

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



## **Využití miniaturních Ramanovských spektrometrů v terénních podmínkách (sulfáty)**

Use of miniaturized Raman spectrometers under field conditions (sulphates)

Filip Košek

Bakalářská práce

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

Praha, 2012

**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, dne .....

Podpis: .....

## Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval prof. RNDr. Janu Jehličkovi, Dr. za odborné vedení, cenné připomínky a rady, kterými přispěl k vypracování této bakalářské práce.

## Abstrakt

Sulfáty jsou zřejmě důležitou složkou marsovských hornin a regolitu. Jejich vyhledávání a identifikace je nedílnou součástí plánovaných průzkumných misí k této planetě, protože poskytují cenné informace o geologické minulosti planety a mohou posloužit jako vodítka při hledání současného nebo vyhynulého marsovského života. Tato práce podává ucelený přehled o výskytu a geologické situaci sulfátů na povrchu Marsu. Jsou představeny základní genetické faktory vzniku sulfátů v pozemských i marsovských podmínkách. Dále je přiblížen význam sulfátů jako indikátorů geologických faktorů a jejich spojitost s možným marsovským životem. Druhá část práce se věnuje metodě Ramanovy spektroskopie a její aplikaci v exobiologii. Jsou popsány výhody a omezení laboratorních i přenosných přístrojů při analýzách exobiologických vzorků. Jsou ukázány výhody a nevýhody této metody při určování sulfátů a její využití na reálných lokalitách považovaných za exobiologické analogy. V závěru je věnován prostor současnému návrhu Ramanova spektrometru, kterým by měl být vybaven ExoMars rover.

## Summary

Sulphates represent apparently an important component of Martian rocks and regolith. Their detection and identification is an integral part of the planned exploration missions, as they provide valuable information about the geological history of the planet. Also they could play a crucial exobiological role related with the possibility of existence of extinct or extant Martian life. This thesis provides a comprehensive overview of the occurrence and the geological situation of sulphates on the surface of Mars. The basic genetic factors responsible for formation of sulphates are introduced in terrestrial and Martian conditions. Furthermore, their significance is explained as indicators of geological factors and their connection with a possible Martian life. The second part presents method of Raman spectroscopy and its application in exobiology. The advantages and limitations of laboratory and portable instruments for analyzes exobiological samples are described. Identification capabilities of this method for determination of sulphates are shown, as well as its use on real locations considered as exobiological analogues. At the end, the current concept of Raman spectrometer for ExoMars rover is introduced.

# Obsah

<b>1. ÚVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2. SULFÁTY .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1 SULFÁTY V MINERALOGICKÉM SYSTÉMU .....</b>	<b>2</b>
<b>2.2 SULFÁTY NA MARSU .....</b>	<b>2</b>
2.2.1 <i>Vznik - Země</i> .....	4
2.2.2 <i>Vznik - Mars</i> .....	5
<b>2.3 EXOBIOLOGICKÝ VÝZNAM SULFÁTŮ.....</b>	<b>7</b>
<b>3. RAMANOVA SPEKTROSKOPIE A JEJÍ APLIKACE V EXOBIOLOGII.....</b>	<b>9</b>
<b>3.1 RAMANŮV JEV .....</b>	<b>9</b>
<b>3.2 UPLATNĚNÍ RAMANOVY SPEKTROSKOPIE V EXOBIOLOGII .....</b>	<b>10</b>
<b>3.3 STUDIUM SULFÁTŮ .....</b>	<b>11</b>
3.3.1 <i>Río Tinto (Španělsko)</i> .....	13
3.3.2 <i>El Jaroso (Španělsko)</i> .....	14
3.3.3 <i>Atacama (Chile)</i> .....	14
3.3.4 <i>Kráter Haughton (Kanada)</i> .....	15
3.3.5 <i>NPR Soos (Česká republika)</i> .....	16
<b>3.4 PŘENOSNÉ RAMANOVY SPEKTROMETRY .....</b>	<b>17</b>
<b>3.5 EXOMARS ROVER .....</b>	<b>19</b>
<b>4. ZÁVĚR.....</b>	<b>21</b>
<b>5. PŘEHLED POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>22</b>
<b>PŘÍLOHA Č. 1 .....</b>	<b>27</b>

