. 2. Soubor měřených minerálů a jejich charakteristika

Minerál	Inv. číslo vzorku	barva	Chemické složení	Sbírký
Prehnit	-----	zelená	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Sb. UK
Síra	-----	zelená	S	Soukr. sb.
Tyrkenit (howlit)	-----	modrá	$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_9(\text{OH})_5$	Soukr. sb.
Pyroxen-diopsid	3858	zelená	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	Sb. UK
Libethenit	12325	Tmavě zelená	$\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$	Sb. UK
Turmalín- verdelit	17297	zelená	$\text{Na}(\text{Mg},\text{Fe},\text{Li},\text{Mn},\text{Al})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{O},\text{H},\text{F})_4$	Sb. UK
Dioptas	17254	zelená	$\text{CuSiO}_2(\text{OH})_2$	Sb. UK
Klinoklas	16228	zelená	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$	Sb. UK
Langit	18502	modrozelená	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$	Sb. UK
Jadeit	-----	Světle zelená	$\text{Na}(\text{Al},\text{Fe})\text{SiO}_2\text{O}_6$	Soukr. sb.
Pseudomalachit- ehlit	16075	zelená	$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$	Sb. UK
Aktinolit	17	zelená	$\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	Sb. UK
Epidot	18	zelená	$\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$	Sb. UK
Augit	7659	černozelená	$(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{AlTi})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$	Sb. UK

4. VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Změřením souboru vzorků terénním přístrojem Ahura First defender, Delta Nu a laboratorním přístrojem InVia Renishaw byly získány následující spektra, z nichž bylo možné odečíst hodnoty vlnočtů.

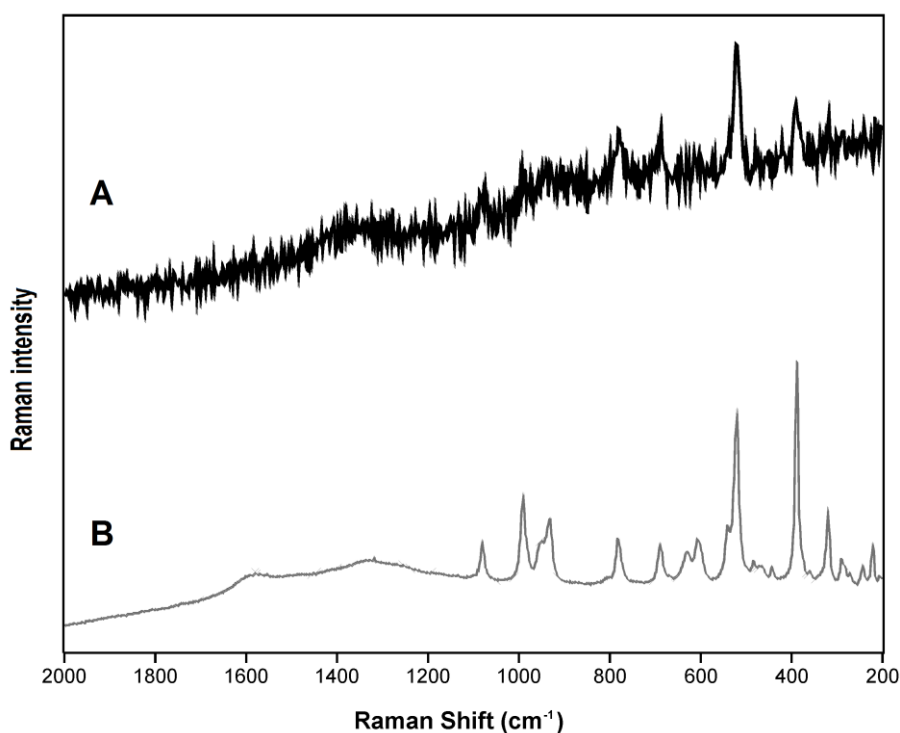
Každý vzorek byl měřen terénním přístrojem Ahura o excitaci 785 nm, dále laboratorním přístrojem InVia Renishaw o excitaci 785 nm a některé minerály laserem o excitaci 514 nm. Spektra různých měření každého vzorku byla srovnána vytvořením obrázku. U dobře měřitelných minerálů byly vytvořeny tabulky s hodnotami vlnočtů daných spekter, kde jsou naměřené hodnoty srovnávány s literaturou a k hlavním pásům jsou přiřazeny vibrační skupiny. Pásky jsou označeny dle naměřené intenzity písmeny: w (weak) = slabá intenzita pásu, m (medium) = střední intenzita pásu, s (strong) = silná intenzita pásu a sh (shoulder), kde pás vytvoří tzv. raménko.

4.1 Prehnit $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

- Skupina: silikáty
- Barva: zelená
- Průhlednost: průhledný, průsvitný
- Krystalová soustava: romboická
- Sbírký UK



Obr. 5. Prehnit (vlastní foto)



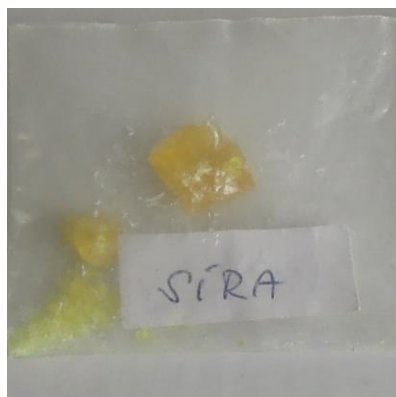
Obr. 6. RS prehnitu; A: Ahura first defender terénní přístroj (785 nm), B: Laboratorní přístroj InVia Renishaw (785 nm)

Tab. 3. Vlnočty vzorku prehnitu; s - strong, m - medium, w - weak, sh - shoulder

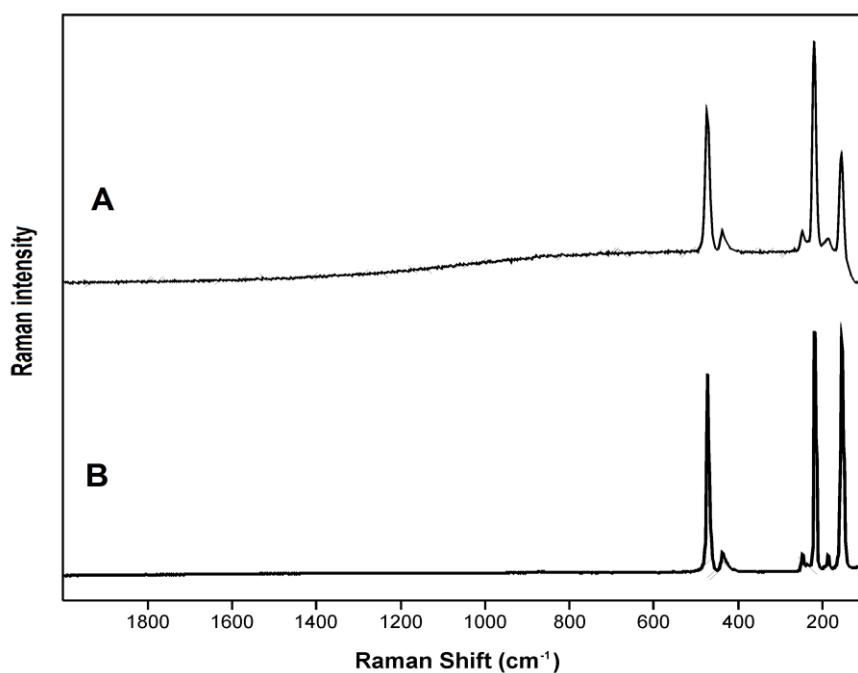
Prehnit				
Terénní přístroj Ahura first defender (785 nm)	Laboratorní přístroj InVia Renishaw (514 nm)	Laboratorní přístroj InVia Renishaw (785 nm)	Literatura: (Yui et al., 1996)	Charakteristika pásů
1201w 1174w 1113w 1104w	1318w		1133	
1080m 1040w 1023w 991m 935m 861w	1093sh 1081m 992m 949sh 932m	1080m 992s 950sh 932m	1081 990 933	(SiO ₄) ⁻⁴
781m 750m 687m	782m 689m 628m	 689m	783 754 690	
607m 535sh 520s 483w 420w 388s	607m 541sh 521s 483w 442w 388s 360w	608m 520s 388s	632 599 521 470 443 390 360	
317m 284w	318m 289m 271sh	319m 289w	319 288	
239m 218m 201w	243w 221m 206w 196w 164w	221m	243 219	(SiO ₄) ⁻⁴
	125w 108w	125w	124	(SiO ₄) ⁻⁴ (SiO ₄) ⁻⁴ (SiO ₄) ⁻⁴

4.2 Síra (S)

- Skupina: prvky
- Barva: žlutá, žlutozelená
- Průhlednost: prosvítá
- krystalová soustava: za atmosférické teploty
rombická
- Soukromá sbírka



Obr. 7. Síra (vlastní foto)



Obr. 8. Ramanova spektra síry (soukr. sb.); A: Ahura first defender terénní přístroj (785 nm) B: Laboratorní přístroj InVia Renishaw (785 nm)

Tab. 4. Vlnočty vzorku síry; s - strong, m - medium, w - weak, sh - shoulder

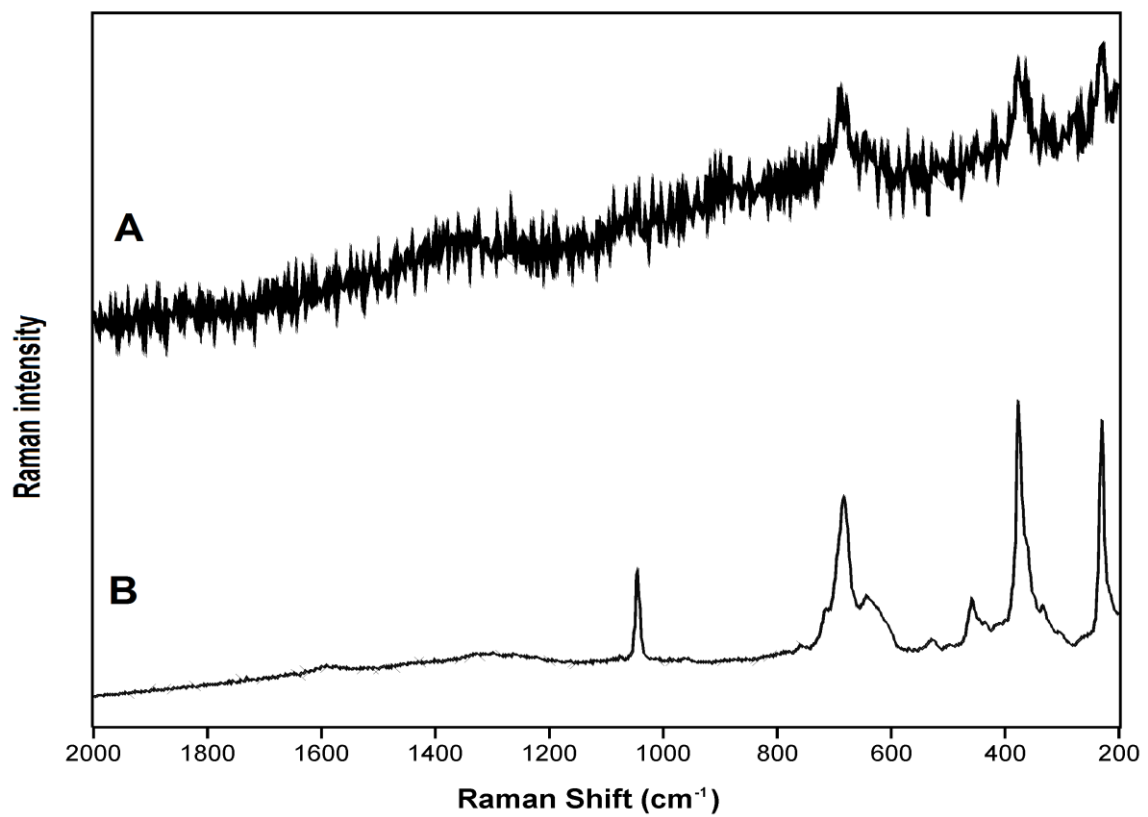
Síra				
Terénní přístroj Ahura first defender (785nm)	Laboratorní přístroj InVia Renishaw (514 nm)	Laboratorní přístroj InVia Renishaw (785 nm)	Literatura: (Holdago et al., 2010)	Charakteristika pásů
474s	472s	472s	473	S-S
436m	438m	439m	438	S-S
247w	247m	248w	247	S-S
		220s	218	S-S
185w	185m	187w	186	S-S
153s	153s	155s	152	S-S

