

**Univerzita Karlova**  
**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Geologie



**Bc. Šimon Kdýr**

Určení strukturního stavu uhlíkaté hmoty metasedimentárních hornin pomocí Ramanovy  
spektrometrie  
Estimation of structural state of carbonaceous matter of metasedimentary rocks using Raman  
spectroscopy

Diplomová práce

Vedoucí práce/Školitel: prof. RNDr. Jan Jehlička, Dr.

Praha, 2017

**Prohlášení:**

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

V Praze, 22. 8. 2017

Podpis: Šimon Kdýr

## PODĚKOVÁNÍ

Rád bych na tomto místě poděkoval prof. RNDr. Janu Jehličkovi, Dr. za vedení diplomové práce. Dále mé poděkování patří Mgr. Adamu Culkovi, Ph.D. a Mgr. Filipu Koškovi za cenné připomínky a odborné rady, dále mé rodině a přátelům, bez kterých by tato diplomová práce nevznikla.

## ABSTRAKT

Organická hmota obsažená v sedimentárních horninách bývá za vhodných podmínek vlivem metamorfních procesů přeměněna do různě strukturně uspořádané uhlíkaté hmoty, která může při vhodných podmínkách dosáhnout strukturního stavu grafitu. V jádru západního Alpinského oblouku se vyskytují metasedimentární horniny bohaté na rozptýlenou uhlíkatou hmotu, jejichž vzorky byly studované v této diplomové práci. Vhodnou aplikací Ramanovské spektroskopie lze na základě strukturního stavu této hmoty určit teplotní rozsah metamorfózy postižené horniny. Předchozí studie se zabývaly určením strukturního stavu uhlíkaté hmoty na velkých a přesných laboratorních Ramanovských mikrospektrometrech, které neumožňují analýzu přímo v terénu. Potřeba analyzovat *in situ* může být zajímavá nejen na Zemi, ale také na dalších planetách a měsících naší sluneční soustavy. Při planetárních misích k Marsu bude výhodou využívat co nejmenší a nejlehčí analytická zařízení, která by mohla detekovat uhlíkatou hmotu v případě, že se zde bude vyskytovat. Je proto potřeba ověřit, zda takováto zařízení budou schopná detekovat i nízké koncentrace uhlíkaté hmoty. V současné době se rozšiřují a zdokonalují malá a přenosná zařízení, která nejsou tolik analyticky přesná jako ta laboratorní, ale s postupujícím vývojem se mohou brzy přiblížit k jejich kvalitám.

První část diplomové práce je zaměřena na zopakování výsledků měření uhlíkaté hmoty z předešlých studií v oblasti západního Alpinského oblouku pomocí laboratorních Ramanovských mikrospektrometrů. Dále byla otestována závislost spektrálních projevů uhlíkaté hmoty v závislosti na použité vlnové délce excitačního laseru Ramanovského spektrometru. V poslední části diplomové práce bylo provedeno měření na dvou přenosných Ramanovských spektrometrech s červeným excitačním laserem s cílem srovnat a posoudit použitelnost těchto zařízení pro celkovou detekci a určení strukturního stavu uhlíkaté hmoty s laboratorními Ramanovskými mikrospektrometry.

## SUMMARY

Metamorphic processes can transform the organic matter in sedimentary rocks into structurally organized carbonaceous matter, in ideal conditions to graphite. In the centre of West Alpine arch, the metasedimentary rocks are rich in dispersed carbonaceous matter and were used in this thesis to specify the thermal range of metamorphism based on the structural state. Previous studies have used mainly the Raman spectrometers to determine the structural state of carbonaceous matter. Unfortunately this method doesn't allow *in-situ* analyses which, in addition to Earth studies, can be essential for studying other planetary bodies and moons of our solar system. As only the smallest and lightest instruments are required for analyses during potential planetary missions to Mars, it is important to verify that the small instruments are able to detect even the small concentrations of carbonaceous matter. Currently available miniature and portable Raman spectrometers have started to become more precise but are still not as precise as laboratory Raman microspectrometers.

This thesis is divided into two parts. First part aims to duplicate the results from previous studies by Raman microspectrometers in the West Alpine arch. Furthermore, the excitation laser wave length dependence of spectral signs in carbonaceous matter was tested. In the last part, two Raman spectrometers with red excitation lasers were used for comparison with laboratory Raman microspectrometers in order to qualify detection limits for assessing the structure state of carbonaceous matter.

## OBSAH

1.	ÚVOD .....	1
2.	UHLÍK.....	2
<b>2.1.</b>	<b>Grafitizace.....</b>	<b>2</b>
2.1.1.	Grafitizace v geologickém prostředí .....	2
2.1.2.	Grafitizace v laboratorních podmínkách .....	6
<b>2.2.</b>	<b>Metody studia UH v geovědách.....</b>	<b>7</b>
3.	RAMANOVA SPEKTROSKOPIE.....	8
<b>3.1.</b>	<b>Ramanův jev .....</b>	<b>8</b>
<b>3.2.</b>	<b>Popis Ramanova spektrometru .....</b>	<b>9</b>
<b>3.3.</b>	<b>Přenosné Ramanovy spektrometry.....</b>	<b>10</b>
<b>3.4.</b>	<b>RSP-UH .....</b>	<b>13</b>
<b>3.5.</b>	<b>Shrnutí.....</b>	<b>15</b>
4.	GEOLOGIE.....	16
5.	METODIKA.....	19
<b>5.1.</b>	<b>Vzorky .....</b>	<b>19</b>
<b>5.2.</b>	<b>Elementární analýza.....</b>	<b>21</b>
<b>5.3.</b>	<b>Ramanova spektroskopie.....</b>	<b>21</b>
5.3.1.	Laboratorní mikrospektrometry.....	21
5.3.2.	Přenosné spektrometry .....	22
<b>5.4.</b>	<b>Metodika měření spekter .....</b>	<b>23</b>
<b>5.5.</b>	<b>Analýza spekter .....</b>	<b>24</b>
6.	VÝSLEDKY .....	25
<b>6.1.</b>	<b>Stanovení obsahu organického uhlíku.....</b>	<b>25</b>
<b>6.2.</b>	<b>Ramanova mikrospektroskopie .....</b>	<b>26</b>
6.2.1.	RMS s excitací 514 nm .....	26
6.2.2.	RMS s excitací 785 nm .....	30
6.2.3.	Porovnání RMS s excitací 514 nm vs. 785 nm.....	35
<b>6.3.</b>	<b>Přenosné RS .....</b>	<b>37</b>
6.3.1.	BRAVO .....	37
6.3.2.	Delta Nu .....	40
<b>6.4.</b>	<b>Srovnání RS na vzorku č. 2 a č. 6.....</b>	<b>43</b>
7.	DISKUSE .....	46
<b>7.1.</b>	<b>Strukturní stav UH v metasedimentech Peninského příkrovu.....</b>	<b>46</b>
<b>7.2.</b>	<b>Detekce UH v metasedimentech pomocí přenosných RS.....</b>	<b>49</b>

8.	ZÁVĚR.....	51
9.	LITERATURA.....	52

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Schematické znázornění transformace organických komponent v grafit skrze karbonifikační a grafitizační stádia. Negrafitizující uhlík zachovává slabě uspořádanou strukturu po laboratorním zahřátí, přestože se ve vysokoteplotních metamorfních podmínkách transformuje v grafit ( $T > 700^\circ\text{C}$ ). Měřítka TEM snímků je 10 nm. Lab. HHT = přeloženo z angličtiny jako ošetření vysokou teplotou (high-temperature treatment) v laboratoři. Upraveno podle Buseck a Beyssac (2014). *str. 2*

Obrázek 2: Van Krevelenův diagram znázorňuje tři možnosti zrání kerogenu podle typu výchozího materiálu během karbonifikace. *str. 5*

Obrázek 3: Obrázek znázorňuje proces Rayleighova a Ramanova rozptylu. Šipka nahoru značí excitaci a šipka dolů emisi fotonu. *str. 9*

Obrázek 4: Schematické znázornění uspořádání RS: a) disperzního multi-kanálového RS, kde každý prvek detektoru detekuje dopadající fotony o jiném Ramanovském posunu, přičemž spektrum lze číst jako: intenzita (počet fotonů) vs. Detekovaná pozice (Ramanův posun); b) nedisperzního FT-RS, kde modulované záření dopadá na jednonábový detektor a získaný interferogram je Fourierovou transformací převeden na Ramanovo spektrum. Upraveno podle McCreeryho (2000). *str. 10*

Obrázek 5: Schematická geologická mapa (a) Západních Alp, (b) zóny Briançonu a Sub-Briançonu přibližně 15 km severozápadně od města Briançon, (c) jednotky Schistes Lustrés přibližně 20 km východně od města Briançon (upraveno podle Beyssac et al., 2002b; Gabalda et al., 2009; Lanari et al., 2012; <http://geoserverref.brgm-rec.fr/geoserver/ows28.4.2017>, [https://perso.univ-rennes1.fr/romain.bousquet/Alps/Maps/Alps\\_tectonic.html](https://perso.univ-rennes1.fr/romain.bousquet/Alps/Maps/Alps_tectonic.html) 20.4.2017). Zelené body značí místa odběru vzorků. FSL: fronta Schistes Lustrés; VnUF: vnitřní uhelná fronta; VUF: vnější uhelná fronta; FP: fronta Penika. *str. 18*

Obrázek 6: 4 typy vzorků využití při studii: A) prášek, B) nábrus, C) kostka, D) hornina. *str. 19*

Obrázek 7: Mikrospektrometr Renishaw InVia Reflex vybavený dvěma excitačními lasery. *str. 22*

Obrázek 8: Přenosné Ramanovské spektrometry: a) Přenosný Ramanovský spektrometr BRAVO (upraveno podle [https://www.bruker.com/fileadmin/user\\_upload/5-Events/2015/Pittcon/2-BRAVO.jpg](https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/5-Events/2015/Pittcon/2-BRAVO.jpg) 28.4.2017), b) DeltaNu Inspector Raman, c) Ahura First Defender. *str. 23*

Obrázek 9: Mikrosnímky pocházející z mikrospektrometru Renishaw InVia Reflex. Na obrázcích lze vidět červeně označená místa, kde na základě zkušeností bylo možné úspěšně naměřit spektrum UH. Obrázek A) je vázaný poblíž žilného útvaru ve vzorku číslo 1, na obrázku B) je oblast v červeném kroužku osvětlena laserem, taktéž s potvrzeným výskytem UH, pocházející ze vzorku číslo 6, na obrázku C) je oblast celkově bohatá UH pocházející ze vzorku číslo 11. *str. 23*

Obrázek 10: Příklady Ramanovských spekter UH pořízených pomocí RMS s excitací 514 nm na vzorcích nábrusů: a) 7, b) 6, c) 2, d) 1 *str. 26*

Obrázek 11: Parametry popisující strukturní stav UH při využití RMS s 514 nm excitačním laserem. A) poloha G pásu, B) FWHM G pásu, C) poloha D1 pásu, D) FWHM D1 pásu, E) poměr R1 *str. 29*

Obrázek 12: Srovnání poloh vůči FWHM pásů G (A) a D1 (B) pro RMS s 514 nm excitačním laserem se zaměřením se na 2 odlišně se chovající skupiny vzorků. Oba soubory jsou tvořeny kompletním souborem dat změřeným na nábrusech a kostkách (K+R). *str. 30*

Obrázek 13: Příklady Ramanovských spekter UH pořízených pomocí RMS s excitací 785 nm na vzorcích nábrusů: a) 7, b) 6, c) 2, d) 1 *str. 30*

Obrázek 14: Parametry popisující strukturní stav UH pro různé typy vzorků při využití RMS s 785 nm excitačním laserem. A) poloha G pásu, B) FWHM G pásu, C) poloha D1 pásu, D) FWHM D1 pásu, E) poměr R1. *str. 33*

Obrázek 15: Parametry popisující vztah polohy a FWHM G pásu (A) a D1 pásu (B) při aplikaci 785 nm laseru. *str. 34*

Obrázek 16: Porovnání odlišného chování jednotlivých parametrů pro UH ve všech dvanácti vzorcích nábrusů při využití RMS se dvěma odlišnými vlnovými délkami laserů (514 nm vs. 785 nm). A) poloha G pásu, B) FWHM G pásu, C) poloha D1 pásu, D) FWHM D1 pásu, E) poměr R1. *str. 36*

Obrázek 17: Srovnání Ramanovských spekter UH nábrusů pořízených na RMS se dvěma odlišnými excitačními lasery (514 a 785 nm) seřazené sestupně podle přepokládané termální zralosti od nejméně zralých po nejvíce zralé vzorky: a) 7, b) 6, c) 2, d) 1 *str. 36*

Obrázek 18: Srovnání závislosti polohy pásu D1 na FWHM pásu D1 pro vzorky UH měřené na nábrusech na RMS s 514 nm a 785 nm laserem. *str. 37*

Obrázek 19: Ukázky Ramanovských spekter UH pořízených přenosným RS BRAVO na nábrusech vzorků: a) 1, b) 2, c) 6, d) 7. *str. 37*

Obrázek 20: Parametry popisující strukturní stav UH při využití přenosného RS BRAVO s duálním excitačním laserem. A) poloha G pásu, B) FWHM G pásu, C) poloha D1 pásu, D) FWHM D1 pásu, E) poměr R1. *str. 39*

Obrázek 21: Srovnání parametrů vykazující nejlepší shodu mezi přenosným RS BRAVO a RMS se 785 nm laserem. Konkrétně FWHM pásu D1 (A) a poměru R1 (B). *str. 39*

Obrázek 22: Ukázky Ramanovských spekter UH pořízených přenosným RS Delta Nu na nábrusech vzorků: a) 1, b) 2, c) 6, d) 7. *str. 41*

Obrázek 23: Parametry popisující strukturní stav UH pro různé typy vzorků při využití přenosného RS Delta Nu se 785 nm excitačním laserem. A) poloha D1 pásu, B) FWHM D1 pásu. *str. 41*

Obrázek 24: Srovnání FWHM D1 mezi přenosným RS Delta NU a RMS se 785 nm excitačním laserem. *str. 42*

Obrázek 25: Ukázky spekter UH ze vzorku č. 2 a 6 pořízené RMS o vlnových délkách laseru: a) 364 nm, b) 458 nm, c) 514 nm, d) 633 nm, e) 785 nm. *str. 43*

Obrázek 26: Ukázky spekter UH ze vzorku č. 2 a 6 pořízené přenosnými RS: a) mobilní RS HE532, b) přenosný RS BRAVO, c) přenosný RS Delta Nu, d) přenosný RS Ahura. *str. 44*

Obrázek 27: Srovnání A) polohy G pásu, B) FWHM G pásu, C) polohy D1 pásu, D) FWHM D1 pásu a E) poměru R1 v kontextu použitých RS na vzorcích číslo 2 a 6. 364 nm, 458 nm, 633 nm, 785 nm označuje konkrétní vlnovou délku excitačního laseru použitých RMS; 532 nm označuje mobilní RS HE532; BRAVO, Delta Nu a Ahura symbolizují přenosné RS. *str. 45*

Obrázek 28: Srovnání spekter UH z jednotky Schistés Lustrés analyzovaných v této práci (vzorek: 10, 11 a 12) a Beysacem et al. (2002b) (#: 1, 4, 7, 10, 11 a 12). Obrázek byl modifikován podle Beysac et al. (2002b). *str. 46*

Obrázek 29: Srovnání spekter nábrusů vzorků 2 a 6 se spektry Kouketsu et al. (2014). Jejich teploty jsou zde stanoveny na základě předchozích termometrických studií, teplota vzorku 2 a 6 je stanovena podle rovnice 1 (Kouketsu et al., 2014). *str. 47*

Obrázek 30: Závislost snižování hodnot FWHM G pásu při růstu teploty metamorfózy pro různé typy UH. *str. 49*

Obrázek 31: Závislost snižování hodnot FWHM D1 pásu při růstu teploty metamorfózy pro různé typy UH. *str. 49*



## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Souhrnný přehled výčtu publikací věnujících se různým oblastem aplikace přenosných RS podle jednotlivých oborů. *str. 12*

Tabulka 2: Seznam vzorků s geografickými souřadnicemi odběru. *str. 20*

Tabulka 3: Stanovení organického uhlíku pomocí elementární analýzy ukazuje koncentrace prvku v hornině. Zeleně je označen řádek s nejvyšší koncentrací organického uhlíku, žlutě vzorky s koncentrací nad 1 % a červeně vzorky s koncentrací  $\leq 0,01$  %. *str. 25*

Tabulka 4: Souhrnná tabulka zobrazující parametry změřené pomocí RMS s 514 nm excitačním laserem. *str. 27*

Tabulka 5: Souhrnná tabulka zobrazující parametry změřené pomocí RMS s 785 nm excitačním laserem. *str. 31*

Tabulka 6: Souhrnná tabulka zobrazující parametry změřené pomocí přenosného RS BRAVO s duálním excitačním laserem. *str. 37*

Tabulka 7: Souhrnná tabulka zobrazující parametry změřené pomocí přenosného RS Delta Nu se 785 nm excitačním laserem. „\*“ značí pokus o dekonvoluci pásu G, který však byl z důvodu velké fluorescence zastíněn a nebyl tak do tabulky zařazen. *str. 40*

Tabulka 8: Souhrnná tabulka zobrazující parametry změřené na vzorcích číslo 2 a 6 pomocí popsáných RS s různou vlnovou délkou excitačního laseru. „\*“ označuje pokus o dekonvoluci G pásu, který z důvodu velké fluorescence zastíněn a nebyl do práce zahrnut. *str. 43*

Tabulka 9: Teplota metamorfózy UH stanovená pro nábrusy na RMS s 514 nm laserem podle FWHM D1 pásů (podle Kouketsu et al., 2013). Červená barva označuje teplotně nejzralejší a žlutá barva teplotně nejméně zralý vzorek UH. *str. 47*

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

(H)P-(L)T – (vysoko) tlaký – (nízko) teplotní

CCD – zařízení s vázanými náboji z anglického termínu charge-coupled device

C<sub>inorg.</sub> – anorganický obsah uhlíku

C<sub>org.</sub> – organický obsah uhlíku

C<sub>tot.</sub> – celkový obsah uhlíku

FT-RS – Ramanovský spektrometr s Fourierovou transformací

FWHM – šířka pásu v polovině výšky pásu

HRTEM – transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením

IR – infračervená

K – kolmo na vrstevnatost

NIR – blízká infračervená oblast

R – rovnoběžně s vrstevnatostí

RMS – Ramanovský mikrospektrometr

RS – Ramanovský spektrometr

RSP – Ramanova spektroskopie

SNR – poměr signál/šum

UH – uhlíkatá hmota

UV – ultrafialová oblast

VIS – oblast viditelného záření

XRD – metoda rentgenové difrakce

## 1. ÚVOD

Život je nedílnou součástí naší planety. Vyskytuje se zde na uhlíkaté bázi, tvořen složitými organickými sloučeninami, které po odumření organismu podléhají degradaci.

Některá rezidua mohou být za výjimečných podmínek v sedimentárních prostředích zachována a v horninovém prostředí později přeměněna do formy více méně čistého uhlíku vlivem metamorfních procesů.

Cílem této diplomové práce je popis stavu rozptýlené uhlíkaté hmoty (UH) metasedimentárních hornin jádra Západního Alpinského oblouku pomocí Ramanovy spektroskopie. Práce je zaměřena na využití jak laboratorních zařízení - Ramanovských mikrospektrometrů, tak na přenosná miniaturní zařízení.

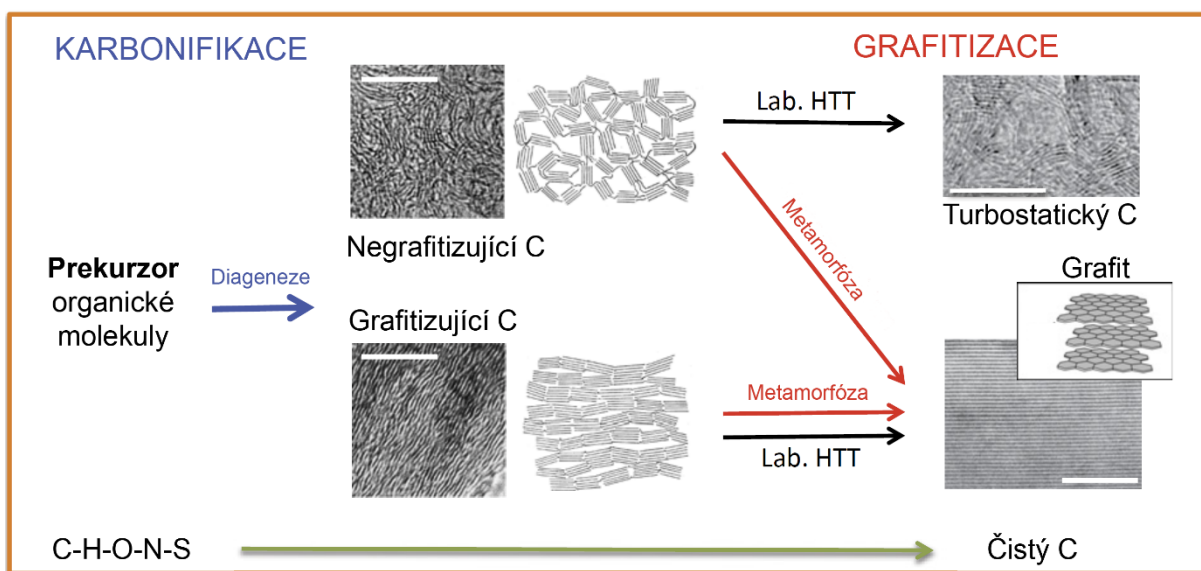
Zachovalá organická hmota, která byla později metamorfními procesy přeměna na různě „vyzrálou“ uhlíkatou hmotu, se nachází například v jádru Západního Alpinského oblouku. Uhlíkatá hmota zde již byla v minulosti podrobena studiím zaměřeným na popis teplotně-tlakových poměrů metamorfóz a byl úspěšně popsán teplotní gradient metamorfózy. Z této oblasti byly odebrány vzorky pro tuto studii s cílem pokusit se zopakovat výsledky předchozích studií (Beysac et al., 2002a; Lanari et al., 2012).

Obsah organického uhlíku v metasedimentárních horninách bývá různý. Metasedimentární horniny mohou vzácně obsahovat vysoký podíl uhlíkaté hmoty. V některých případech obsahují grafit, který může být také akumulován (grafitické žilky, ložiska grafitu), jindy ani šedé a tmavé metasedimentární horniny uhlík neobsahují. Podíl organického uhlíku se tak pohybuje v desítkách procent, ale může být také zcela zanedbatelný. Mezi analytické metody schopné úspěšně analyzovat a vyhodnotit termální vývoj uhlíkaté hmoty patří mimo jiné Ramanova spektroskopie (RSP). Princip této metody byl popsán již v roce 1928, avšak do popředí se metoda dostala až o mnoho let později s rozvojem laserů a detektorů. Do pole zájmu se v posledních několika letech dostávají také přenosné Ramanovské spektrometry, a to zvláště pro jejich miniaturní rozměry a možnost použití mimo laboratoře. Oproti Ramanovským mikrospektrometrům (RMS) mají některé slabiny, avšak jejich potenciál tkví v jejich malých rozměrech a možnosti využití mimo laboratoř. Na Zemi se již osvědčily v celé řadě oborů (archeometrie, umění, forenzní vědy, gemologie atd.). Nyní se otevírá nový prostor pro jejich využití při kosmických letech mimo naši planetu. Nízká hmotnost, malé rozměry, analýza *in situ* a spolehlivé analytické schopnosti dělají z tohoto přístroje dobrého kandidáta pro exobiologický výzkum. V roce 2020 jsou naplánované mise vesmírné agentury ESA a NASA, které mají k „rudé“ planetě Mars dopravit rovery vybavené miniaturním Ramanovským zařízením. Jeden z cílů těchto misí je vyhledávat recentní, či fosilní život na této planetě.

V této souvislosti lze položit otázku, jak potenciální nízké koncentrace uhlíkaté hmoty spolehlivě detekovat. Jednou z možností by mohlo být využití Ramanovy spektroskopie a hledání spektroskopických projevů elementárního uhlíku. Další možností je také hledání spektroskopických signálů tzv. biomarkerů. Vzhledem k omezeným možnostem miniaturních zařízení (nižší citlivost, větší šum, možná fluorescence a další nežádoucí aspekty zhoršující kvalitu spektra) je také důležité si položit otázku, zda lze pomocí těchto zařízení sledovat termální vývoj UH jako u laboratorních přístrojů. Tato informace by v případě, že by se na Marsu našla uhlíkatá hmota, mohla napovědět mnoho o vývoji daného materiálu a pomoci tak rozkrýt jeho historii. V Ramanovském spektru uhlíkaté hmoty lze pozorovat řadu charakteristických a důležitých parametrů, avšak lze jejich změny pozorovat také pomocí přenosných spektrometrů? Tato diplomová práce se věnuje právě popisu stavu rozptýlené uhlíkaté hmoty metasedimentárních hornin pomocí Ramanovy spektroskopie, jak pomocí laboratorních Ramanovských mikrospektrometrů, tak miniaturními zařízeními.

## 2. UHLÍK

Uhlík je v pořadí dvanáctý prvek periodické tabulky prvků. Je základním stavebním kamenem veškerého známého života na naší planetě. Vyskytuje se v oxidovaném (např. CO<sub>2</sub>) i redukovaném stavu (např. C, CH<sub>4</sub>). Krystalický uhlík je znám v pěti krystalických modifikacích: grafit, diamant, chaoit, lonsdaleit a fullerit. Fullereny jsou molekuly, které tvoří atomy uhlíku uspořádané do šesti a pětiúhelníků s atomy uhlíku ve vrcholech. Jsou uspořádány do uzavřeného tvaru koule či elipsoidu. Nejznámější fullerén obsahuje 60 atomů uhlíku ve struktuře a je tvrdší než diamant (Blank et al., 1998). Diamant je minerál krystalizující v krychlové soustavě, který vzniká v přírodě za velmi vysokých tlaků (>4,5 GPa) v zemském plášti. Grafit je nejběžnější forma elementárního krystalického uhlíku vyskytujícího se v přírodě. Jedná se o hexagonální minerál s charakteristickou vrstevnatou strukturou. Na rozdíl od diamantu je velmi měkký. Nejčastější původ grafitu v metasedimentárních horninách je procesem postupné přeměny zachovaných organických sloučenin (kerogenu) za zvýšených teplotně-tlakových podmínek. Grafit může být výjimečně také hydrotermálního původu (Rumble, 2014). Proces přeměny uhlíkatého rezidua hornin, který vede až ke vzniku grafitu, se nazývá grafitizace. Předchází jí mnoho okolností, které musí nastat, aby grafit mohl vzniknout (obr. 1).



Obrázek 1: Schematické znázornění transformace organických komponent v grafit skrze karbonifikační a grafitizační stádia. Negrafitizující uhlík zachovává slabě uspořádanou strukturu po laboratorním zahřátí, přestože se ve vysoko-teplotních metamorfních podmínkách transformuje v grafit ( $T > 700^\circ\text{C}$ ). Měřítka TEM snímků je 10 nm. Lab. HHT = přeloženo z angličtiny jako ošetření vysokou teplotou (high-temperature treatment) v laboratoři. Upraveno podle Buseck a Beyssac (2014).

### 2.1. Grafitizace

#### 2.1.1. Grafitizace v geologickém prostředí

##### UH v sedimentárních a metamorfovaných horninách a jejich vývoj

Existuje několik typů hornin, které obsahují organickou hmotou ve zvýšených koncentracích a vznikly v různých geologických prostředích, prošly odlišným geologickým vývojem a obsahovaly jiný zdrojový materiál. UH pocházející z těchto sedimentárních hornin, mohla být později metamorfovaná a mohla podléhat různému stupni transformačních změn.

##### Černé břidlice

Černé břidlice a roponosné břidlice jsou organicky bohaté laminované horniny zformované v anoxickém prostředí. Tyto horniny obsahují silikátové klasty a někdy také anorganickou karbonátovou složku (není vždy přítomna). Jsou to velmi jemnozrnné sedimentární horniny se zvýšenou koncentrací organického uhlíku. Černá barva bývá způsobena již nízkými obsahy C<sub>org.</sub> (0.1 %), avšak běžně se koncentrace

v těchto horninách pohybují mezi 0.5–10 %. Hlavními komponentami jsou jílové minerály, organická hmota a křemičitá zrnka. Jejich vznik je podmíněn vysokou sedimentací jílu v mořském prostředí s euxickými podmínkami s nízkým obsahem kyslíku a vysokým přínosem organické hmoty.

## Uhlí

Uhlí je dobře vznětlivá organoklastická hornina tvořena zejména litifikovanými zbytky rostlin, která obsahuje ve více než 50 % hmotnosti UH a inherentní vlhkost. Uhlí představuje akumulaci rostlinných zbytků různého stádia zachování. Nealterovaný sedimentární materiál obsahující zbytky rostlin je postupně přeměňován (chemickými, fyzikálními a biochemickými procesy) během diagenese a katagenese. Podle prostředí a podmínek, ve kterých materiál sedimentoval a zrál, lze uhlí rozdělit do tří genetických typů: i) sapropelity, ii) humity a iii) liptobiolity. Sapropelity vznikly v jezerním prostředí bohatém na sedimentaci odumřelých organismů s různou příměsí jílu. Humity vznikaly v rašeliništích se stálou vodní hladinou a liptobiolity jsou genetický typ uhlí vznikající v rašeliništích s kolísající vodní hladinou. Základní stavební jednotkou uhlí jsou macerály, které je možné rozeznávat pod optickým mikroskopem. Jedná se o zuhelnatělé pozůstatky částí rostlin. Macerály se od sebe liší morfologií, optickými vlastnostmi, chemickým složením a tvrdostí. Diagenetická přeměna uhlí se nazývá prouhelnění. Rašelina se vlivem geologických faktorů (tlaku, teploty, času atd.) postupně přeměňuje v lignit, hnědé uhlí (orto a meta-typ), černé uhlí (hemi-, orto-, meta-typ), semi-antracit a antracit. Výsledné stádium prouhelnění koresponduje s maximální teplotou, které bylo uhlí vystaveno.