# 1. Úvod

Mars vždy podněcoval lidskou fantasií a již na základě pozorování prvními dalekohledy se objevily představy o podobě jeho povrchu i spekulace o marsovském životě. V očích tehdejších badatelů byl život na Marsu pravděpodobný, proto jeho povrch pokryli vegetací i hojnými oceány. Tyto představy zašly tak daleko, že domnělé lineární struktury popisované Giovannim Schiaparellim byly mylně pokládány za umělé konstrukce marsové civilizace. Ačkoli část těchto úvah byla zjevně postavena na špatné interpretaci sezónních barevných změn povrchu, veškeré dohady i sny fantastů ukončil až průlet sondy Mariner 4 v roce 1964, jejíž snímky udělaly z Marsu vyprahlé a drsné místo bez šance na výskyt života. Poslední půl století výzkumů pomocí teleskopů, vesmírných i povrchových sond nicméně odhalilo, že geologické podmínky planety jsou značně rozmanité a v dávné historii se Mars mohl podobat Zemi (Sagan et Lederberg 1976). Základním vědeckým cílem se tedy stalo poodhalení geologické minulosti Rudé planety a prozkoumat její šanci být nositelkou života.

Analýza povrchu vesmírných těles se proto stala neoddelitelnou součástí soudobých misí zabývajících se nejen průzkumem Marsu, ale i zbytku Sluneční soustavy. Jednoznačná identifikace určitých minerálních fází v regolitu nebo v jeho podloží může napomoci ke zjištění faktorů a podmínek, které byly pro formování těchto minerálů jedinečné. Podle analogie s pozemskými podmínkami lze navíc usuzovat, že prostředí charakteristická určitými minerály v minulosti mohla být nebo dodnes jsou příhodná pro výskyt života.

Přítomnost sulfátů na Marsu je jedním z důkazů přítomnosti kapalné vody na povrchu nebo těsně pod ním. Objev některých kyselých sulfátů svědčí o výskytu kyselých nádrží koncentrovaných solanek v dávné minulosti planety. Ze zkušeností ze Země víme, že se život vyskytuje i v extrémních podmínkách nízkého pH, vysoké salinity a širokém rozsahu teplot. Oblasti výskytu sulfátů se tedy ukazují jako slibné lokality pro budoucí průzkum.

Dálkový průzkum povrchu Marsu se ukázal jako málo přesný při identifikaci sulfátů, především polyhydratovaných fází, ačkoli s jeho pomocí byla vybírána místa přistání dosavadních sond. V současné době se v rámci mise NASA Mars Science Laboratory na Marsu pohybuje rover Curiosity. Hlavním cílem je studovat složení povrchu i atmosféry a pátrat po organických sloučeninách, nicméně také sběr technických dat použitelných pro budoucí mise s lidskou posádkou. Ryze exobiologickou misí je program ExoMars, na kterém spolupracuje ESA a od května 2012 také ruská kosmická agentura Roskosmos. V druhé fázi tohoto programu by měla být v roce 2018 vypuštěna sonda, která na povrch Marsu dopraví ExoMars Rover. Ten by měl kromě vrtné soupravy pro odběr vzorků

z hloubky až 2 nést řadu analytických přístrojů určených pro exobiologické a geochemické aplikace. Mezi metody vybrané pro identifikaci minerálů i organických sloučenin byla zařazena Ramanova spektrometrie, která se ukazuje jako rychlá nedestruktivní metoda, jež dokáže spolehlivě rozlišit nejen jednotlivé sulfáty, ale i jejich polyhydratované fáze. Navíc Ramanovy spektrometry mohou v současnosti nabývat velice kompaktních rozměrů. Lze je tedy používat i v terénních podmínkách a měřit spektra in situ bez větších úprav vzorku. Tato práce si klade za cíl shrnout základní poznatky o výskytu sulfátů na Marsu, jejich exobiologického významu a možnosti využití Ramanových spektrometrů při jejich studiu.