4.3 Jadeit ($\text{Na}(\text{Al,Fe})\text{SiO}_2\text{O}_6$)

- Skupina: silikáty
- Barva: zelenobílá
- Průhlednost na hranách průsvitný
- Krystalová soustava: monoklinická
- Soukromé sbírky



Obr. 9. Jadeit (vlastní foto)



Obr. 10. Ramanova spektra jadeitu (soukr. sb.); A: Ahura first defender terénní přístroj (785 nm), B: Laboratorní přístroj InVia Renishaw (785 nm)

Tab. 5. Vlnočty vzorku jadeitu; s - strong, m - medium, w - weak, sh - shoulder

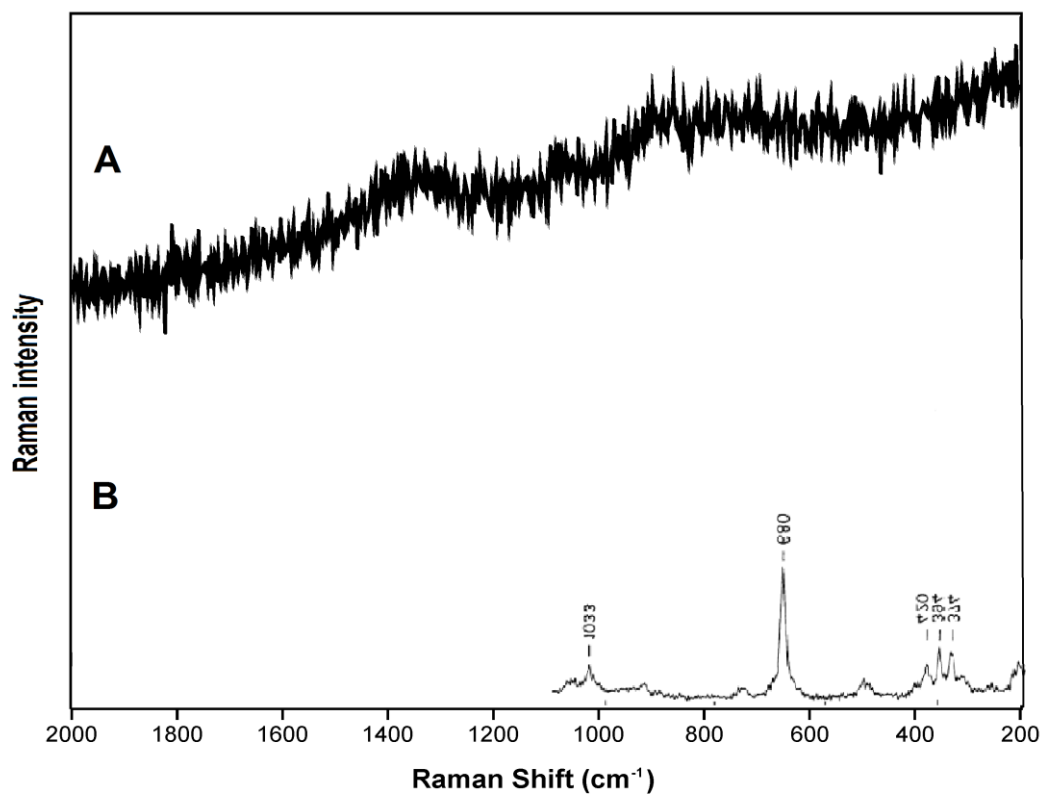
Jadeit				
Terénní přístroj Ahura first defender (785nm)	Laboratorní přístroj InVia Renishaw (514nm)	Laboratorní přístroj InVia Renishaw (785nm)	Literatura: (Sharma et al., 2008)	Charakteristika pásů
1270m				
884m	1046s	1046s	1040	Si-O
	761m		994	
	757m		700	
	756m			
692s	685s	685s		O-Si-O
	644m	645m		
	634m			
	625w		627	
	624w		576	
	608w			
	601w			
	520w	525w	524	O-Si-O
	459m	458m	480	M-O
	410m		432	
	407w			
377s	376s	375s	376	M-O
	334sh	334sh		M-O
	332w		329	
	307w			
	304w			
	302w			
287w				
278w			293	
273w			249	
266w	264w		202	
	260w			
	254w			
249w				
228s	230s	230s		Strech bend Si-O
207m				
202w				
	193m	193sh		
	158w			
	137m	136m		
	123w			

4.4 Aktinolit ($\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$)

- Skupina: silikáty
- Barva: zelená, tmavozelená
- Průhlednost: průhledný, průsvitný
- Krystalová soustava: monoklinická
- Sbírký UK
- Inventární číslo: 17



Obr. 11. Aktinolit (vlastní foto)



Obr. 12. Ramanova spektra aktinolitu (inv. č. 17, sb. UK.); A: Ahura first defender terénní přístroj (785 nm), B: spektrum aktinolitu, upraveno dle (Gopal et al., 2003)

Tab. 6. Vlnočty vzorku aktinolitu; s - strong, m - medium, w - weak, sh - shoulder

Aktinolit				
Terénní přístroj Ahura first defender (785nm)	Laboratorní přístroj InVia Renishaw (785nm)	Laboratorní přístroj InVia Renishaw (514 nm)	Literatura: (Gopal et al., 2003)	Charakteristika pásů
976w	1056m 1027m	1055m 1027m	1033	Si-O Si-O
689w	928m 737m 672s	928m 741w 671s	680	Si-O-Si
616w	571w 529m	528m		O-Si-O
553w				
542w				
538w	518sh 453w	435w		
	415m 392m 369m 350m 346sh 304w 302w	415w 391m 369m 350w	420 394 374	Mg-OH Mg-OH Mg-OH
278w	249m 231sh	249w 231w	234	(SiO ₄) ⁻⁴
223w	221s 177m 159m 142w 118m	221m 177m 159m 142w 117m	180 160	(SiO ₄) ⁻⁴ (SiO ₄) ⁻⁴

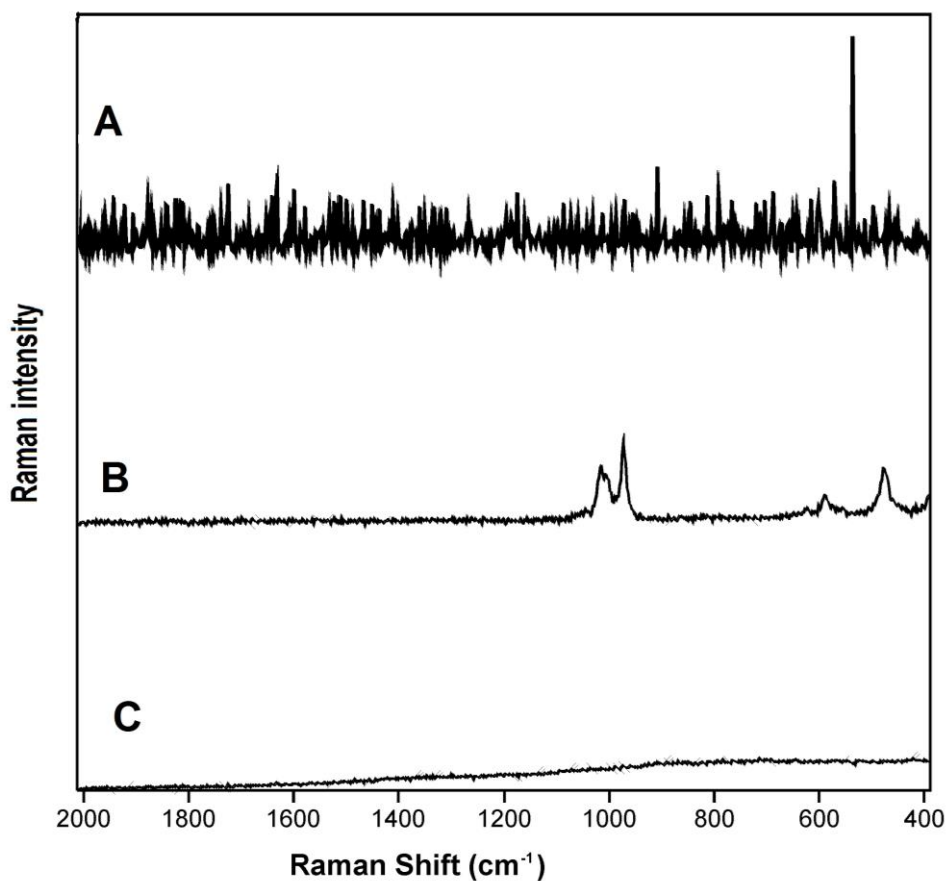
4.5 Libethenit ($\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$)

- Skupina: fosfáty
- Barva: tmavozelená, zelenočerná
- Průhlednost: průhledný, průsvitný
- krystalová soustava: romboická
- Sbírky UK
- Inventární číslo: 12325
- Lokalita: Lubětová, B. Bystrica, Slovensko



Obr. 13. Libethenit

(upraveno dle Luigi Mattei, www.mindat.org)



Obr. 14. Ramanova spektra Libethenitu (inv. č. 12325, sb. UK.); A: Ahura first defender terénní přístroj (785 nm), B: Laboratorní přístroj InVia Renishaw (514 nm), C: Laboratorní přístroj InVia Renishaw (785 nm)

Tab. 7. Vlnočty vzorku libethenitu; s - strong, m - medium, w - weak, sh - shoulder

Libethenit				
Terénní přístroj Ahura first defender (785nm)	Laboratorní přístroj InVia Renishaw (514 nm)	Laboratorní přístroj InVia Renishaw (785 nm)	Literatura (Frost et al., 2002)	Charakteristika pásů
1726w	1016s 973s	1017s 973s	1050 1019 975 862 815	
712w				
689w	627s 624m 591m	625w 586m	645 626 582	
535w	555m 476sh 474s 386s 297m 265s 193s 147s 107sh	556w 478s 384s 297m 265s 193s	556 450 387 298 247 226	