## Ropa

Během diagenese dochází k postupnému vývoji kerogenu vlivem teploty a tlaku během subsidence sedimentů. Dochází k zániku funkčních skupin v organické hmotě, a naopak ke vzniku velkého množství nových funkčních skupin. Důležitou složkou hmoty, která vzniká strukturní transformací kerogenu, jsou molekuly s malou a středně velkou molekulovou hmotností uhlovodíků. Během primárního procesu migrace jsou transportovány skrze jemnozrnnou zdrojovou horninu a v sekundární fázi dochází k hromadění uhlovodíků v hostitelské permeabilní pórovité hornině (pískovce, slínovce, karbonáty a další).

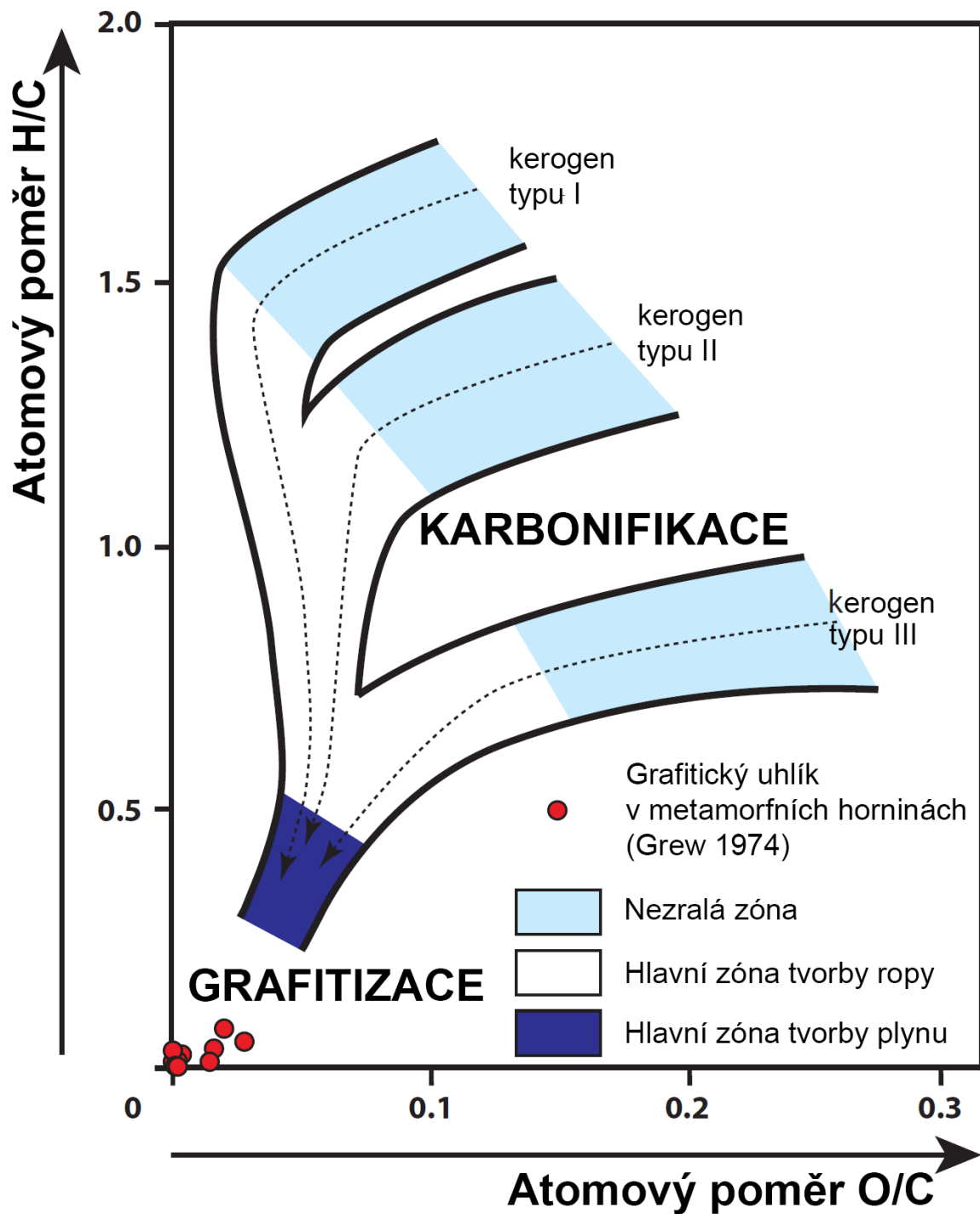
## Vývoj organické hmoty v geologickém prostředí

Během sedimentace se v závislosti na prostředí ukládají anorganická detritická minerální zrna různého složení, jemnozrnné amorfní minerály, organická hmota a také odumřelé organismy. V závislosti na depozičním prostředí je sedimentující materiál vystaven různým oxidačně-redukčním podmínkám. V situacích, kdy existují vysoce oxidační podmínky, a to jak v kontinentálních, tak i mořských podmínkách, kde je malá sedimentační rychlost, může docházet až k oxidaci organické hmoty na CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O. V případě, že materiál v mořském prostředí sedimentuje rychle, a jsou vytvořeny redukční podmínky, může být část organické hmoty zachována. Část biomolekul může být také rezistentní vůči biodegradaci a může být selektivně začleněná do sedimentárního materiálu. Například některé biomolekuly mohou předejít degradaci pomocí rozpouštěcích/srážecích reakcí, ale při těchto reakcích může výsledná organická hmota vykazovat odlišné chemické vlastnosti než hmota výchozí. Další způsoby zachování organického materiálu jsou adsorpce na povrch inorganických látek, zapouzdření organických molekul do minerálních mikropór nebo zabudování větších organických molekul do struktury sedimentární hmoty, kde při těchto procesech bývá zachována informace o výchozím organickém materiálu. Nicméně podíl jednotlivých procesů je stále diskutován (Bernard a Pipeneau, 2014).

V průběhu diagenese dochází ke změnám v chemickém složení takto pohřbené organické hmoty (kerogenu a uhlí). Kerogen lze definovat jako dispergovanou organickou hmotu v sedimentárních a metasedimentárních horninách nerozpustnou ve vodě, organických rozpouštědlech, hydroxidech a anorganických kyselinách. V průběhu zrání kerogenu dochází k postupným změnám ve složení, a to zejména ve snižování obsahu kyslíku a vodíku ve struktuře. V případě maximální možné přeměny

kerogenu dochází ke změně na čistý uhlík. Na základě původu materiálu lze kerogen rozdělit na tři typy (viz. obr. 2). Diagenézi organické hmoty lze rozdělit na čtyři stupně. Eogenese je etapa při níž se uplatňují hlavně biochemické procesy a označuje se jako etapa biochemického prouhelňování. Během této fáze dochází k přeměně a depolymerizaci sacharidů, lipidů, proteinů a ligninu. Z těchto meziproductů pak dochází k reakcím za vzniku tzv. geopolymery (humínové látky a kerogen). Jedná se o látky s vysokou molekulovou hmotností, nízkou rozpustností – fulvokyseliny (rozpustné ve všech pH podmínkách), humínové kyseliny (rozpustné při  $\text{pH} > 2$ ) a kerogen (nerozpustný ve vodě, anorganických kyselinách a organických rozpouštědlech). Při této etapě dochází ke vzniku metanu. Při další fázi (katagenéze) dochází k přeměně černého uhlí na antracit a to za teplot mezi 40–150 °C a tlacích 3–15 MPa. Dochází ke zvyšování koncentrací uhlíku, zvyšování aromaticity a snižování volatilit. Reflektance vitrinitu roste z 0,2 % až na 2 %. V průběhu této fáze může docházet k uvolňování tekutých hydrokarbonátů z kerogenu během tzv. „ropného okna“ v závislosti na složení organických prekurzorů. Během třetí fáze (metagenéze) roste rozměr aromatických struktur rezidua. Dochází také k produkci metanu a reflektance vitrinitu vzrůstá z 2 % na 10 %. Při poslední čtvrté fázi dochází k metamorfóze, při které může vznikat krystalický grafit nebo i diamant. Uhlíkatou hmotou jsou bohaté zvláště metasedimentární horniny. Tato UH pochází z výše popsaných přeměn organické hmoty během diagenetických a metamorfních procesů, která se vyskytovala přímo v původní hostitelské sedimentární hornině. Tato transformace se nazývá grafitizace a probíhá skrze řadu přechodných struktur, jenž může dosáhnout až ke triperiodické struktuře grafitu. Transformace z amorfni organické hmoty do dokonale uspořádaných vrstev v tri-periodické struktuře grafitu je dosaženo díky mikrotexturním, strukturním a chemickým modifikacím ve výchozím materiálu.

Strukturní změny během růstu a reorganizaci aromatických vrstev mohou vést až k úplné grafitizaci UH. Z tohoto důvodu stupeň grafitizace silně závisí na složení a uspořádání výchozího materiálu (Beysac et al., 2002a, Beysac et al., 2002b). Za nejvyšší teploty a tlaku metamorfni události dochází k maximálním strukturním změnám v UH. Při retrográdní metamorfóze nedochází již k žádným transformačním změnám. Stupeň uspořádání UH v metasedimentech se považuje za indikátor vrcholných podmínek metamorfózy. Podmínky metamorfních procesů jsou jistým způsobem zapsány v mineralogickém složení metamorfních hornin. Metamorfni zóny jsou charakterizované indexovými minerály se specifickými P-T stabilitními poli (Beysac et al., 2002a).



Obrázek 2: Van Krevelenův diagram znázorňuje tři možnosti zrání kerogenu podle typu výchozího materiálu během karbonifikace.

Červené body odpovídají složení grafitu několika metasedimentárních hornin (Grew 1974). Kerogen typu I vzniká z jezerních řas, kerogen typu II vzniká z mořských mikroorganismů a kerogen typu III vzniká ze suchozemských rostlin. Modifikováno z diagramu podle Buseck a Beyssac (2014).

### 2.1.2. Grafitizace v laboratorních podmínkách

Grafitický uhlík má velký potenciál při využití v materiálové oblasti. Laboratorní výroba grafitu z organických molekul představuje dvoufázový proces: (1) karbonizace, při které dochází k eliminaci většiny neuhlíkatých komponent a k tvorbě aromatických jader skládající se ze šestičlenných, planárních prstenců uhlíku; (2) grafitizace, v pravém slova smyslu, je proces, který se skládá z polymerizace a strukturální reorganizace aromatického skeletu směrem k termodynamicky stabilní ABAB vrstevnaté sekvenci v grafitu (Buseck a Beyssac 2014).

Tvorba grafitu pyrolýzou vyžaduje zahřátí uhlíkem bohatého materiálu k teplotám dosahujícím 3000 °C v inertní atmosféře. Toho lze dosáhnout v laboratorních experimentálních pyrolýzách. Takový proces však není výhodný pro průmyslovou výrobu.

UH lze rozdělit z hlediska schopnosti přeměny v grafit na grafitizující a negrafitizující. Toto rozdělení se vztahuje na proces prováděný experimentálně v laboratorních pyrolyzních a grafitizačních pecích za atmosférického tlaku.

Průmyslově vyráběný grafit vyžaduje grafitizující prekurzor a teplotu kolem 2800 °C, zatímco v přírodě jsou všechny typy prekurzorů transformovány v grafit při teplotách od 450 do 500 °C. Při studiu v oblastech materiálových věd se ukázalo, že ne-lamelární prekurzory, které negrafitizují za působení teploty při okolním tlaku, mohou grafitizovat zavedením hydrostatického nebo orientovaného tlaku. V důsledku toho se má za to, že přírodní grafitizace je řízena především teplotou s přispěním vlivu tlaku, trváním metamorfni události a smykovým napětím. Avšak příslušné vlivy jednotlivých parametrů nebyly nikdy kvantitativně vyhodnoceny (Beyssac et al., 2002b).

Grafitizující UH pochází převážně z prekurzoru bohatého vodíkem, ve kterém vznikají během pyrolytické karbonifikace polyaromatické orientované vrstvy. Za působení vysoké teploty dochází k růstu velikosti rovinných vrstev, nízkoenergetické interakce mezi rovinami se zvyšují a dochází ke snižování mezirovinových vzdáleností. Počet grafenových vrstev roste a jejich uspořádání se zdokonaluje do té doby, dokud nevznikne uspořádaná grafitická struktura (Buseck a Beyssac 2014).

Negrafitizující UH se skládá z velkého množství komponent, včetně prekurzorů bohatých na kyslík a není tak jednoduché dosáhnout uspořádání polyaromatických vrstev v průběhu pyrolýzy. Vzniká tak izotropní mikrostruktura popisovaná jako mikroporézní či páskovaná. Po zahřátí vznikají zakřivené grafitické domény s několika naskládanými vrstvami, které mají krátké rovinné rozměry a obklopují náhodně tvarované póry. Grafit nevzniká ani po zahřátí negrafitizující UH na 2900 °C po dobu 30 minut. Neschopnost grafitizovat vyplývá pravděpodobně ze strukturálních vazeb a chemické povahy hmoty mezi malými grafitickými doménami. V důsledku větší poréznosti negrafitizujícího UH má výsledný materiál menší hustotu a větší specifický povrch než grafit (Buseck a Beyssac 2014).

Fyzikální objemové vlastnosti jako je hustota, elektrická vodivost a diamagnetická susceptibilita grafitizujícího UH se zvyšují v závislosti na pyrolýze (Rouzaud and Oberlin 1989).

Laboratorní studie ukazují, že hydrostatický tlak urychluje grafitizaci a napomáhá formovat grafit při 1000 °C u grafitizující UH. V některých experimentech byla negrafitizující UH lokálně přeměněna v grafit skrz modifikace ve struktuře v místech s příhodně orientovanými nanostrukturami, kde následně tyto modifikace propagovaly v aromatický skelet (Buseck a Beyssac 2014).

Vysoká aktivační energie a kinetické faktory však omezují možnosti srovnání laboratorních experimentů s přírodními procesy provázející grafitizaci.



## 2.2. Metody studia UH v geovědách

Studium UH v metamorfních horninách ztěžují zvláště jeho nízké koncentrace (obvykle pod <1 hm. %), a proto existují dva různé přístupy studia tohoto materiálu. První z nich je separace UH pomocí rozpouštění horniny za pomoci kyselin rozpouštějících silikáty a uhličitany a následná charakterizace získaného rezidua. Jindy lze s výhodou využít možnost studia UH měřením jejich parametrů *in situ*.

Prvním způsobem byly v minulosti provedeny některé studie několika autory s využitím rentgenové difrakce (XRD difrakce, například Landis, 1971; Itaya, 1981; Grew, 1974). Autoři, na základě meziovinových vzdáleností  $d_{002}$  nebo šířky XRD pásů v polovině maxima výšky peaku (FWHM), určovali krystalinitu UH a na jejím základě odvozovali metamorfní podmínky studovaných přeměn hornin.

Transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením podává informaci jak o struktuře, tak mikrotextuře (HRTEM, například Beyssac et al., 2002b; Jehlička a Rouzaud, 1990; Buseck and Huang, 1985). V těchto velmi malých měřících může být UH velmi heterogenní a na snímcích je možné pozorovat různé typy mikrotextr (např. „cibulové“, laminární a planární). Na základě průměrných meziovinových vzdáleností  $d_{002}$  (i velikostí krystalitů  $L_a$  i  $L_c$ ) a počtu vrstviček umístěných na sobě lze určit metamorfní stupeň. Dalšími příklady využití studia separované UH z metasedimentárních hornin jsou výsledky studia distribuce izotopů (Dunn a Valley, 1992), či také RSP, kde Jehlička a Bény (1992) aplikovali poprvé tuto metodu pro studium strukturních změn v Prekambrických kerogenech během retrogradní metamorfózy.

Druhým způsobem lze studie provádět zvláště pomocí Ramanovy mikrospektroskopie *in situ* v preparátech hornin (například Beyssac et al., 2002a; Beyssac et al., 2002b; Rahl et al., 2005; Kouketsu et al., 2014; Wopenka a Pasteris, 1993) nebo pomocí studia reflektance na vzorcích bohatých uhlíkatým materiálem (například Zhou et al., 2014; Okuyama-Kusunose a Itaya, 1987; Kisch 1980), kde stupeň uspořádání UH koreluje se zvyšující se odrazností vitrinitu.

Jeden z hlavních problémů studia přírodní grafitizace je strukturní a mikrotexturní heterogenita vzorků, která může být způsobená rozdílným původem uhlíkatého prekursoru nebo anizotropií zapříčiněnou rozdílným působením tlaku, nicméně je těžké rozlišit příčinu těchto heterogenit (Beyssac et al., 2002b). XRD i RSP poskytují kvalitativní informaci o stupni uspořádání UH. Aplikace RSP je však vhodnější, protože má větší prostorové rozlišení oproti XRD ( $\mu\text{m}^3$  vs.  $\text{mm}^3$ ), a proto nemusí docházet k separaci UH z horniny (Wopenka and Pasteris 1993). HRTEM a RSP podávají srovnatelné výsledky o strukturním stavu UH, tudíž mezi oběma metodami existuje jistá komplementarita (Beyssac et al., 2002b). HRTEM však není vhodná metoda pro kvantifikaci míry uspořádání metamorfovaného UH vzhledem ke zmíněné heterogenitě vzorků. V druhé řadě se jedná o metodu, která studuje poměrně malou oblast vzorku a je analyticky náročná na přípravu vzorků (rozpouštění mateřské horniny). Naproti tomu umožňuje zobrazení mikrotextr nebo dokonce struktury. Oproti ní se Ramanovská spektroskopie jeví jako vhodný nástroj pro takové studie. Její hlavní výhody jsou: (i) velké prostorové rozlišení, (ii) relativně krátký akviziční čas, který umožňuje získat množství spekter kvantifikující heterogenitu vzorku, (iii) Ramanovská spektra metamorfované UH mezi sebou vykazují významné rozdíly vzhledem ke stupni metamorfního vývoje (Beyssac et al., 2002a).

### 3. RAMANOVA SPEKTROSKOPIE

#### 3.1. Ramanův jev

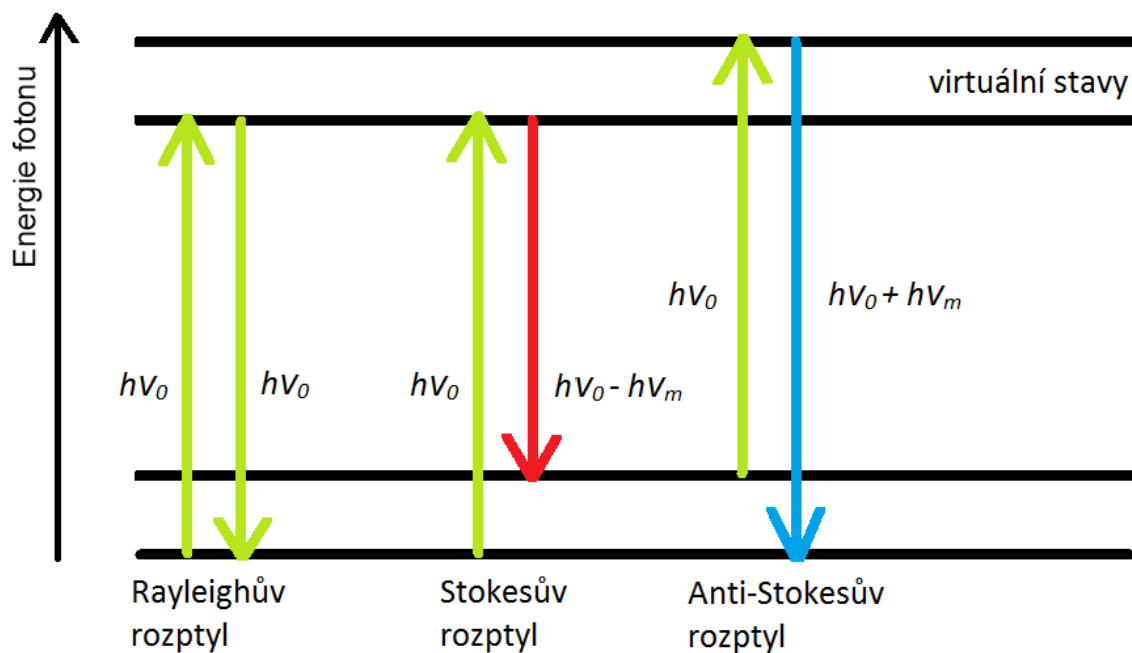
Ramanova spektroskopie je nedestruktivní kvalitativní analytická metoda. Jedná se o metodu vibrační molekulové spektroskopie, kdy při interakci dopadajícího monochromatického záření dochází k neelastickému optickému rozptylu. Podstatou tohoto rozptylu, který jako první popsal v roce 1928 indický fyzik C. V. Raman společně se svým studentem K. S. Krishnanem, je zářivý dvoufotonový přechod mezi dvěma stacionárními vibračními stavy molekuly s energiemi  $E_1$  a  $E_2$ , které jsou vyvolané interakcí s fotonem dopadajícího záření o frekvenci  $\nu_0 > |E_2 - E_1|/h$ , přičemž  $h$  je Planckova konstanta, jenž je provázený vyzářením fotonu rozptýleného záření o frekvenci  $\nu_R$  (viz. obr. 3). Zjednodušeně si lze tento rozptylový efekt představit tak, že molekula absorbuje foton budícího záření a molekula přechází na virtuální energetickou hladinu, přičemž současně dochází k emisi sekundárního fotonu, a to za podmínek zachování energie:

$$h\nu_R = h\nu_0 \pm |E_2 - E_1| \quad (1)$$

Tento vztah lze vyjádřit i obdobně v této podobě:

$$\nu_R = \nu_0 \pm \nu_m, \quad (2)$$

kde  $\nu_0$  představuje frekvenci budícího záření a  $\nu_m$  je vibrační frekvence molekuly, která je nezávislá na frekvenci dopadajícího záření. Jak již bylo zmíněno,  $\nu_R$  představuje frekvenci rozptýleného záření, jenž se souhrnně označuje termínem Ramanův rozptyl a je tvořeno dvěma složkami:  $(\nu_0 + \nu_m)$  a  $(\nu_0 - \nu_m)$ . Složka  $(\nu_0 - \nu_m)$  má nižší frekvenci, než dopadající záření a přísluší Stokesovu rozptylu, zatímco složka s vyšší frekvencí  $(\nu_0 + \nu_m)$  odpovídá anti-Stokesovu rozptylu. Obě tyto složky jsou symetricky rozloženy kolem linie Rayleighova rozptylu (který je pro RSP nežádoucí a má mnohonásobně vyšší intenzitu), nicméně v praxi se měří pouze v oblasti Stokesovi linie, neboť má vyšší intenzitu a lehčí detekovatelnost oproti anti-Stokesově linii. Pro vznik Ramanovského rozptylu je důležitá schopnost změny polarizovatelnosti molekuly. Kdyby změna polarizovatelnosti molekuly během vibračního pohybu zůstala nulová, docházelo by pouze k elastickému Rayleighovu rozptylu, jenž má stejnou frekvenci jako budící záření. Tuto vlastnost mají především nepolární molekuly, zatímco polární molekuly jsou málo polarizovatelné. U infračervené (IR) spektroskopie je základní podmínkou pro pozorování vibračního módu změna dipólového momentu během příslušného vibračního momentu. Lze shrnout, že Ramanovské spektrum nám dává informaci o struktuře molekul prostřednictvím jejich nepolárních vazeb a naopak IR spektrum nám poskytuje informaci o polárních vazbách molekul. U molekul, které mají symetrickou vibraci, jsou spektra navzájem komplementární. To znamená, že se projeví jako aktivní u IR a neaktivní u Ramanovského rozptylu nebo naopak. V ostatních případech tato komplementarita neplatí. Každá látka má své charakteristické spektrum. Ve vibrační spektroskopii se obvykle nevyjadřuje energie fotonů pomocí frekvence nebo vlnové délky, ale používá se veličina vlnočeta (či vlnové číslo), což je převrácená hodnota vlnové délky. Použití absolutní hodnoty je u RSP nevhodné, protože je závislá na vlnové délce excitačního záření, ale důležitý je posun, který je charakteristický pro danou vibraci ve vzorku. V RSP se proto využívá relativní hodnoty vlnočtu, který je dán rozdílem excitačního a rozptýleného záření. Rayleighův rozptyl představuje nulu, anti-Stokesovy pásy potom hodnoty záporné a Stokesovy pásy hodnoty kladné (Ferraro et al., 2002, Larkin, 2011)



Obrázek 3: Obrázek znázorňuje proces Rayleighova a Ramanova rozptylu. Šipka nahoru značí excitaci a šipka dolů emisi fotonu.

### 3.2. Popis Ramanova spektrometru

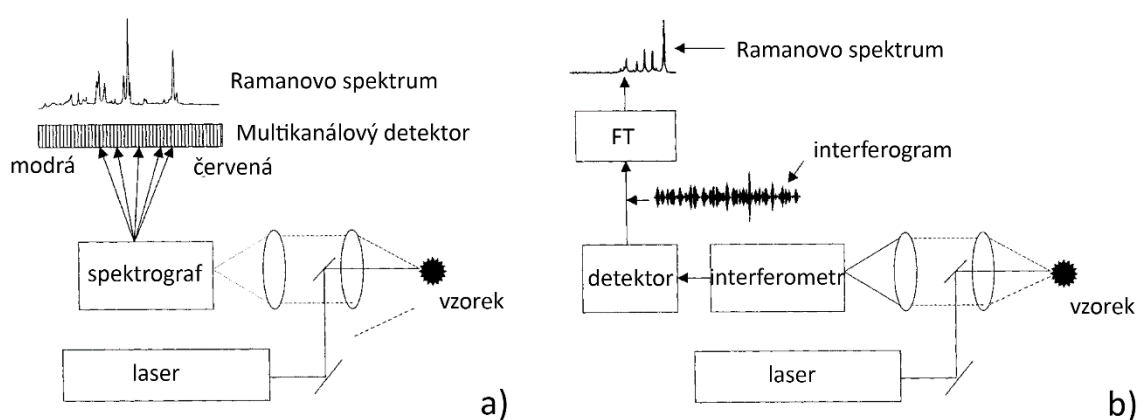
Existuje mnoho různých typů RS pracujících na stejném principu již výše popsaném a od počátku jejich vývoje se badatelé potýkali především s problémem slabého Ramanovského signálu a fluorescence některých studovaných vzorků. Až v posledních desetiletích byly tyto problémy překonány natolik, že se RS mohly přesunout z výzkumných laboratoří do méně běžných či špatně dostupných prostor (archivy, depozitáře), ale zejména na horninové výchozy anebo do výrobních prostor. Obecně lze přístroj popsat jako zařízení, které obsahuje zdroj monochromatického záření, které interaguje s povrchem vzorku, přičemž vznikají různé typy rozptýleného záření (viz. výše), které je pomocí sběrné optiky vedeno do spektrometru. Vhodným způsobem je vybrán pouze Ramanovský rozptyl a následně dochází k jeho zachycení na detektoru. Charakteristiky Ramanova rozptylu jsou zachyceny formou Ramanova spektra.

V současné době jsou aplikovány RS s nedisperzním prvkem používající Fourierovu transformaci (FT-RS), využívající jako spektrometrický prvek interferometr a RS s Multikanalovými detektory nebo především s detektory CCD (z anglického překladu „Zařízení s vázanými náboji“), využívající disperzní prvek (mřížku, optický hranol, aj.). Disperzní systémy od sebe prostorově separují vybuzené záření o různých vlnových délkách, které pak dopadá na detektor (CCD, multikanalový, aj.). Nedisperzní systémy modulují frekvenci jednotlivých vlnových délek vybuzeného záření, složený modulovaný signál je zachycen detektorem a ten je dále demodulován Fourierovou transformací. I přes odlišný způsob získávání signálu je v obou případech výstupem spektrum, které má na ose  $x$  vyneseno Ramanův posun (udáván v  $cm^{-1}$ ) a na ose  $y$  Ramanovu intenzitu (počet fotonů za sekundu) (McCreery, 2000). Obecné schéma uspořádání jednotlivých komponent pro oba základní typy RS lze vidět na obrázku 4.

Před rokem 1986 využívaly RS jako zdroj monochromatického záření například  $Ar^+$  nebo  $Kr^+$  lasery, které byly chlazeny vodou. Z hlediska analytického využití byly někdy poměrně nepraktické a těžkopádné. V současné době se využívají menší, vzduchem chlazené diodové lasery, které jsou mnohem méně náročné na provoz a údržbu. Jako příklad lze uvést: Nd:YAG (1064 nm), dvojitý Nd:YAG (532 nm) a Al:Ga:As diodový laser (750 až 900 nm). Typ použitého laseru může být pro oba

typy konstrukce RS podobný, avšak použitá vlnová délka laseru nikoliv. Výhoda FT-RS spočívá při aplikaci excitačního laseru v blízké infračervené oblasti (NIR). Tato oblast sice poskytuje v porovnání s excitačními lasery ve viditelné oblasti (VIS), či ultrafialové oblasti (UV) záření mnohem nižší výsledné intenzity Ramanovského rozptylu, avšak dochází k mnohem menší fluorescenci, která zastiňuje analyzovatelné pásy. Multikanálové detektory mají vzhledem k času měření výborné vlastnosti získané intenzity signálu a poměru signál/šum (SNR), a navíc snesou vyšší energie (kratší vlnovou délku) laseru oproti FT-RS, kde je problémem nízký SNR. Jednodušší CCD detektory mají menší zašumění než starší tzv. IPDA detektory (detektory zvyšující fotodiodické množství) a nahradily je téměř ve všech zařízeních. Je důležité si uvědomit charakteristické vlastnosti analyzovaného vzorku a zvolit tak vhodnou instrumentaci a její specifické nastavení (např. použití vhodného laseru, aj.) k získání ideálního spektra (McCreery, 2000).