## 2. Sulfáty

### 2.1 Sulfáty v mineralogickém systému

Sulfáty jsou soli kyseliny sírové, sloučeniny kovu a síranového aniontu  $\text{SO}_4^{2-}$ . V síranové skupině jsou vždy na jeden atom síry navázány pevnou kovalentní vazbou čtyři atomy kyslíku, které tak zaujímají tetraedrickou koordinaci. Tyto tetraedry jsou základní stavební jednotkou krystalové struktury sulfátů. Přítomné kationty zaujímají podle své velikosti různou koordinaci, která odpovídá různým koordinačním polyedrům. Například v barytu je atom barya obklopen 12 atomy kyslíku, které náleží 7 různým síranovým skupinám. Oproti tomu ve struktuře anhydritu je menší atom vápníku obklopen pouze 8 atomy kyslíku. Do těchto struktur se také velmi dobře vážou jiné skupiny či celé molekuly, nejčastěji molekuly vody. Ve struktuře sádrovce je na  $\text{Ca}^{2+}$  koordinováno celkově 8 atomů kyslíku, z toho dva náleží molekulám vody a 6 tetraedrům  $\text{SO}_4^{2-}$ . Tyto molekuly vody pak mezi sebou vytváří slabou vazbu a spojují tak jednotlivé řetězce  $\text{SO}_4^{2-}$  tetraedrů jdoucí podle {010} (Klein 2001). Na základě přítomnosti kationtů odlišných velikostí, molekul vody nebo cizích skupin je postaveno dělení skupiny sulfátů (Příloha 1).

### 2.2 Sulfáty na Marsu

Mars byl dlouho považován za planetu bohatou na různé soli, včetně sulfátů. Analýza složení regolitu provedená sondami Viking zjistila významný podíl síry (Clark et al. 1976), která mohla být podle geochemických modelů ve formě sulfátů, hlavně hořčnatých (Clark et Van Hart 1981). K podobným závěrům dospělo i studium marsovských meteoritů (e.g. Gooding et al. 1991). Pozemské teleskopy dále zachytily ve viditelném až termálním infračerveném spektru absorpční pásy  $\text{SO}_4^{2-}$  aniontů přítomných na povrchu nebo v atmosférickém prachu

(e.g. Blaney et McCord 1995). Pozorování povrchu orbitálními sondami umožnilo získat podrobnější výsledky. Sonda Mars Global Surveyor zaznamenala přístrojem TES (Thermal Emission Spectrometer) několik výskytů v Acidalia Planitia, kde byla koncentrace sulfátů větší než detekční limit spektrometru (Bandfield 2002). Poznatky o skladbě sulfátů poskytla evropská mise Mars Express, jejíž přístroj OMEGA (Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité) identifikoval sádrovec, bassanit, kieserit, polyhydratované sulfáty (epsomit, copiapit, halotrichite, hexahydrit) (Gendrin et al. 2005, Bibring et al. 2006) a pravděpodobně thenardit (Zhu et al. 2006). V roce 2004 identifikoval rover Opportunity Mössbauerovým spektrometrem Fe-sulfát jarosit v Meridiani Planum (Klingelhöfer et al. 2004). Sesterská sonda Spirit zjistila v kráteru Gusev převahu  $\text{Fe}^{3+}$ -sulfátů, pravděpodobně ferrocopiapitu (Lane et al. 2008).

O stavbě a geologických vztazích sulfátových ložisek významně přispěla mise Mars Reconnaissance Orbiter s přístrojem CRISM (The Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars). Na základě dat získané sondou určil Murchie (2009) pět typů sulfátových ložisek: (1) Zvrstvená ložiska oblasti Terra Meridiani se skládají z mono- a polyhydratovaných sulfátů, zřejmě hořečnatých, a pokrývají kráterovaný terén. (2) Zvrstvená ložiska v kaňonech systému Valles Marineris obsahují vrstvu polyhydratovaných sulfátů, kterou překrývá vrstva monohydratovaných. Polohy sulfátů mohou být silně deformovány. (3) Intrakráterové jílo-sulfátové uloženiny oblasti Terra Sirenum jsou typické sulfátovými vrstvami s vložkami jílu. V těchto vrstvách byl také zaznamenán výskyt alunitu. (4) Sádrovcové pláně v Olympia Planitia poblíž severní polární čepičky jsou tvořeny tmavými eolickými dunami, které kromě sádrovce obsahují zatím neurčitou hydratovanou fázi. (5) Křemité zvrstvené uloženiny v oblastech kolem Valles Marineris obsahují jarosit s vrstvami amorfního křemene.