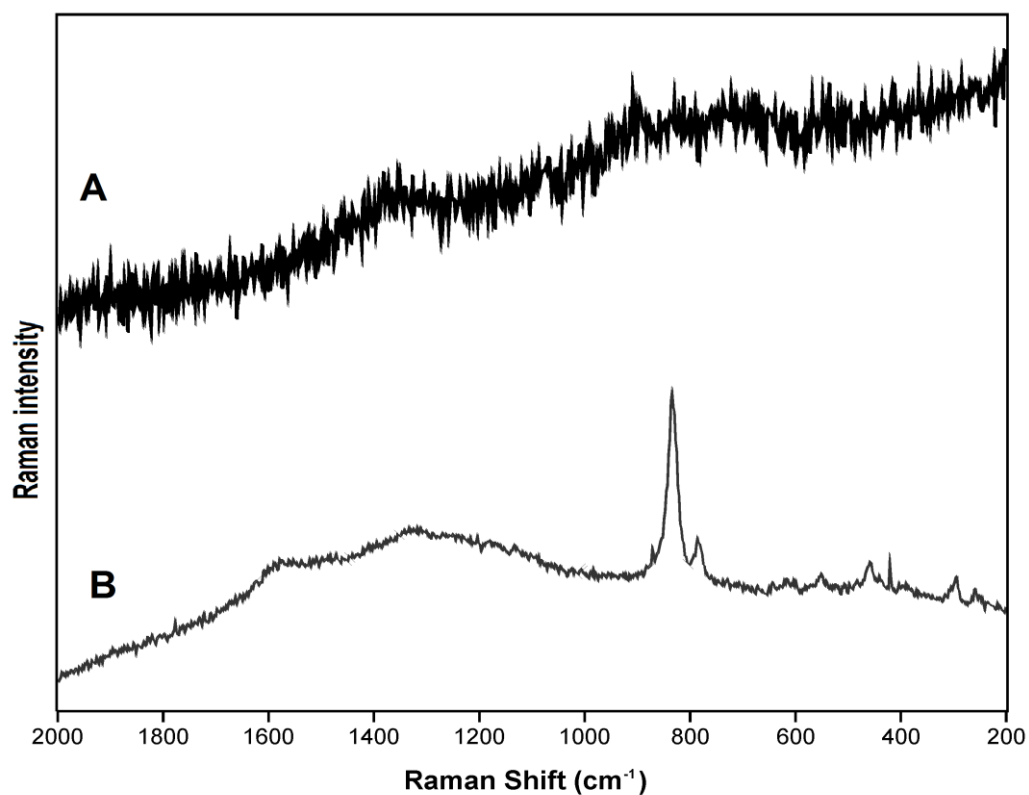
4.6 Klinoklas ($\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$)

- Skupina: arzenáty
- Barva: zelenočerná, modrozelená
- Průhlednost: průhledný až průsvitný
- Krystalová soustava: monoklinická
- Sbírký UK
- Inventární číslo: 16228
- Lokalita: Redruth, Cornwall, Anglie



Obr.15. Klinoklas

(upraveno dle Luigi Chiappino, www.mindat.org)



Obr. 16. Ramanova spektra klinoklasu (inv. č. 16228 sb. UK.); A: Ahura first defender terénní přístroj (785 nm)
B: Laboratorní přístroj InVia Renishaw (785 nm)

Tab. 8. Vlnočty vzorku klinoklasu; s- strong, m-medium, w-weak, sh- shoulder

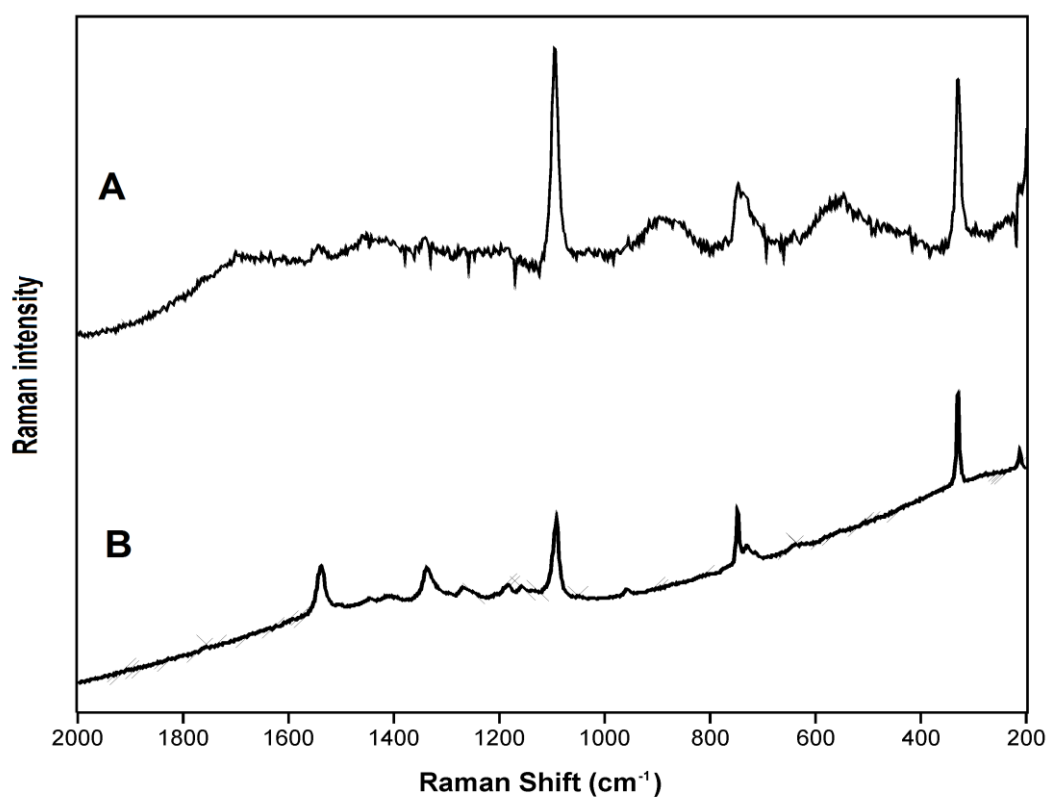
Klinoklas				
Terénní přístroj Ahura first defender (785 nm)	Laboratorní přístroj InVia Renishaw (514 nm)	Laboratorní přístroj InVia Renishaw (785 nm)	Literatura: (Martens et al., 2003)	Charakteristika pásů
1866w	1780w			
1385m			1141	
			1078	
			985	
910m	872sh		850	
	834s	834s	832	
	786m	786m	783	
	773sh			
	616w			
	605w			
	600w			
536m	551m			
	458m	458w		
	456m			
	421m	421w		
	402m			
	294m	295w		
	258m			
	238w			
218w	217w			
	190m			
	161m			
	139m	139m		
	129w			
	116w			
	113w			

4.7 Tyrkenit ($\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_9(\text{OH})_5$)

- Skupina: silikáty
- Barva: modrá, bílá
- Průhlednost: prosvítá
- Krystalová soustava: monoklinická
- Soukromá sbírka



Obr. 17. Tyrkenit (vlastní foto)



Obr. 18. Ramanova spektra tyrkenitu (soukr. sb); A: Ahura first defender terénní přístroj (785 nm), B: Laboratorní přístroj InVia Renishaw (785 nm)

Tab. 9. Vlnočty vzorku tyrkenitu ; s - strong, m - medium, w - weak, sh - shoulder

Tyrkenit				
Terénní přístroj Ahura first defender (785 nm)	Laboratorní přístroj InVia Renishaw 514 nm)	Laboratorní přístroj InVia Renishaw 785 nm)	Literatura: http://www.chanthaburi.buu.ac.th	Charakteristika pásů
1334w	1609w 1539m 1339m 1337m	1539s 1337m 1268m	1535 1342	
1173w 1160w 1139w 1094m	1209m 1185w 1157w	1185w 1157w		
985w 955w 747w 698w 666w	1093s 748m 730w	1093s 957w 748m 730w		
575w 498w 483w 423w 361w 331m 296w 223w 216w 211m	661w 329s 275w 212m 122w	 329s 212m 122w	409	

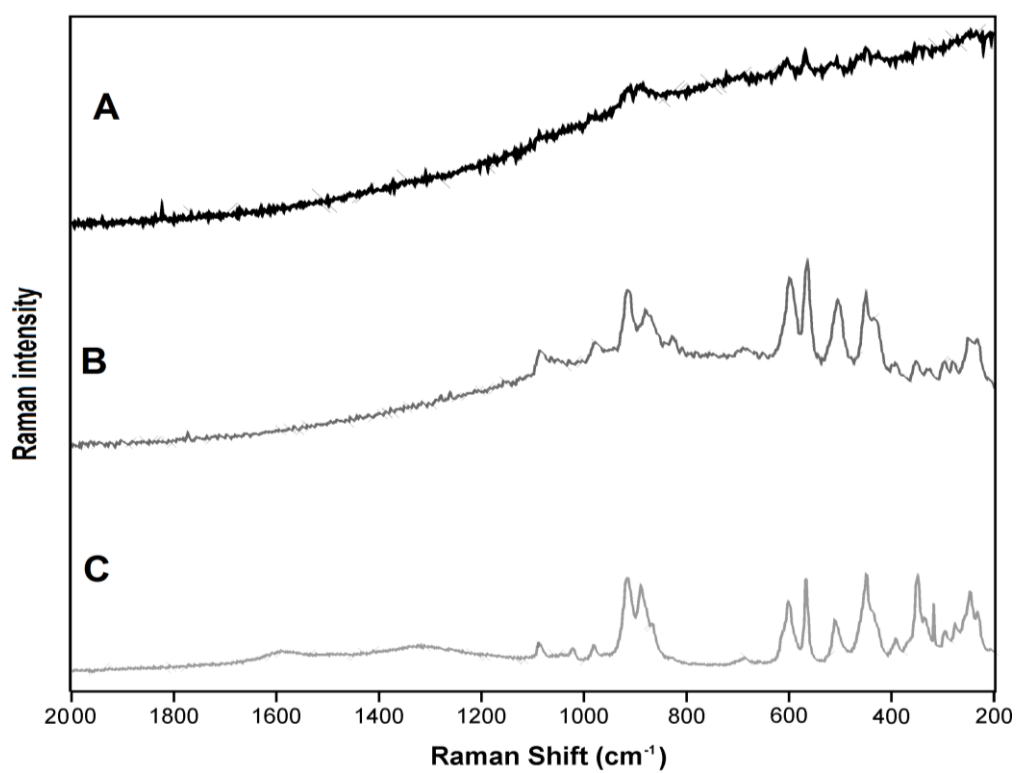
4.8 Epidot ($\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$)

- Skupina: silikáty
- Barva: tmavě zelená až žlutozelená
- Průhlednost: průsvitný
- Krystalová soustava: monoklinická
- Sbírký UK
- Inventární číslo: 18



Obr. 19. Epidot

(upraveno dle Rob Lavinsky, www.mindat.org)



Obr. 20. Ramanova spektra epidotu (inv. č. 18, sb. UK.); A: Ahura first defender terénní přístroj (785 nm), B: Laboratorní přístroj InVia Renishaw (785 nm), C: Laboratorní přístroj InVia Renishaw (514 nm)