Důležitou složkou RS je také filtr odstiňující záření o vlnové délce excitačního laseru. Tato složka je velmi užitečná, neboť Rayleighův rozptyl tvoří o několik řádů intenzivnější záření, než samotný Ramanovský rozptyl (McCreery, 2000).



Obrázek 4: Schematické znázornění uspořádání RS: a) disperzního multi-kanálového RS, kde každý prvek detektoru detekuje dopadající fotony o jiném Ramanovském posunu, přičemž spektrum lze číst jako: intenzita (počet fotonů) vs. Detekovaná pozice (Ramanův posun); b) nedisperzního FT-RS, kde modulované záření dopadá na jednorázový detektor a získaný interferogram je Fourierovou transformací převeden na Ramanovo spektrum. Upraveno podle McCreeryho (2000).

### 3.3. Přenosné Ramanovy spektrometry

Nové tisíciletí přineslo obrovský vývoj na poli nejrůznějších analytických zařízení, mezi nimiž nechybí také Ramanovy spektrometry. Spektra jimi získaná se svou kvalitou mohou blížit laboratorním datům, avšak jejich nesporná výhoda je skryta v možnosti analýzy přímo v terénních podmínkách. Řada autorů již využila při výzkumu přenosné RS v řadě různých interdisciplinárních oborů. Řadí se k nim archeometrie (Vandenabeele et al., 2007), umění (Deneckere et al., 2010), forenzní vědy (Chalmers et al., 2012), exobiologie nebo geovědní disciplíny (Vítek et al., 2013), atd. (viz. tab. 1). Existuje řada metod, kterými lze určit P-T podmínky, jimiž metamorfované horniny prošly, ale pro usnadnění studia těchto hornin může být užitečná právě aplikace přenosných RS pro předběžnou terénní rekognoskaci a následné využití *in situ* získaných dat pro další analytické procedury. Jak bylo uvedeno již v úvodní části, RSP poskytuje informaci o strukturním stavu uhlíkaté hmoty vyskytující se v metasedimentárních horninách závislou na P-T podmínkách (Beyssac et al., 2002a). V současné době se otevírá prostor pro aplikaci těchto poznatků a posouzení možnosti využívání terénních miniaturních přístrojů *in situ*. Terénní podmínky mají ale řadu úskalí, se kterými se v laboratoři nesetkáme a je potřeba se s nimi vypořádat.

Vandenabeele et al. (2014) charakterizovali a zařadili do kategorií různé typy přenosných RS podle jejich vlastností (hmotnost, velikost, aj.) a způsobu uspořádání na přepravitelná zařízení (nejdou navržená pro časté stěhování z jedné lokace do druhé), mobilní zařízení (obecný termín pro všechny druhy RS navržených pro mobilní použití), přenosné zařízení (může být obsluhováno a přenášeno jednou osobou), ruční zařízení (může být používáno pohodlně v jedné ruce operátora) a miniaturní zařízení (nejmodernější zařízení o velmi malých rozměrech padnoucích do dlaně operátora). V oblastech umění a archeologie nejsou tak velké nároky na miniaturizaci přístrojů a výdrž akumulátorů, protože lze měření provádět např. v galeriích, či muzeích, kde je k dispozici elektrická síť a další zázemí, a tak je možné využívat větší a přesnější instrumentaci.

V geovědních aplikacích jsou vzrůstající nároky na získávání dat *in situ* v terénních podmínkách přímo na horninových výchozech pro lepší porozumění minerálnímu složení a strukturnímu uspořádání anorganických či organických komponent. Tyto požadavky s sebou nesou řadu nároků na podobu instrumentace. Je žádoucí, aby přístroje byly co nejmenší a nejlehčí, pro možnost pohodlné přepravy vybavení na danou lokalitu (v extrémních případech až na jinou planetu). Dále je potřeba, aby v oblastech odlehklých od energetických zdrojů měla zařízení adekvátní výdrž na jedno nabití, či měla možnost výměny akumulátoru. Mimo to musí tato zařízení podávat uspokojivá analytická data v poměru k akvizičnímu času. Z počátku byly ruční RS pro aplikaci v geovědách a exobiologii vybaveny pouze excitačním laserem o vlnové délce 785 nm. Od roku 2012 jsou k dispozici i přenosná zařízení o vlnové délce 532 nm. Avšak jsou již dostupné i přístroje o vlnových délkách 644 nm a 1064 nm.

Největší úskalí při získávání spekter je především nežádoucí fluorescence. Spektrální rozlišení je obvykle kolem  $8\text{ cm}^{-1}$  a spektrální rozsah  $2000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ . Většina dnešních přenosných RS vydrží pracovat na jedno nabití 4–6 hodin. Velké množství přenosných zařízení dostupných na trhu má zabudovanou spektrální databázi chemikálií nebo i minerálů pro možnost porovnání získaných spekter či možnost zařadit získané spektrum do vlastní databáze. Pro názorný příklad využití přenosných RS v geovědách ve venkovních podmínkách lze uvést studii Culky et al. (2010) provedenou na sadě aminokyselin. Použili k tomu dvě přenosná zařízení. První z nich bylo vybaveno diodovým laserem (785 nm) s maximální výstupní energií 300 mW a termoelektricky chlazeným CCD detektorem se spektrálním rozsahem  $250\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$  a rozlišením mezi  $7\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ . Druhý byl taktéž osazen diodovým laserem téže vlnové délky s maximální výstupní energií 120 mW a termoelektricky chlazeným CCD detektorem se spektrálním rozsahem  $200\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  a rozlišením  $8\text{ cm}^{-1}$ . Vítek et al. (2011) se věnovali aplikaci přenosného RS v oblasti geologie a forenzních věd za použití 1064 nm diodovým laserem s výkonem 1000 mW a spektrálním rozsahem  $200\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ . Úspěšně detekovali minerály ze skupiny Ca-Mg karbonátů a sulfátů, i přesto že v geovědních aplikacích jsou používanější lasery o kratší vlnové délce. Marshall a Marshall (2013) prováděli měření na stromatolitech. První studie ukázaly úspěšnou detekci sulfátů přenosným RS se 785 nm diodovým laserem (Jehlička et al., 2009a). Vítek et al. (2013) úspěšně detekovali řadu minerálů ze skupiny karbonátů, sulfátů a některých tmavých minerálů, které je obtížnější měřit, ačkoli získaná spektra měla horší spektrální kvalitu než ta, která byla naměřena na laboratorním RS. V oblasti exobiologie je aplikace přenosných RS je vhodná i pro detekci biomarkerů v práškových směsích se sádrovcem (Culka et al., 2012).

V roce 2020 má být odstartována mise ExoMars, která by měla dopravit na povrch Marsu robotické vozítko, jež s sebou ponese rovněž miniaturizovaný RS. Jeden z hlavních cílů mise ExoMars je detekovat recentní nebo fosilní život na povrchu planety. Harris et al. (2015) využili dva přenosné RS o různých excitačních vlnových délkách (532 nm a 785 nm) při zachování podobných operačních parametrů na vzorcích archaických břidlic bohatých UH za účelem zjištění a porovnání možností detekce redukované formy uhlíku. Úspěšně detekovali Ramanovy pásy D a G související s přítomností nekrytalického uhlíku ve všech vzorcích za použití RS s excitační vlnovou délkou 785 nm, zatímco při aplikaci RS s excitačním laserem o 532 nm se podařilo detekovat UH jen v polovině vzorků. Všeobecně lze shrnout, že pro mnohé aplikace RS v mineralogii uhlíku je vlnová délka excitačního laseru 532 nm

vhodnější (respektive 514 nm) (Jehlička et al., 2011). Pro studium a určení světla zbarvených (bílých, žlutavých...) i čirých minerálů různého složení bývá často vhodně využita excitace 785 nm.

Tabulka 1: Souhrnný přehled výčtu publikací věnujících se různým oblastem aplikace přenosných RS podle jednotlivých oborů.

Oblast aplikace	přístroj	laser (nm)	výkon (mW)	hmotnost (kg)		
Umění a archeologie	Gemologie	Ahura First Defender XL	785	300	1.8	Petrová et al. 2012
		HORIBA Jobin Yvon HE 532 a InduRam	532			Ziemann 2006
		Renishaw System-100 Raman Analyser	785			Reiche et al. 2004
	Keramika, skla a pod.	HORIBA Jobin-Yvon Super Head	532	100		Ricciardi et al. 2008
			532		25	Rosi et al. 2011
	Nástěnné malby	MARta (PRIM, Spectracode)	785	300		Vandenabeele 2008
		MARta (PRIM, Spectracod)	785	300		Deneckere 2010
	Kresby/malby na skalách	InnoRamspectrometer (B&WTEK, Inc.)	785	300	10	Olivares et al. 2013
	Rukopisy a obrazy	Renishaw RP10	514.5	20		Bersani et al. 2006
		Horiiba Jobin-Yvon, model HE	633	20		Bersani et al. 2006
		Renishaw RA100	785			Castro et al. 2008
			785			Vandenabeele et al. 2008
		SpectraPro-150i 150-mm	785	300		Vandenabeele et al. 2007
Forensní vědy	Drogy	DeltaNu Inspector Raman	785	120	1.9	Hargreaves et al. 2007
	Forensní archeologie	DeltaNu Advantage 1064	1064	1000	9	Edwards et al. 2012
	Padělení léků	Ahura First Defender XL	785	300	1.8	Mathews et al. 2001
	Výbušniny	DeltaNu Advantage 1064	1064	1000	9	Vítek et al. 2011
		Ahura First Defender XL	785	300	1.8	Mathews et al. 2006
Geovědní obory	Astrobiologie	DeltaNu Rock Hound	785	120	1.9	Vítek et al. 2012
		Advantage 532	532	100	9	Vítek et al. 2012
		DeltaNu Rock Hound	785	120	1.9	Som a Foing 2012
		FirstGuard (Rigaku)	532	60	2.7	Jehlička a Oren 2013
		DeltaNu Inspector Raman	785	120	1.9	Vítek et al. 2011
	Extrémní podmínky	DORISS I	532	30		Zhang et al. 2012
		DORISS II	532	37 a 58		Zhang et al. 2012
		Ahura First Defender XL	785	300	1.8	Jehlička et al. 2010a
		Ahura First Defender XL	785	300	1.8	Jehlička et al. 2010b
		Ahura First Defender XL	785	300	1.8	Jehlička et al. 2010c
		Ahura First Defender XL	785	300	1.8	Culka et al. 2012
		Ahura First Defender XL	785	300	1.8	Culka et al. 2011
	Mineralogie	DeltaNu Inspector Raman	785	120	1.9	Jehlička et al. 2008
	DeltaNu Advantage 1064	1064	1000	9	Vítek et al. 2011	
	Ahura First Defender XL	785	300	1.8	Jehlička et al. 2009	
	InnoRamspectrometer (B&WTEK, Inc.)	785	300	10	Nubla et al. 2013	
	DeltaNu Inspector Raman	785	120	1.9	Jehlička et al. 2009	

### 3.4. RSP-UH

V oblasti prvního řádu (1100-1800  $\text{cm}^{-1}$ ) se nachází několik typických pásů náležících UH (pás G (grafitický) a defektní pásy D1, D2, D3, D4). S rostoucí dokonalostí uspořádání struktury UH dochází k poklesu intenzity a plochy pásu D1 v oblasti kolem 1350  $\text{cm}^{-1}$ , který je přičítán jako následek planárních defektů způsobených heteroatomy O, H, N aj., či strukturních defektů (Bény-Bassez a Rouzaud, 1985; Ferrari a Robertson, 2000). Pás D3 (1500  $\text{cm}^{-1}$ ) způsobený neplanárními poruchami jako jsou tetrahedrální uhlíky, projevující se v rané fázi grafitizačního procesu (Bény-Bassez a Rouzaud, 1985). Tento pás je velmi široký v UH s nepravidelnou strukturou a postupně se snižuje s rostoucím uspořádáním UH, až postupně mizí. G pás (grafitický pás) odpovídá  $E_{2G2}$  vibračnímu módu krystalů s  $D_{6h}^4$  symetrií ve vibrační rovině aromatických řetězců uhlíku v grafitové struktuře. Nachází se v blízkosti 1580  $\text{cm}^{-1}$  a u UH s plně dokonalou strukturou stojí v oblasti prvního řádu zcela osamoceně jako velmi úzký pás (Tuinstra a Koenig, 1970). Vzorky se špatně uspořádanou UH mají pozici tohoto pásu blíže k 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Pás D2 je ramenný k pásu G a u vzorků s nízkou uspořádanou strukturou je od tohoto pásu špatně rozlišitelný. Se zlepšující se strukturou je dobře rozeznatelný a jeho intenzita postupně klesá, až úplně mizí. V oblasti druhého řádu (2500-3000  $\text{cm}^{-1}$ ), který odpovídá overtonům a kombinaci rozptylu je zaznamenáno několik pásů (2400, 2700, 2900 a 3300  $\text{cm}^{-1}$ ) (Wopenka and Pasteris, 1993). Pás S1 (2700  $\text{cm}^{-1}$ ) je hlavní spektrální prvek v této oblasti interpretovaný jako výsledek přechodu mezi dvourozměrnou strukturou směrem k trojrozměrné. Ve špatně uspořádané UH je ještě patrný pás S2 (2900  $\text{cm}^{-1}$ ) interpretovaný jako důsledek C-H vazby. Se zlepšujícím se uspořádáním zůstává S1 jako jediný pás v této oblasti (Beysac et al., 2002a; Beysac et al., 2002b).

Rozdíly v intenzitách mezi pásy G a D1 jsou úměrné rozdílům v krystalinitě  $L_a$  (průměrná velikost lístků v rovině (001)). Ramanovské spektrum tak odráží změny ve stupni grafitizace v hornině, která podává informaci o intenzitě metamorfních procesů (Pasteris and Wopenka, 1991).

Wopenka and Pasteris (1993) ve své studii na vzorcích z různých metamorfních podmínek (chloritová zóna – granulitová facie) ukázali, že poměr Ramanovských intenzit, ploch, šířek, pozic pásů G a D1 koreluje se stupněm uspořádání UH.

Jeden z možných přístupů pro popis metamorfního stupně UH pomocí RSP zvolili Jehlička et al. (2009b). Popsali Ramanovské spektrum grafitizujících UH mramorů z různých částí českého masivu pomocí několika parametrů jako je šířka ( $\text{cm}^{-1}$ ) v polovině maximální intenzity (FWHM) O-pásu (odpovídající přibližně G pásu) a D-pásu, či poměru intenzit D/O pásů. Podařilo se jim rozlišit 4 skupiny Ramanovských spekter na základě nichž rozlišili UH s různým stupněm uspořádání: grafit z vysokých stupňů regionálně metamorfovaných mramorů, méně grafitizující UH na kontaktu metamorfovaných mramorů, UH slabě-středně regionálně metamorfovaných mramorů, a nakonec slabě organizovaný UH z velmi slabě regionálně metamorfovaných hornin. V některých vzorcích byly objeveny dva typy UH a různé stupně grafitizace, u slabě metamorfovaných vzorků tak mohou mít vztah k pre-metamorfní historii či počáteční povaze sedimentárního UH.

Další způsob vyjádření a interpretace výsledků je možné provést po dekonvoluci spekter na 4 pásy pomocí: pozice pásu G ( $\text{cm}^{-1}$ ), FWHM pásu G ( $\text{cm}^{-1}$ ), poměru intenzit D1/G pásů (maximální výšky) označovaný jako poměr R1 a poměr ploch pásů  $D1/(G+D1+D2)$  označovaný jako poměr R2 pro oblast prvního řádu. Tyto dva poměry nabývají vyšších hodnot pro UH se špatně uspořádanou strukturou. S rostoucí dokonalostí struktury se tyto poměry snižují. Pro oblast druhého řádu pak lze stanovit poměr R3 (poměr ploch pásů  $S2/(S1+S2)$ ), který se ukázal být výborným ukazatelem triperiodického uspořádání UH, jenž náleží teplotám blízkým 500 °C. V tomto případě se poměr R3 blíží nule. Každý výše popsáný parametr byl ve studii Beysaca et al. (2002a) vyjádřen jako průměrná hodnota se směrodatnou odchylkou z několika různých měření pro každý jednotlivý vzorek tak, aby byla dostatečně vyjádřena heterogenita vzorků.

Pro účely kvantifikace pozorování, lze využít konvenčních „fitovacích“ metod a následné vyjádření parametrů poměrem intenzit D1/G pásů či poměrem integrovaných ploch pásů D1/(G+D1+D2). Chyba je vyjádřena jako směrodatná odchylka ( $\pm 1\sigma$ ) z průměrné hodnoty všech získaných spekter jednoho vzorku. Lze pozorovat heterogenitu vzorků a to zvláště v nižším stupni metamorfózy. Jako spolehlivější ukazatel stupně metamorfózy se jeví poměr ploch, neboť poměr intenzit se z počátku zvyšuje a poté zase klesá, což je způsobeno širokým a nízkým pásem D1 při nízkém stupni metamorfózy, který postupně roste a je užší, a poté se při vzrůstajícím stupni metamorfózy postupně snižuje jeho intenzita (Beysac et al., 2002b).

Defektní pás D1 se vyskytuje i u mikrokrystalického grafitu s velikostí zrn pod 1  $\mu\text{m}$ . Jelikož vzorkovací oblast Ramanovské mikrosondy zaujímá plochu kolem několika mikrometrů, jsou vady koncentrovány na hranách těchto zrn zodpovědné za zbývající D1 pásy (Beysac et al., 2002b).

Vývoj stupně organizace UH je velmi citlivý na změny metamorfního stupně, bez ohledu na metamorfní gradient. Organizace UH je citlivá především na změnu teploty v HP-LT metamorfních podmínkách, na změnu tlaku už méně. Poměr R2 se ukázal jak dobrý geotermometr pro regionálně metamorfované sedimenty při teplotách 330–650  $^{\circ}\text{C}$  s přesností  $\pm 50$   $^{\circ}\text{C}$ , která je srovnatelná s konvenčně využívanou minerální termo-barometrií. Mimo toto rozpětí teplot vykazuje poměr (R2) tyto parametry: při teplotách nižších než 330  $^{\circ}\text{C}$  je ovlivněn špatně uspořádaným UH, a proto se pohybuje konstantně okolo 0,7 – 0,8; naopak při teplotách vyšších než 650  $^{\circ}\text{C}$  je UH tvořen převážně triperiodickou strukturou a tak poměr R2 u těchto vzorků nabývá hodnot  $< 0,05$ . Korelace mezi poměrem R2 a teplotou je dobře popsána lineární funkcí:

$$\begin{aligned} T (^{\circ}\text{C}) &= -445R2 + 641 \\ R^2 &= 0.960 \end{aligned} \quad (3)$$

Naopak poměr R2 v porovnání s tlakem nevykazuje žádný pravidelný trend (Beysac et al., 2002a).

Podobný přístup studia metamorfovaného UH zvolili Rahl et al. (2005). Zkoumali UH ve slabě metamorfovaných sedimentech taktéž za pomoci RSP. Vylepšili použití tohoto termometru při teplotách v rozmezí 100–700  $^{\circ}\text{C}$ , přičemž využívali stejných parametrů R1 a R2 jako Beysac et al. (2002a).

Mírně odlišný přístup zaujali Kouketsu et al. (2014), když použili Ramanovská spektra získaná z přírodní UH, která prošla metamorfózou v širokém rozpětí teplot (165–655  $^{\circ}\text{C}$ ), aby prověřili teplotně vyvolanou strukturální evoluci UH a na základě toho rozdělili Ramanovská spektra UH do čtyř kategorií:

- (i) nízký stupeň uspořádání UH, který vykazuje znaky charakteristické pro amorfni uhlík při teplotách kolem 150 až 280  $^{\circ}\text{C}$ ;
- (ii) střední stupeň uspořádání UH, vykazující postupný přechod od amorfniho uhlíku ke krystalizovanému grafitu při teplotách 280–400  $^{\circ}\text{C}$ ;
- (iii) vysoký stupeň uspořádání UH, který dokončuje transpozici a stává se krystalizovaným grafitem při teplotách kolem 400 až 650  $^{\circ}\text{C}$ ;
- (iv) dobře krystalický grafit od teplot  $>650$   $^{\circ}\text{C}$ .

Zcela jiný přístup zvolili především pro kalibraci dat vztažených k teplotě, kterou prošel UH při metamorfóze. Využili k tomu FWHM D1 a FWHM D2 pásů, jejichž hodnoty klesají lineárně se zvyšující se metamorfní teplotou. Aplikovatelnost tohoto termometru je v rozmezí od 150  $^{\circ}\text{C}$  do 400  $^{\circ}\text{C}$ . Chyba pro FWHM D1 byla stanovena na  $\pm 30$   $^{\circ}\text{C}$  a pro FWHM D2 na  $\pm 50$   $^{\circ}\text{C}$ . Lineární vztah pro teplotu odvozenou z FWHM D1 (rovnice 4) a FWHM D2 (rovnice 5) je:

$$\begin{aligned} T (^{\circ}\text{C}) &= -2.15(\text{FWHM} - D1) + 478 \\ R^2 &= 0.970 \end{aligned} \quad (4)$$



$$T(^{\circ}C) = -6.78(FWHM - D2) + 535 \quad (5)$$

$$R^2 = 0.968$$

(Kouketsu et al., 2014).

### 3.5. Shrnutí

Za vhodných podmínek (omezeného přístupu vzduchu nebo i v redukčních podmínkách) dochází v mořských sedimentech k hromadění odumřelé organické hmoty. Vlivem času, rostoucí teploty a tlaku dochází k tzv. zrání, diagenězi organické hmoty. Zrání představuje ztrátu heteroatomů ze struktury. Heteroatomy představují H, O, N, S a další. Dochází k postupné aromatizaci a dalšímu postupnému rozvoji aromatických struktur a jejich polymerizaci. Tyto struktury se mohou transformovat do grafénových vrstev a může se vytvořit triperiodická struktura grafitu (v případě grafitizovatelné UH) vlivem metamorfních podmínek. To, zda se UH transformuje až na grafit, záleží na celé řadě parametrů. Jedním z nich je výchozí typ a počáteční uspořádání hmoty. V přírodě dochází ke grafitizaci za mnohem nižších teplot ( $T > 700$  °C) než v laboratořích ( $T > 2800$  °C), kde lze uměle syntetizovat grafit. RSP je vhodnou metodou pro studium UH díky relativně krátkým akvizičním časům a znatelným rozdílům napříč termálním vývojem UH. Pro spektrum UH jsou v oblasti  $1000\text{ cm}^{-1}$ - $1800\text{ cm}^{-1}$  typické výrazné pásy G ( $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ ) a D1 ( $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ). Porovnáním výsledných parametrů (FWHM a poloha pásů, či poměr intenzit a ploch pásů) lze odvodit teplotu metamorfózy. Řada autorů (např. Beyssac et al., 2002a,b; Jehlička et al., 2008; Kouketsu et al., 2014; a další) zvolila různé přístupy a odhadovala teplotu metamorfózy podle řady různých parametrů Ramanovských spekter UH a neexistuje tedy jednotný přístup, jak tento problém řešit. Strukturní stav UH závisí z velké části na teplotě, které byla vystavena. Tuto teplotu lze odhadnout podle široké škály analytických metod: XRD, HRTEM, izotopová geochemie, odraznost a RSP. RSP je vhodnou metodou zvláště pro svou analytickou rychlost a nenáročnost na přípravu analytu.

#### 4. GEOLOGIE

Západní Alpy (obr. 5) jsou považovány za jednu z typových oblastí studia HP-LT metamorfózy. V jádru Západního Alpinského oblouku se vnitřní metamorfované zóny skládají ze sunutého materiálu oceánského a kontinentálního okraje odvozeného z příkrovů. Tento sunutý příkrov je výsledkem mesozoicko-kenozoické konvergence mezi evropskou a africkou kontinentální deskou vyvolanou subdukčními a kolisními procesy. Oceánská jednotka (Piemontský příkrov-Schistes Lustrées) je odvozena z ligurského segmentu mesozoického oceánu Tethys. Jejich komplexní struktura je výsledkem několika syn-kolizních superponovaných vrásnění na subdukčním klíně a projevuje se východním nárůstem metamorfního teplotního gradientu. Z oceánu odvozená zóna je v současnosti uložena mezi austro-alpinskými (africkou) a evropskými příkrovy (Lanari et al., 2011). Ve vnějších pásmech oblasti se stupeň metamorfózy pohybuje ve faciích zelených břidlic a směrem do vnitřních pásem se zvyšuje k vysokotlakým eklogitickým podmínkám v masivu Dora-Maira (Beysac et al., 2002b; Gabalda et al., 2009).

Jednotka Schistes Lustrées je tvořena převážně karbonátovými břidlicemi s lokálními mezivrstevními budinami metabazitů a serpentinitů. Minerální matrix tvoří hlavně křemen, kalcit, fengit, paragonit, chlorit a metamorfní indexové minerály (Fe-Mg karfolit, lawsonit, chloritoid a garnet). Metamorfní podmínky se mění z facie modrých břidlic (13 kbar, 330 °C u Mt. Fraiteve) až po eklogitovou facii (20 kbar, 500 °C v průsmyku Finestre), kde termální gradient je asi 10 °C/km. UH tvoří v průměru méně než 1 hm%. Tyto černé břidlice jsou součástí detritických hlubokomořských formací. Prekurzor tvořil rozptýlený materiál pocházející z řas kerogenu typu II z Tethydních sedimentů. Během metamorfózy byla UH segregována ze silikátové a karbonátové matrix a nyní se vyskytuje jako vrstvičky kopírující tektonickou foliaci na mikrometrové až centimetrové škále (Beysac et al., 2002b).

Zóna sub-Briançonu reprezentovala jurskou okrajovou pánev severozápadního Briançonského riftového úbočí na severozápadním okraji Piemont-Ligurského oceánu, který se stal ve spodní křídě součástí Ibersko-Briançonského mikrokontinentu. Je tvořena převážně mořskými sedimenty spodně a středně jurských vápenců a břidlic (McCann 2008).

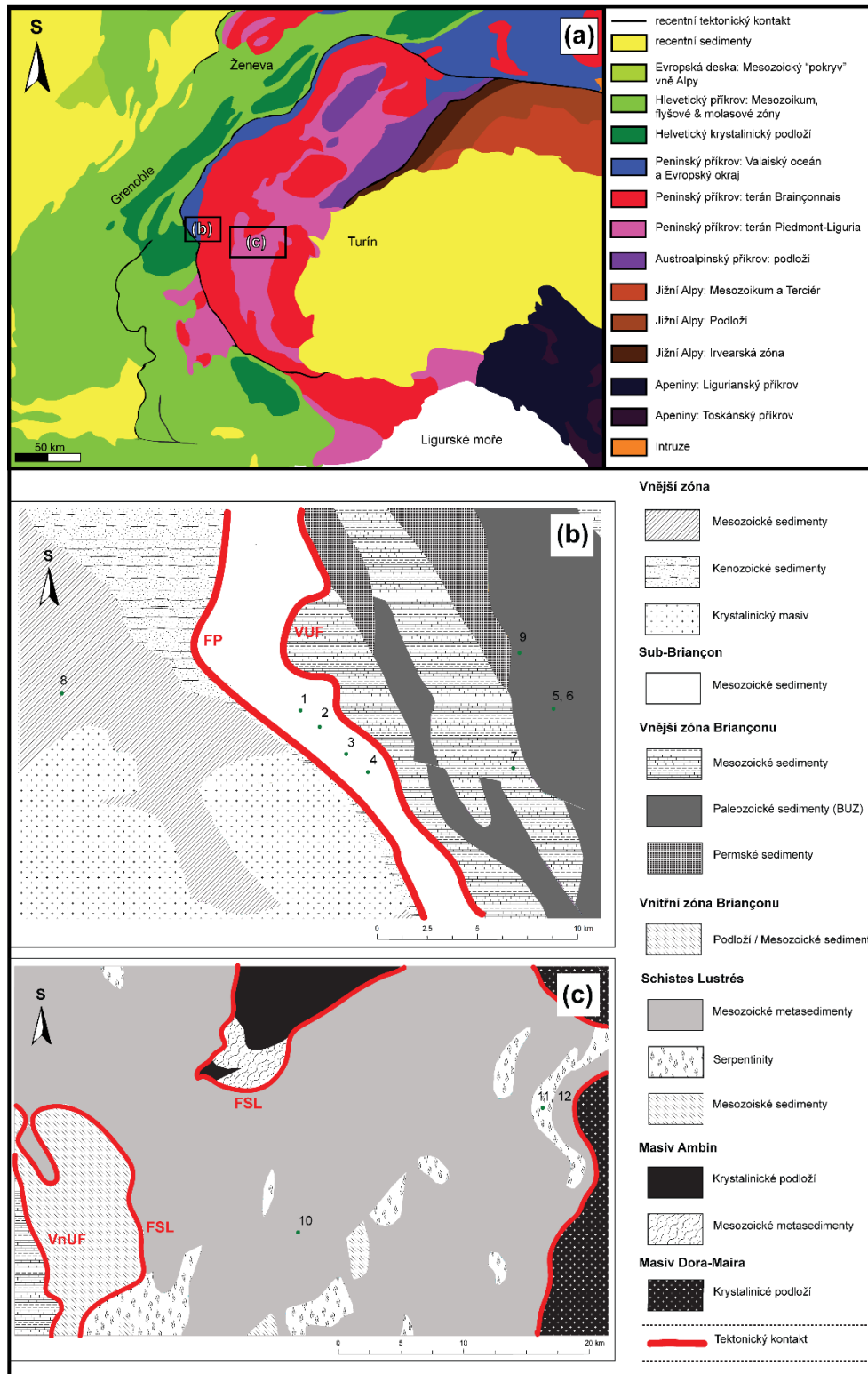
Zóna Briançonu je klasicky rozdělena do dvou dílčích sub-zón oddělených vnitřní uhelnou frontou. Směrem na západ tvoří vnější zónu Briançonu relativně komplexní mesozoické sedimentární série s karbonským substrátem – tzv. Briançonská uhelná zóna. Tato zóna vykazuje nízký stupeň alpské metamorfózy. Směrem k východu je vnitřní zóna Briançonu zastoupena tenčími mesozoickými sedimenty kryté podložím skládajícího se z pre-karbonského metamorfovaného terénu (Lanari et al., 2011).