Podrobný rozbor získaných dat, laboratorní a terénní testy a geochemické modely dále poukazují na možný výskyt szomolnokitu (Lane et al. 2004); starkeyitu (Chipera et Vaniman 2007); meridianiitu (Petereson et al 2007); schwertmannitu, copiapitu, bílinitu, rozenitu a melanteritu (Marion et al. 2008); butleritu, parabutleritu, (para)coquimbitu, fibroferritu, metahohmannitu (Lane et al. 2008) a jiných polyhydratovaných sulfátů.



### 2.2.1 Vznik - Země

V pozemských podmínkách se při vzniku exobiologicky významných sulfátů uplatňují tři základní procesy: (1) evaporace (vysrážení) solanek, (2) alterace sulfidů a (3) alterace hornin přímo spojená s vulkanickou činností.

Evaporitové sedimenty se tvoří během odpařování nasycených povrchových vod. Dominujícími kationty v pozemských vodách jsou sodné, vápenaté, hořečnaté a draselné kationty a tvorba konkrétních minerálů je primárně řízena poměrem těchto kationtů přítomných v roztoku a rozpustností minerálů obsahující tyto kationty. Sulfáty (sádrovec, anhydrit, polyhalit, kieserit) jsou běžnou součástí srážecí sekvence mořských evaporitových ložisek, což je dáno současným složením mořské vody. Naproti tomu složení kontinentálních solanek a z nich vzniklých evaporitů je velmi rozmanité. Je to dáno především přítokem povrchových vod s odlišným obsahem rozpuštěných iontů podle geologické oblasti, kterou protékají. Případně se uplatňuje dotace hydrotermální vodou. I přes výraznou chemickou odlišnost jednotlivých sedimentačních pánví jsou sulfáty důležitou součástí kontinentálních evaporitů, ačkoli jejich přesné minerální složení záleží na obsahu jiných iontů (především  $\text{HCO}_3^{1-}$ ) (Spencer 2000). V semi- nebo hyper aridním kontinentálním prostředí se často vyskytují solné krusty, tvořené nejčastěji sádrovcem. Vznikají jako výsledek vzestupné kapilární migrace a evaporace vody bohaté na  $\text{CaSO}_4$ . Sůl se poté v půdě akumuluje vzhledem k nedostatku vody, která by ji rozpustila. Zdrojem síranových iontů může být zvětrávání in situ již přítomných solných krust nebo vulkanického materiálu, eolický nebo fluvialní přínos, aerosoly původem z oceánu nebo in situ oxidace sulfidových minerálů (Warren 2006). Sulfidická ložiska v přírodě běžně podléhají zvětrávání. Rozpouštěním a oxidací sulfidů vznikají roztoky, jejichž odpařením vzniká řada rozpustných i nerozpustných hydratovaných oxidů, sulfátů a jejich polyhydratovaných forem. Ačkoli tyto roztoky mohou mít teoreticky povahu zásaditou, neutrální nebo kyselou, zvětráváním typických sulfidických nebo uhelných ložisek vznikají vody nízkého pH, které tvorbu sulfátů ještě umocňují (Jambor et al. 2000). Zvětrávání může probíhat pouze za účasti povrchové nebo srážkové vody ve vrcholových nebo odkrytých partiích ložisek. V těchto oblastech vznikají dočasné různobarevné solné výkvěty hydratovaných síranů na povrchu hornin nebo v trhlinách a jejich výskyt bývá omezen na delší časové úseky bez silnějších srážek. V oblastech s vulkanickou činností nebo s jejími dozvuky se uplatňují i vody hydrotermální. Jejich vlivem spolu s vodou prosakující z povrchu může proběhnout rozsáhlá proměna sulfidického ložiska, na jejímž konci je ložisko rozděleno do několika alteračních zón podle minerálního složení.