Tab. 10. Vlnočty vzorku epidotu; s - strong, m - medium, w - weak, sh- shoulder

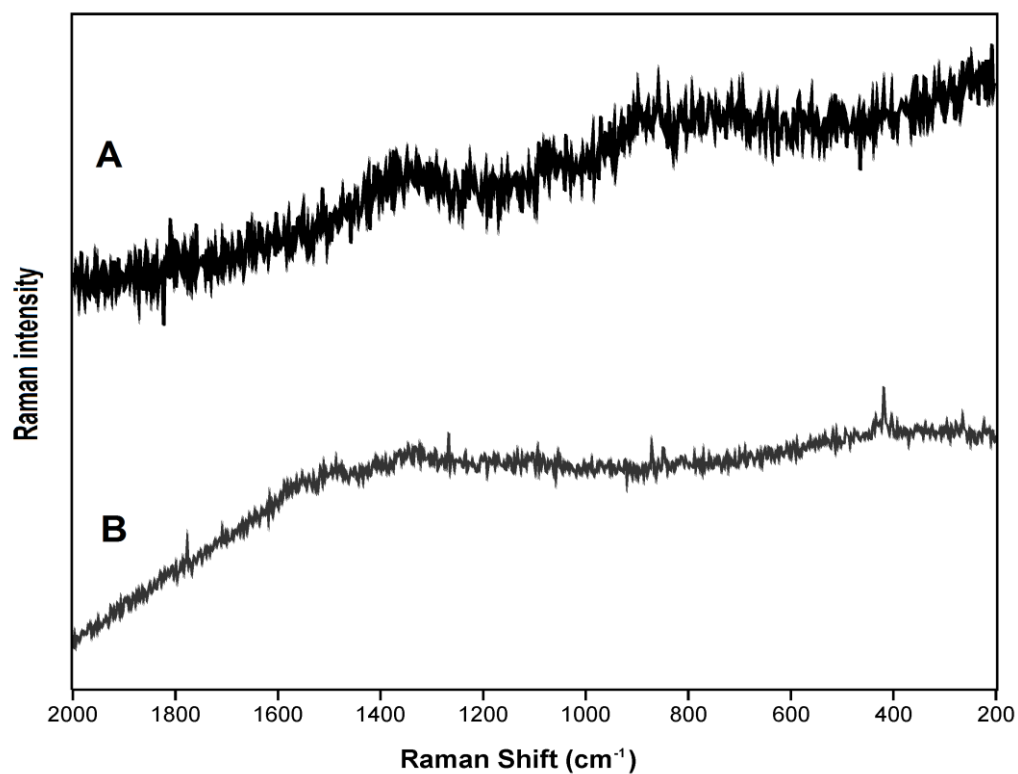
Epidot				
Terénní přístroj Ahura first defender (785 nm)	Laboratorní přístroj InVia Renishaw (514 nm)	Laboratorní přístroj InVia Renishaw (785 nm)	Literatura: (Wang et al., 1994)	Charakteristika pásů
	1881s			
	1331w			
	1088m	1086m	1088	
	1022w	1022m	1022	
	981w	981m	983	
		915s	917	
	890s	889s	887	
		868s		
	868sh	868sh		
	689w	687w		
605	601m	600s	601	
572				
	567s	566s	567	
	511m	510s	509	
		499s		
	489w		455	
447	449w		438	
	392w	391m	391	
	350w		349	
		344s		
	336s	335sh		
	317m			
292	308w			
285	296m	295w		
278				
271				
254	274m	274w	275	
250	246s	246s		
245				
233	233sh	232sh	232	
223				
207		205w		
202				
	189s	188w		
	174m			
	172m	172w		
	168m			
		163w		
		146w		
	135m	133w		

4.9 Pseudomalachit $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$

- Skupina: fosfáty
- Barva: tmavozelená, smaragdově zelená
- Průhlednost: průhledný, průsvitný
- Krystalová soustava: monoklinická
- Sbírky UK
- Inventární číslo: 16075
- Lokalita: Nižní Tagilsk, Ural, Rusko



Obr. 21. Pseudomalachit (vlastní foto)



Obr. 22. Ramanova spektra pseudomalachitu (ehlitu) (inv. č. 16075, sb. UK.); A: Ahura first defender terénní přístroj (785 nm); B: Laboratorní přístroj InVia Renishaw (785 nm)

Tab. 11. Vlnočty vzorku pseudomalachitu ; s - strong, m - medium, w - weak, sh - shoulder

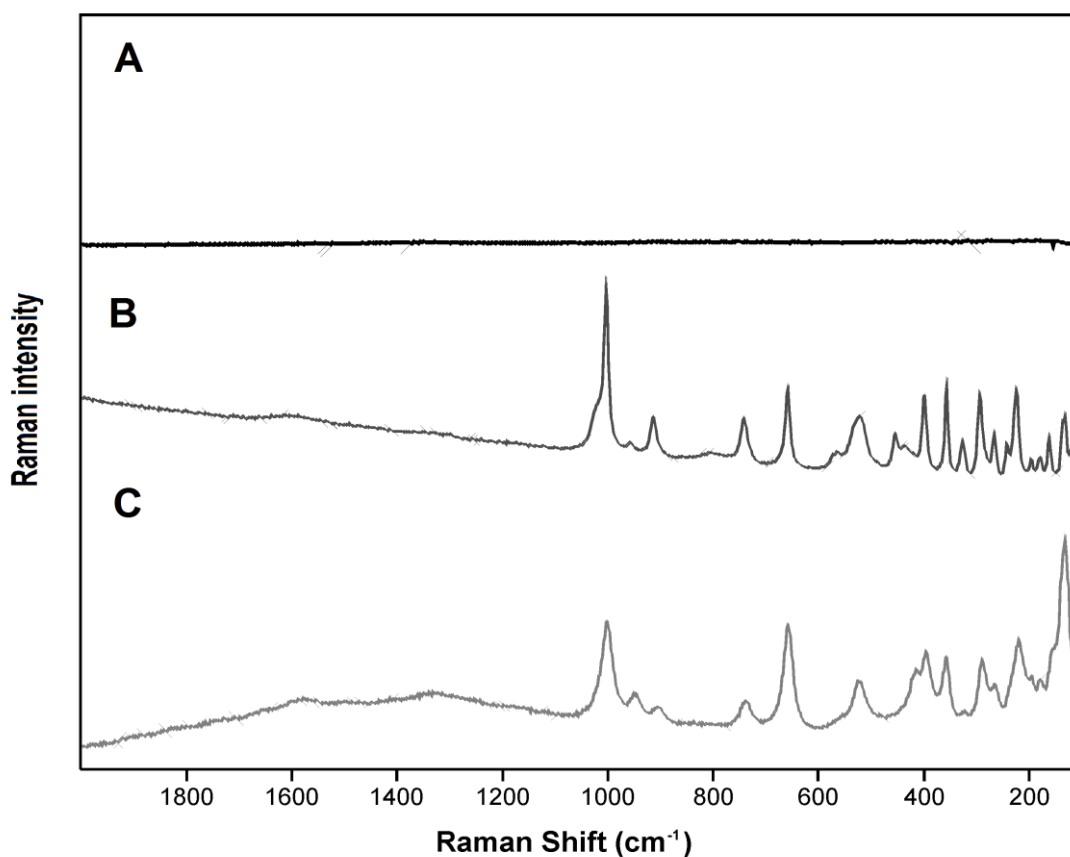
pseudomalachit				
Terénní přístroj Ahura first defender (785 nm)	Laboratorní přístroj InVia Renishaw(785nm)	Literatura: (Frost et al., 2002) (298K)	Lietratura : (Bouchard et al.,2005) (514,5 nm)	Charakteristika pásů
1811m	1780w		3432 3389	
1377w	1268m	1084 1053 998 971	1086 1060 1001 974	
860w	872m	877 802 750 609 537 517 481 451	866 802 747 609 520 482 452 438	
	420m	368 302 264	368 260 211 186 176	
	105w			

4.10 Dioptas ($\text{CuSiO}_2(\text{OH})_2$)

- Chemické složení: $\text{CuSiO}_2(\text{OH})_2$
- Skupina: silikáty
- Barva: tmavozelená
- Průhlednost: průhledný, průsvitný
- Lesk: skelný
- Krystalová soustava: trigonální
- Sbírky UK
- Inventární číslo: 17254
- Lokalita: Tantara, provincie Shaba, Zair, Afrika



Obr. 23. Dioptas (upraveno dle Michael. D. Cline, www.mindat.org)



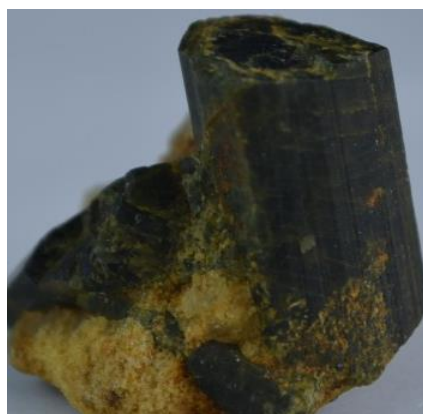
Obr. 24. Ramanova spektra dioptasu (inv. č. 17254, sb. UK.); A: Ahura first defender terénní přístroj (785 nm), B: Laboratorní přístroj InVia Renishaw (785 nm), C: Laboratorní přístroj InVia Renishaw (514 nm)

Tab. 12. Vlnočty vzorku dioplasu; s- strong, m-medium, w-weak, sh- shoulder

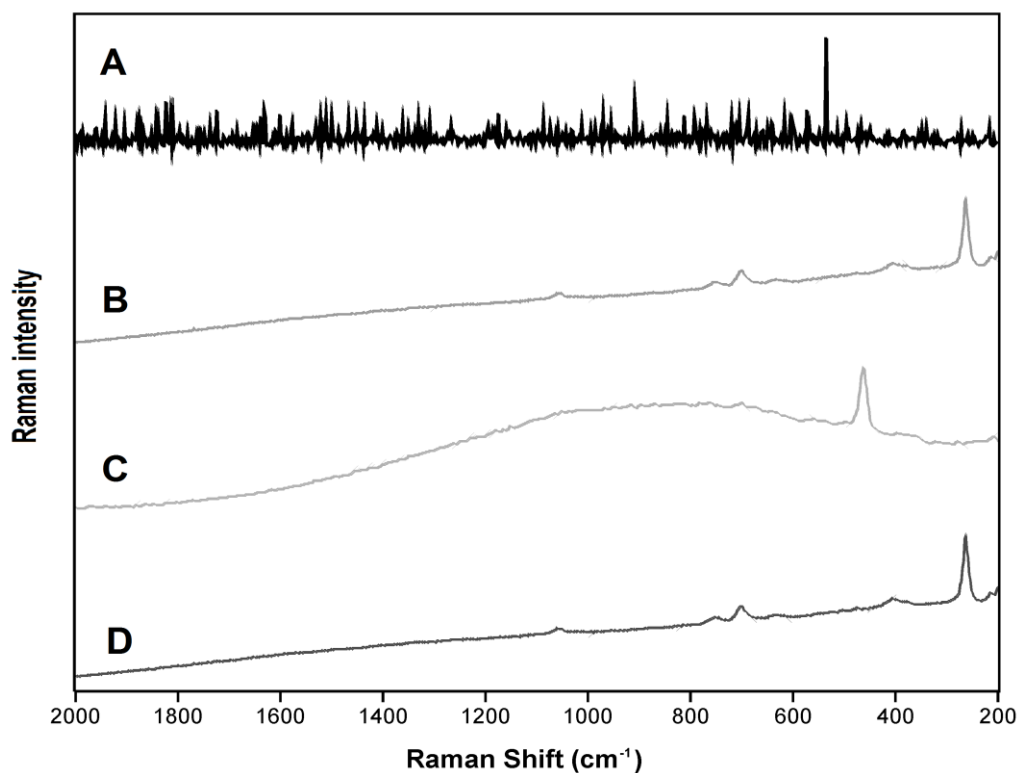
Dioplas					
Terénní přístroj Ahura first defender (785 nm)	Laboratorní přístroj InVia Renishaw (514 nm)	Laboratorní přístroj InVia Renishaw (532 nm)	Laboratorní přístroj InVia Renishaw (785 nm)	Literatura: (Bouchard et al.,2005) (514,5 nm)	Charakteristika pásů
1369w 1349w 1085w				3337	
	1005s 957w	1004s	1001s	1025 1006 960	Si-O strech Si-O strech Si-O strech
	914m 741s 660s	913s 741s 659s 561sh 520s 453m 432m 398s	949m 946m 737m 657s	916 743 660	Si-O strech Si-O strech
	358s 339s 326m 292s 265s	325m 293s 264m 242w	523s 413sh 395s	525 452 431 400	Si-O strech Cu-O strech Cu-O strech
	226s 197w 180w 162m		322w 288s 264w	325 294 265 240	Cu-O strech Cu-O strech Cu-O strech Cu-O strech
	226s 197w 180w 162m		219s 194w 178w	225	Cu-O strech Cu-O strech
	132s	132m 118w	131s	161 140 133	O-Cu-O ring rotation