Samotná Briançonská uhelná zóna je rozdělena do dolní a horní uhelné zóny, které jsou tvořeny polygenetickými slepenci, pískovci, organicky bohatými břidlicemi a antracitovými stupni, kterými pronikají vulkanické žíly. Drayerská smyková zóna odděluje horní a dolní uhelné zóny. Podél tohoto zlomu indikuje lineace a smykové páskování duktilní extensní režim překrývající dědičné paleozoické zlomy. Drayerská smyková zóna byla definována v údolí Clareé a kontinuita dále na severu zůstává jen slabě definovaná. Severní část kontaktu mezi horní a dolní uhelnou zónou se vynořuje jako stratigrafický kontakt. Vytracení dolní uhelné zóny dále na severu asociuje s jižním axiálním zanořením vrásy v obou uhelných zónách, což koresponduje s postupujícími hlubšími korovými úrovněmi směrem k severu (Lanari et al., 2011).

##### Strukturální evoluce Briançonské uhelné zóny

Vnější uhelná fronta vykazuje směr přesouvání z nadloží směrem na západ a vnitřní uhelná zóna naopak z nadloží směrem na východ. Pro tyto jednoduché tvary vějířovitého tvaru jsou typické, jakožto jedny z hlavních strukturálních prvků, ležaté vrásy kilometrových rozměrů směřující směrem k západu v západní části a k východu ve východní části. Směrem k jihu jsou v Briançonském sedimentárním obalovém příkrovu patrné kromě prvotního vývoje foliace (po iniciálním příkrovovém nasouvání), také

dva hlavní eventy: (1) západní vrásnění a nasouvání vztahující se k aktivitě v čele Briançonského frontálního přesunu a (2) východně se přetáčející vrásnění a sunutí od nadloží směrem k východu související se zpětným nasouváním zóny Briançonu na Piedmontský komplex Schistes Lustrés. Tyto zkracující oligocénní post-příkrovové fáze byly následovány duktilní a poté křehkou extensí později v neogénu (Lanari et al., 2011).



Obrázek 5: Schematická geologická mapa (a) Západních Alp, (b) zóny Briançonu a Sub-Briançonu přibližně 15 km severozápadně od města Briançon, (c) jednotky Schistes Lustrés přibližně 20 km východně od města Briançon (upraveno podle Beyssac et al., 2002b; Gabalda et al., 2009; Lanari et al., 2012; <http://geoserverref.brgm-rec.fr/geoserver/ows28.4.2017>, [https://perso.univ-rennes1.fr/romain.bousquet/Alps/Maps/Alps\\_tectonic.html](https://perso.univ-rennes1.fr/romain.bousquet/Alps/Maps/Alps_tectonic.html) 20.4.2017). Zelené body značí místa odběru vzorků. FSL: fronta Schistes Lustrés; VnUF: vnitřní uhelná fronta; VUF: vnější uhelná fronta; FP: fronta Penika.

## 5. METODIKA

### 5.1. Vzorky

Pro tuto diplomovou práci bylo vybráno 12 různých vzorků tmavých metasedimentárních hornin (fylitů a pararul) se zvýšeným obsahem organického/grafitického uhlíku. Vzorky byly odebrány na několika lokalitách francouzských a italských Alp v Peninském příkrovu v blízkosti města Briançon (tab. 2). S ohledem na tmavé zbarvení odebraných vzorků hornin se předpokládala přítomnost UH se strukturou odrážející odlišný stupeň termálního vývoje. Podobné vzorky hornin byly studovány také francouzskými kolegy s ohledem na strukturní stav rozptýlené UH (Beyssac et al., 2002b; Gabalda et al., 2009; Lanari et al., 2012). Vzorky byly odebrány z povrchových výchozů metasedimentárních hornin. Při odběru vzorků byla věnována zvýšená pozornost mechanickému odstranění nejvíce zvětralých částí. Pro studium uhlíkaté hmoty byly vzorky z těchto 12-ti lokalit postupně upraveny ze vzorků surových, odebraných v terénu, do několika podob (viz. obr. 6). Nejméně upravený typ vzorku je surová hornina, která po odebrání z výchozu nebyla dále upravována. Druhým typem vzorku byl šestistěn připomínající kvádr (pracovní označení – *kostka*), jehož základny nebyly nikterak opracovány, stěny byly strojově seříznuté a tudíž zarovnané (ohlazené). Orientace řezů byla směřována kolmo na zřejmou vrstevnatost horniny. Posledním testovaným typem vzorku byl leštěný nábrus zalitý do pryskyřice, jehož leštěná plocha byla kolmá na zřejmou vrstevnatost horniny. Část surové horniny byla rozemleta v achátových miskách na prášek pro stanovení koncentrace uhlíku.



Obrázek 6: 4 typy vzorků využitých při studii: A) prášek, B) nábrus, C) kostka, D) hornina.

Tabulka 2: Seznam vzorků s geografickými souřadnicemi odběru.

Vzorek	Lokalita	Popis lokality	Geo-tektonická poloha	Zeměpisná šířka	Zeměpisná délka
1	Lautaret	Odebrán v zářezu silnice D1091, 5 m severně od jejího okraje, ve výchozech v suťovém svahu 55 m západně od Torrent des Vallois	Subbriançon	N 45.0430896878°	E 6.42617180943°
2	Lautaret	Odebrán v zářezu silnice D1091, 5 m severně od jejího okraje, ve výchozech v suťovém svahu 100 m východně od Torrent des Vallois	Subbriançon	N 45.0378741324°	E 6.43475487828°
3	Lautaret	Odebrán v zářezu silnice D1091, 5 m severně od jejího okraje, ve výchozech v suťovém svahu 40 m západně od Torrent du Haut Ettret	Subbriançon	N 45.0293212384°	E 6.44668534398°
4	Lautaret	Odebrán v zářezu silnice D1091, 5 m severně od jejího okraje, ve výchozech v suťovém svahu 300 m východně od Torrent du Haut Ettret	Subbriançon	N 45.0234974921°	E 6.45638421178°
5	Refuge de Ricou	Odebrán 500 m od La Basse Sausse, ve svahu nad pokračováním silnice D 994g, Nevache – Laval, v nejprudším svahu, cca 20 m východně od velké skaliny pararul, výchoz v černavé poloze	Vnější zóna Briançonu	N 45.0435812026°	E 6.53963059187°
6	Refuge de Ricou	Odebrán 500 m od La Basse Sausse, ve svahu nad pokračováním silnice D 994g, Nevache – Laval, v nejprudším svahu, cca 20 m východně od velké skaliny pararul, výchoz v černavé poloze	Vnější zóna Briançonu	N 45.0435812026°	E 6.53963059187°
7	Col du Chardonet	Odebrán 300 m pod jezírkem Col de la Mine, výchoz ve východní partii skalky	Vnější zóna Briançonu	N 45.0248064101°	E 6.52158603072°
8	Villar-d'Arene	Odebrán při západním výjezdu z tunelu des Ardoisieres, na silnici D1091, 45 m od vyústění, výchoz 10 m v suťovém svahu	Vnější zóna	N 45.0484420359°	E 6.31918653846°
9	Laval	Odebrán 200 m západně od parkoviště na konci údolí Clarée, nad cestou podél Clarée, výchoz/skalina	Vnější zóna Briançonu	N 45.0612717122°	E 6.52433395386°
10	Setriere	Odebrán 300 m po cestě/odbočce Strada del 'Assietta ze silnice SR 23, při potoce, zářez údolí v lese	Jednotka Schistes Lustrés	N 44.9678704888°	E 6.88161492348°
11	Fenestrelle	Odebrán v záhybu silnice SR 23 Depot – Fenestrelle, 50 m nad silnicí, šedavé výchozy fylitů	Jednotka Schistes Lustrés	N 45.0309258699°	E 7.05670952797°
12	Fenestrelle	Odebrán v záhybu silnice SR 23 Depot – Fenestrelle, 50 m nad silnicí, šedavé výchozy fylitů	Jednotka Schistes Lustrés	N 45.0309258699°	E 7.05670952797°

## 5.2. Elementární analýza

Pro stanovení uhlíku v hornině bylo využito metody elementární analýzy pomocí analyzátoru ELTRA (ELTRA, Germany). Analyzátor ELTRA CS530 s odporovou pecí pomohl stanovit celkové koncentrace uhlíku ( $C_{\text{tot.}}$ ), kde při spalování vzorku při 1350 °C v proudu  $O_2$ , dochází k následné detekci  $CO_2$  v infračervených celách. Analyzátor ELTRA CS500 TIC pomohl stanovit koncentrace anorganického uhlíku ( $C_{\text{inorg.}}$ ), kde v Erlenmayerově baňce na topné desce dochází k rozkladu vzorku kyselinou fosforečnou a anorganický uhlík je vázán v  $CO_2$ , který je následně detekován jako  $C_{\text{tot.}}$ . Všechny 12 vzorků bylo homogenizováno v achátových miskách na analytickou jemnost a potřebné množství bylo použito na elementární analýzu (ELTRA CS 530 a CS 500, Germany) pro nepřímé stanovení obsahu organického uhlíku. Metodou rozpouštění karbonátů pomocí kyseliny fosforečné byl stanoven obsah anorganického uhlíku ( $C_{\text{inorg.}}$ ) a pyrolýzou bylo provedeno celkové stanovení uhlíku ve vzorku ( $C_{\text{tot.}}$ ). Odečtením  $C_{\text{tot.}}$  a  $C_{\text{inorg.}}$  bylo možné dopočítat koncentrace organického uhlíku v hornině.

## 5.3. Ramanova spektroskopie

V diplomové práci jsem se zaměřil na porovnání Ramanovských spektrometrů různé koncepce a konstrukce. Část výsledků byla získána pomocí laboratorních mikrospektrometrů, část pomocí mobilních/přenosných spektrometrů. Celkem bylo použito 9 různých přístrojů (různé druhy – viz. kap. 3.3.) o různých vlnových délkách excitačního záření.

### 5.3.1. Laboratorní mikrospektrometry

#### Mikrospektrometr HR 800

Spektrometr HR 800 (Horiba Jobin-Yvon, Francie) je vybavený CCD (256x1024) detektorem. Zařízení je propojené s Coherent Innova  $Ar^+ - Kr^+$  a  $Ar^+$  laserem o vlnových délkách 364, 458, 488 a 514 nm. Při této studii bylo využito vlnové délky 364 nm a 458 nm.

#### Mikrospektrometr iHR320

Spektrometr (Horiba, Mod. iHR320) s CCD detektorem (Horiba, Mod. Sincerity) je vybaven He-Ne laserem se 633 nm excitační linií.

#### Mikrospektrometr Renishaw InVia Reflex

Představuje laboratorní mikrospektrometr vyvinutý firmou Renishaw (obr. 7). Chlazený CCD detektor umožňuje zaznamenávat signál o spektrálním rozsahu od 100 do 4000  $cm^{-1}$  s rozlišením 2  $cm^{-1}$ . Přístroj je propojen mikroskopem Leica s fokusací 25x – 100x a daleko-ohniskovým objektivem s fokusací 50x. Spektrometr je vybaven dvěma excitačními lasery o vlnových délkách 514,5 nm (zelený argonový laser) s výkonem 20 mW a 785 nm (červený diodový laser) s výkonem až 300mW. Úsek vzorku osvětlený laserem je cca 3 – 5  $\mu m$ . Software Wire 2.0 využívaný pro obsluhu přístroje umožňuje množství různých nastavení pro co nejefektivnější získání spektra. Kalibrace přístroje byly prováděny na diamantu.



Obrázek 7: Mikrospektrometr Renishaw InVia Reflex vybavený dvěma excitačními lasery.

### 5.3.2. Přenosné spektrometry

#### Mobilní spektrometr HE532

Spektrometr HE532 (Horiba Scientific Jobin-Yvon, Longjumeaux, Francie) je vybaven CCD detektorem. Ke spektrometru je připojen 532 nm laser Ventus (Laser Quantum, Cheshire, UK) s maximálním výkonem 100 mW a také optická hlava SuperHead® vybavená vysoce kvalitními filtry. Spektrální rozsah se pohybuje od  $80\text{ cm}^{-1}$  do  $3200\text{ cm}^{-1}$  a spektrální rozlišení je  $\sim 4\text{ cm}^{-1}$ . Kompletní sestava je snadno rozložitelná a přepravitelná.

#### Přenosný Ramanovský spektrometr BRAVO

Jedná se o přenosný RS s duální laserovou excitací od společnosti Bruker (obr. 8a). Disponuje patentovanou technologií pro eliminaci fluorescence. Princip eliminace fluorescence je založen na získání spekter pomocí velmi mírně změněné vlnové délky excitace a softwarového odečtení/eliminace projevů fluorescence ve spektech. Umožňuje širokou škálu nastavení a měření jak v automatickém (kde sám změni nastavení pro co nejlepší výsledek) tak manuálním módu (kde je možné si uživatelsky nastavit jednotlivé požadavky). Veškerý software pro ovládání přístroje je zabudovaný uvnitř a lze ho ovládat pomocí dotykového panelu umístěným na čele spektrometru.

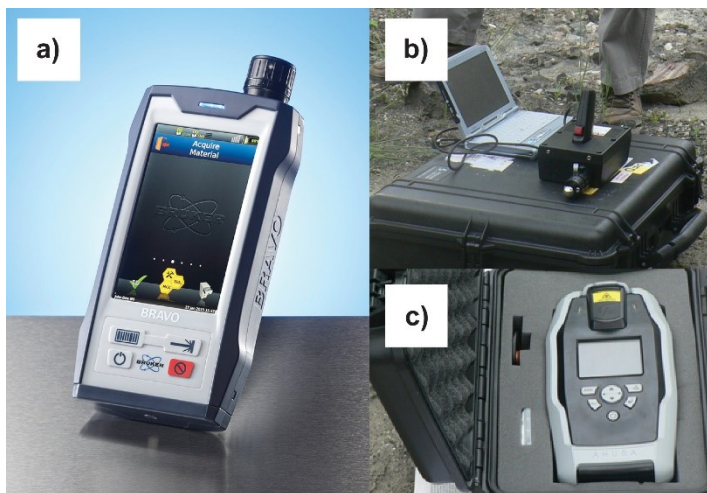
#### DeltaNu Inspector Raman

Přenosný spektrometr je vyrobený firmou Delta Nu (obr. 8b). Samotné tělo přístroje je uzpůsobeno pro držení v ruce a váží 1,9 kg. Pro komunikaci s ním slouží software NuSpec, který běží na externím zařízení (zpravidla notebook/desktop). Akumulátor umožňuje přístroji pracovat bez nutnosti nabití až 4 hodiny. Vlnová délka excitačního laseru je 785 nm o maximálním výkonu 120 mW. Termoelektricky chlazený CCD detektor poskytuje spektrální rozlišení  $8\text{ cm}^{-1}$  a spektrální rozsah  $200\text{ cm}^{-1} - 2000\text{ cm}^{-1}$ . Kalibrace se provádí na polystyrenovém standardu.

#### Ahura First Defender

Přenosný RS (obr. 8c) od firmy Thermo Fisher Scientific, Inc. je vybaven 785 nm excitačním laserem o maximálním výkonu 300 mW. Hmotnost přístroje je 1,8 kg a je schopný operovat na baterie až 5 hodin provozu. Pracuje ve spektrálním rozsahu  $250\text{ cm}^{-1} - 2875\text{ cm}^{-1}$  se spektrálním rozlišením  $7\text{ cm}^{-1} - 10,5\text{ cm}^{-1}$ . Použit lze manuální i automatický expoziční režim.





Obrázek 8: Přenosné Ramanovské spektrometry: a) Přenosný Ramanovský spektrometr BRAVO (upraveno podle [https://www.bruker.com/fileadmin/user\\_upload/5-Events/2015/Pittcon/2-BRAVO.jpg](https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/5-Events/2015/Pittcon/2-BRAVO.jpg) 28.4.2017), b) DeltaNu Inspector Raman, c) Ahura First Defender.

#### 5.4. Metodika měření spekter

Připravené vzorky byly měřeny v sériích podle jejich čísla a typu povrchu. Nábrusy a kostky byly změřeny pomocí laboratorního přístroje Renishaw InVia Reflex za použití obou excitačních laserů. V případě nábrusů i kostek bylo provedeno opakované měření tří různých míst vyhledaných pomocí mikroskopu. Nejčastější místa, která se osvědčila jako oblasti bohaté na UH, byla vázána v blízkosti žilkovitých útvarů a různě velkých lesklejších zrnitých útvarů (viz. příklady obr. 9). V případě kostek byla měření prováděna jak kolmo (K), tak rovnoběžně (R) s předpokládanou vrstevnatostí vzorku. Ramanova spektra jsou zobrazena ve spektrálním rozsahu  $1200 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ , jak v případě použití laseru s vlnovou délkou  $514,5 \text{ nm}$  tak i při využití laseru s vlnovou délkou  $785 \text{ nm}$ . Pouze pro nábrusy 10 a 11 byl při použití laseru se  $785 \text{ nm}$  a kostky 4R a 5–12 (K+R) spektrální rozsah  $1000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ . Spektra byla získána vždy v nastavení 20 akumulací při expozičním čase  $20 \text{ s}$  a 10 % maximálního možného výkonu laseru ( $514,5 \text{ nm}$  i  $785 \text{ nm}$ ).



Obrázek 9: Mikrosnímky pocházející z mikrospektrometru Renishaw InVia Reflex. Na obrázcích lze vidět červeně označená místa, kde na základě zkušeností bylo možné úspěšně naměřit spektrum UH. Obrázek A) je vázáný poblíž žilného útvaru ve vzorku číslo 1, na obrázku B) je oblast v červeném kroužku osvětlena laserem, taktéž s potvrzeným výskytem UH, pocházející ze vzorku číslo 6, na obrázku C) je oblast celkově bohatá UH pocházející ze vzorku číslo 11.

Podobný postup byl uplatněn také při použití přenosného přístroje DeltaNu Inspector Raman, kde pro každý vzorek byla provedena 3 měření. Krom nábrusů a kostek (K+R) byla navíc změřena také surová hornina (K+R). Spektra byla pořízena v celém spektrálním rozsahu přístroje, tedy  $200 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ . Výkon laseru byl nastaven pro většinu vzorků na úroveň „high“ (cca  $120 \text{ mW}$ ) v případě, že bylo

spektrum zastíněno fluorescencí, byla energie laseru snížena. Všechna měření byla provedena v nastavení 3 akumulace při 20 s expozici.

Pouze nábrusy (všechny vzorky 1 – 12) byly bez opakování měření zkompletovány pomocí přenosného Ramanovského spektrometru BRAVO. Spektra byla pořízená v manuálním režimu ve spektrálním rozsahu 300 – 3200  $\text{cm}^{-1}$  při 60 s expozici.

Navíc pro vzorky 2 a 6 bylo provedeno měření na většině dostupných RS pro následné porovnávání všech parametrů. Zvolený typ vzorku byl ve většině případů nábrus, v několika měřeních byla získána spektra na surové hornině.

### **5.5. Analýza spekter**

Pro vyhodnocování spekter byl použit program GRAMS AI. U všech vzorků byl pro dekonvoluci spekter použitý mix Gaussovy a Lorentzovy funkce. Při dekonvoluci byl počet hledaných pásů zvolen na 2 (G pás  $\sim 1595 \text{ cm}^{-1}$  a D1 pás  $\sim 1300\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$  v závislosti na použité vlnové délce laseru) u vzorků se symetrickým průběhem pásů. V případě zřejmého ramenního pásu byl fitován také pás D2 ( $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ ). Při silnější fluorescenci byla použita lineární multibodová baseline korekce. Ačkoliv součástí Ramanovského spektra UH je oblast druhého řádu ( $2500\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$ ), v této práci byl brán zřetel na oblast prvního řádu ( $1000\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ ). Mezi parametry, které byly podrobně analyzované, patří: poloha pásů G a D1, FWHM pásů G a D1 a poměr relativních intenzit  $I(\text{D1})/I(\text{G})$ .

## 6. VÝSLEDKY

Výsledky shrnují získaná data pro všechny použité metody a postupy prováděné při této studii. Jsou rozdělené do čtyř hlavních podkapitol podle postupu práce. První kapitola pojednává o obsahu organického uhlíku v horninových vzorcích. Kapitola Ramanova mikrospektroskopie srovnává výsledky dosažené pomocí Renishaw InVia Reflex za použití dvou vlnových délek (514 a 785 nm) laseru na dvou typech vzorků (nábrus a kostka). Druhá podkapitola shrnuje výsledky dvou přenosných RS a porovnává výsledky RMS s podobnou nebo stejnou vlnovou délkou laseru. Poslední podkapitola se snaží srovnat parametry dvou odlišných vzorků (č. 2 a 6) při použití většiny dostupných zařízení. Ve studiu Ramanovských spekter byl kladen důraz zvláště na parametry pásů G a D1 a poměru jejich relativních intenzit.

### 6.1. Stanovení obsahu organického uhlíku

Nejvíce organického uhlíku ( $C_{org.}$ ) bylo přítomno ve vzorku číslo 5 (31,31 %) a to minimálně o řád více než u zbytku vzorků. Naopak nejméně  $C_{org.}$  bylo zaznamenáno ve vzorcích číslo 4 a 8 (0,01 %). Koncentrace  $C_{org.}$  se u ostatních vzorků pohybovala od 0,48 % do 2,54 %. (viz. tab. 3).

Tabulka 3: Stanovení organického uhlíku pomocí elementární analýzy ukazuje koncentrace prvku v hornině. Zeleně je označen řádek s nejvyšší koncentrací organického uhlíku, žlutě vzorky s koncentrací nad 1 % a červeně vzorky s koncentrací  $\leq 0,01$  %.

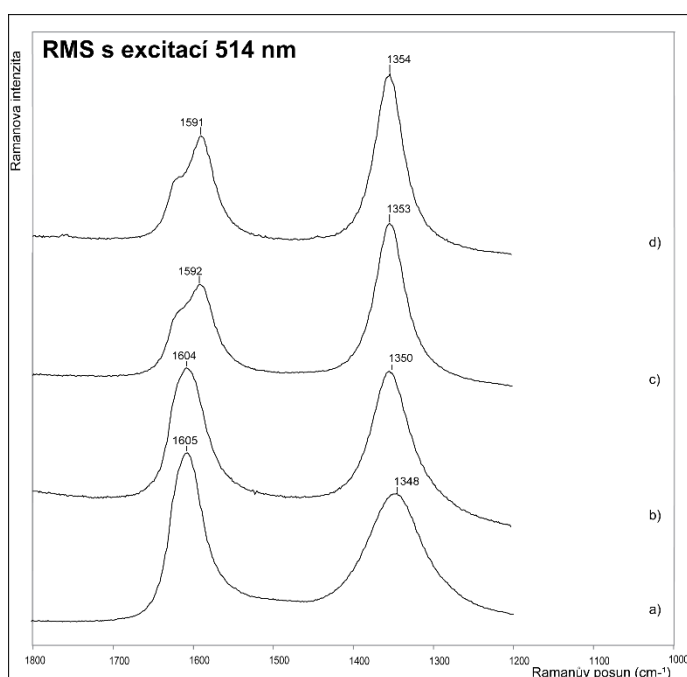
%	$C_{tot.}$	$C_{inorg.}$	$C_{org.}$
vzorek	pyrolýzou	(rozkladem s $H_3PO_4$ )	nepřímou
1	5,45	4,87	0,58
2	4,11	3,63	0,48
3	1,96	0,15	1,81
4	12,08	12,07	0,01
5	31,32	<0,01	31,31
6	2,55	<0,01	2,54
7	1,17	<0,01	1,16
8	12,08	12,07	0,01
9	1,27	<0,01	1,26
10	1,63	<0,01	1,62
11	0,66	<0,01	0,65
12	0,50	<0,01	0,49

## 6.2. Ramanova mikrospektroskopie

Pomocí RMS byly získány spektra UH z odebraných vzorků metasedimentů. Ukázky naměřených spekter lze vidět na obrázcích 10, 13. Veškeré spektrální parametry byly odvozené z výše popsané dekonvoluce spekter pomocí matematické funkce. V tabulce 4 a 5 jsou pro vzorky testované na RMS s 514 nm a 785 nm excitačními lasery uvedeny průměrné hodnoty a směrodatné odchylky poloh G pásů, FWHM G pásů, poloh D1 pásů, FWHM D1 pásů a poměrů R1 podle práce Beysac et al. (2002a).

### 6.2.1. RMS s excitací 514 nm

Laser s vlnovou délkou 514 nm je běžněji využíván pro studium termálního vývoje UH (např. Beysac et al., 2002a, Jehlička et al., 2002, Pasteris a Wopenka 1991). U středně termálně zralých struktur UM je možné detekovat D2 pás (Kouketsu et al., 2014), který je ramenním ke G pásu. D2 pás byl jednoznačně detekován i u těchto pěti vzorků (číslo 1-3, 10 a 12) z dvanácti členné sady. V takovémto případě byl tento složený pás dekonvoluován pomocí dvou pásů, jak již bylo popsáno výše. Ostatní pásy G+D2 byly dekonvoluovány jako jeden a označovány rovněž jako G pás.



Obrázek 10: Příklady Ramanovských spekter UH pořízených pomocí RMS s excitací 514 nm na vzorcích nábrusů: a) 7, b) 6, c) 2, d) 1

Tabulka 4: Souhrnná tabulka zobrazující parametry změřené pomocí RMS s 514 nm excitačním laserem.

	číslo vzorku	poloha G pásu ( $\text{cm}^{-1}$ )		FWHM G pásu ( $\text{cm}^{-1}$ )		poloha D1 pásu ( $\text{cm}^{-1}$ )		FWHM D1 pásu ( $\text{cm}^{-1}$ )		R1 (ID1/G)		Počet spekter	Dekonvol. pásy
		průměr	smodch	průměr	smodch	průměr	smodch	průměr	smodch	průměr	smodch		
Nábrus	1	1590	1.135	42	1.775	1353	0.674	46	1.765	1.580	0.232	3	3
	2	1592	2.084	46	1.913	1353	0.120	48	2.388	1.578	0.129	2	3
	3	1594	0.561	49	1.650	1352	0.419	56	2.560	1.530	0.112	3	3
	4	1606	0.703	49	0.897	1345	1.304	79	5.091	0.863	0.079	3	2
	5	1604	1.082	52	1.738	1349	2.181	73	5.736	0.917	0.099	3	2
	6	1604	0.547	50	0.989	1350	0.593	63	2.360	1.051	0.079	3	2
	7	1605	0.011	47	0.368	1347	0.471	89	3.255	0.710	0.036	3	2
	8	1605	0.247	51	1.278	1348	0.612	66	4.257	1.111	0.119	4	2
	9	1604	0.381	49	2.259	1349	0.947	71	3.689	0.879	0.088	3	2
	10	1593	1.838	49	3.180	1354	0.270	52	1.022	1.483	0.117	3	3
	11	1603	0.454	51	0.559	1349	0.695	80	3.396	0.876	0.044	3	2
	12	1589	0.147	49	1.918	1355	0.401	52	2.795	1.269	0.107	2	3
Kostka K	1	1588	1.028	45	0.739	1353	0.833	48	0.143	1.552	0.048	4	3
	2	1588	0.745	44	1.785	1353	0.419	47	0.527	1.405	0.074	3	3
	3	1594	0.568	49	0.300	1353	0.178	56	0.829	1.430	0.037	3	3
	4	1601	4.841	53	3.014	1346	2.323	100	33.317	0.973	0.083	3	2
	5	1602	1.083	57	1.316	1349	2.052	101	18.923	0.886	0.149	3	2
	6	1602	0.492	56	2.073	1349	0.891	78	3.415	0.978	0.078	3	2
	7	1604	0.654	51	2.135	1347	0.821	110	12.819	0.841	0.043	3	2
	8	1604	0.551	52	1.362	1347	1.536	78	12.012	0.986	0.154	4	2
	9	1603	0.704	53	2.239	1349	1.632	74	4.062	0.890	0.017	3	2
	10	1592	1.756	61	2.944	1352	0.526	66	4.968	1.371	0.071	3	3
	11	1602	0.322	52	1.150	1349	1.252	86	5.253	0.923	0.057	3	2
	12	1592	0.669	54	3.453	1354	0.733	58	2.468	1.511	0.085	3	3
Kostka R	1	1588	0.635	47	0.292	1352	0.451	47	0.431	1.723	0.034	3	3
	2	1589	1.256	46	2.588	1352	0.255	48	1.537	1.636	0.095	3	3
	3	1594	1.262	54	0.793	1351	0.809	58	3.657	1.417	0.070	3	3
	4	1604	1.545	53	3.425	1346	2.323	100	33.317	0.974	0.004	4	2
	5	1602	0.544	60	1.909	1349	2.052	101	18.923	0.971	0.176	3	2
	6	1603	0.360	53	1.525	1349	0.891	78	3.415	1.016	0.038	3	2
	7	1604	0.497	53	1.346	1347	0.821	110	12.819	0.784	0.043	3	2
	8	1604	0.918	55	3.313	1347	1.354	78	10.410	0.980	0.168	3	2
	9	1603	0.476	54	2.938	1349	1.632	74	4.062	0.834	0.014	3	2
	10	1595	0.698	69	2.531	1352	0.735	63	4.533	1.544	0.070	3	2
	11	1601	1.040	57	2.508	1349	1.252	86	5.253	0.912	0.050	3	2
	12	1592	0.646	56	0.591	1353	1.539	65	5.206	1.365	0.023	3	3

### Poloha G pásu

U všech typů vzorků (nábrus, kostka K+R) je vidět vzájemná korelace dat a polohy se pro přiřazená čísla vzorků významně neliší. Pouze vzorek číslo 4 je zatížen významnější směrodatnou odchylkou ( $\pm 1\sigma$ ). Z dat lze vyčíst dvě skupiny odlišných vzorků z hlediska průměrné polohy G pásu. Vzorky 1-3, 10 a 12 mají hodnoty vlnočtů  $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$  zatímco pro ostatní vzorky se hodnoty pohybují okolo  $1600 \text{ cm}^{-1}$  (obr. 11A).