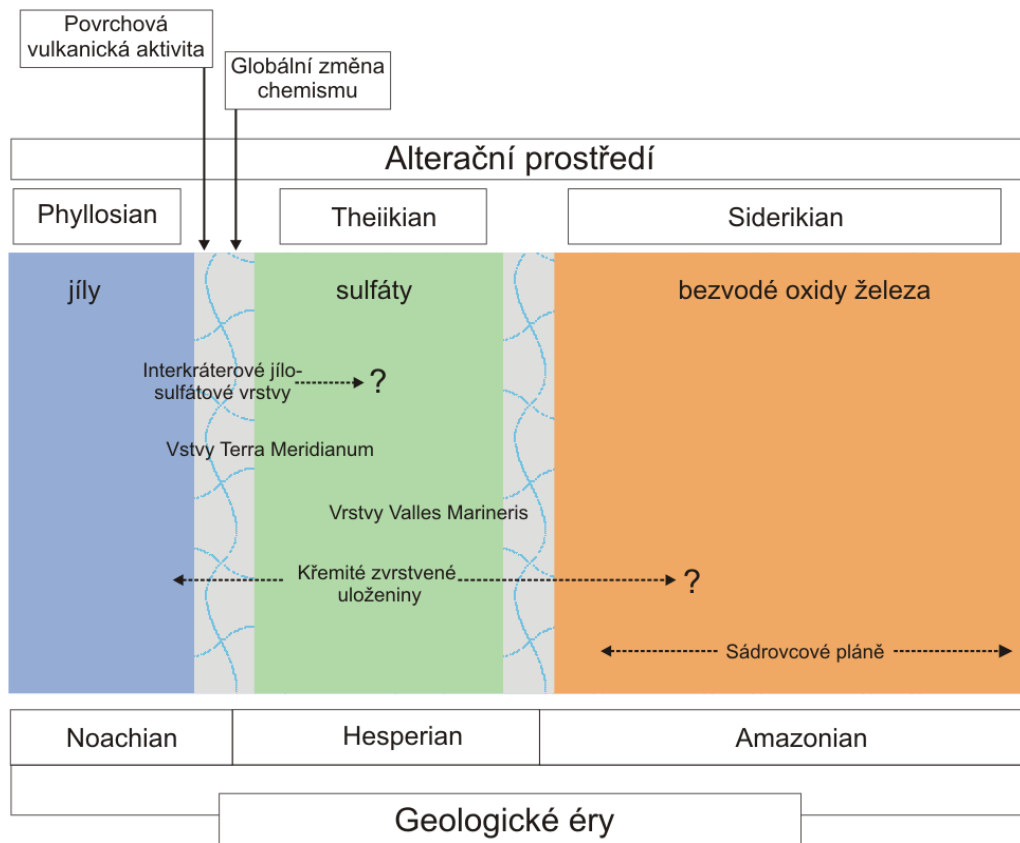
Vulkanická činnost bývá často doprovázena únikem horkých plynů, jejichž podstatnou součástí je i sirovodík. V okolí těchto fumarol dochází ke vzniku sublimátů nebo je unikající sirovodík při kontaktu se srážkovou vodou zoxidován na kyselinu sírovou. Vzniklé kyselé vody intenzivně alterují okolní horninu. Výsledné minerální složení je závislé především na typu alterované horniny a povaze fumarol (Zimbelman et al. 2004).

### **2.2.2 Vznik - Mars**

V podmínkách panujících na Marsu se předpokládá, že dominantním mechanismem vzniku sulfátů byla chemogenní sedimentace z koncentrovaných solanek, jejichž složení lze odvodit zvětráváním mafických až ultramafických hornin. Marsovské solanky jsou bohatší na Fe a Mg a vlivem jejich výrazné kyselosti mají odlišnou sekvenci vysrážení minerálů (preferenci Fe- a Mg- sulfátů místo karbonátů a jiných solí). Podle analogie s pozemskými podmínkami tento proces probíhal v mělkých vodních nádržích s nízkým pH za aridních a oxidačních podmínek. Vysrážené sulfáty pravděpodobně měly formu cementu tmelícího eolické sedimenty (Gendrin et al. 2005). Nicméně nelze pominout ani procesy spojené s hydrotermální činností, přímou alteraci bazaltických hornin a dalších, které mohly mít alespoň lokální význam (shrnutí e.g. v Murchie et al. 2009).