4.11 Turmalín (verdelit) $\text{Na}(\text{Mg,Fe,Li,Mn,Al})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{O,H,F})_4$

- Skupina: silikáty
- Barva: zelená, tmavě zelená
- Průhlednost: průhledný, průsvitný
- Krystalová soustava: trigonální
- Sbírkky UK
- Inventární číslo: 17297
- Lokalita: Buranga, Rwanda, Afrika



Obr. 25. Turmalín (verdelit), (upraveno dle Bill Moriarty, www.mindat.org)



Obr. 26. Ramanova spektra turmalínu (verdelitu) (inv. č. 17297, sb. UK.); A: Ahura first defender terénní přístroj (785 nm), B: Laboratorní přístroj InVia Renishaw (785 nm), C: terénní měření delta nu (785nm), D Laboratorní měření InVia Renishaw 514 (nm)

Tab. 13. Vlnočty vzorku turmalínu; s- strong, m-medium, w-weak, sh- shoulder

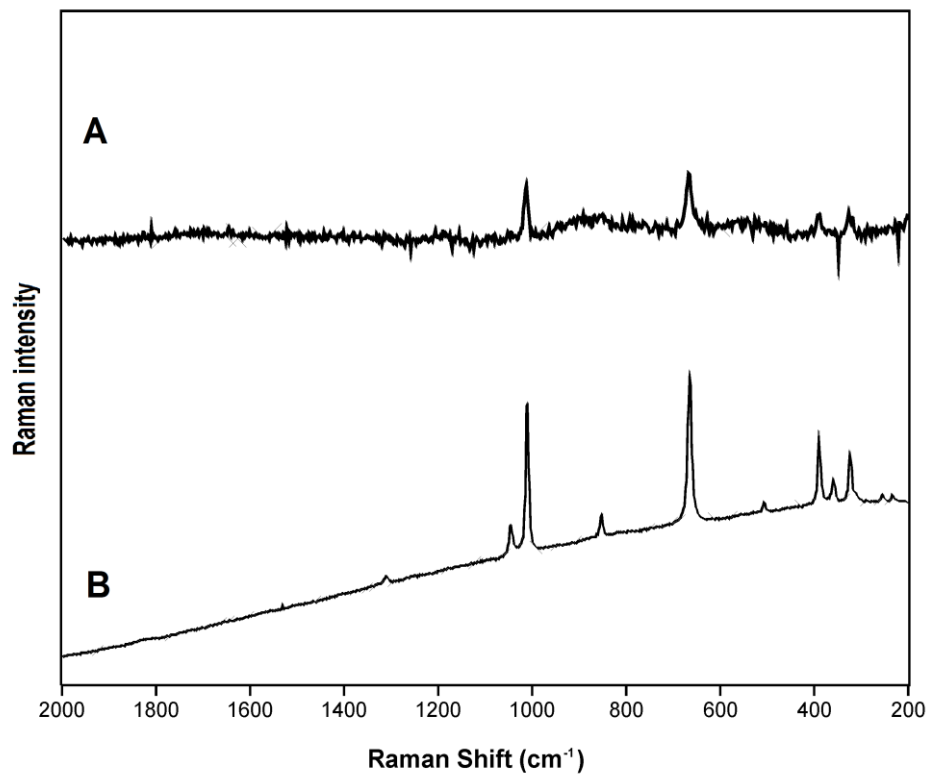
Turmalín-verdelit					
Terénní přístroj	Terénní přístroj	Laboratorní přístroj	Laboratorní přístroj	Literatura:	Charakteristika
Ahura first defender (785 nm))	delta nu (785nm)	InVia Renishaw (514 nm)	InVia Renishaw (785 nm)	(Makerski, Jovanovski, 2008)	pásů
1086w	916w	1770w 1293w 1060w	1770w 1052w	1061 839	Si-O strech
749w 700w	700w 560w 464s	752w 701m 633w	753w 701m 633w	726 608 560 517	M-O strech, M-O bend
420w 375w 368w 352w 341w 336w 331w		405w	403m	408 377 347	Al-O strech
223w	209w	317w 263s 214w 196m 103m	263s 214sh 196m 103m	286 221 178 140	

4.12 Diopsid $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$

- Chemické složení: $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
- Skupina: silikáty
- Barva: zelená, zelenočerná
- Průhlednost: průhledný, průsvitný
- Krystalová soustava: monoklinická
- Sbírký, UK, 3858
- Lokalita: Rothenkopf, Tyrolsko, SRN



Obr. 27. Diopsid
(upraveno dle Rob Lavinsky, www.mindat.org)



Obr. 28. Ramanova spektra pyroxenu (diopsidu) (inv. č. 3858, sb. UK.); A: Ahura first defender terénní přístroj (785 nm), B: Laboratorní přístroj InVia Renishaw (785 nm)

Tab. 14. Vlnočty vzorku pyroxenu (diopsidu); s - strong, m - medium, w - weak, sh - shoulder

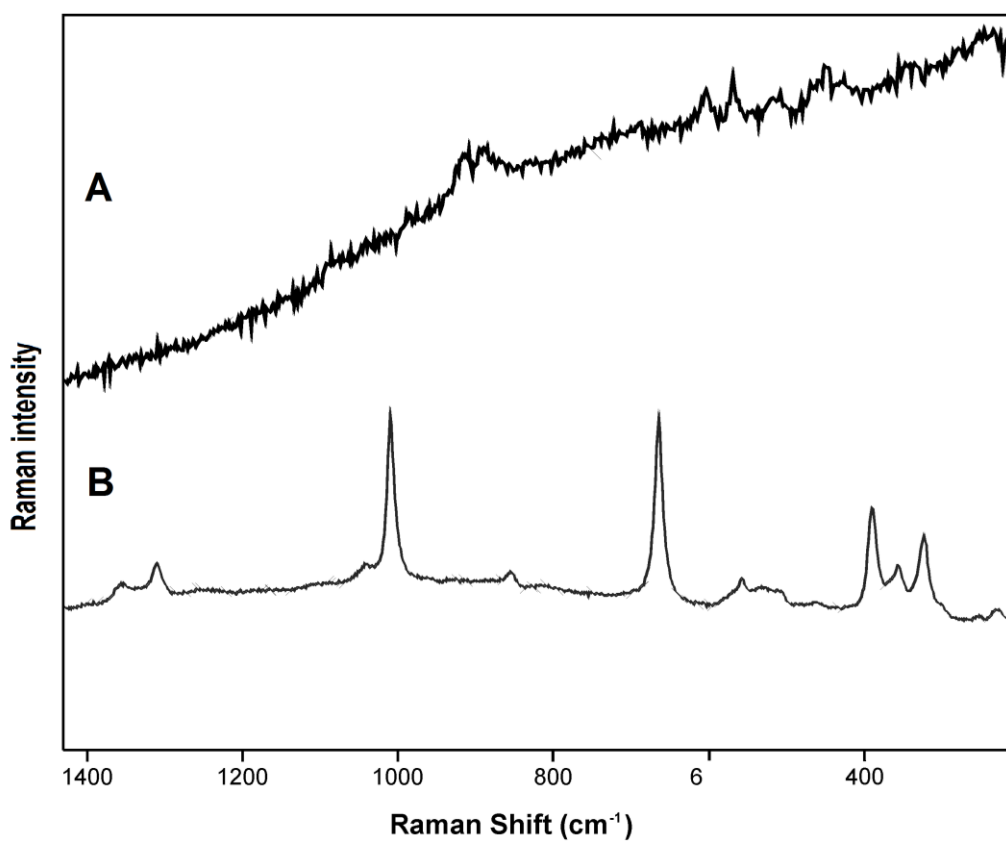
Pyroxen- diopsid			
Terénní přístroj Ahura first defender (785nm)	Laboratorní přístroj InVia Renishaw (785 nm)	Literatura: (Buzatu and Buzgar, 2010)	Charakteristika pásů
1012s	1312w 1046w 1011s	1045 1010	Si-O strech Si-O strech
666s	852w 665s 663w	666	Si-O strech Si-O strech
628m		527 560	
389m	506w 388s 358m 323m	389 359 323	O-Si-O bend M-O strech M-O strech M-O strech
242w	253w	247	M-O strech
228m	232w	229	M-O strech
216w			
206w			
202w			
	180w 139s 106w		

4.13 Augit $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{AlTi})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$

- Skupina: silikáty
- Barva: černá, hnědočerná, tmavozelená
- Průhlednost: průsvitný, neprůhledný
- Krystalová soustava: monoklinická
- Sbírkky UK
- Inventární číslo: 7659
- Lokalita: Vesuv, Itálie



Obr. 29. Augit (vlastní foto)



Obr. 30 Ramanova spektra augitu (inv. č. 7659, sb. UK.); A: Ahura first defender terénní přístroj (785 nm), B: Laboratorní přístroj InVia Renishaw (785 nm)

Tab. 15. Vlnočty vzorku augitu; s- strong, m-medium, w-weak, sh- shoulder

augit			
Terénní přístroj Ahura (785 nm)	Laboratorní přístroj InVia Renishaw (785 nm)	Literatura: (Buzatu and Buzgar, 2010)	Charakteristika pásů
1515s 1210sh 1157s 1008s 867s 284w	1311m 1010s 855w 665s 557w 389s 356m 323s 226w 180w	1102 1043 1006 928 863 769 707 667 555 533 392 355 327 299 226	Si-O stretch Si-O stretch O-Si-O stretch M-O M-O M-O

4.14 Langit $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$

- Skupina: sulfáty
- Barva: modrozelená až modrá
- Průhlednost: prosvítá
- Krystalová soustava: rombická
- Sbírky UK
- Inventární číslo: 18502
- Lokalita: Lubětová, B. Bystrice, Slovensko



Obr. 31. Langit (upraveno dle Giovanni Scapin, www.mindat.org)

Minerál langit (inv. č. 18502, sb. UK.) byl měřen přenosným spektrometrem Ahura (785nm) a laboratorním přístrojem InVia Renishaw, v obou případech nebylo možné získat adekvátní spektrum, ani z něj vytvořit tabulku pásů.

5. DISKUZE

Všestranné využití terénních Ramanových přístrojů se jeví jako velice vhodný prostředek pro detekci minerálů v terénu, s přihlédnutím na jeho využití v exobiologických misích. Hlavní výhoda tkví v jeho praktičnosti, která umožňuje provádět analýzu přímo v terénu, mnohdy za extrémních podmínek. Další výhodou je skutečnost, že není třeba žádné složité přípravy vzorků a nedochází tak k ničení zkoumaného materiálu. Přesnost terénních přístrojů je řádově nižší, než u laboratorních přístrojů. Úspěšnost měření ovšem úzce souvisí s fyzikálními a chemickými parametry studovaných minerálů. Mnohé spektroskopické studie ukazují dobré výsledky při detekci sulfátů, karbonátů, organických sloučenin, některých silikátů, převážně světlých, průhledných minerálů. U skupin tmavých, zelených, modrých netransparentních minerálů se úspěšnost měřitelnosti rapidně snižuje, jak u terénních, tak u laboratorních měření. Příčinou bývá jev silné fluorescence, jejíž rušivý emisní příspěvek spektra je silnější, než signál měřeného vzorku, zvláště u použití excitace 785 nm.

Vzhledem k předpokladům o měřitelnosti minerálů v závislosti na barvě a jejich chemických a fyzikálních vlastnostech bylo dosaženo nejlepších výsledků u světlejších a průsvitnějších minerálů. U minerálů tmavých se v některých případech vyskytly problémy. Podle předpokladů bylo dosaženo lepších výsledků laboratorním přístrojem InVia Renishaw, než přenosným přístrojem Ahura. Měřitelnost minerálů také prokázala závislost na chemickém složení.