### FWHM G pásu

Také u FWHM G pásů lze pozorovat jistou konzistentnost výsledků mezi nábrusy a kostkami, avšak lze si všimnout, že kostky mají nepatrně větší průměrné hodnoty FWHM než nábrusy, a to téměř ve všech případech.  $\pm 1\sigma$  je pro všechny typy vzorků srovnatelná. Nejnižších průměrných FWHM ( $\sim 45 \text{ cm}^{-1}$ ) dosahují vzorky 1 a 2. Ostatní vzorky nabývají hodnot přibližně v rozmezí  $50\text{--}55 \text{ cm}^{-1}$ . Pouze vzorek číslo 10 má výrazně nekonzistentní výsledky v porovnání nábrusů a kostek a hodnoty FWHM u kostky výrazně přesahují  $50 \text{ cm}^{-1}$  (obr. 11B).

### Poloha D1 pásu

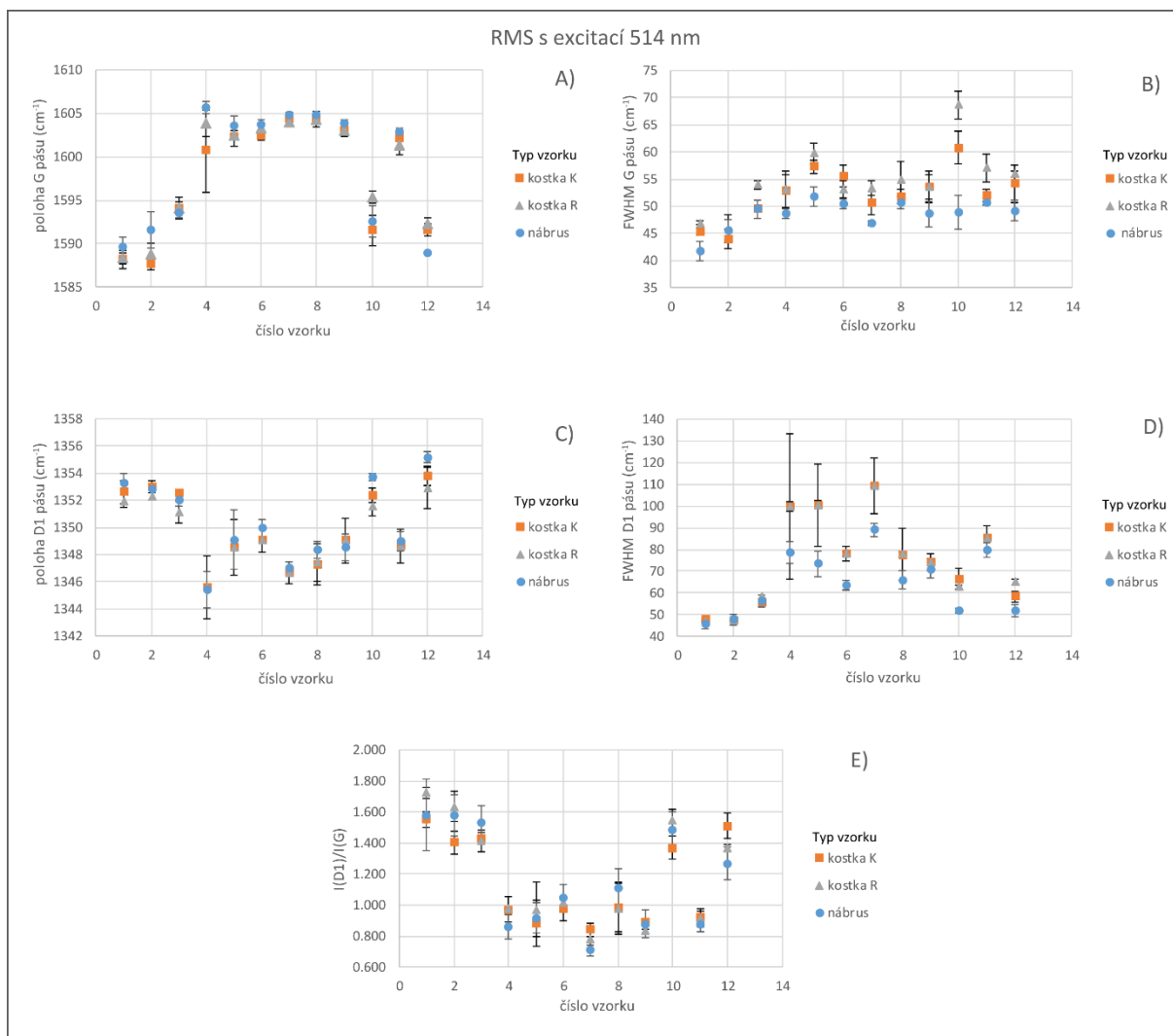
U pěti vzorků (číslo 1-3, 10 a 12) byla průměrná hodnota polohy D1 pásu  $> 1350 \text{ cm}^{-1}$ . Také směrodatná odchylka těchto vzorků má menší hodnoty. Ostatní vzorky (číslo 4-9 a 11) mají průměrnou polohu tohoto pásu v rozmezí  $1345\text{--}1350 \text{ cm}^{-1}$  a jsou zatížené o něco větší  $\pm 1\sigma$ . Srovnání kostek a nábrusů ukazuje poměrně velkou shodu hodnot (obr. 11C).

### FWHM D1 pásu

Průměrné FWHM D1 těchto pásů se pohybuje od  $\sim 45 \text{ cm}^{-1}$  až do  $\sim 110 \text{ cm}^{-1}$ . Je ale potřeba zdůraznit, že vzorky 4, 5, 7 a 8 jsou zatížené velkou  $\pm 1\sigma$  (zajména kostky). Nejnižších hodnot FWHM dosahují vzorky číslo 1, 2, 3, 10 a 12. Lze si povšimnout, že nábrusy mají napříč celou sadou vzorků nižší hodnoty FWHM, než kostky (obr. 11D).

### Poměr R1

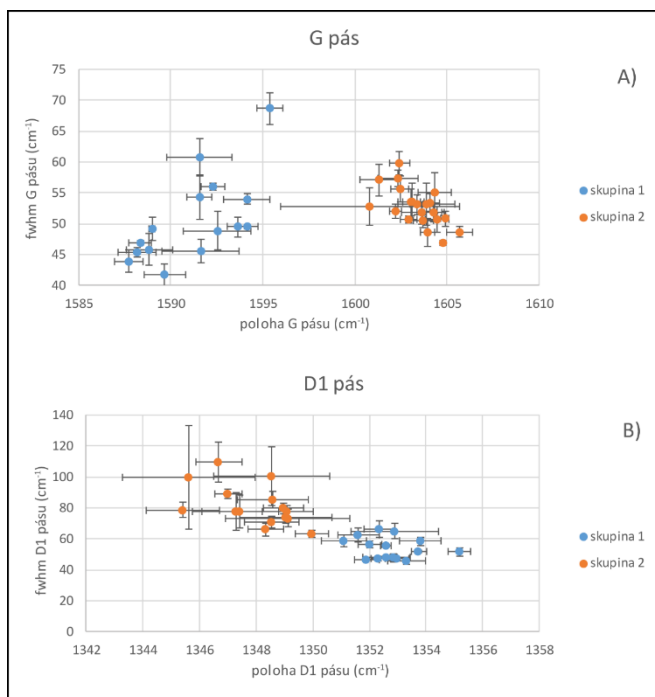
Pro poměr R1, definovaný jako poměr relativních intenzit D1/G, lze zaznamenat určitou shodu mezi nábrusy a kostkami. Největší průměrné hodnoty se pohybují do 1.7 a nejnižší do 0.7. Vzorky číslo 1-3, 10 a 12 mají tento poměr (odvozený z průměrných hodnot) výrazně větší než 1.0, naopak nejnižší poměr R1 má vzorek číslo 7 pohybující se mezi  $0.7\text{--}0.8$  v závislosti na druhu měřeného vzorku (obr. 11E). Celý soubor dat má podobnou  $\pm 1\sigma$ .



Obrázek 11: Parametry popisující strukturní stav UH při využití RMS s 514 nm excitacím laserem. A) poloha G pásu, B) FWHM G pásu, C) poloha D1 pásu, D) FWHM D1 pásu, E) poměr R1.

### Shrnutí výsledků RMS s excitací 514 nm

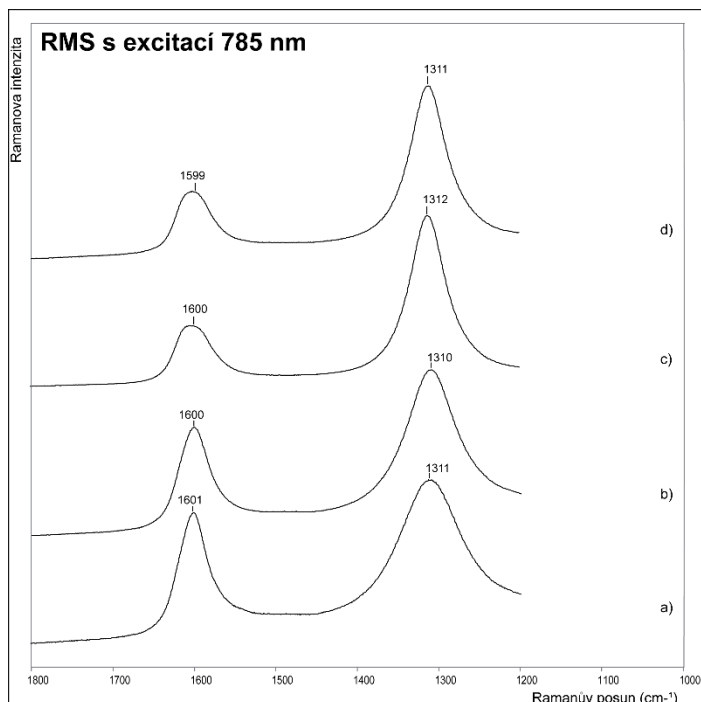
Vzorky lze na základě všech parametrů rozdělit do dvou skupin. Vzorky 1, 2, 3, 10 a 12 (skupina 1), které mají vyšší poměry R1, nižší polohy G pásů, vyšší polohy D1 pásů a nižší FWHM D1 pásů. Pouze FWHM G pásů nevykazuje žádné výraznější rozdíly mezi vzorky a jen vzorky 1 a 2 mají o něco výrazněji menší FWHM tohoto pásu. Je nutné podotknout, že u těchto vzorků bylo možné úspěšně identifikovat a dekonvoluovat také D2 pás. Druhá skupina vzorků (skupina 2; vzorek č. 4, 5, 6, 7, 8, 9 a 11) má velmi podobné a vysoké polohy G pásů, poloha D1  $< 1350 \text{ cm}^{-1}$ , FWHM D1 pásů vyšší než  $60 \text{ cm}^{-1}$  a poměr R1 výrazně nižší, než u první skupiny vzorků. V případě srovnání polohy G pásů ku FWHM G pásů (obr. 12A) si lze povšimnout dvou skupin vzorků. Shluk, který obsahuje vzorky ze skupiny 1, má se zvyšujícími se polohami G pásů také zvyšující se FWHM G pásů. Skupina 2 má tento trend opačný. V případě vnesení tohoto grafu podobným způsobem pro D1 pásy (obr. 12B) tak platí pro obě skupiny vzorků, že se zvyšující se polohou klesá FWHM D1. Z pohledu srovnání nábrusů a kostek lze pozorovat, že kostky mají o něco nižší polohu, ale vyšší FWHM pásu G. Taktéž polohu D1 pásu mají kostky o něco nižší nebo stejnou jako nábrusy a v případě FWHM mají kostky taktéž vyšší hodnoty.



Obrázek 12: Srovnání poloh vůči FWHM pásů G (A) a D1 (B) pro RMS s 514 nm excitačním laserem se zaměřením se na 2 odlišné se chovající skupiny vzorků. Oba soubory jsou tvořeny kompletním souborem dat změřeným na nábrusech a kostkách (K+R).

### 6.2.2. RMS s excitací 785 nm

Tato vlnová délka není zcela standardní pro studium termálního vývoje UH, avšak i s touto použitou vlnovou délkou RMS bylo možné zaznamenat G a D1 pás typický pro UH. Ramenní D2 pás nebylo možné odlišit od G pásu, proto byl ve všech případech zanedbán a dekonvoluce probíhala pouze pro jeden pás v této spektrální oblasti (G+D2 pás).



Obrázek 13: Příklady Ramanovských spekter UH pořízených pomocí RMS s excitací 785 nm na vzorcích nábrusů: a) 7, b) 6, c) 2, d) 1



Tabulka 5: Souhrnná tabulka zobrazující parametry změřené pomocí RMS se 785 nm excitačním laserem.

číslo vzorku	poloha G pásu ( $\text{cm}^{-1}$ )		FWHM G pásu ( $\text{cm}^{-1}$ )		poloha D1 pásu ( $\text{cm}^{-1}$ )		FWHM D1 pásu ( $\text{cm}^{-1}$ )		R1 (ID1/G)		Počet spekter	Dekonvol. pásy	
	průměr	smodch	průměr	smodch	průměr	smodch	průměr	smodch	průměr	smodch			
Nábrus	1	1599	0.28	51	0.92	1311	0.319	55	1.750	2.482	0.230	3	2
	2	1600	0.34	53	0.63	1312	0.262	54	0.207	2.675	0.080	3	2
	3	1599	0.87	49	1.09	1311	0.175	69	3.648	1.906	0.099	3	2
	4	1600	0.53	45	1.44	1308	0.454	87	1.950	1.188	0.043	3	2
	5	1599	1.01	46	3.71	1311	2.478	85	5.552	1.430	0.118	3	2
	6	1600	0.32	44	0.19	1310	0.372	71	2.073	1.503	0.044	3	2
	7	1601	0.15	43	1.43	1311	0.889	91	3.642	1.149	0.060	3	2
	8	1602	0.25	45	1.47	1310	1.385	76	3.408	1.285	0.136	3	2
	9	1600	0.34	46	0.67	1314	0.364	88	2.602	1.291	0.350	3	2
	10	1599	0.87	49	0.09	1311	0.696	63	1.692	2.075	0.079	3	2
	11	1599	0.57	48	2.41	1308	1.968	102	1.182	1.264	0.067	3	2
	12	1600	0.36	50	0.51	1312	0.599	61	0.888	2.400	0.130	3	2
Kostka K	1	1599	0.511	53	0.503	1311	0.716	58	1.624	2.573	0.126	3	2
	2	1600	0.690	55	2.432	1312	0.735	54	1.890	2.752	0.119	3	2
	3	1600	2.097	50	2.336	1311	0.470	71	3.326	1.959	0.083	3	2
	4	1600	1.075	45	0.727	1308	1.214	82	0.197	1.287	0.024	2	2
	5	1599	0.853	47	1.229	1315	1.750	99	8.903	1.172	0.057	3	2
	6	1600	0.072	46	0.775	1311	0.358	72	1.403	1.511	0.059	3	2
	7	1600	0.762	48	3.880	1315	3.340	102	9.371	1.173	0.040	2	2
	8	1601	0.171	47	0.842	1310	0.209	79	0.934	1.354	0.039	3	2
	9	1599	0.334	52	5.263	1314	1.099	97	4.685	1.267	0.116	3	2
	10	1599	0.661	49	0.157	1311	0.617	62	2.023	2.112	0.082	3	2
	11	1600	0.055	49	0.701	1313	1.766	98	6.043	1.305	0.032	3	2
	12	1599	0.627	53	1.637	1314	0.600	60	3.512	2.126	0.203	3	2
Kostka R	1	1599	0.714	52	1.977	1310	1.799	57	3.642	2.724	0.172	3	2
	2	1598	1.191	54	2.374	1311	0.395	53	0.881	2.871	0.071	3	2
	3	1599	0.374	48	0.666	1311	0.441	73	1.421	1.604	0.254	3	2
	4	1601	0.566	46	0.865	1309	0.098	77	3.870	1.539	0.099	3	2
	5	1599	0.065	49	0.612	1315	0.428	97	0.827	1.289	0.024	3	2
	6	1599	1.271	49	2.700	1312	1.724	83	16.672	1.723	0.164	3	2
	7	1599	1.247	53	7.346	1313	1.453	102	9.370	1.151	0.024	3	2
	8	1599	2.197	50	3.618	1311	3.124	91	13.082	1.499	0.051	2	2
	9	1600	1.368	45	2.110	1313	1.841	88	9.284	1.343	0.034	3	2
	10	1597	0.796	55	7.976	1311	1.832	63	2.686	1.967	0.238	3	2
	11	1599	0.315	52	3.935	1311	0.313	95	5.318	1.376	0.095	3	2
	12	1599	0.660	53	1.528	1313	0.428	63	1.647	2.048	0.074	3	2

### Poloha G pásu

V první řadě je potřeba zmínit, že jsou rozdíly v polohách pásů poměrně malé (průměr kolísá pro všechny vzorky mezi  $1597\text{ cm}^{-1}$  –  $1602\text{ cm}^{-1}$ ), přičemž směrodatná odchylka se pohybuje pro jednotlivé typy vzorků kolem  $1\text{ cm}^{-1}$  (obr. 14A) Také velké směrodatné odchylky poloh pásů G u kostek jsou při srovnávání s nábrusy poměrně velké, a proto nelze spolehlivě navzájem srovnávat tyto polohy mezi jednotlivými vzorky. Nedá se tak shrnout, který vzorek má nejnižší či nejvyšší polohu (v  $\text{cm}^{-1}$ ).

### FWHM G pásu

Pro tento parametr si lze povšimnout vyšších průměrných hodnot ( $50$ – $55\text{ cm}^{-1}$ ) pro vzorky 1-3, 10 a 12 (obr. 14B). Některé další vzorky mají tento průměr také vyšší, ale jsou zatíženy vysokým rozptylem dat pro jednotlivé typy vzorků a velkou směrodatnou odchylkou. U vzorků s nižším  $\pm 1\sigma$  lze pozorovat korelaci FWHM mezi nábrusy a kostkami.

### Poloha D1 pásu

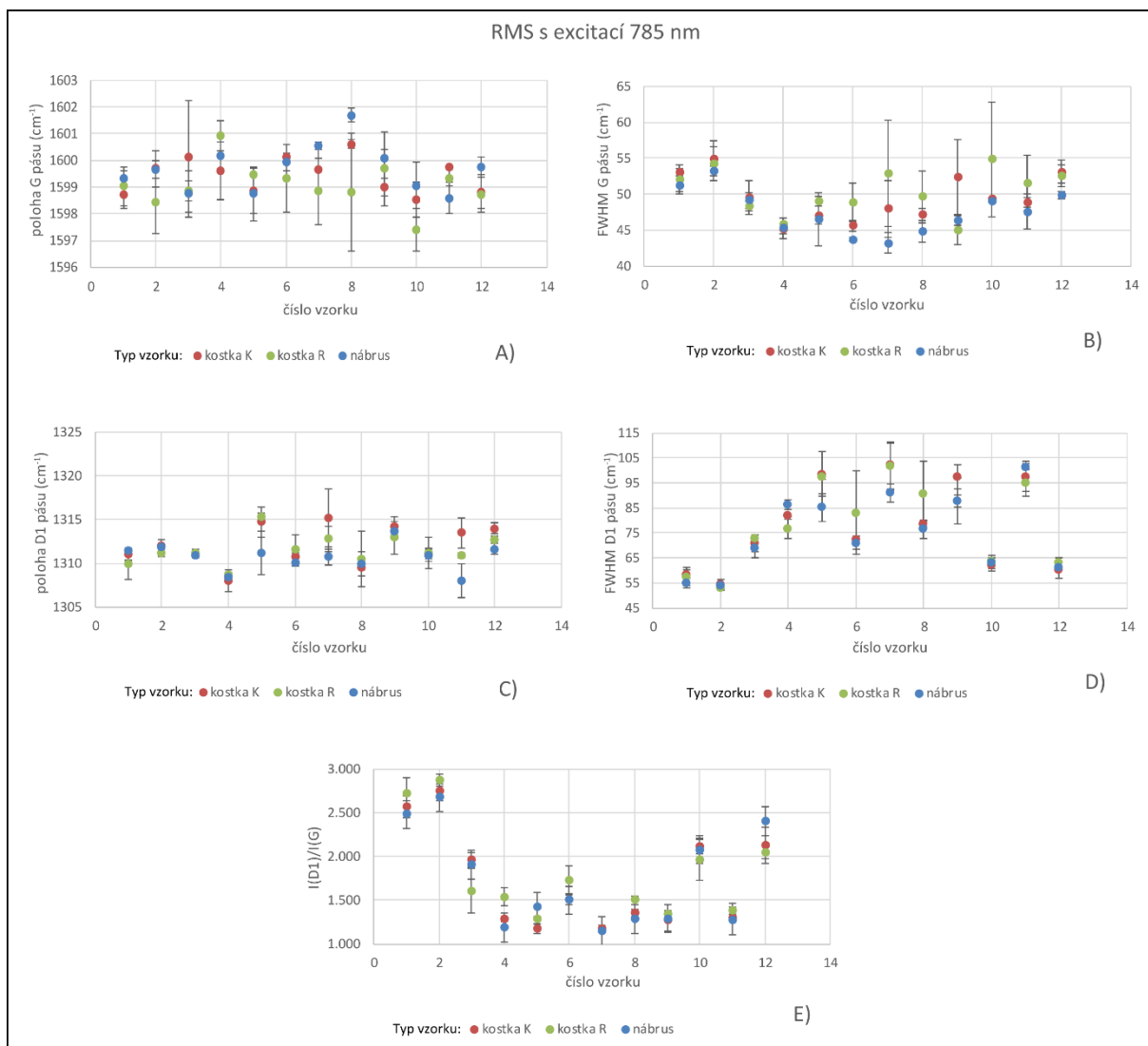
Poloha D1 pásu nevykazuje žádné výraznější rozdíly mezi vzorky. Průměrná poloha pásu D1 se pohybuje mezi  $\sim 1310\text{ cm}^{-1}$  –  $1315\text{ cm}^{-1}$  (obr. 14C). Vzorky 4 a 7 mají obrovskou směrodatnou odchylku pro kostky K. Krom těchto dvou případů, kdy průměrná hodnota kostek K převyšuje ostatní druhy vzorků, vykazuje zbytek vzorků dobrou korelaci mezi kostkami a nábrusy.

### FWHM D1 pásu

FWHM pásu D1 vykazuje poměrně velké rozdíly napříč sérií vzorků. Nejnižší hodnoty se pohybují od  $55\text{ cm}^{-1}$  do  $65\text{ cm}^{-1}$  (vzorky č. 1, 2, 10 a 12). Naopak nejvyšší hodnoty mají vzorky č. 5, 7, 9 a 11 ( $>85\text{ cm}^{-1}$ ), avšak mají mnohem větší směrodatné odchylky. Nábrusy mají ve srovnání s kostkami mnohem menší  $\pm 1\sigma$ , a to zvláště u vzorků s  $\text{FWHM} > 65\text{ cm}^{-1}$  (obr. 14D).

### Poměr R1

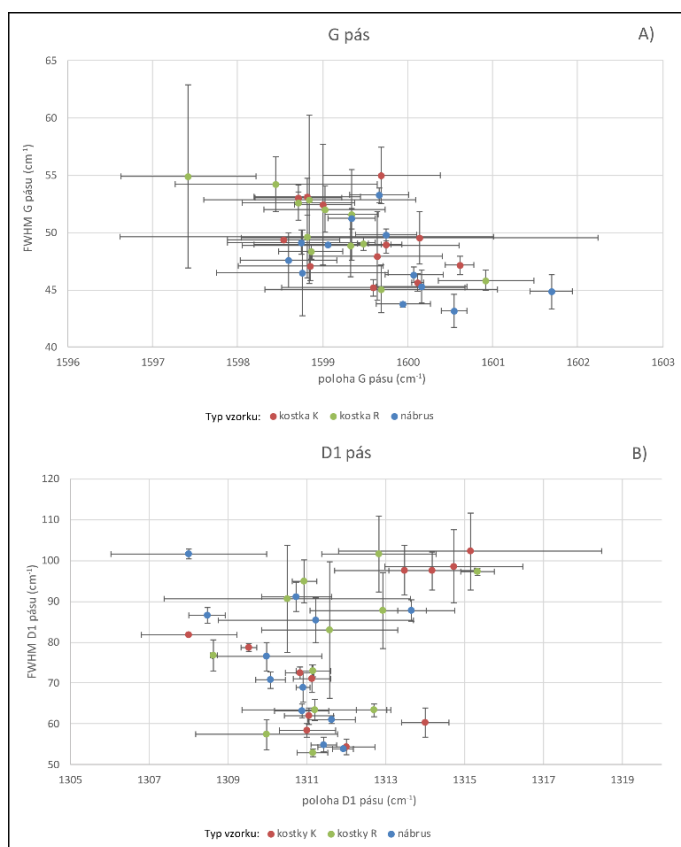
Tento relativní poměr intenzit D1 a G pásů se napříč sadou vzorků pohybuje v rozmezích od 1.1 do 2.8. Nejvyšší poměry R1 mají vzorky 2 a 1 ( $>2.4$ ) a za nimi jsou v pořadí vzorky 12, 11 a 3 ( $>>1.4$  a  $<2.4$ ). Pro zbytek vzorků se pohybuje poměr R mezi 1.1–1.7. Panuje také poměrně dobrá shoda výsledků mezi kostkami a nábrusy.  $\pm 1\sigma$  je velmi podobná pro všechny vzorky (obr. 14E).



Obrázek 14: Parametry popisující strukturní stav UH pro různé typy vzorků při využití RMS s 785 nm excitacním laserem. A) poloha G pásu, B) FWHM G pásu, C) poloha D1 pásu, D) FWHM D1 pásu, E) poměr R1.

## Shrnutí výsledků RMS s excitací 785 nm

Po aplikaci laseru s vlnovou délkou 785 nm se poloha G pásu pohybuje ve velmi úzkém intervalu hodnot a FWHM G pásu je širší pro některé vzorky popsaných výše, nicméně zvláště kostky jsou zatížené poměrně velkou směrodatnou odchylkou. Při pohledu na polohu D1 pásu si lze taktéž povšimnout poměrně malých rozdílů hodnot podobně jako u poloh G pásu a u některých vzorků kostek velké směrodatné odchylky. Naopak FWHM D1 pásu vykazuje velký rozsah hodnot od  $55 \text{ cm}^{-1}$  až do  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ . Při porovnávání poměrů R1 s ostatními parametry napříč sérií vzorků, lze spatřit jistou souvislost s FWHM D1 a G pásů. Vzorky s vyšším poměrem R1 mají nižší hodnoty FWHM D1 pásu, ale vyšší FWHM G pásu a naopak. V případě závislosti polohy pásu G na FWHM pásu G platí, že čím je vyšší poloha tím nižší je FWHM (obr. 15A). V případě srovnání FWHM a polohy D1 pásu si lze všimnout, že pro nábrusy stoupá hodnota FWHM s klesající polohou (obr. 15B). Kostky mají tento trend opačný, ale je potřeba podotknout, že kostky jsou zatížené mnohem větší směrodatnou odchylkou než nábrusy. To samé platí pro zbytek souboru dat, kdy jsou nábrusy opět zatížené menší směrodatnou odchylkou než kostky.

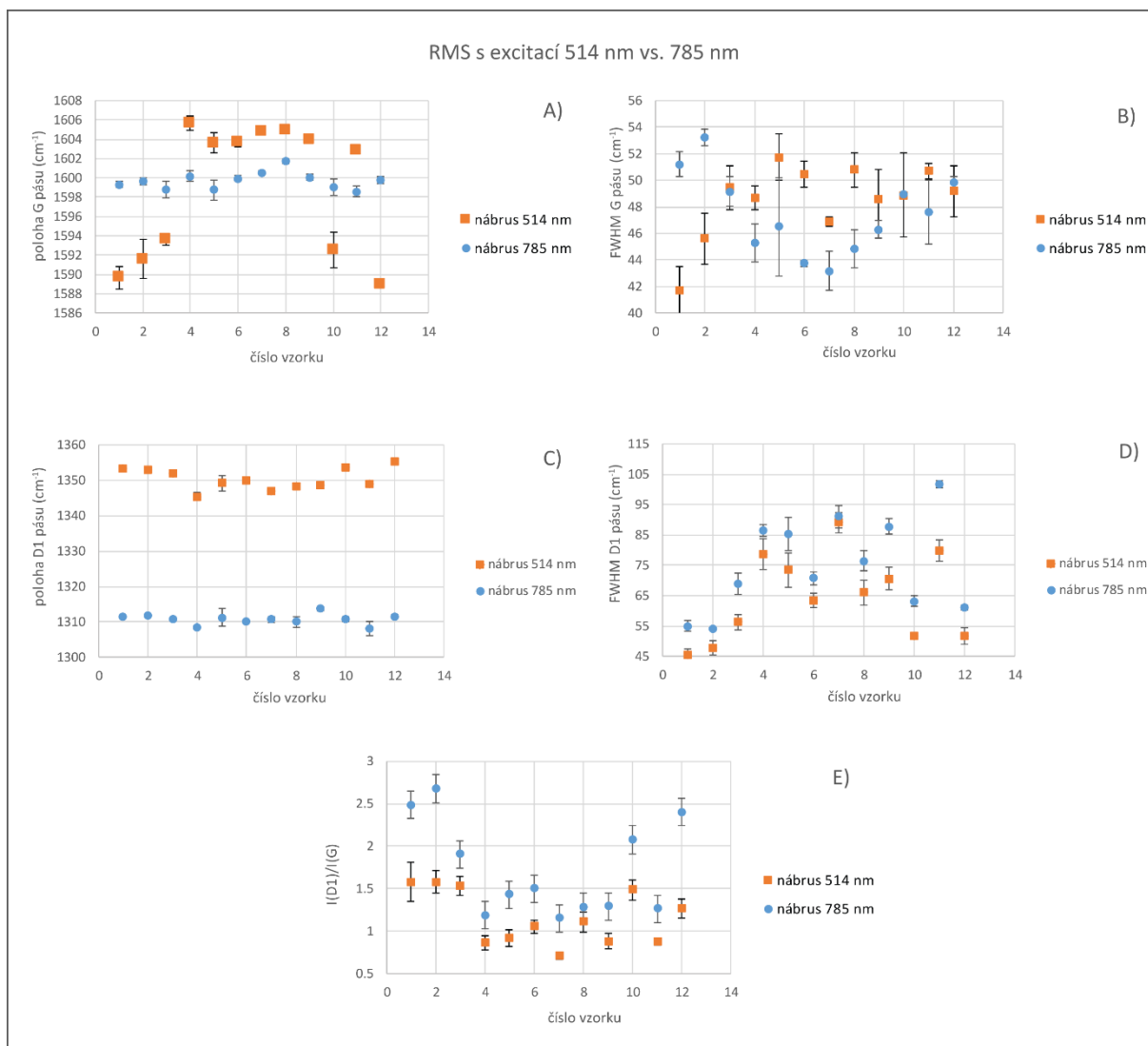


Obrázek 15: Parametry popisující vztah polohy a FWHM G pásu (A) a D1 pásu (B) při aplikaci 785 nm laseru.