Časové období vzniku sulfátových ložisek zůstává dosud nedořešeno. Bibring (2006) vymezil tři odlišné alterační úseky marsovské historie podle převažující produkce fylosilikátů, sulfátů a železitých oxidů (Obr. 1). Hranice phyllosian/theiikian zachycuje významnou změnu, při které se alkalické podmínky povrchu změnily na kyselé. Bibring se domnívá, že za touto klimatickou změnou stojí vulkanická perioda, během které vznikly Tharsis Plateau a hesperianské pláně. Tato událost byla spojená s rozsáhlými emisemi sopečných plynů obsahujících  $\text{SO}_2$ , který byl zoxidován na kyselinu sírovou. Ta posléze výrazně ovlivnila tehdejší podmínky a stala se i pravděpodobným zdrojem síry pro vznik sulfátů. Podobnost zvrstvených uloženin ve Valles Marineris a Terra Meridiani vedla Murchiho (2009) k názoru, že obě polohy mohly vzniknout během rozsáhlého vzestupu podzemní vody vyvolaného právě sopečnou aktivitou na začátku nebo během období theiikianu. Ostatní typy sulfátových ložisek vznikaly v pozdějším období během epizodických událostí, které mohly být spuštěny řadou faktorů: vulkanické, hydrotermální a impaktové eventy; eolická aktivita, masové záplavy, sezónní sublimace a dehydratace, jako důsledek diagenetického procesu nebo jejich vzájemnou kombinací (King et McLennan 2010). Například na polárních sádrovcových pláních se zřejmě vyskytují sulfáty nejmenšího známého stáří (Langevin et al. 2005).

Předpokládá se, že se sádrovec vysrážel z tavné vody v důsledku impaktu do blízkého ledovce a na současné místo byla zrna eolicky přemístěna (Fishbaugh 2007).



**Obr. 1:** Geologická a alterační historie Marsu. Nákres časově srovnává marsovské geologické etapy s obdobími odlišných alteračních produktů. Období phyllosianu a theiikianu jsou na základě přítomnosti fylosilikátů a síranů považována za relativně vlhká. Hranice phyllosian/ theiikian je poznamenána globální událostí, po které převládala alterace za výrazně kyselých podmínek. Siderikian je charakterizován jako suché období s možným výskytem krátkodobých vlhčích eventů a převládající tvorbou bezvodých železitých oxidů. Rovněž jsou vyznačeny časové úseky, během kterých se předpokládá zformování známých ložisek sulfátů. Podle Bibringa et al. 2006 a Murchiho et al. 2009.



**Obr. 1:** Koloběh síry v marsovské kůře. Souhrnné zobrazení genetických faktorů, jež mohly mít podíl na formování sulfátových ložisek. Podle King et McLennan 2010 a Murchie et al. 2009.

## 2.3 Exobiologický význam sulfátů

Při hledání stop života je nezbytné znát geologickou minulost jednotlivých území i povrch Marsu, aby bylo možné určit oblasti průzkumu a vhodné analytické metody. Sulfáty se ukázaly jako slibné indikátory různorodých geologických faktorů, přinejmenším jejich přítomnost poukázala na procesy spjaté s kapalnou vodou za výrazně kyselých podmínek. S podrobnou znalostí minerálního složení lze zrekonstruovat procesy a podmínky, kterými byl povrch v minulosti formován.

Nejrozsáhlejší výskyt sulfátů byl na Marsu pozorován v oblastech, ve kterých se podle dostupných poznatků předpokládala přítomnost depresí zaplavených značně kyselou vodou (Gendrin et al. 2005). Na zemi se podobná prostředí nacházejí v oblastech s výskytem ložisek sulfidů, jejichž zvětváním vznikají silně kyselá voda (fenomén kyselých důlních vod), ne nepodobné těm, které mohly vznikat v dávné Meridiani Planum. Příkladem může být Rio Tinto ve Španělsku nebo oblast Iron Mountain v Kalifornii (Amils et al. 2007, Nordstrom et Alpers 1999). Parageneze sulfátů v těchto nízkoteplotních acidních systémech probíhá komplikovanou řadou dějů zahrnující oxidaci pyritu a následné kombinace oxidačních, dehydratačních a neutralizačních reakcí závisících na okolních podmínkách. Výsledkem je minerální záznam, který odráží množství vody, hodnotu pH a redoxní stav prostředí (Jerz et Rimstidt 2003). V některých případech lze dokonce odhalit sezónní fluktuaci, která je doprovázena barevnou změnou různě hydratovaných fází (Murad et Rojík 2003). V tomto ohledu se významnými jeví především minerály spadající do skupiny jarositu, které indikují vodní prostředí s velmi kyselými podmínkami (pH <3). Obdobně lze využít i sulfátová ložiska evaporitového charakteru pro zjištění hydrochemických a klimatických podmínek (Spencer