Dle dosažených výsledků lze rozdělit vzorky podle měřitelnosti RS na :

1. Dobře měřitelné minerály (dobré výsledky terénním i laboratorním přístrojem).
2. Měřitelné minerály (obtížné použití terénního přístroje, dobré výsledky laboratorních přístrojů).
3. Obtížně měřitelné minerály (nemožné použití terénního přístroje, obtížné použití laboratorních přístrojů).

Ze souboru měřených minerálů lze do 1. skupiny, dle výsledků měření, zařadit tyto minerály: *prehnit, síra, jadeit, tyrkenit, epidot, pyroxen - diopsid*.

Do 2. skupiny je možno zařadit tyto vzorky: *klinoklas, dioplas, turmalín, augit, aktinolit*.

A do 3. skupiny: *libethenit, pseudomalachit, langit*.

Výhradní použití přenosného spektrometru Ahury (785 nm) pro detekci minerálů lze doporučit pouze pro 1. skupinu minerálů.

5.1 Dobře měřitelné minerály (dobré výsledky terénním i laboratorním přístrojem)

Tab. 16. Dobře měřitelné minerály - charakteristika

minerál	chemické složení	skupina	barva	odstín
prehnit	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	silikáty	zelená	světlý
síra	S	prvky	žlutozelená	světlý
jadeit	$\text{Na}(\text{Al},\text{Fe})\text{SiO}_2\text{O}_6$	silikáty	zelenobílá	světlý
tyrkenit (howlit)	$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_9(\text{OH})_5$	silikáty	modrá	středně tmavý
epidot	$\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$	silikáty	tmavě zelená	středně tmavý
pyroxen (diopsid)	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	silikáty	zelená	středně tmavý

Prehnit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)

U měření vzorku prehnitu (obr. 5.) bylo dosaženo těchto výsledků.

Při měření terénním spektrometrem Ahura (785 nm, spektrum A) bylo zvoleno automatické nastavení intenzity laseru a počtu akumulací, integrační čas byl zvolen 10 s. Tvar linie byl mírně rozštěpený, což ztěžovalo interpretaci pásů, ale i tak byly pásy patrné a korespondovaly s měřením laboratorním (InVia 785, 514 nm, spektrum B) i s údaji s referenční literaturou (Yui et al., 1996). Jednalo se především o pásy o vlnočtech (163w, 218w, 239m, 317m, 483w, 520s, 535sh, 607m, 780m, 935m, 991m, 1080m) cm^{-1} , (tab. 3.), které byly pro všechna měření společná. Vlnočty v oblasti 163-218 cm^{-1} a 1080m cm^{-1} patřily vibracím $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Při měření laboratorním přístrojem InVia Renishaw (785 nm) bylo zvoleno nastavení: intenzita laseru 50%, počet akumulací 10, integrační čas 10 s.

Z těchto výsledků lze usuzovat, že použití přenosného spektrometru Ahura (785 nm) je pro minerál prehnit možné.

Síra (S)

U měření vzorku síry (obr. 8.) bylo dosaženo výborných výsledků. To nám dokazuje, že vliv barvy na měřitelnost minerálů je opravdu zásadní. Barva síry je žlutozelená a navíc světlá, takže dle předpokladu bylo dosaženo i u terénního spektrometru jednoznačných výsledků. Při měření terénním spektrometrem Ahura (785 nm, spektrum A) bylo zvoleno automatické nastavení intenzity laseru a počtu akumulací, integrační čas byl zvolen 10 s. Byly naměřeny hodnoty, které souhlasily s měřením laboratorním (785 nm, spektrum B), 514 nm i s referenční literaturou (Holdago et al., 2010). Jednalo se o pásy o vlnočtech: (153s, 185w, 247w, 436m, 474s) cm^{-1} , které patřily vazbě S-S. Linie u všech měření byla tenká a určení pásů bylo jednoznačné (tab. 4.). Při měření laboratorním přístrojem InVia

Renishaw (785 nm) bylo zvoleno nastavení: intenzita laseru 50%, počet akumulací 10, integrační čas 10 s. Z těchto výsledků lze usuzovat, že použití přenosného spektrometru Ahura (785 nm) je pro detekci minerálu síry vhodné.

Jadeit (Na(Al,Fe)SiO₂O₆)

Při měření terénním spektrometrem Ahura (785 nm, spektrum A) bylo zvoleno automatické nastavení intenzity laseru a počtu akumulací, integrační čas byl zvolen 10 s. Při měření laboratorním přístrojem InVia Renishaw (785 nm) bylo zvoleno nastavení: intenzita laseru 50%, počet akumulací 5, integrační čas 15 s.

U měření vzorku jadeitu (obr. 9.) přenosným přístrojem Ahura (785 nm) bylo získáno spektrum, ze kterého přes jistou míru šumu bylo možné odečíst pásy, které korespondovali s měřením laboratorním přístrojem (514, 785 nm), (tab. 6.). Měření laboratorním přístrojem (785 nm) přineslo velice kvalitní spektrum s hladkou linií, ze které bylo možné určit hlavní pásy. Jednalo se o (137m, 193sh, 230s, 334sh, 375s, 458m, 525w, 645m, 685s, 1046s) cm⁻¹. Pásy o vlnočtu (230s) cm⁻¹ odpovídaly vazbě Si-O, vlnočty (334sh, 375s a 458m) cm⁻¹ patřily vibracím M-O (M = Na, Al, Fe), (525w, 685s, 1046) cm⁻¹ patřily vazbě O-Si-O. Ve srovnání s referenční literaturou (Holdago et al., 2010) zde byly značné nesrovnalosti, ty se dají přisuzovat variaci chemického složení vzorků. Z těchto výsledků lze usuzovat, že použití přenosného spektrometru Ahura k identifikaci daného vzorku je zvláště v kombinaci s laboratorním měřením prokazatelné.

Tyrkenit (Ca₂B₅SiO₉(OH)₅)

Vzorek Tyrkenitu (howlitu) je modré barvy, podobný tyrkysu. Nepatří tak do skupiny tmavých, zelených minerálů jako ostatní vzorky. Tato skutečnost se projevila při měření jak přenosným přístrojem Ahura (785 nm), tak při měření v laboratoři (InVia 785, 514 nm). Při měření terénním přístrojem Ahura (785 nm) bylo naměřeno kvalitní spektrum, které nevykazovalo ani šum, ani vertikální nepřesnosti (obr. 17.). Bylo zvoleno automatické nastavení intenzity laseru a počtu akumulací, integrační čas byl zvolen 10 s. Při měření laboratorním přístrojem InVia Renishaw (785 nm) bylo zvoleno nastavení: intenzita laseru 50%, počet akumulací 10, integrační čas 10 s. U laboratorních měření (785, 514 nm) byla také naměřena velice kvalitní spektra. Spektra se shodovala v pásech o vlnočtech (122w, 212m, 329s, 730w, 748m, 955w, 1093s, 1157w, 1185w, 1337m, 1539m) cm⁻¹(tab. 9.). S literaturou se přibližně shodovala v těchto hodnotách (409, 1342, 1535) cm⁻¹ (www.chanthaburi.buu.ac.th).

Epidot (Ca₂(Al,Fe)₃(SiO₄)₃(OH))

Při měření epidotu (obr. 20.) terénním přístrojem Ahura (785 nm) bylo získáno spektrum, které sice nebylo úplně čisté, ale bylo možné z něj odečíst pásy o vlnočtech, které se shodovaly s měřeními

laboratorními (InVia 785, 514 nm), i když zde byl zaznamenán jistý horizontální posun v rámci jednotek, přičemž poměr vzdáleností silných pásů zůstal zachován (u silných pásů cca o 4 jednotky), z čehož lze usuzovat o horším zkalibrování terénního přístroje. Jednalo se o hodnoty (207, 233, 250, 292, 447, 572, 605, 872, 894, 1885) cm^{-1} (tab. 10.). Bylo zvoleno automatické nastavení intenzity laseru a počtu akumulací, integrační čas byl zvolen 10 s. Při měření laboratorním přístrojem InVia Renishaw (785 nm) bylo zvoleno nastavení: intenzita laseru 50%, počet akumulací 10, integrační čas 10 s. Laboratorní měření (785, 514 nm) se velmi shodovala a byla velmi přesná, byla zde zaznamenána shoda i s referenční literaturou. Jednalo se o konkordantní hodnoty o vlnočtech (135m, 172m, 189s, 233sh, 246s, 274m, 296m, 336s, 350w, 392w, 449w, 511m, 567s, 601m, 689w, 868sh, 890s, 915s, 981w, 1022w, 1088m 1881s) cm^{-1} (Wang et al., 1994). Z výsledků měření lze považovat minerál epidot za relativně dobře měřitelný.

Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)

Tento vzorek byl měřen terénním přístrojem Ahura (785 nm) a laboratorním přístrojem InVia (785, 514 nm). Při měření terénním přístrojem bylo získáno spektrum (obr. 27.), na kterém byly patrné pásy, jejichž hodnoty se daly bez větších obtíží odečíst. Laboratorní měření Invia (785 nm) tyto hodnoty potvrdily. Jednalo se o tyto souhlasné hodnoty (182w, 389m, 666s, 1012s) cm^{-1} (tab. 14.). Při laboratorních měřeních bylo možné rozeznat další hodnoty (106w, 139s, 232w, 253w, 323m, 358m, 388s, 506w, 663w, 665s, 852s, 1011s, 1046w, 1312w) cm^{-1} , hodnoty korespondovaly s literaturou (1010, 1045, 666, 527, 560, 389, 359, 323, 229, 247) cm^{-1} (Buzatu and Buzgar, 2010). Oblast vlnočtů (232, 253, 323, 388) cm^{-1} patřila vazbám M-O strech (M = Ca, Mg), (506, 663, 665 a 1011, 1046) cm^{-1} odpovídalo vazbě Si-O. Při terénním měření přístrojem Ahura (785 nm) bylo zvoleno automatické nastavení intenzity laseru a počtu akumulací, integrační čas byl zvolen 10 s. Při měření laboratorním přístrojem InVia Renishaw (785 nm) bylo zvoleno nastavení: intenzita laseru 50%, počet akumulací 10, integrační čas 10 s.

Diamant (C)

Nejednalo se o vzorek zelených tmavých minerálů, nýbrž o standard. Uvádím ho zde jen pro srovnání. Byl užit při kalibraci přístrojů Delta Nu a InVia Renishaw při běžném nastavení přístrojů. Dle předpokladů byla spektra čistá a byla naměřena hodnota (1330s) cm^{-1} , což souhlasilo i literaturou.

5.2 Měřitelné minerály (obtížné použití terénního přístroje, dobré výsledky laboratorních přístrojů)

Tab. 17. Měřitelné minerály – charakteristika

minerál	chemické složení	skupina	barva	odstín
klinoklas	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$	arzenáty	zelenočerná	tmavý
dioplas	$\text{CuSiO}_2(\text{OH})_2$	silikáty	zelená	tmavý
Turmalín (verdelit)	$\text{Na}(\text{Mg,Fe,Li,Mn,Al})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{O,H,F})_4$	silikáty	tmavě zelená	tmavý
augit	$\text{Ca,Na}(\text{Mg,Fe,AlTi})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$	silikáty	černá	tmavý
aktinolit	$\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	silikáty	tmavozelená	tmavý

Klinoklas ($\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$)

Vzorek Klinoklas byl měřen terénním přístrojem Ahura (785 nm), laboratorním přístrojem InVia Renishaw (785 nm a 514 nm). Výsledek terénního měření nebyl z pohledu určení pásů uspokojivý, linie jevila opět vertikální projevy (obr. 15.). Hodnoty, jež odrážely spíše šum, kromě hodnot (139w, 163w, 194w, 218w) cm^{-1} nekorespondovaly s laboratorním měřením ani s referenční literaturou (Martens et al., 2003). Prvotní nastavení přístroje Ahura (785 nm) (automatické nastavení intenzity laseru a počtu akumulací, integrační čas 10 s.) bylo posléze měněno, intenzita laseru byla snížena i zvýšena a integrační čas byl zvýšen až na 60 s, tyto kroky však nevedly k zlepšení hledaného spektra.