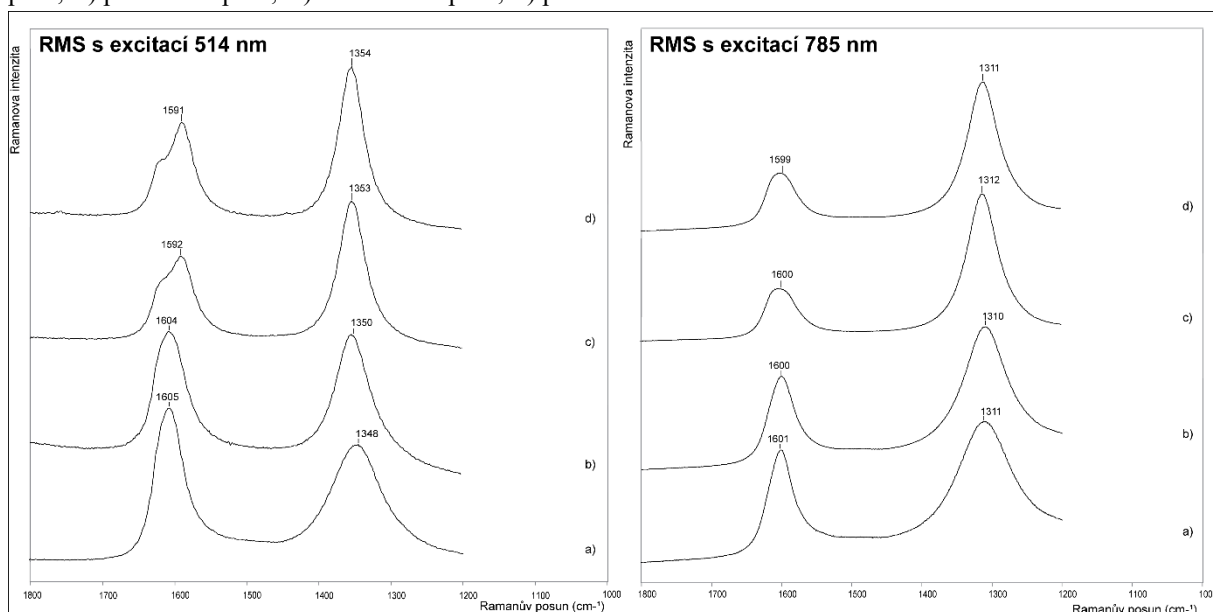
### 6.2.3. Porovnání RMS s excitací 514 nm vs. 785 nm

Vlnová délka 514 nm v porovnání se 785 nm podává větší rozpětí poloh G pásů (obr. 16A) a na rozdíl od červeného laseru je snadnější od sebe oddělit G pás od D2 pásu (viz. obr. 17). U vzorků ze skupiny 1 (u RMS s excitací 514 nm) jsou hodnoty poloh výrazně nižší než pro RMS s excitací 785 nm, přičemž jsou ovlivněné možností odlišit D2 od G pásu. Pro zbytek vzorků (skupina 2) pak platí, že hodnoty z RMS s excitací 514 nm jsou vyšší, než z RMS s excitací 785 nm. Rozpětí hodnot FWHM pásu G je u obou souborů (RMS s excitací 514 nm i 785 nm) dat velmi podobné (obr. 16B), avšak lze pozorovat, že vzorky ze skupiny 1 mají výrazně nižší nebo stejné hodnoty FWHM než po použití červeného laseru, což je pravděpodobně zapříčiněno odlišnou možností použití dekonvoluce (G+D2 pásů) pro tato odlišná nastavení instrumentace. V případě ostatních vzorků platí, že při použití vyšší vlnové délky jsou přítomné nižší hodnoty FWHM tohoto pásu. Polohy D1 jsou dány vlnovou funkcí laseru (Ferrugiari et al., 2015), a tak jsou při použití 785 nm laseru polohy výrazně nižší. Zároveň lze pro 514 nm laser pozorovat výraznější diferenciace poloh oproti 785 nm laseru. Také lze tvrdit, že vzorky ze skupiny 1 mají v případě 514 nm laseru vyšší polohy než skupina 2, avšak pro 785 nm laser nelze tento argument spolehlivě prokázat vzhledem k menším rozdílům v polohách D1 pásu. FWHM D1 pásu vykazuje menší hodnoty při aplikaci 514 nm laseru – rozdíl mezi vzorky pro sérii nábrusů činí  $11 \text{ cm}^{-1} \pm 4.887 \text{ cm}^{-1}$ . Skupina 1 má pro RMS s excitací 514 nm i 785 nm nižší hodnoty FWHM D1 pásu než skupina 2. Při porovnání FWHM vs. polohy D1 pásů lze vidět, že lineární přímka má podobný průběh, avšak v případě 785 nm laseru je sklon o něco strmější vlivem menšího rozdílu v rozpětí poloh (obr. 18). Poměry R1 vykazují podobné chování v obou případech (514 nm a 785 nm laser), avšak při vzájemném srovnání dvojic vzorků jsou celkové poměry R1 v případě 514 nm laseru mnohem nižší. Rozdíl mezi těmito dvěma soubory dat je  $0.567 \pm 0.299$  (pro nábrusy), ale je potřeba zdůraznit, že vzorky ze skupiny 1 mají mnohem vyšší rozdíly v těchto poměrech.

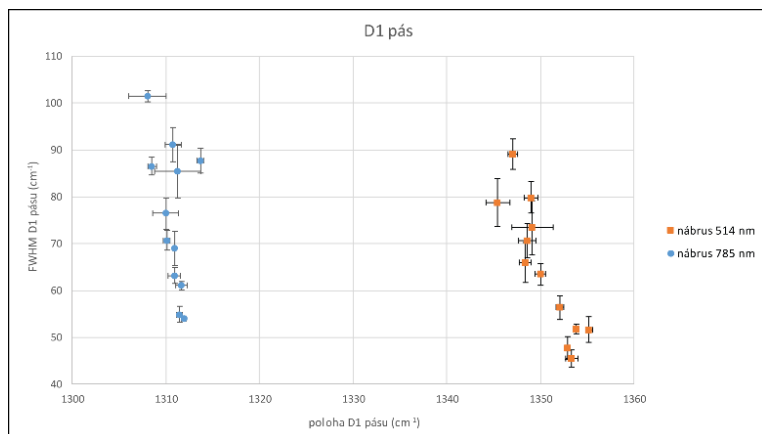
Celkově lze shrnout, že některé parametry vykazují vyšší závislost (FWHM D1 a R1 poměry) než jiné (viz. obr. 16). Vždy jsou hodnoty vůči sobě některým směrem posunuté. 514 nm laser udává větší rozdíly pro jednotlivé parametry s výjimkou poměrů R1, kdy je výhodnější využít 785 nm laser.



Obrázek 16: Porovnání odlišného chování jednotlivých parametrů pro UH ve všech dvanácti vzorcích nábrusů při využití RMS se dvěma odlišnými vlnovými délkami laserů (514 nm vs. 785 nm). A) poloha G pásu, B) FWHM G pásu, C) poloha D1 pásu, D) FWHM D1 pásu, E) poměr  $I(D1)/I(G)$ .



Obrázek 17: Srovnání Ramanovských spekter UH nábrusů pořízených na RMS se dvěma odlišnými excitacími lasery (514 a 785 nm) seřazené sestupně podle předpokládané termální zralosti od nejméně zralých po nejvíce zralé vzorky: a) 7, b) 6, c) 2, d) 1



Obrázek 18: Srovnání závislosti polohy pásu D1 na FWHM pásu D1 pro vzorky UH měřené na nábrusech na RMS s 514 nm a 785 nm laserem.

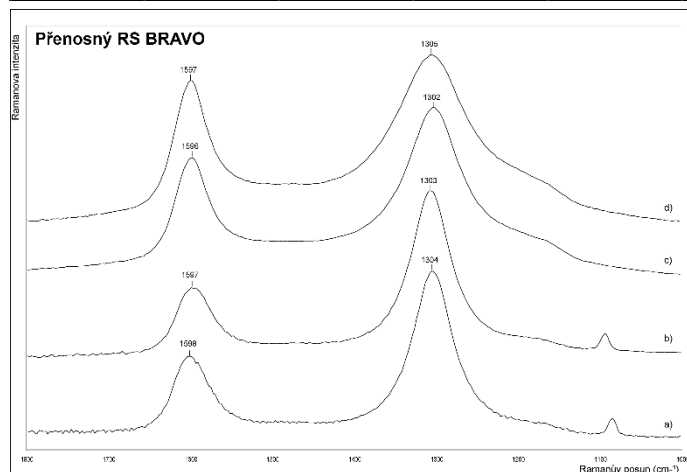
### 6.3. Přenosné RS

#### 6.3.1. BRAVO

Přístroj BRAVO je vybaven duálním excitačním laserem (Duo LASER™) a výrobce neuvádí bližší specifikace o konkrétní vlnové délce. Avšak na základě polohy D1 pásu lze spektra nejlépe porovnávat s laboratorním RMS s excitačním laserem 785 nm. Pro toto zařízení byly testovány nábrusy vždy s jedním měřeným bodem pro jeden vzorek. Parametry jsou shrnuty v tabulce 6 a příklady spekter uvedeny na obrázku 19.

Tabulka 6: Souhrnná tabulka zobrazující parametry změřené pomocí přenosného RS BRAVO s duálním excitačním laserem.

	číslo vzorku	poloha G pásu (cm <sup>-1</sup> )	FWHM G pásu (cm <sup>-1</sup> )	poloha D1 pásu (cm <sup>-1</sup> )	FWHM D1 pásu (cm <sup>-1</sup> )	R1 (ID1/IG)	Počet spekter	Dekonvol. pásy
BRAVO	1	1598	53	1304	61	2.179	1	2
	2	1597	52	1303	61	2.433	1	2
	3	1596	52	1304	81	1.613	1	2
	4	1598	47	1302	86	1.466	1	2
	5	1596	53	1307	102	1.236	1	2
	6	1596	49	1302	85	1.368	1	2
	7	1597	58	1305	110	1.124	1	2
	8	1599	49	1301	87	1.394	1	2
	9	1597	52	1307	102	1.208	1	2
	10	1598	50	1303	68	1.880	1	2
	11	1597	51	1303	100	1.141	1	2
	12	1596	62	1307	70	1.809	1	2



Obrázek 19: Ukázky Ramanovských spekter UH pořizovaných přenosným RS BRAVO na nábrusech vzorků: a) 1, b) 2, c) 6, d) 7.

### Poloha G pásu

Rozptyl poloh je pro sadu vzorků malý a polohy se pohybují od  $1596\text{ cm}^{-1}$  do  $1599\text{ cm}^{-1}$  (obr. 20A). Na základě polohy G pásů nelze tedy odvodit žádné specifické znaky pro jednotlivé vzorky. Stejně jako u RMS s excitačním laserem  $785\text{ nm}$  nebylo možné spolehlivě využít dekonvoluci zvláště na pás D2 a G, proto byl vždy dekonvoluován jako 1 samostatný pás G.

### FWHM G pásu

Většina vzorků kolísá mezi hodnotami  $49\text{ cm}^{-1}$  a  $53\text{ cm}^{-1}$ , pouze vzorek číslo 4 ( $47\text{ cm}^{-1}$ ), 7 ( $58\text{ cm}^{-1}$ ) a 12 ( $62\text{ cm}^{-1}$ ) z této řady vybočují (obr. 20B). Nelze pozorovat žádné rozdíly mezi skupinou 1 a 2 definovanou RMS s excitací  $514\text{ nm}$ .

### Poloha D1 pásu

Poloha se pohybuje v rozmezí hodnot  $1301\text{ cm}^{-1}$  –  $1307\text{ cm}^{-1}$ . Nejnížší pro vzorky 4, 6 a 8 ( $<1303\text{ cm}^{-1}$ ) a nejvyšší pro 5, 9 a 12 ( $>1306\text{ cm}^{-1}$ ) (viz. Obr. 20C).

### FWHM D1 pásu

Zde si lze povšimnout nejnížších FWHM D1 pásu pro vzorky 1, 2, 10 a 12 ( $<80\text{ cm}^{-1}$ ) a nejvyšších pro číslo 5, 7, 9 a 11 ( $>100\text{ cm}^{-1}$ ). Nejnížší FWHM mají vzorky ze skupiny 1, jak ukazuje obrázek 20D.

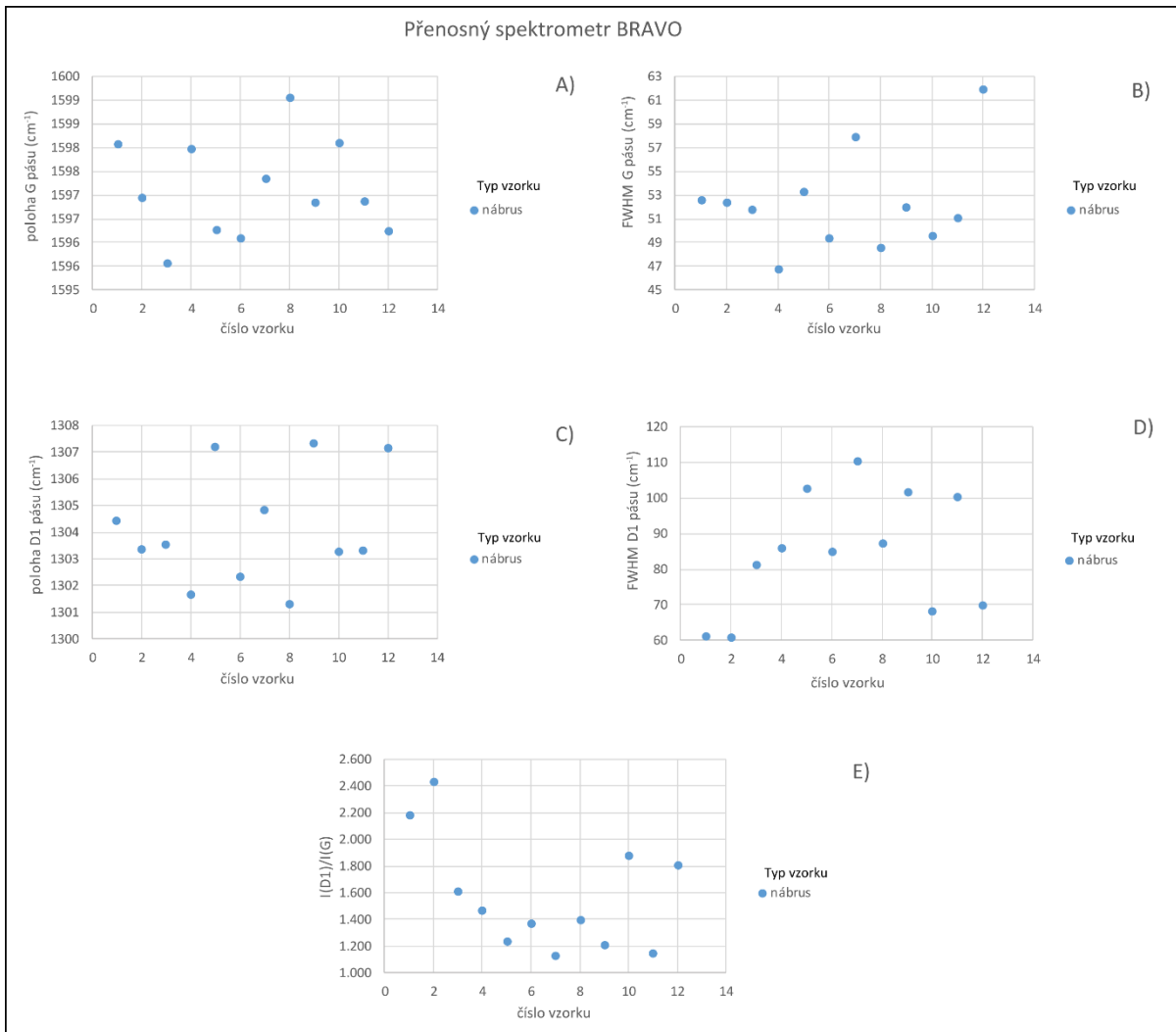
### Poměr R1

Rozpětí poměrů v sadě vzorků se pohybuje od  $>1.1$  do  $<2.5$  a nejvyšších hodnot dosahují vzorky 1, 2, 10 a 12 ( $>1.8$ ), naopak poměr R1 nižší než  $1.3$  mají vzorky číslo 5, 7, 9 a 11 (obr. 20E).

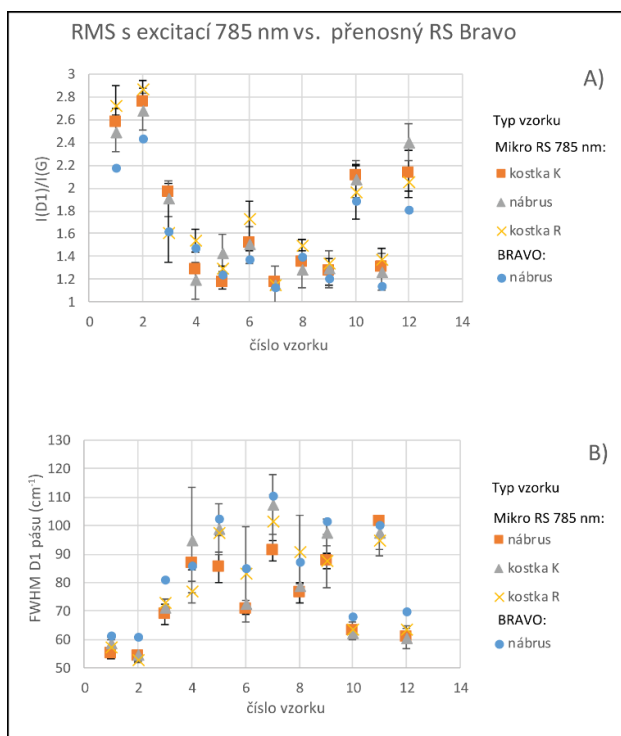
### Shrnutí výsledků BRAVO a srovnání s RMS s excitací $785\text{ nm}$

Polohy G a D1 pásů se nacházejí v úzkém intervalu hodnot u celé série vzorků, stejně jako FWHM G pásu (až na pár dříve zmiňovaných příkladů). Celkově jsou polohy G pásů o něco níže než u RMS s excitací  $785\text{ nm}$ , ale nízké rozdíly v polohách jsou společným znakem. FWHM pásu G se chová velmi podobně jako u RMS, ale tři vzorky (č. 5, 7 a 12) mají výrazně vyšší hodnoty. Další rozdíl oproti RMS se  $785\text{ nm}$  laserem je v tom, že polohy D1 pásu leží cca o  $5\text{ cm}^{-1}$  v nižších hodnotách. Pouze parametr FWHM D1 pásu (obr. 21A) a poměr intenzit R1 (obr. 21B) jsou poměrně spolehlivé ukazatele trendů pozorovaných s RMS se  $785\text{ nm}$  excitačním laserem. Poměry R1 jsou většinou o něco nižší než pro nábrusy z RMS s excitací  $785\text{ nm}$ , ale přesto více podobné než pro RMS s excitací  $514\text{ nm}$ . Velmi podobné jsou i FWHM D1 pásů, avšak pro BRAVO mírně vyšší než pro laboratorní zařízení.





Obrázek 20: Parametry popisující strukturní stav UH při využití přenosného RS BRAVO s duálním excitačním laserem. A) poloha G pásu, B) FWHM G pásu, C) poloha D1 pásu, D) FWHM D1 pásu, E) poměr R1.



Obrázek 21: Srovnání parametrů vykazující nejlepší shodu mezi přenosným RS BRAVO a RMS se 785 nm laserem. Konkrétně FWHM pásu D1 (A) a poměru R1 (B).

### 6.3.2. Delta Nu

Delta Nu je přenosný RS vybavený 785 nm laserem. Pomocí tohoto přístroje byly analyzovány nábrusy, kostky a horniny. Vzhledem k velké fluorescenci byl ve velkém množství případů zcela zastíněn pás G, a proto jsou zde popsány výsledky pro pás D1 (poloha a FWHM). Některé typy vzorků se nepodařilo změřit vůbec (konkrétně hornina R – č. 5 a 11) a některé jsou zatíženy velkou chybou (tab. 7) anebo jsou jejich spektra velmi zašuměná a postižená fluorescencí (obr. 22).

#### Poloha D1 pásu

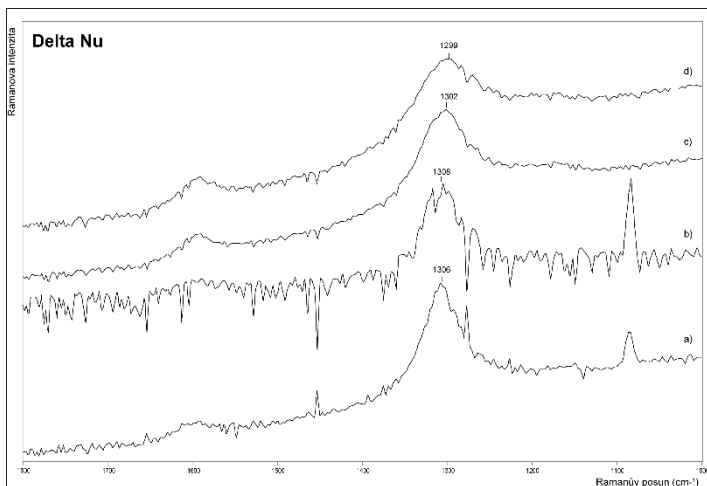
Průměrné polohy D1 pásu se nacházejí v intervalu 1298  $\text{cm}^{-1}$ -1310  $\text{cm}^{-1}$  (obr. 23A). Nábrusy mají většinou nižší hodnoty oproti kostkám a horninám. Souhrnný přehled parametrů lze vidět v tabulce 7. Více se překrývají hodnoty vzorků ze skupiny 1 (s výjimkou nábrusu č. 2, který je zatížen velkou chybou).

#### FWHM D1

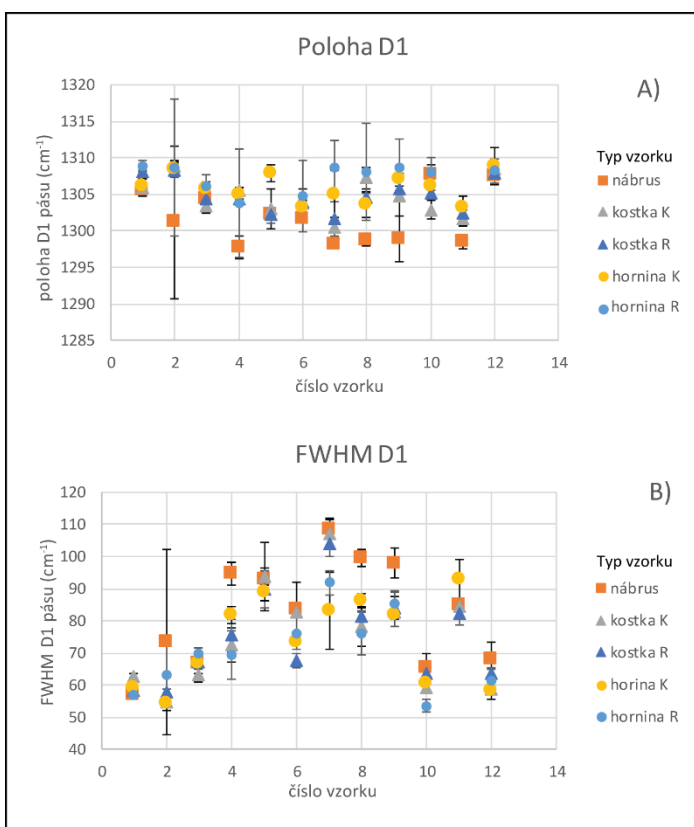
Vzorky ze skupiny 1 mají opět užší pásy, než skupina 2 (obr. 23B). Nejvyšší hodnoty FWHM nabývají vzorky číslo 7, 8 a 9. Nepatrně vyšší průměrné hodnoty FWHM mají, oproti zbytku dalších typů vzorků, nábrusy.

Tabulka 7: Souhrnná tabulka zobrazující parametry změřené pomocí přenosného RS Delta Nu se 785 nm excitačním laserem. „\*“ značí pokus o dekonvoluci pásu G, který však byl z důvodu velké fluorescence zastíněn a nebyl tak do tabulky zařazen.

	číslo vzorku	poloha D1 pásu ( $\text{cm}^{-1}$ )		FWHM D1 pásu ( $\text{cm}^{-1}$ )		Počet spekter	Dekonvol. pásy*
		průměr	smodch	průměr	smodch		
Nábrus	1	1306	0.317	57	0.559	2	2
	2	1301	10.410	73	28.972	3	2
	3	1304	0.690	67	1.378	3	2
	4	1298	1.550	95	3.641	3	2
	5	1302	0.315	93	3.592	3	2
	6	1302	0.212	84	2.468	2	2
	7	1298	0.534	109	3.329	3	2
	8	1299	0.809	99	2.701	3	2
	9	1299	3.101	98	4.663	3	2
	10	1308	1.365	66	4.309	3	2
	11	1298	0.891	85	1.736	2	2
	12	1308	1.079	68	5.571	3	2
Kostka K	1	1306	1.149	63	0.757	3	2
	2	1309	0.789	55	1.114	3	2
	3	1303	1.039	63	2.072	3	2
	4	1305	0.472	72	5.303	3	3
	5	1303	2.790	94	10.734	3	2
	6	1304	1.952	83	9.415	3	2
	7	1301	1.337	107	4.605	3	2
	8	1307	1.461	78	6.104	3	3
	9	1305	2.738	83	4.529	3	2
	10	1303	1.242	59	1.316	3	2
	11	1302	1.115	85	1.092	3	2
	12	1308	0.815	59	1.127	3	2
Kostka R	1	1308	0.250	58	1.978	3	2
	2	1308	0.905	58	1.090	3	2
	3	1304	0.221	67	2.128	3	2
	4	1304	0.722	75	4.928	3	3
	5	1302	1.130	90	5.877	3	2
	6	1304	0.596	68	2.138	3	2
	7	1302	2.279	104	4.035	3	2
	8	1305	0.472	82	1.545	4	3
	9	1306	1.124	84	5.413	3	2
	10	1305	0.262	64	1.409	3	2
	11	1302	0.415	82	3.406	3	2
	12	1308	0.719	64	1.270	2	2
Hornina K	1	1306	1.485	59	2.442	3	2
	2	1309	0.918	54	2.380	3	2
	3	1306	1.027	67	3.126	3	2
	4	1305	0.622	82	2.506	3	3
	5	1308	1.184	89	2.350	3	2
	6	1303	1.082	73	2.287	3	2
	7	1305	3.374	83	12.000	3	3
	8	1304	1.788	86	2.214	3	3
	9	1307	0.922	82	1.486	3	3
	10	1306	1.966	60	2.078	3	2
	11	1303	1.591	93	6.489	3	3
	12	1309	2.468	58	2.709	3	2
Hornina R	1	1309	0.772	57	0.772	3	2
	2	1309	9.344	63	9.344	3	2
	3	1306	1.687	70	1.687	3	2
	4	1304	7.475	69	7.475	3	3
	5	-	-	-	-	-	-
	6	1305	4.826	76	4.826	3	2
	7	1309	3.756	92	3.756	3	3
	8	1308	6.565	76	6.565	3	3
	9	1309	3.941	85	3.941	3	3
	10	1308	2.003	54	2.003	2	2
	11	-	-	-	-	-	-
	12	1308	1.697	61	4.129	4	2



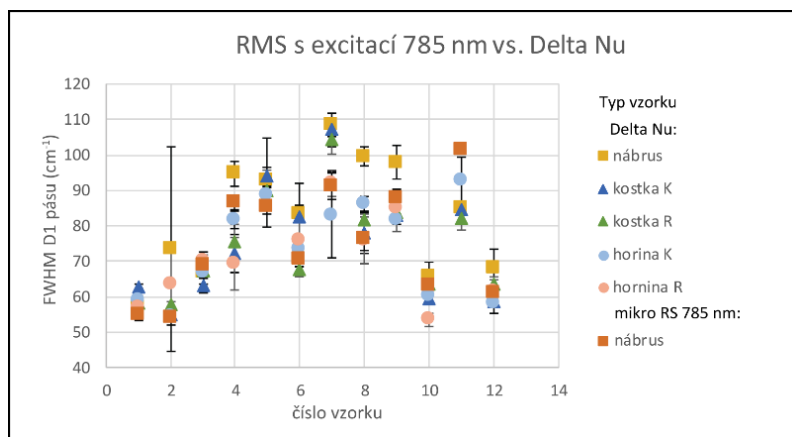
Obrázek 22: Ukázky Ramanovských spekter UH pořízených přenosným RS Delta Nu na nábrusech vzorků: a) 1, b) 2, c) 6, d) 7.