Naopak při laboratorním měření přístrojem InVia Renishaw (785, 514 nm) byla získána kvalitní spektra, na kterých bylo možné odečíst hodnoty o vlnočtech (139m, 161m, 217w, 294m, 421m, 458m 786m, 834s) cm^{-1} - dioda 514 nm a (139m, 294w, 421w, 458w, 786m, 834s) cm^{-1} - dioda 785 nm (tab. 8.). Vysoké pásy (786, 834) cm^{-1} se shodovali s literaturou (Martens et al., 2003). Nastavení laboratorního přístroje InVia Renishaw (785 nm) bylo: intenzita laseru 50%, počet akumulací 10, integrační čas 10 s.

Dioplas ($\text{CuSiO}_2(\text{OH})_2$)

Dioplas byl opět měřen přenosným přístrojem Ahura 785 nm, dále laboratorním InVia o detektorech (785, 514, 532 nm). Z výsledků terénních měření nebylo možné definovat žádné uspokojivé hodnoty (obr. 24.). Linie se jevila jako téměř horizontální šum. Původní nastavení přístroje Ahura (785 nm), (automatické nastavení intenzity laseru a počtu akumulací, integrační čas 10 s.) bylo posléze měněno, intenzita laseru byla snížena i zvýšena a integrační čas byl zvýšen až na 60 s, tyto kroky však nevedly k zlepšení hledaného spektra.

Při laboratorních měřeních (785, 514, 532 nm) byla získána kvalitní spektra a vlnočty odpovídaly hodnotám z referenční literatury (Bouchrard et al. 2005). Jednalo se o tyto souhlasné hodnoty (162m, 180w, 197w, 226s, 265s, 293s, 326m, 358s, 398s, 432m, 453m, 523s, 660s, 741s, 914m, 957w, 1005s) cm^{-1} (tab. 12). Pás o hodnotě (162) cm^{-1} odpovídal kruhové rotaci vazby O-Cu, hodnoty (182, 197, 398) cm^{-1} odpovídaly vazbám Cu-O strech, (523s, 600, 741) cm^{-1} vazbě Si-O strech a (957, 1027) cm^{-1} vazbě O-Si-O strech. Při měření laboratorním přístrojem InVia (785 nm) byly pro zlepšení výsledku upraveny měřicí atributy - intenzita laseru byla zvýšena na 100%, integrační čas byl zvýšen na 20 s, počet akumulací zůstal 10.

Turmalín (verdelit) $(\text{Na}(\text{Mg,Fe,Li,Mn,Al})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{O,H,F})_4$)

Tento vzorek byl měřen terénními přístroji Ahura (785 nm) a Delta Nu (785 nm) a laboratorním přístrojem InVia (785, 514 nm). Při měření přístrojem Ahura (785nm) bylo získáno spektrum (obr. 26.), na kterém se opět velmi projevoval šum a další rušivé elementy. Většina naměřených hodnot nesouhlasila s ostatními měřeními, kromě hodnot (375w, 700w) cm^{-1} . Standartní nastavení přístroje Ahura (785 nm) (automatické nastavení intenzity laseru a počtu akumulací, integrační čas 10 s.) bylo posléze měněno, intenzita laseru byla snížena i zvýšena a integrační čas byl zvýšen až na 60 s, tyto kroky však nevedly k zlepšení hledaného spektra.

Při měření laboratorním přístroje InVia (785, 514 nm) bylo dosaženo kvalitních výsledků, hodnoty se mezi sebou velmi shodovaly. Jednalo se tedy o hodnoty těchto vlnočtů (103m, 196m, 214w, 263s, 405w, 633w, 701m, 752m, 1060w, 1770w) cm^{-1} (tab. 13.). Ovšem tyto hodnoty jevíly jisté diskordance k referenční literatuře (Makerski, Jovanovski, 2008), ale to se dá přičíst velkým variacím chemického složení turmalínu.). Nastavení laboratorního přístroje InVia Renishaw (785 nm) bylo: intenzita laseru 50%, počet akumulací 10, integrační čas 10 s.

Tento vzorek byl ještě měřen dalším terénním přístrojem Delta Nu (785 nm). Zde bylo získáno spektrum, jehož hodnoty nesouhlasily s měřením laboratorním. Spektrum nebylo tak kvalitní jako při měření laboratorním, ale bylo z něj možné odečíst vlnočty (209w, 464s, 560w, 700w, 916w) cm^{-1} . Hodnota (405) cm^{-1} odpovídala vazbě Al-O strech, (701) cm^{-1} vazbám M-O strech, M-O bend a (1060) cm^{-1} vazbě Si-O strech.

Augit $((\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe,AlTi})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6)$

Tento vzorek byl měřen terénním přístrojem Ahura (785 nm) a laboratorním přístrojem InVia (785 nm). Při terénním měření bylo získáno spektrum o nepříliš dobré kvalitě (obr. 30.). Naměřené hodnoty se nepříliš shodovaly s přesnějším měřením laboratorním. Tam bylo dosaženo kvalitního spektra, kde bylo možno bez obtíží určit vlnočty daných pásů. Jednalo se o hodnoty (180w, 226w, 323s, 356m, 389s, 557w, 665s, 855w, 1010s, 1311m) cm^{-1} . S literaturou se hodnoty shodovaly v (226, 555, 1010 558) cm^{-1} (Buzatu, Buzgar, 2010). Pásky (323s, 356m, 389) cm^{-1} odpovídaly vazbě M-O, (557) cm^{-1}

odpovídalo vazbě O-Si-O bend, (665) cm^{-1} vazbě Si-O strech a (1010s) cm^{-1} vazbě Si-O strech, uvedené v (tab. 15.).

Aktinolit ($\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$)

Terénní měření vzorku aktinolitu nepřineslo žádná uspokojivá data. Při měření spektrometrem Ahura (785 nm) nebylo získáno žádné uspokojivé spektrum (obr. 12.), linie jevila výrazné vertikální projevy, z kterých nebylo možné odečíst vlnočty pásů. Jednalo se o šum a o fluorescenci. Měření laboratorním přístrojem Invia Renishaw (514 nm, 785 nm) také nepřineslo dobré výsledky, přesto z těchto spekter bylo možné odečíst pásy o vlnočtech, které zhruba korespondovaly s referenční literaturou (Gopal et al. 2003). Jednalo se o pásy o vlnočtech (159m, 177m, 249w, 369m, 394m 415w, 671w, 1027m, 1056m) cm^{-1} , uvedené v (tab. 6.). Z toho lze usuzovat, že identifikace minerálu aktinolitu pomocí Ramanovy spektrometrie je možná, použití terénního přístroje Ahura o příslušné excitaci (785 nm) je značně komplikované.

5.3 Obtížně měřitelné minerály (nemožné použití terénního přístroje, obtížné použití laboratorních přístrojů)

Tab. 18. Obtížně měřitelné minerály – charakteristika

minerál	chemické složení	skupina	barva	odstín
libethenit	$\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$	fosfáty	tmavozelená	tmavý
pseudomalachit (ehlit)	$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$	fosfáty	tmavozelená	středně tmavý
langit	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$	sulfáty	modrozelená	středně tmavý

Libethenit ($\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$)

Vzorek libethenitu byl měřen terénním přístrojem Ahura (785 nm) a laboratorním přístrojem InVia Renishaw (785 nm a 514 nm). Při terénním měření nebylo dosaženo kvalitních výsledků. Spektrum odráželo pouze jakýsi šum s vertikálními projevy (obr. 14.). Nebylo zde možno určit žádné vibrační pásy.

Při měření laboratorním přístrojem Invia Renishaw (785 nm) byla situace obdobná, jako při měření přístrojem terénním o stejném vlnočtu. Až při měření laboratorním přístrojem Invia Renishaw o vlnové délce 514 nm bylo dosaženo uspokojivého výsledku. Pásy o vlnočtech (265s, 297m, 386s, 474s, 476sh, 555m, 586m, 591m, 624m, 627s, 973s, 1016s) cm^{-1} vykazovaly shodu s literaturou (Frost et al., 2002), uvedené v (tab. 7.).

Z tohoto měření plyne, že použitelnost terénního přístroje Ahura o vlnové délce 785 nm pro detekci libethenitu je velice špatná. Použití laboratorních přístrojů je možné, nicméně s komplikacemi.

Pseudomalachit (ehlit) ($\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$)

Pseudomalachit je zástupce minerálů, které lze měřit nejobtížněji. Při měření přenosným přístrojem Ahura (785 nm) nebylo možné ze spektra odečíst žádné pásy a žádné hodnoty (obr. 21.), jednalo se pouze o šum. Měření bylo několikrát opakováno a byly měněny i podmínky měření (intenzita paprsku, akumulace), ale nebylo dosaženo žádného zlepšení. Podobná situace se opakovala při měření laboratorním přístrojem InVia (785 nm), kde se vlnočty neshodovaly s literaturou (Frost et al., 2002), (298K).

Langit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$)

Měření vzorku langitu bylo při terénním (785 nm) i laboratorním měření neúspěšné, díky fluorescenci a šumu nebylo možné odečíst žádné vlnočty, tudíž nebylo možné vytvořit tabulku hodnot pásů.

5.4 Posouzení měřitelnosti dle chemismu

Z hlediska chemického složení souboru vzorků byla nejlepší měřitelnost zaznamenána u skupin prvků (S, C), dále relativně dobrá měřitelnost, až na výjimky, u skupiny silikátů (prehnit, pyroxen (diopsid), turmalín (verdelit), dioplas, jadeit, epidot, augit) a arzenátů (klinoklas). Naopak špatná měřitelnost byla zaznamenána u fosfátů (libethenit, pseudomalachit (ehlit)) a sulfátů (langit).

Měřitelnost vzorků může do jisté míry komplikovat přítomnost OH skupiny ve struktuře minerálů. Při interakci OH skupiny s paprskem laseru může dojít k fázovému přechodu z pevného skupenství na plynné. Tento jev byl zaznamenán i u některých dobře měřitelných minerálů, proto bylo nutné snížit intenzitu laseru. V našem případě všechny obtížně měřitelné minerály OH skupinu obsahovaly. Měření bylo zjištěno, že Cu minerály vykazovaly jednoznačně nejhorší měřitelnost ze všech měřených vzorků, tato skutečnost byla již deklarována v literatuře (Vítek et al., 2012), kde byly neúspěšně detekovány minerály: malachit, bornit, antlerit, fosforochalcit (pseudomalachit). V našem případě se jednalo o minerály klinoklas a dioplas (zde nebylo dosaženo úspěšných výsledků při terénním měření, ale měření laboratorní byla více méně úspěšná a minerály libethenit, pseudomalachit (ehlit), langit, které spadaly do skupiny minerálů, které nebylo možné úspěšně změřit jak terénním, tak laboratorním přístrojem. Naopak minerály, mající na kationtové pozici Ca^{2+} , Na^+ , vykazovaly dobrou měřitelnost. Ze skupiny dobře měřitelných minerálů se jednalo o prehnit, jadeit, tyrkenit, epidot a ze skupiny měřitelných minerálů o verdelit, augit a aktinolit.

5.5 Posouzení měřitelnosti dle odstínu barvy

Měřené minerály byly dle barevného odstínu rozděleny do tří skupin na:

- Světlé: (prehnit, síra, jadeit)
- Středně tmavé: (tyrkenit (howlit), epidot, pyroxen (diopsid), pseudomalachit (ehlit), langit)
- Tmavé: (klinoklas, dioplas, turmalín (verdelit), augit, libethenit, aktinolit).

Výsledky měření korespondovaly s předpokladem, že minerály světlejšího odstínu jsou lépe detekovatelné, než minerály tmavší. Minerály byly dle měřitelnosti rozděleny do tří skupin:

1. Dobře měřitelné minerály (dobré výsledky terénním i laboratorním přístrojem)
2. Měřitelné minerály (obtížné použití terénního přístroje, dobré výsledky laboratorních přístrojů)
3. Obtížně měřitelné minerály (nemožné použití terénního přístroje, obtížné použití laboratorních přístrojů)

Do 1. skupiny dobře měřitelných minerálů spadaly světlé minerály (prehnit, síra, jadeit) a středně tmavé minerály (tyrkenit, epidot, pyroxen (diopsid)).

Minerály středně tmavé a tmavé spadaly do 3. skupiny nejhůře měřitelných minerálů, takže byl potvrzen předpoklad, že měřitelnost závisí na barvě a odstínu.

Problémy při měření tmavých minerálů způsobuje fluorescence. Fluorescence je sekundární záření, které je charakterizováno vyzářením energie ve velmi krátké době, řádově 10^{-9} s až 10^{-6} s. Emitované záření je vyzářeno atomem, který energii pohltí. Intenzita fluorescence je úměrná intenzitě absorpce násobené kvantovým výtěžkem fluorescence. Tento jev se dal do jisté míry odstranit snížením intenzity laseru. Eliminace fluorescenčního pozadí, které maskuje signály přístrojů, především s excitací 785 nm je možné zvolením detektoru o jiné excitaci, např. 1064 nm, 532 nm, 514 nm a další. Jiným přístupem, který by mohl sloužit k odstranění fluorescenčních jevů, může být přijetí časově rozlišené RS, která těží z faktu, že fluorescenční přechody jsou podstatně delší, cca 10^{-7} s oproti 10^{-12} s u Ramanových signálů. Tato technika byla úspěšně využita při studiu jílových minerálů, síranů a fosforečnanů a dle předpokladů bude v budoucnu přijímána v planetárních průzkumech in situ a v dálkových analýzách (Vítek et al., 2012)

6. ZÁVĚR

Práce se zabývala použitím Ramanova terénního spektrometru pro mineralogické účely.

Cílem této práce bylo posouzení a kritické zhodnocení využitelnosti přenosných přístrojů Ramanovy spektrometrie pro detekci tmavých a zelených minerálů z různých skupin mineralogického systému. Pozornost byla především zaměřena na použití přenosných přístrojů na měření v terénu, zvláště s použitím diod s vlnovou délkou 785 nm.

Byl měřen soubor těchto tmavých, zelených a některých světlých minerálů z různých skupin mineralogického systému:

Prehnit, Síra, Tyrkenit (Howlit), Pyroxen (Diopsid), Libethenit, Turmalín (Verdelit), Dioptas, Klinoklas, Langit, Jadeit, Pseudomalachit (Ehlit), Aktinolit, Epidot, Augit.

U každého vzorku byla provedena nejméně dvě měření, jedno terénním přístrojem Ahura o excitaci 785 nm a druhé laboratorním přístrojem InVia Renishaw o excitaci 785 nm a 514 nm. Pro každý minerál byla vytvořena tabulka pásů, ve které byly porovnány naměřené hodnoty terénního měření s hodnotami laboratorního měření, to vše srovnáno s údaji publikovanými v odborné literatuře. Hlavní pásy byly přiřazeny k vibracím. Pokud bylo měření úspěšné, bylo získáno Ramanovo spektrum. U každého minerálu byla posouzena měřitelnost těmito přístroji.

Byl potvrzen předpoklad závislosti měřitelnosti na barvě, tmavší minerály jsou hůře detekovatelné než světlejší.

Z hlediska chemického složení souboru vzorků byla nejlepší měřitelnost zaznamenána u skupin prvků, (S, C), dále dobrá až střední měřitelnost u skupiny silikátů (prehnit, pyroxen (diopsid), turmalín (verdelit), dioptas, jadeit, epidot, augit, aktinolit) a arzenátů (klinoklas). Naopak špatná měřitelnost byla zaznamenána u fosfátů (libethenit, pseudomalachit (ehlit)) a sulfátů (langit).

Cu minerály vykazovaly jednoznačně nejhorší měřitelnost ze všech měřených vzorků, Jednalo se o minerály klinoklas, dioptas, libethenit, pseudomalachit (ehlit), langit. Minerály, obsahující na kationtové pozici Ca^{2+} , Na^+ , vykazovaly dobrou měřitelnost. Jednalo se o tyto minerály: prehnit, jadeit, tyrkenit, epidot, verdelit, augit a aktinolit.

7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

Monografie a články v domácím či zahraničním odborném periodiku

Bersani D., Lottici P. P., 2010 *Applications of Raman spectroscopy to geology*

Breier J. A., White S. N., German C. R., 2010 ‘*Mineral-Microbe Interactions in Deep-Sea Hydrothermal Systems: A Challenge for Raman Spectroscopy*’.
Phil. Trans. Roy. Soc. A. 368(1922): 3067-3086

Bouchard M., Smith D. C., 2005. *Database of 74 Raman Spectra of Standart Minerals of Relevance to Metal Corrosions, Stained Glass or Prehistoric Rock Arts*. The Royal society of chemistry.

Buzatu A., Buzgar N., 2010. *The Raman study of single-chain silicates*. Anal. Șt. Univ. “Al. I. Cuza” Iași, Geologie, LVI/1.

Detrie T. A., Ross N. L., Angel R. J., Welch M D 2008., *Crystal chemistry and location of hydrogen atoms in prehnite*, Mineralogical Magazine, 72, 1163

Frost R. L. , Martens W. N., Rintoul L., Mahmutagic E., Kloproge J. T., 2002 *Raman spectroscopic study of azurite and malachite at 298 and 77 K*, Journal of Raman Spectroscopy 33, 252 – 259

Frost R. L., Williams P. A. Martens W., Kloproge J. T., Leverett P., 2002 *Raman spectroscopy of the basic copper phosphate minerals cornelite, libethenite, pseudomalachite, reichtenbachite and ludjibaite*. Journal of Raman Spectroscopy, 33, 260 – 263

Gangi Reddy N. C., Ramasubba Reddy R., Siva Reddy G., Lakshmi Reddy S., Jagannatha Reddy B., 2006 *EPR, optical absorption, MIR and Raman spectral studies on libethenite mineral*. Cryst Res. Technol. 4, 400 - 404

Gopal N. O., Narasimhulu K. V., Rao J. L., 2003 *EPR, optical, infrared and Raman spectral studies of Actinolite mineral*

Hargreaves M. D., Burnett A. D., Munshi T., Cunningham J. E., Linfield E. H., Davies A. G., Edwards H. G. M., 2009 *Comparision of near infrared laser excitation wavelenghts and its influence on the interrogation of seized drugs-of-abuse by Raman spectroscopy*. Journal of Raman Spectroscopy 40, 1974 - 1983

Holdago J. P., Soriano M. D., Jiménez-Jiménez J., Concepción P., Jiménez-López A., Caballero A., Rodríguez-Castellón E. López Nieto J. M., 2010 *Operando XAS and Raman study on the structure of a supported vanadium oxide catalyst during the oxidation of H₂S to sulphur*, *Catalysis Today* 155, 296 – 301

Jehlička J., Culka A., 2009. *Raman spektra of nitrogen-containing organic compounds obtained using a portable instrument at -15°C at 2860 m above sea level*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41: 537-542

Jehlička J., Edwards H. G. M., 2008 *Raman spectroscopy as a tool the non-destructive identification of organic minerals in the geological record*. *Organic Geochemistry* 39, 371 – 386

Jehlička J., Vandenabeele P., Edwards H. G. M., 2011 *Discrimination of zeolites and beryllium containing silicates using portable Raman spectrometric equipment with near – infrared excitation*. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* Doi: 10.1016/j. saa.2011. 10.046

Jehlička J., Vitek P., Edwards H. G. M., Hargreaves M. D., Čapoun T., 2009 *Fast detection of sulphates minerals (gypsum, anglesite, baryte) by a portable Raman spectrometer*. *Journal of Raman Spectroscopy* 40, 1082 – 1086

Jehlička J., Vitek P., Edwards H. G. M., 2009 *Raman spektra acids obtained using a portable instrument at -5°C in a mountain area at 200 m above sea level*, *Journal of Raman Spectroscopy* 41, 440 - 444

Makerski P., Jovanovski G., 2008 *Minerals from Macedonia XXIII. Spectroscopic and structural characterization of schorl and beryl cyclosilicates*, *Spectrochimica Acta Part A* 73, 460 - 467

Martens W. N., Frost R. L., Klopogge T. J., Williams P. A., 2003 *The basic copper arsenate minerals olivinite, cornubite, cornwalite, and clinoclase: An infrared emission and Raman spectroscopic study*, *American mineralogist* 88, 501 - 508

Němcová I., Čermáková L., Rychlovský P., 1997. *Spektrometrické analytické metody I*. Karolinum, Praha

Petrová Z., Jehlička J., Čapoun T., Hanus R., Trojek T., Goliáš V., 2012, *Gemstones and noble metals adorning the sceptre of the Faculty of Science of Charles University in Prague: integrated analysis by Raman and XRF handheld instruments* *Journal of Raman Spectroscopy* 43, 1275–1280

Shiv K. Sharma., Virgo D., Mysen B., 2008 *Raman study of the coordination of aluminum in jadeite melts as a function of pressure*. *American Mineralogist*, 64, pages 779-787, 1979

Turrel G. Corset J. 1996. *Raman Microscopy.*, Academic press, London

Vítek P., Jehlička J., Edwards H. G. M., 2013, *Practical Considerations for the Field Application of Miniaturized Portable Raman Instrumentation for the Identification of Minerals* *Applied spectroscopy* 67, 7

Vítek P., Jehlička J., Edwards H. G. M., Hutchinson I., Ascaso C., 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, 12

Wang A., Jingyi Han, Lihe Guo, Jianyuan Yu, and Pei Zeng, 1994. *Database of Standard Raman Spectra of Minerals and Related Inorganic Crystals*. *Applied Spectroscopy*, 48,8, 959-968 (1994)

Yui, T.-F., Huang, E. Xu, J. (1996), *Raman spectrum of carbonaceous material: a possible metamorphic grade indicator for low-grade metamorphic rocks*. *Journal of Metamorphic Geology*, 14: 115–124.

Internetové zdroje:

<http://www.chanthaburi.buu.ac.th>, 20. 3. 2013

<http://rruff.info/>, 20.3.2013

http://riodb.ibase.aist.go.jp/rasmin/E_index_list.html?, 7. 12. 2012

http://www.aldebaran.cz/famous/people/Raman_Ch_V.html, 21. 5. 2012

http://skripta.dictor.net/obecna_min/o_65.php#>, 21.5 2012

<http://www.dawsonassoc.com/9Ahura%20First%20Defender.html>, 14. 3. 2012

<http://www.renishaw.cz/cs/ramanuv-mikroskop-invia--6260>, 14. 3. 2012

<http://www.photonics.com/photonicsFind.aspx?searchString=raman%20and%20green%20minerals&searchIndex=0>, 22. 11 2012

[http:// www.mindat.org](http://www.mindat.org), 17.5. 2013

<http://rdrs.uaic.ro/minerals/sulfur.html> 17.5 2013