Obrázek 23: Parametry popisující strukturální stav UH pro různé typy vzorků při využití přenosného RS Delta Nu se 785 nm excitačním laserem. A) poloha D1 pásu, B) FWHM D1 pásu.

## Srovnání Delta Nu s RMS s excitací 785 nm

RMS s excitací 785 nm má totožnou užitou vlnovou délku laseru jako Delta Nu. Vzhledem k možnosti spolehlivě srovnávat pouze pás D1 a také kvůli vysokým rozptylům a úzkému intervalu hodnot u poloh tohoto pásu byla mnohem vhodnějším a spolehlivějším parametrem pro srovnání FWHM D1 pásu. Na obrázku 24 lze vidět, že vzorky ze skupiny 1 vykazují poměrně spolehlivou shodu se vzorky změřenými pomocí Delta Nu. Lze tak říci, že i přes větší šum a fluorescenci podává tento přístroj velmi podobné hodnoty jako RMS s excitací 785 nm.



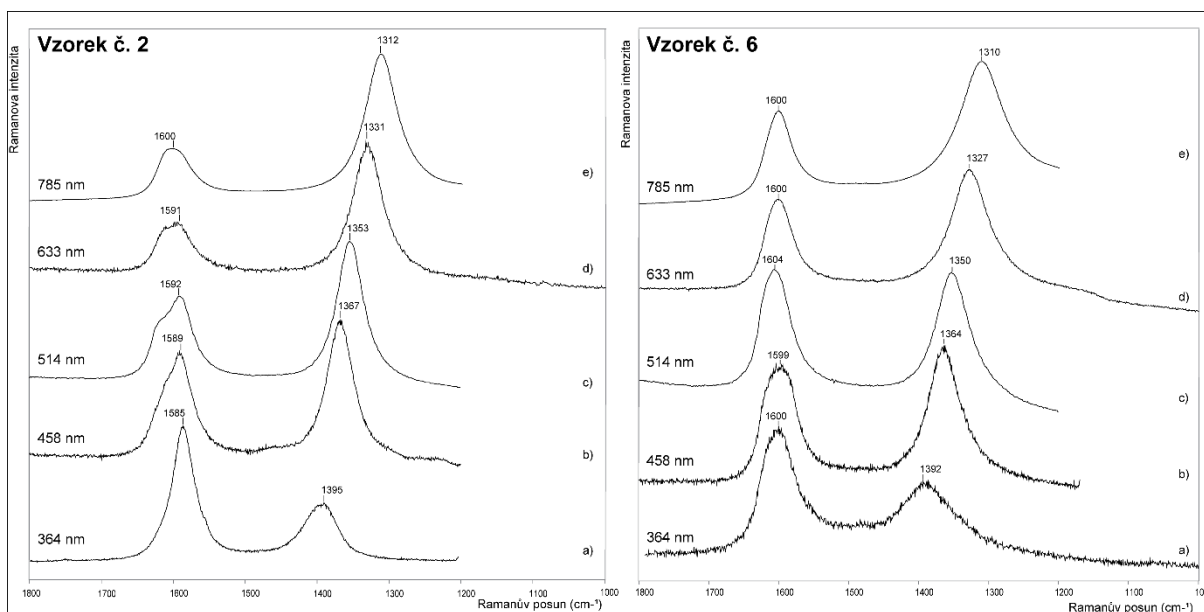
Obrázek 24: Srovnání FWHM D1 mezi přenosným RS Delta NU a RMS se 785 nm excitačním laserem.

#### 6.4. Srovnání RS na vzorku č. 2 a č. 6

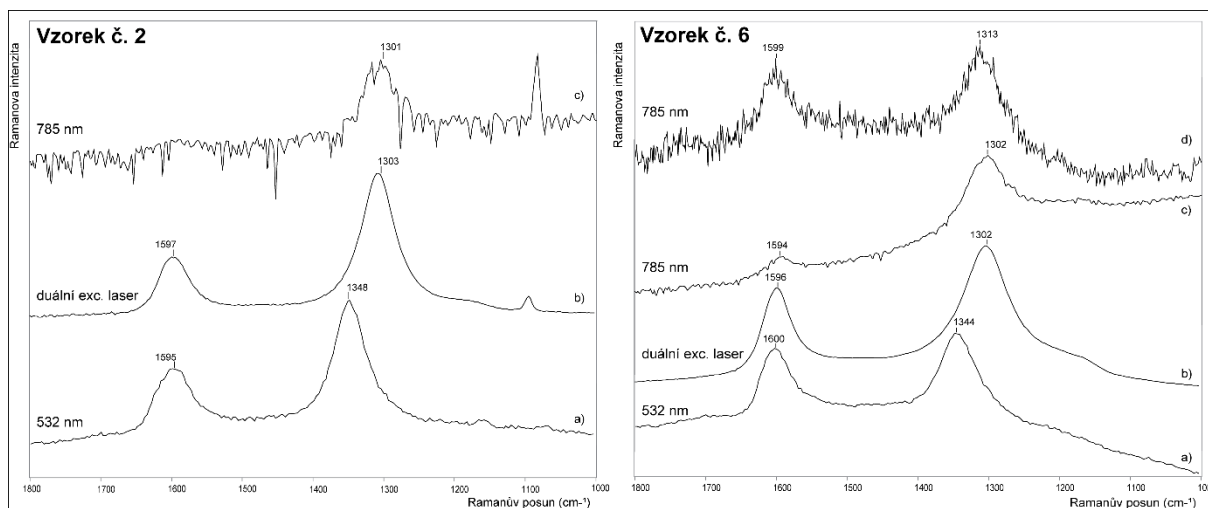
Vzorek ze skupiny 1 (kde byla spektra dekonvoluována pomocí 3 pásů - konkrétně vzorek č. 2) a vzorek ze skupiny 2 (kde byla spektra dekonvoluována pomocí 2 pásů - konkrétně vzorek č. 6) byly vybrány pro testování na několika dostupných přístrojích pro zjištění odlišností v parametrech napříč změnou v použitých vlnových délkách laserů. Bylo také využito několika přenosných RS. Testované vzorky byly převážně nábrusy, ale také několik surových hornin (tab. 8). Vzorek číslo 6 byl vždy dekonvoluován na dva pásy G (tvořený nerozlišeným G+D2 pásem) a D1. Pro vzorek číslo dva byla využita, v případě jasně rozlišitelného ramenního pásu D2, dekonvoluce na 3 pásy (D2, G a D1). Testované parametry byly zvoleny stejně jako v předešlých případech: poloha + FWHM G a D1 pásu a relativní poměr intenzit D1/G pásů (poměr R1), pouze pro Delta Nu byly zvoleny pouze parametry poloha a FWHM D1 (viz. podkapitola Přenosné RS). Na obrázcích 25 a 26 lze vidět spektra pro tyto dva vzorky rozdělené podle typů použitých přístrojů na RMS a přenosné RS. Lze si povšimnout, že vzorek číslo 2 má většinou při použitých kratších vlnových délkách laserů pozorovatelný pás D2, navíc lze dobře pozorovat posun pásu D1 směrem ke zvyšující se vlnové délce laseru.

Tabulka 8: Souhrnná tabulka zobrazující parametry změřené na vzorcích číslo 2 a 6 pomocí popsáných RS s různou vlnovou délkou excitačního laseru. „\*“ označuje pokus o dekonvoluci G pásu, který nebyl z důvodu velké fluorescence zřetelný a nebyl do práce zahrnut.

	Přístroj	poloha G pásu ( $\text{cm}^{-1}$ )		FWHM G pásu ( $\text{cm}^{-1}$ )		poloha D1 pásu ( $\text{cm}^{-1}$ )		FWHM D1 pásu ( $\text{cm}^{-1}$ )		R1 (ID1/IG)		Typ vzorku	Dekonvol. Pásy
			smodch		smodch		smodch		smodch		smodch		
vzorek č. 2	364 UV	1585		39		1395		58		0.436		nábrus	2
	458 nevache	1589		41		1367		47		1.280		nábrus	3
	514lab	1592	2.084	46	1.913	1353	0.120	48	2.388	1.578	0.129	nábrus	3
	533 petit	1595		67		1348		61		1.826		nábrus	2
	633	1591		47		1331		52		2.972		nábrus	3
	Bravo	1597		52		1303		61		2.435		nábrus	2
	785 lab	1600	0.34	53	0.63	1312	0.262	54	0.207	2.675	0.080	nábrus	2
	Delta Nu	-	-	-	-	1301	10.410	73	28.972	-	-	nábrus	2*
vzorek č. 6	364 UV	1600		61		1392		139		0.562		hornina	2
	458 nevache	1599		57		1364		57		1.141		nábrus	2
	514lab	1604	0.547	50	0.989	1350	0.593	63	2.360	1.051	0.079	nábrus	2
	533 petit	1600		54		1344		84		1.208		nábrus	2
	633	1600		49		1327		68		1.429		nábrus	2
	Bravo	1596		49		1302		85		1.362		nábrus	2
	785 lab	1600	0.32	44	0.19	1310	0.372	71	2.073	1.503	0.044	nábrus	2
	Delta Nu	-	-	-	-	1302	0.212	84	2.468	-	-	nábrus	2*
785 thermo	1599		64		1313		83		1.337		hornina	2	



Obrázek 25: Ukázky spekter UH ze vzorku č. 2 a 6 pořízené RMS o vlnových délkách laseru: a) 364 nm, b) 458 nm, c) 514 nm, d) 633 nm, e) 785 nm.



Obrázek 26: Ukázky spekter UH ze vzorku č. 2 a 6 pořízené přenosnými RS: a) mobilní RS HE532, b) přenosný RS BRAVO, c) přenosný RS Delta Nu, d) přenosný RS Ahura.

### Poloha pásu G

Pro vzorek číslo 2 je typický pozvolný nárůst polohy z  $\sim 1585 \text{ cm}^{-1}$  na  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  od nejkratších po nejdelší použité vlnové délky laserů testovaných RS. U vzorku č. 6 kolísá poloha mezi  $1596 \text{ cm}^{-1}$ – $1604 \text{ cm}^{-1}$  pro různé použité přístroje (obr. 27A). Celkově se s nárůstem vlnové délky laseru zmenšuje rozdíl v polohách G pásu mezi těmito dvěma vzorky.

### FWHM G pásu

FWHM vzorku číslo 2 kolísá mezi  $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$  a  $\sim 65 \text{ cm}^{-1}$ . Zároveň FWHM mírně stoupá směrem k vyšším vlnovým délkám laseru. Vyšší FWHM oproti trendu má vzorek u přenosného RS s 533 nm excitačním laserem ( $67 \text{ cm}^{-1}$ ), u kterého nebylo možné rozlišit pás D2. Vzorek číslo 6 zaznamenává mírný pokles FWHM se zvyšující se vlnovou délkou (z  $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$  na  $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ ). Výjimku tvoří vzorek změřený na přenosném zařízení Ahura se 785 nm excitačním laserem (FWHM je  $64 \text{ cm}^{-1}$ ), zároveň se nejedná o nábrus, ale o surovou horninu. Zpočátku (nižší vlnová délka laseru) má nižší FWHM vzorek číslo 2 a směrem do vyšších vlnových délek se situace obrací (obr. 27B).

### Poloha D1 pásu

Pro oba vzorky platí, že s rostoucí vlnovou délkou laseru klesá poloha pásu D1. Rozdíly v polohách mezi vzorkem č. 2 a 6 činí  $1 \text{ cm}^{-1}$ – $4 \text{ cm}^{-1}$ . Hodnoty nejvyšších poloh činí  $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  a nejnižších  $1300 \text{ cm}^{-1}$  (obr. 27C).

### FWHM D1 pásu

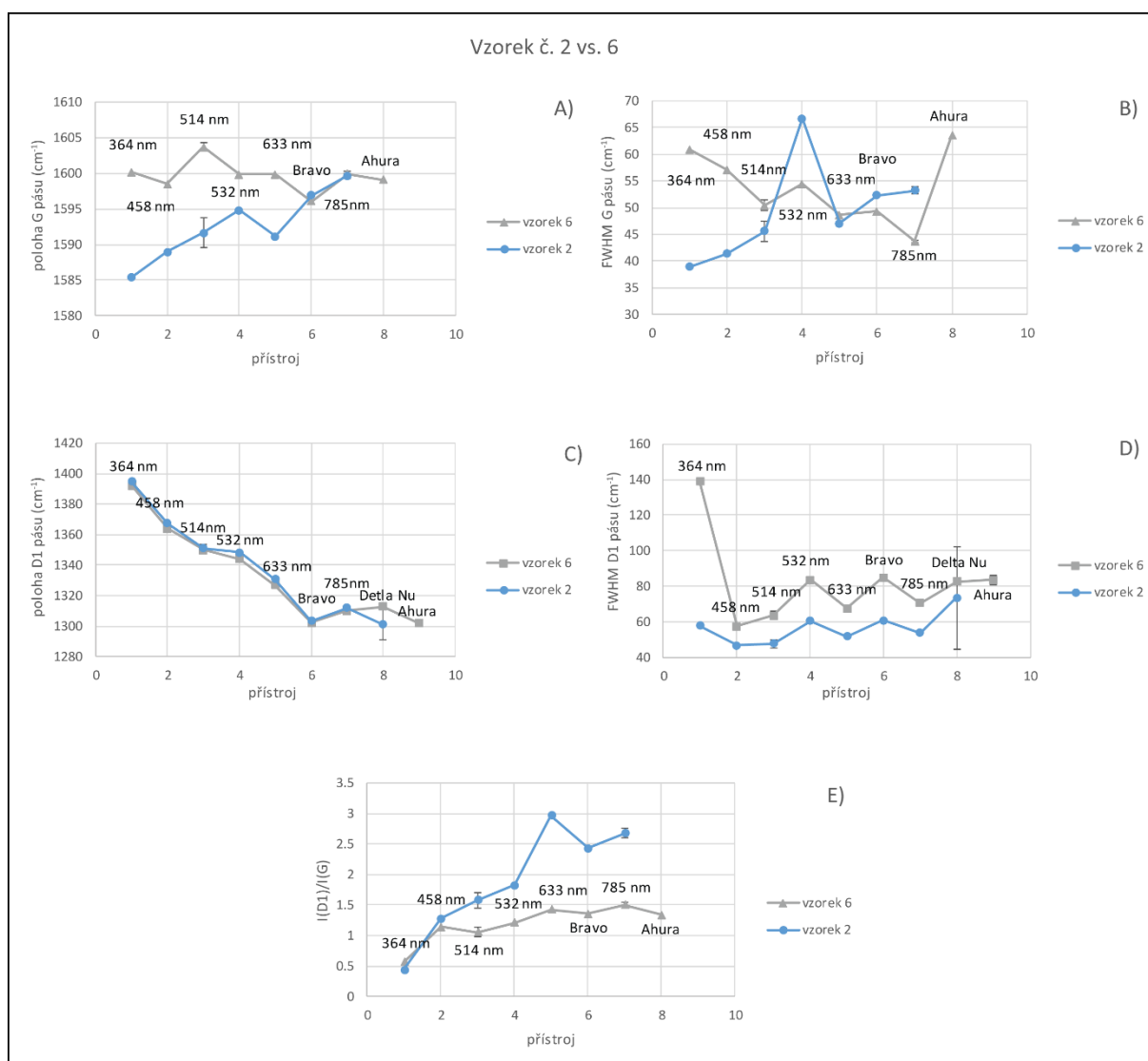
FWHM vzorku č. 2 se pohybuje v rozmezí  $\sim 45 \text{ cm}^{-1}$  až  $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$ . Pro vzorek č. 6 toto rozmezí činí  $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$  až  $85 \text{ cm}^{-1}$  s výjimkou vzorku měřeným na 364 nm laseru (FWHM =  $139 \text{ cm}^{-1}$ ), kde však typem vzorku je surová hornina. Ve všech případech je hodnota FWHM D1 pásu vyšší pro vzorek č. 6 a rozdíl se pohybuje v intervalu od  $10 \text{ cm}^{-1}$  do  $24 \text{ cm}^{-1}$ , kromě  $81 \text{ cm}^{-1}$  pro UV RMS se 364 nm laserem (obr. 27D).

### Poměr R1

Na grafu (obr. 27E) lze vidět zvyšující se rozdíly v relativních poměrech intenzit pásů D1/G mezi jednotlivými vzorky směrem ke zvyšující se vlnové délce laseru. Pro laser se 364 nm je R1 dokonce vyšší pro vzorek č. 6, ale dále rozdíl narůstá ve prospěch vzorku č. 2, který má vyšší poměry R1. Rozpětí R1 poměrů je 0.4 – 3.0 pro vzorek č. 2 a 0.6 – 1.5 pro vzorek č. 6.

Shrnutí výsledků pro srovnání vzorků č. 2 a č. 6

Vzorek č. 2 je z celé sady vzorků jeden z nejvíce vybočujících, má dobře patrný D2 pás pro většinu vlnových délek. Naproti tomu vzorek č. 6 je spíše průměrným zástupcem z dvanáctičlenného zastoupení, ale již u něj nelze rozlišit D2 pás od G pásu. Pro odlišení poloh pásu G se osvědčily především kratší vlnové délky laseru, neboť rozdíly jsou největší. FWHM G pásu taktéž vykazuje větší rozdíly u kratších vlnových délek laseru. Poloha D1 pásu je nejvíce závislá na vlnové délce excitačního záření, ale rozdíly mezi vzorky jsou napříč všemi zařízeními poměrně konstantní. FWHM D1 vykazuje taktéž velmi podobné rozdíly mezi vzorkem č. 2 a č. 6, ale jsou značně vyšší než v případě poloh D1, takže slouží jako dobrý nástroj pro porovnání odlišností napříč všemi vlnovými délkami. R1 poměr je také hodně zatížen vlnovou funkcí excitačního laseru a je v tomto případě výhodnější využití delších vlnových délek, kde jsou rozdíly největší.



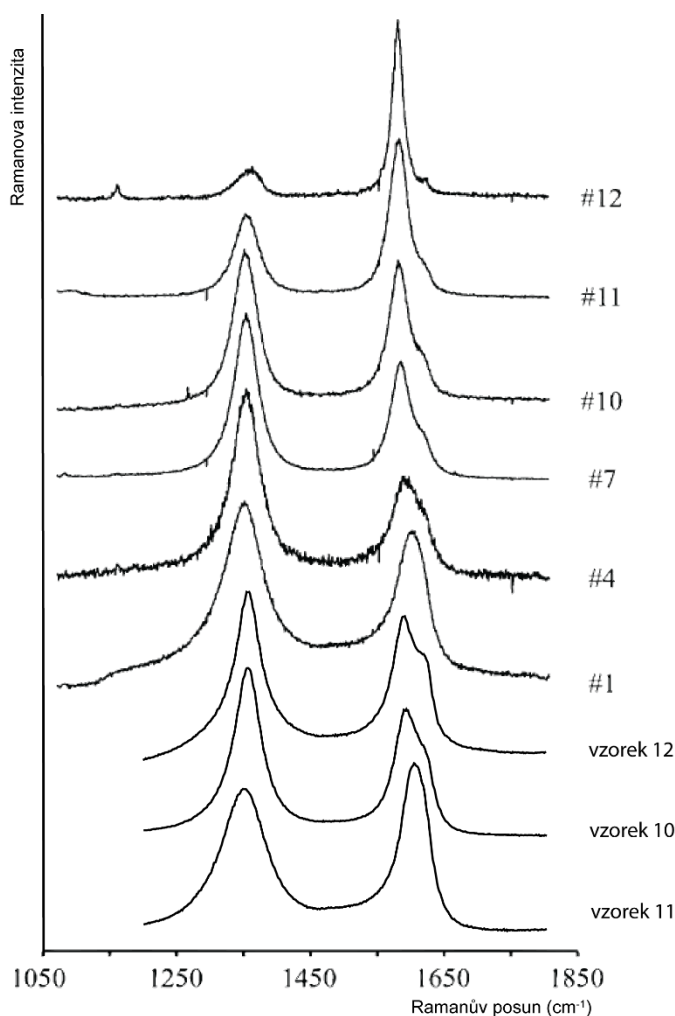
Obrázek 27: Srovnání A) polohy G pásu, B) FWHM G pásu, C) polohy D1 pásu, D) FWHM D1 pásu a E) poměru R1 v kontextu použitých RS na vzorcích číslo 2 a 6. 364 nm, 458 nm, 633 nm, 785 nm označuje konkrétní vlnovou délku excitačního laseru použitých RMS; 532 nm označuje mobilní RS HE532; BRAVO, Delta Nu a Ahura symbolizují přenosné RS.

## 7. DISKUSE

### 7.1. Strukturální stav UH v metasedimentech Peninského příkrovu

V současné době existuje řada prací, které se věnují termometrii uhlíkatých hmot (Jehlička a Bény, 1991; Pasteris a Wopenka, 1991; Beyssac et al., 2002a,b; Beyssac et al., 2003; Kouketsu et al., 2014 atd.). Zmínění autoři užili vlnovou délku laseru 514 nm nebo 532 nm, což jsou nejběžněji používané vlnové délky, se kterými většina autorů pracuje při výzkumu strukturálního vývoje UH v metasedimentárních horninách. Odebrané vzorky pocházejí z oblasti subdukčního klínu v Západních Alpách, který byl již v minulosti detailně podroben termometrické studii za použití RMS (Beyssac et al., 2002b; Galbada et al., 2009; Lanari et al., 2012). Z jednotky Schistés Lustrés bylo několik odebraných vzorků (10, 11 a 12) analyzováno a porovnáno s výsledky Beyssaca et al. (2002b), který prováděl termobarometrickou studii v této jednotce. Jejich poznatky pomohly rozkrýt termální vývoj metamorfózy v této oblasti. Stupeň přeměny UH studovaný v této diplomové práci však nelze zcela přesvědčivě srovnávat s jejich poznatky, neboť jejich vzorky sledovaly poměrně strmý termální gradient ze západu na východ směrem k masivu Dora-Maira. Tři vzorky použité v této diplomové práci nejsou dostatečně reprezentativním souborem dat pro zachycení termálního gradientu v této jednotce, navíc se Beyssac et al. (2002b) při akvizici spekter zaměřovali na vhodné typy klastů, zatímco pro tuto práci byl zvolen náhodný výběr zrn. I přesto lze sledovat určité strukturální podobnosti znázorněné na obrázku 28.

Polohy G pásů svědčí spíše o nižší termální vyžrálosti vzorků 10-12 ve srovnání se vzorky #1-12 analyzovanými Beyssacem et al. (2002b). Vzorek 11 je na základě nižšího poměru R1 a vyšších hodnot FWHM nejméně vyžrálý. Vzorky 10 a 12 spadají do rozmezí teplot 330-370 °C, čemuž odpovídají vzorky #1-7. Další čtyři vzorky hornin (5, 6, 7 a 9) pocházejí z vnitřní zóny Briançonu. Lanari et al. (2012) prováděli termobarometrickou studii v Briançonské uhelné zóně tvořenou paleozoickými sedimenty. Identifikovali zde dva typy UH. Ten, jenž prošel nižší teplotou, je velmi podobný vzorkům, které byly odebrány pro tuto diplomovou práci ve stejné zóně (vzorky 5, 6 a 9). Pro vzorky 1-4, které byly odebrány v Subbriançonu, lze na základě chování všech studovaných parametrů usuzovat na rostoucí termální gradient směrem k severozápadu. Vypovídá o tom snižující se FWHM G a D1 pásů. Studie pokrývající srovnatelnou rozlohu ve stejné oblasti byla provedena Galbadou et al. (2009), avšak v severnějších oblastech subdukčního klínu. Podařilo se jim zachytit geotermální gradient se zvyšujícími se teplotami směrem k východu. Vzhledem k širokému pojetí území a menšímu počtu vzorků tento termální gradient nebyl zachycen.



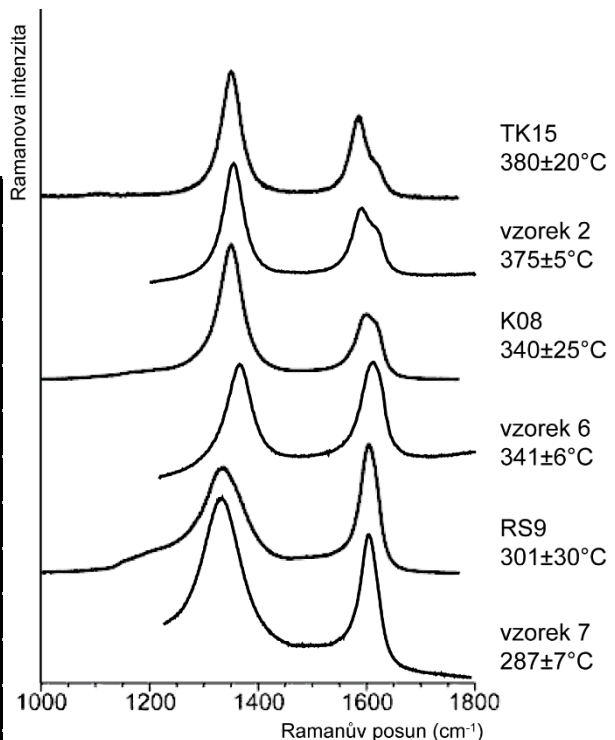
Obrázek 28: Srovnání spekter UH z jednotky Schistés Lustrés analyzovaných v této práci (vzorek: 10, 11 a 12) a Beyssacem et al. (2002b) (#: 1, 4, 7, 10, 11 a 12). Obrázek byl modifikován podle Beyssac et al. (2002b).



Srovnání strukturního stavu UH s horninami subdukčního klínu v Západních Alpách lze provést na vzorcích pocházejících z Japonských metasedimentárních hornin bohatých UH, u kterých byla již v minulosti jinými metodami definována vrcholná teplota metamorfózy. V horninách byla rozlišena UH od velmi špatně uspořádané struktury až po krystalický grafit. Pro nízko až středně teplotní UH byla definována rovnice zaměřená na FWHM D1 pásů (rovnice 4) pro odvození nejvyšší teploty metamorfózy (Kouketsu et al., 2014). Při využití této rovnice stanovující teplotu metamorfózy na základě FWHM D1 pásů, byla odvozena teplota pro horninové vzorky na základě parametrů analyzovaných na nábrusech pomocí RMS s excitací 514 nm (tab. 9). Samotná spektra analyzovaných vzorků (obr. 29) velmi dobře poukazují na podobnosti ve struktuře UH vztažené k teplotní zralosti. G pásy vykazují vyšší relativní intenzity, které však mohou být způsobené jiným typem organického prekursoru (Quirico et al., 2009). Vzhledem ke srovnání Ramanovských spekter UH pro metasedimenty z Briançonské uhelné zóny (Lanari et al., 2012) a z jednotky Schistes Lustrés (Beysac et al., 2002b), lze předpokládat, že by teplota neměla překročit 400 °C, což je dalším argumentem, proč je možné se spolehnout na teploty odvozené podle FWHM D1 pásu, který má nejvyšší závislost na teplotě do 400 °C (Kouketsu et al., 2014). Vzorky více teplotně vyžralé navíc mají přítomný D2 pás, který lze od G pásu odlišit použitými fitovacími postupy (Lanari et al., 2012), což lze také potvrdit ve shodě s nižšími hodnotami FWHM D1 pásů. Přesto je potřeba k poznatkům přistupovat opatrně. Většina studií UH zaměřených na geotermometrii pracuje s velkým množstvím získaných spekter na ideálních vzorcích a to zpravidla na nábrusech (Beysac et al., 2004; Rahl et al., 2005; Galbada et al., 2009; Lanari et al., 2012), a to zde splněno nebylo. Některé vzorky kostek (K+R) mají vyšší směrodatnou odchylku než nábrusy, to lze vysvětlit orientací laserového paprsku vzhledem ke geometrii povrchu UH (Beysac et al., 2002b), kde kostky mají větší nerovnost povrchu, a není možné, aby byl laserový paprsek orientovaný vždy přesně kolmo na osu c UH, což se může promítnout do výsledné podoby spektra UH. Dalším aspektem, který má celkový vliv na chování Ramanovského spektra UH je organický prekursor a jeho iniciální poměry H/C ve struktuře (Quirico et al., 2009), což může ovlivnit srovnání níže teplotně zralé UH odvozené z organické hmoty různého stáří či z odlišných sedimentárních pánví.

Tabulka 9: Teplota metamorfózy UH stanovená pro nábrusy na RMS s 514 nm laserem podle FWHM D1 pásů (podle Kouketsu et al., 2013). Červená barva označuje teplotně nejzralejší a žlutá barva teplotně nejméně zralý vzorek UH.

vzorek	typ vzorku	Teplota (°C)	1σ (°C)
1	nábrus	380	± 4
2	nábrus	375	± 5
3	nábrus	357	± 6
4	nábrus	309	± 11
5	nábrus	320	± 12
6	nábrus	341	± 5
7	nábrus	287	± 7
8	nábrus	336	± 9
9	nábrus	326	± 8
10	nábrus	367	± 2
11	nábrus	306	± 7
12	nábrus	367	± 6

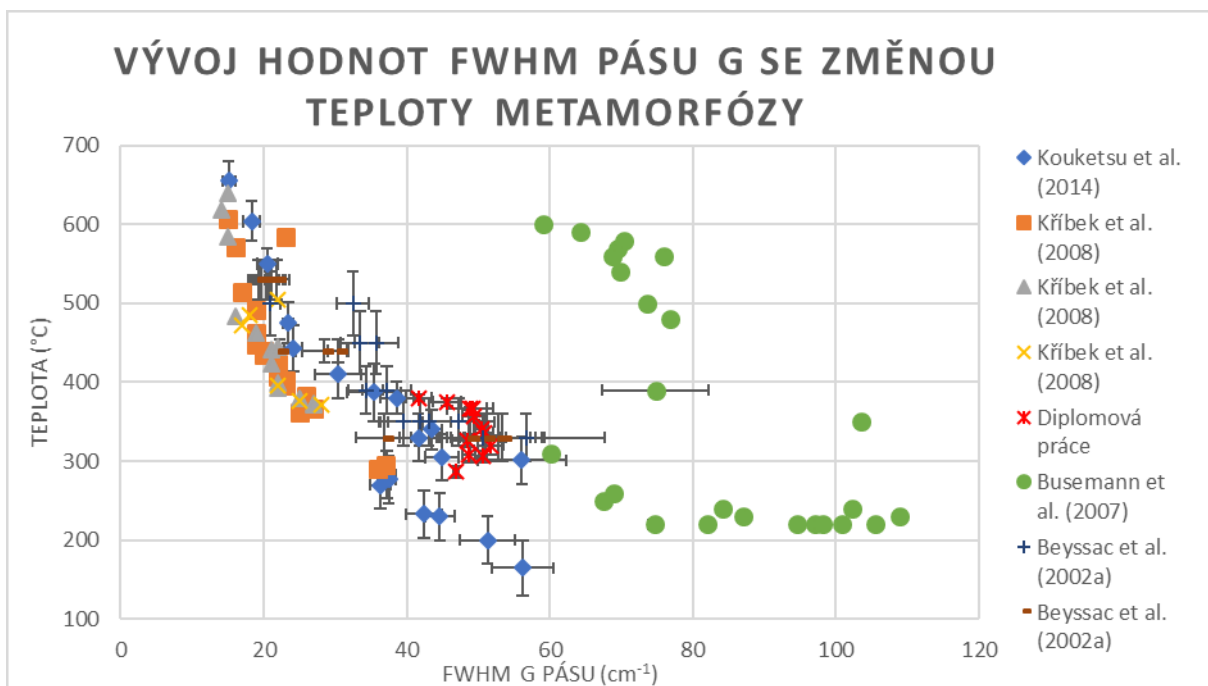


Obrázek 29: Srovnání spekter nábrusů vzorků 2 a 6 se spektry Kouketsu et al. (2014). Jejich teploty jsou zde stanoveny na základě předchozích termometrických studií, teplota vzorku 2 a 6 je stanovena podle rovnice 1 (Kouketsu et al., 2014).

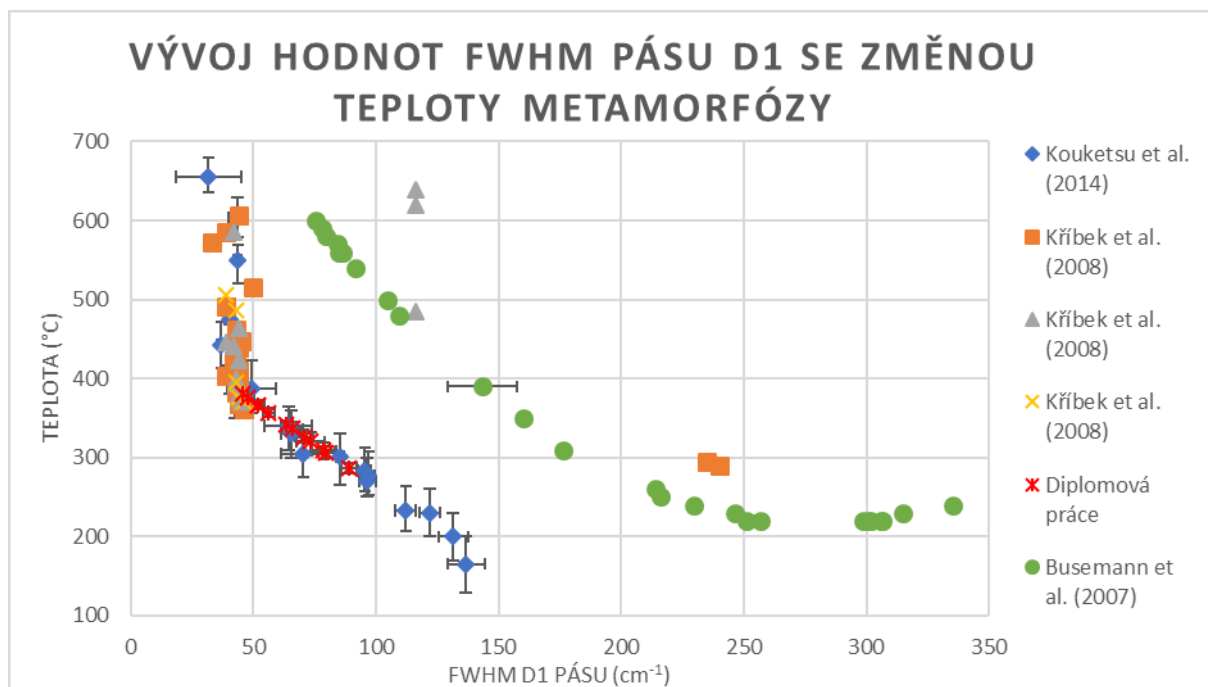
Na obrázku 30 lze vidět porovnání FWHM G pásu s výsledky dalších autorů, kteří studovali UH v různých typech materiálů. Kouketsu et al. (2014) se zaměřili na metasedimentární horniny bohaté UH paleozoického a mesozoického stáří. Kříbek et al. (2008) selektivně rozlišovali kerogen typu I (symbol: „čtverec“), II (symbol: „trojúhelník“) a III (symbol: „křížek“). Bussemann et al. (2007) zkoumali meteority různého složení, které prošly teplotní metamorfózou a na základě parametrů Ramanovských spekter UH (v tomto případě neorganického původu) charakterizovali metamorfní sekvence pro různé typy chondritů. Jak již bylo zmíněno, Beyssac et al. (2002a) popsali vývoj parametrů Ramanovských spekter UH v jednotce Schistés Lustrés v závislosti na teplotě (symbol: „+“). To samé učinili také pro vzorky UH z japonských svorů (symbol: „-“). Při pohledu na obrázek 30 si lze povšimnout, že vzorky metasedimentů obsahující UH, analyzované v této diplomové práci, spadají, na základě parametru FWHM pásu G a stanovení teploty na základě FWHM pásu D1, do podobné posloupnosti jako vzorky ostatních autorů studující UH v metasedimentárních horninách. Ve vývoji FWHM pásů D1 lze pozorovat postupné snižování hodnot s růstem teploty do cca 400 °C, kde náhle dochází již k jejich zanedbatelnému snižování, ale nelze tak tento trend využít pro výpočet teploty metamorfózy (Kouketsu et al., 2014) (obr. 31).

Při použití vlnové délky laseru 785 nm u RMS pro oblasti s UH došlo k disperzi D1 a D2 pásů (Heise et al., 2010). Tuto disperzi lze vysvětlit rezonancí, která je závislá na množství defektů v grafitických vrstvách. Dochází ke snížení polohy a růstu intenzity ovlivněných pásů směrem k delším vlnovým délkám laserů, což je v souladu s předchozími poznatky (Schmid et al., 2012). Nejvíce patrná změna nastala pro pás D1, kde se poloha posunula  $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$  a výrazně narostla intenzita. Méně patrná změna je pro pás D2. Pás G je u teplotně vyvrážděnějších vzorků ovlivněný přítomným pásem D2, který je pro RMS s 514 nm laserem zřejmý, ale pro RMS se 785 nm laserem se nepodařilo tento pás od G pásu spolehlivě odlišit. To znamená, že výsledná dekonvoluce těchto dvou pásů v jeden se projevila zvýšením FWHM G pásu, a proto má teplotně vyvrážděnější UH širší pásy G při této použité vlnové délce. Není proto vhodné porovnávat FWHM G pásů mezi těmito dvěma vlnovými nastaveními. To ale neplatí pro případ FWHM D1 pásů, které sice mají nepatrně širší pásy než při využití 514 nm laseru, ale vzorky vykazují podobné chování (viz. obr. 16D), tudíž lze usuzovat, že tento parametr je stále velmi dobrým ukazatelem teplotně vyvolaných změn ve struktuře UH a lze jej porovnávat s výsledky získanými zeleným laserem. Avšak nelze pro výpočet použít vztah, který definovali Kouketsu et al. (2014), neboť k akvizici spekter používali 532 nm laser. Zvýšení intenzity D1 pásu lze dobře pozorovat ve změně poměru R1. Jsou tak lépe patrné rozdíly mezi jednotlivými vzorky, avšak tento parametr není úplně spolehlivým ukazatelem termální zralosti UH v tomto teplotním rozpětí (Beyssac et al., 2002a).

Postupné zvyšování relativní intenzity pásu D1 a D2 napříč vzrůstající vlnovou délkou laseru RMS (Schmid et al., 2012) bylo zaznamenáno zvláště při srovnání vzorků 2 a 6. Pro vzorek 2, který má fitovanou polohu pro RMS s excitací 514 nm na  $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ , se nárůst relativní intenzity projevil postupným zvyšováním FWHM pásu G směrem k delším vlnovým délkám. Poměr R1 se mnohem méně zvyšoval pro vzorek 6, který by měl mít teoretickou pozici pásu D2 mnohem blíže pásu G, a tak může být pás G+D2 více ovlivněný nárůstem intenzity D2 pásu. Společně s postupným nárůstem relativní intenzity D1 pásu se pak výsledný poměr R1 projevuje nižším nárůstem, než v případě vzorku 2.



Obrázek 30: Závislost snižování hodnot FWHM G pásu při růstu teploty metamorfózy pro různé typy UH.



Obrázek 31: Závislost snižování hodnot FWHM D1 pásu při růstu teploty metamorfózy pro různé typy UH.

## 7.2. Detekce UH v metasedimentech pomocí přenosných RS

Součástí této práce bylo také posouzení možnosti detekce UH metasedimentárních hornin pomocí přenosných RS. Přestože některé vzorky měly koncentrace organického uhlíku nižší než 0,1 %, podařilo se všemi dostupnými přenosnými a mobilními RS ve všech typech vzorků detekovat UH. Takto nízké koncentrace uhlíkaté hmoty dokázali detekovat také Hutchinson et al. (2014a) pomocí přenosného RS s vlnovou délkou laseru 532 nm v rozdrcených horninách. Jejich zařízení je prototypem spektrometru, který by mohl být zahrnut v robotickém roveru mise ExoMars. Zařízení, které bylo pro jejich studii využito, však není dosud tak mobilní/přenosné, jako mnou testovaný přístroj. Rozdíl v detekci přenosnými RS oproti RMS je nemožnost zaostřovat pod mikroskopem konkrétní klastry UH. Tento

rozdíl nikterak výrazně neovlivnil možnost detekce UH a podařilo se jí zachytit ve všech typech vzorků (s výjimkou viz. tab. 7). Schopnost detekce i velmi nízkých koncentrací UH v sedimentárních a metasedimentárních horninách, přímo na povrchu neopracované horniny, je velmi důležitý pro planetární výzkum a exobiologii. Dvě mise zaměřené na průzkum Marsu budou vyhledávat na povrchu mimo jiné známky fosilního či recentního života. Roversy budou vybaveny RS (Hutchinson et al., 2014b), který bude hledat především biomarkery známé ze Země (Marshall et al., 2007; Jehlička et al., 2009a; Vitek et al., 2009) a také sulfáty, či jiné minerály (Wang et al., 2006; Edwards et al., 2005; Jehlička et al., 2009c). Ačkoliv elementární uhlík není jednoznačný biomarker, jeho určení v horninách je důležité, protože přítomnost UH v horninách může souviset s uhlíkovými biosignaturami (Qu et al., 2015). RS lze také použít pro rychlé testování tepelně nevyzrálých hornin, načež může být nalezená UH později detailněji testována jinými analytickými metodami pro konkrétní detekci biomarkerů (C. P. Marshall a A. O. Marshall, 2014). Další oblastí aplikace RSP je mapování povrchu slabě teplotně zralé UH a následné porovnávání poměrů intenzit G a D1 pásů, která pak může pomoci rozkrýt biogenitu skenovaných útvarů (Foucher et al., 2015). Roversy by sice měly být vybavené RS s 514 nm lasery, ale srovnáním s RMS bylo prokázáno, že při použití červeného laseru (Delta Nu) je umožněno identifikovat struktury UH a dokonce umožňuje porovnávat jejich termální vyžralost. Červený laser upřednostňuje oproti zelenému pro „marsovský“ spektrometr Harris et al. (2015), kteří srovnávali přenosný RS s diodou 785 nm s přenosným RS s excitací 532 nm, který zaznamenával spektra UH hůře. Přestože nebylo možné spolehlivě vyhodnotit parametry pásu G vlivem vysokého šumu a fluorescence, parametry FWHM D1 se ukázaly jako dobrý ukazatel strukturního stavu slabě až středně teplotně vyžralé UH. Byly zaznamenány větší rozptyly napříč různými typy vzorků, které mohou být způsobené zmíněným zašuměním a fluorescencí ve spektrech, ale také různou orientací laseru vzhledem k povrchu vzorku (Beysac et al., 2002b). Delta Nu je poměrně starší přístroj v oblasti přenosných RS. S vývojem instrumentace lze očekávat umožnění získání spekter UH kvality velmi srovnatelné s kvalitou spekter z RMS. Příkladem je přenosný spektrometr BRAVO. Spektra UH nábrusů hornin studovaných v této práci vykazují velmi dobrou kvalitu srovnatelnou s RMS. Na základě srovnání s RMS o různých vlnových délkách je nejvíce ve shodě se 785 nm laserem. Nicméně je nutné používat pouze syrová neupravovaná spektra nezbavená fluorescence. Software, kterým je přístroj vybaven, odstraňuje některé pásy typické pro vzorky UH (Jehlička et al., 2017). Lze shrnout, že delší vlnové délky přenosných RS jsou v mnoha případech také vhodné pro identifikaci UH a se zlepšující se technickou dokonalostí a miniaturizací by mohly potenciálně umožnit detekci uhlíku na Marsu.

## 8. ZÁVĚR

Tato práce byla zaměřena na posouzení vlastností uhlíkaté hmoty série metasedimentárních hornin několika lokalit Peninského příkrovu pomocí Ramanovy spektroskopie.

Prvním cílem práce bylo pokusit se zopakovat měření UH pomocí RMS provedené předešlými kolegy (Beysac et al., 2002b; Galbada et al., 2009; Lanari et al., 2012) v sérii tmavých metasedimentárních hornin v západních Alpách. S ohledem na odlišnou sadu vzorků použitou pro tuto práci a vzhledem k jiným typům klastů proměřované uhlíkaté hmoty, se získané charakteristiky odlišují. Vzorky jsou ve vzájemné shodě jen částečně – ve zde studované sadě vzorků nebyl zachycen tak strmý teplotní gradient. Podařilo se od sebe částečně odlišit více nebo méně teplotně vyzrálé vzorky, a to zvláště na základě FWHM D1 pásů. Dále byla zjištěna závislost chování FWHM D1 pásů uhlíkaté hmoty mezi RMS s 514 nm a 785 nm laserem. Dále se podařilo ověřit silnou závislost růstu intenzity a posunu polohy pásu D1 s rostoucí vlnovou délkou excitačního laseru.

Druhým cílem práce bylo zjistit možnost aplikace přenosných RS pro planetární výzkum a exobiologii. Charakteristická spektra uhlíkaté hmoty se podařilo vhodně získat i při velmi nízkém obsahu organického uhlíku v hornině (0,01 % - 33,31 %). Za velmi vhodné zařízení lze považovat instrumentaci vybavenou technologií eliminace fluorescence pomocí duální laserové excitace. V tomto případě umožnil použitý spektrometr získat intenzivnější a méně zašumělá spektra než přenosný RS Delta Nu (785 nm) i při velmi podobných vlnových délkách excitačních laserů. Provedené testování terestrických hornin je důležitou součástí pro vyhodnocení použitelnosti laserů konkrétních vlnových délek pro budoucí exobiologické mise. Vhodně miniaturizované Ramanovy spektrometry lze doporučit jako výhodnou metodu pro detekci UH na Marsu.

## 9. LITERATURA

- Beny-Bassez C. a Rouzaud, J. N., 1985. Characterization of carbonaceous materials by correlated electron and optical microscopy and raman microspectroscopy. *Scanning microscopy[online]*. 119-132. ISSN 08917035.
- Bernard, S. a Papineau D., 2014. Graphitic Carbons and Biosignatures. *Elements [online]*. **10**(6): 435-440. DOI: 10.2113/gselements.10.6.435. ISSN 1811-5209.
- Beyssac O., Goffé B., Chopin C. a Rouzaud J.D., 2002a. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *Journal of Metamorphic Geology [online]*. **20**(9): 859-871. DOI: 10.1046/j.1525-1314.2002.00408.x. ISSN 02634929.
- Beyssac O., Rouzaud J.N., Goffé B., Brunet F. a Chopin C., 2002b. Graphitization in a high-pressure, low-temperature metamorphic gradient: a Raman microspectroscopy and HRTEM study. *Contributions to Mineralogy and Petrology [online]*. **143**(1): 19-31. DOI: 10.1007/s00410-001-0324-7. ISSN 0010-7999.
- Blank V.D., Buga S.G., Dubitsky G.A. a Serebryanaya, N.R., 1998. High-Pressure I : Polymerized Phases Of C60: **36**(4), 319–343. Buseck P.R. a Huang B.J., 1985. Conversion of carbonaceous material to graphite during metamorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta [online]*. **49**(10): 2003-2016. DOI: 10.1016/0016-7037(85)90059-6. ISSN 00167037.
- Buseck P. R. a Beyssac O., 2014. From Organic Matter to Graphite: Graphitization. *Elements [online]*. **10**(6): 421-426. DOI: 10.2113/gselements.10.6.421. ISSN 1811-5209.
- Busemann H., Alexander C.M.O.D. a Nittler, L.R., 2007. Characterization of insoluble organic matter in primitive meteorites by microRaman spectroscopy. *Meteoritics & Planetary Science*. **1416**(7): 1387–1416.
- Culka A., Jehlička J. a Edwards H.G.M., 2010. Acquisition of Raman spectra of amino acids using portable instruments: Outdoor measurements and comparison. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy [online]*. **77**(5): 978-983. DOI: 10.1016/j.saa.2010.08.034. ISSN 13861425.
- Culka A., Jehlička J. a Strnad L., 2012. Testing a portable Raman instrument: The detection of biomarkers in gypsum powdered matrix under gypsum crystals. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy [online]*. **86**: 347-350. DOI: 10.1016/j.saa.2011.10.047. ISSN 13861425.
- Deneckere A., Hocquet F.-Ph., Born A., Klein P., Rakkaa S., Lycke S., De Langhe K., Martens M. P. J., Strivay D., Vandenabeele P. and Moens L., 2010. Direct analysis of the central panel of the so-called Wyts triptych after Jan van Eyck. *J. Raman Spectrosc.*, **41**: 1500–1509. doi:10.1002/jrs.2679
- Dunn S.R. a Valley J.W., 1992. Calcite-graphite isotope thermometry: a test for polymetamorphism in marble, Tudor gabbro aureole, Ontario, Canada. *Journal of Metamorphic Geology [online]*. **10**(4): 487-501. DOI: 10.1111/j.1525-1314.1992.tb00100.x. ISSN 0263-4929.
- Edwards H.G.M., Villar S.E.J., Parnell J., Cockell C.S. a Lee P., 2005. Raman spectroscopic analysis of cyanobacterial gypsum halotrophs and relevance for sulfate deposits on Mars. *The Analyst*. **130**(6): 917. <https://doi.org/10.1039/b503533c>
- Foucher F., Ammar, M.R., a Westall F., 2015. Revealing the biotic origin of silicified Precambrian carbonaceous microstructures using Raman spectroscopic mapping, a potential method for the detection of microfossils on Mars. *Journal of Raman Spectroscopy*. **46**(10), 873–879. <https://doi.org/10.1002/jrs.4687>

- Ferrari A.C. a Robertson J., 2000. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical review. B, Condensed matter [online]*. **61**(20): 14095-14107. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095. ISSN 01631829.
- Ferraro J.R., Kazuo Nakamoto K., Brown Ch.V., 2003. Introductory Raman spectroscopy. 2nd ed. *Boston: Academic Press*. str. 434.
- Gabalda, S., Beyssac, O., Jolivet, L., Agard, P., a Chopin, C., 2009. Thermal structure of a fossil subduction wedge in the Western Alps. *Terra Nova*. **21**(1), 28–34. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.2008.00849.x>
- Grew ES., 1974. Carbonaceous material in some metamorphic rocks of New-England and other areas. *The journal of geology [online]*. **82**(1): 50-73. ISSN 00221376.
- Chalmers, J.M., Edwards H.G.M. a Hargreaves M.D., 2012. *Infrared and Raman spectroscopy in forensic science*. 1st. ed. Hoboken: Wiley.
- Harris L.V., Hutchinson I.B., Ingley R., Marshall C.P., Marshall A.O. a Edwards H.G.M., 2015. Selection of Portable Spectrometers for Planetary Exploration: A Comparison of 532 nm and 785 nm Raman Spectroscopy of Reduced Carbon in Archean Cherts. *Astrobiology [online]*. **15**(6): 420-429. DOI: 10.1089/ast.2014.1220. ISSN 1531-1074.
- Heise H.M., Kuckuk R., Srivastava A. a Asthana B. P., 2011. Characterization of carbon nanotube filters and other carbonaceous materials by Raman spectroscopy—II: study on dispersion and disorder parameters. *Journal of Raman Spectroscopy*. **42**(3): 294–302. DOI: 10.1002/jrs.2723
- Hutchinson I.B., Parnell J., Edwards H.G.M., Jehlička J., Marshall C.P., Harris L.V. a Ingley R., 2014a. Potential for analysis of carbonaceous matter on Mars using Raman spectroscopy. *Planetary and Space Science*. **103**: 184–190. DOI: 10.1016/j.pss.2014.07.006
- Itaya, Tetsumaru, 1981. Carbonaceous material in pelitic schists of the Sanbagawa metamorphic belt in central Shikoku, *Japan. Lithos [online]*. **14**(3): 215-224. DOI: 10.1016/0024-4937(81)90043-8. ISSN 00244937.
- Jehlička J. a Rouzaud J.N., 1990. Organic geochemistry of precambrian shales and schists (Bohemian massif, Central Europe). *Organic Geochemistry [online]*. **16**(4-6): 865-872. DOI: 10.1016/0146-6380(90)90123-H. ISSN 01466380.
- Jehlička, J. a Bény C., 1992. Application of Raman microspectrometry in the study of structural changes in Precambrian kerogens during regional metamorphism. *Organic Geochemistry*. **18**(2): 211-13.
- Jehlička J., Vitek P., Edwards H.G.M., Hargreaves M.D., Čapoun T., 2009a. Fast detection of sulphate minerals (gypsum, anglesite, baryte) by a portable Raman spectrometer. *Journal of Raman Spectroscopy*. **40**(8): 1082-1086.
- Jehlička J., Šťastná A. a Příkryl R., 2009b. Raman spectral characterization of dispersed carbonaceous matter in decorative crystalline limestones. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy [online]*. **73**(3), 404-409. DOI: 10.1016/j.saa.2008.09.006. ISSN 13861425.
- Jehlička J., Culka A., Vandenaabeele P., Edwards H.G.M., 2011. Critical evaluation of a handheld Raman spectrometer with near infrared (785nm) excitation for field identification of minerals. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **80**(1): 36-40.
- Jehlička J., Culka A., Košek F., 2017. Obtaining Raman spectra of minerals and carbonaceous matter using a portable sequentially shifted excitation Raman spectrometer - a few examples. *Journal of Raman Spectroscopy*. October 2016. DOI: 10.1002/jrs.5105.

- Kisch H. J., 1980. Incipient metamorphism of Cambro-Silurian clastic rocks from the Jamtland Supergroup, Central Scandinavian Caledonides, Western Sweden: illite crystallinity and 'vitrinite' reflectance. *Journal of the Geological Society [online]*. **137**(MAY): 271-288. DOI: 10.1144/gsjgs.137.3.0271. ISSN 00167649.
- Kříbek B., Sýkorová I., Machovič V. a Laufek, F., 2008. Graphitization of organic matter and fluid-deposited graphite in Palaeoproterozoic (Birimian) black shales of the Kaya-Goren greenstone belt (Burkina Faso, West Africa). *Journal of Metamorphic Geology*. **26**(9): 937–958. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2008.00796.x>
- Kouketsu Y., Mizukami T., Mori H., Endo S, Aoya M., Hara H., Nakamura D. a Wallis S., 2014. A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low-grade metamorphism using peak width. *Island Arc [online]*. **23**(1): 33-50.
- Lanari P., Guillot S., Schwartz S, Vidal O., Tricart P., Riel N. a Beyssac O., 2012. Diachronous evolution of the alpine continental subduction wedge: Evidence from P–T estimates in the Briançonnais Zone houillère (France – Western Alps). *Journal of Geodynamics [online]*. 56-57, 39-54.
- Landis C.A., 1971. Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology[online]*. **30**(1): 34-45. DOI: 10.1007/BF00373366. ISSN 0010-7999.
- Larkin P., 2011. *Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Boston: Elsevier. ISBN 978-0-12-386984-5.
- Marshall C.P., Leuko S., Coyle C.M., Walter M.R., Burns B.P. a Neilan B., 2007. Carotenoid analysis of halophilic archaea by resonance Raman spectroscopy. *Astrobiology*. **7**(4): 631–643. DOI: 10.1089/ast.2006.0097
- Marshall A.O., Marshall C.P., 2013. Field-Based Raman Spectroscopic Analyses of an Ordovician Stromatolite. *Astrobiology*. **13**(9): 814-820.
- Marshall C.P., Marshall, A.O., 2014. Raman spectroscopy as a screening tool for ancient life detection on Mars. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. **372**(2030), 20140195–20140195. <https://doi.org/10.1098/rsta.2014.0195>
- McCann T., 2008. *The geology of Central Europe*. London: Geological Society. ISBN 978-1-86239-246-5.
- McCreery, Richard L., 2000. *Raman spectroscopy for chemical analysis*. New York: John Wiley. ISBN 04-712-5287-5.
- Okuyama-Kusunose, Yasuko a Tetsumaru Itaya., 1987. Metamorphism of carbonaceous material in the Tono contact aureole, Kitakami Mountains, Japan. *Journal of Metamorphic Geology [online]*. **5**(2): 121-139. DOI: 10.1111/j.1525-1314.1987.tb00375.x. ISSN 0263-4929.
- Pasteris J.D. a Wopenka B., 1991. Raman-spectra of graphite as indicators of degree of metamorphism. *Canadian mineralogist [online]*. **29**: 1-9. ISSN 00084476.
- Qu Y., Engdahl A., Zhu S., Vajda V. a McLoughlin N., 2015. Ultrastructural Heterogeneity of Carbonaceous Material in Ancient Cherts: Investigating Biosignature Origin and Preservation. *Astrobiology*. **15**(10): 825–42. DOI: 10.1089/ast.2015.1298
- Quirico E., Montagnac G., Rouzaud J.N., Bonal L., Bourrot-Denise M., Duber S., Reynard B., 2009. Precursor and metamorphic condition effects on Raman spectra of poorly ordered carbonaceous matter in chondrites and coals. *Earth and Planetary Science Letters*. **287**(1–2), 185–193. DOI:



10.1016/j.epsl.2009.07.041

Rahl, J., Anderson K., Brandon M. a Fassoulas C., 2005. Raman spectroscopic carbonaceous material thermometry of low-grade metamorphic rocks: Calibration and application to tectonic exhumation in Crete, Greece. *Earth and Planetary Science Letters*[online]. **240**(2), 339-354. DOI: 10.1016/j.epsl.2005.09.055.

Rouzaud J.N., Oberlin A., 1989. Structure, microtexture, and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons. *Carbon* [online]. **27**(4), 517-529. DOI: 10.1016/0008-6223(89)90002-X. ISSN 00086223.

Rumble D., 2014. Hydrothermal Graphitic Carbon. *Elements* [online]. **10**(6), 427-433. DOI: 10.2113/gselements.10.6.427. ISSN 1811-5209.

Schmid, J., Grob, B., Niessner, R. a Ivleva, N.P., 2011. Multiwavelength Raman Microspectroscopy for Rapid Prediction of Soot Oxidation Reactivity. *Analytical Chemistry*. **83** (4), 1173–1179. DOI: 10.1021/ac102939w

Tuinstra F. a Koenig J.L., 1970. Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of chemical physics* [online]. **53**(3), 1126. DOI: 10.1063/1.1674108. ISSN 00219606.

Vandenabeele P., Castro K., Hargreaves M., Moens L., Madariaga J.M. a Edwards H.G.M, 2007. Comparative study of mobile Raman instrumentation for art analysis. *Analytica Chimica Acta*[online]. **588**(1), 108-116. DOI: 10.1016/j.aca.2007.01.082. ISSN 00032670.

Vandenabeele P., Edwards H.G.M. a Jehlička J., 2014. The role of mobile instrumentation in novel applications of Raman spectroscopy: archaeometry, geosciences, and forensics. *Chemical Society Reviews*[online]. **43**(8), 2628-2649. DOI: 10.1039/c3cs60263j. ISSN 0306-0012.

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* [online]. **67**(7), 767-778 [cit. 2016-10-28]. DOI: 10.1366/12-06774. ISSN 00037028.

Wopenka B. a Pasteris J.D., 1993. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite - applicability of Raman microprobe spectroscopy. *The American Mineralogist*[online]. **78**(5-6), 533-557. ISSN 0003004X.

Zhou Q., Xiao X., Pan L. a Tian H., 2014. The relationship between micro-Raman spectral parameters and reflectance of solid bitumen. *International Journal of Coal Geology* [online]. **121**, 19-25. DOI: 10.1016/j.coal.2013.10.013. ISSN 01665162.

Internetové zdroje:

[https://perso.univ-rennes1.fr/romain.bousquet/Alps/Maps/Alps\\_tectonic.html](https://perso.univ-rennes1.fr/romain.bousquet/Alps/Maps/Alps_tectonic.html) 20.4.2017

<http://geoserverref.brgm-rec.fr/geoserver/ows> 28.4.2017

[https://www.bruker.com/fileadmin/user\\_upload/5-Events/2015/Pittcon/2-BRAVO.jpg](https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/5-Events/2015/Pittcon/2-BRAVO.jpg) 28.4.2017