2000). Přenesení poznatků o pozemských evaporitech a jejich srážecích sekvencích do podmínek marsovských evaporitových systémů nicméně zůstává problematické. Z evaporitových sedimentů lze také vyčíst informace o hydrologickém režimu sedimentárního prostoru a určit tak, jestli se jednalo o nádrže se stabilní vodní hladinou (analog k hypersalinním jezerům a příbřežním sebkám) nebo periodicky vysychající (analog k playas) (Barbieri et Stivaletta 2011).

Sulfáty nejsou pouze indikátory fyzikálně-chemických podmínek, ale mají též přímý exobiologický význam v souvislosti s existencí života na Marsu. Jeho povrch je pro organismy nehostinný a musí zde čelit nízkým teplotám, vysychání a UV záření od 200 nm (e.g. Sagan 1976). Na Zemi v horkých i studených pouštích existují mikrobiální komunity, které osidlují póry nebo trhliny v horninách. V nich si vytváří stabilní mikroklima, které je chrání před vnějšími vlivy, jako jsou výrazné teplotní změny. Protože jsou všechny pozemské endolitní organismy autotrofové, je jejich výskyt omezen pouze na světlé a částečně průsvitné minerály, avšak ještě schopné odstínit část UV záření. V pozemských podmínkách se jedná většinou o sádrovec, který propouští dostatek světla pro fotosyntézu a jeho krystaly s četnými trhlinami jsou ideálním místem pro tvorbu kolonií. Nicméně poskytuje pouze omezenou ochranu před UV zářením a mikroorganismy se musí částečně spoléhat na vlastně vytvořené ochranné pigmenty (Amaral et al. 2007). Lze předpokládat, že na Marsu roli hostitelské horniny mohou hrát Fe-sulfáty evaporitového původu, které mají dostačující stínící vlastnosti vůči UV záření (Cockell et Knowland 1999). Ve vztahu s výskytem evaporitů byla také navržena možnost, že některé skupiny extrémofilních organismů (osmofilové, halofilové) mohou přežívat ve fluidních inkluzích nebo v samotných krystalech. Tyto organismy zarostlé v solných krustách by měli mít přístup k vodě a důležitým živinám, které by umožnily přinejmenším bazální metabolické funkce (Rothschild 1990). Kromě toho solné krystaly dovedou uchovat organické zbytky a ochránit je před fyzickou degradací (Aubrey et al. 2006). Takto zachované fosílie se zdají být slibným kandidátem pro výzkum během budoucích průzkumných misí. Objev marsovských hydratovaných sulfátů tvořených za extrémně nízkých pH umožnil brát v úvahu i zvláštní ekosystém, ve kterém mikrobiální komunity osidlují extrémně kyselé vody převážně vznikající zvětráváním sulfidů. Jako hlavní zdroj energie pro acidofily zde slouží oxidace redukovaných forem železa nebo síry. Ovlivňují proto poměry určitých iontů v prostředí či dokonce vlastní hodnotu pH, což má efekt na chemické složení srážených minerálů. Ačkoli tvorba železitých oxohydroxosulfátů na Zemi přímo nevyžaduje přítomnost specifických mikroorganismů, běžně se v těchto systémech do vzniku minerálů zapojují, kde především umožňují oxidaci dvojmocné formy

železa na trojmocnou. Vlastností tohoto prostředí je také stínění UV a ochrana před vnějšími oxidačními faktory (Amils et al. 2007). Z výše uvedeného vyplývá, že chceme-li v budoucnu hledat stopy po živých nebo vymřelých organismech na povrchu Marsu, jsou sulfáty ideálním cílem pro první hledání.

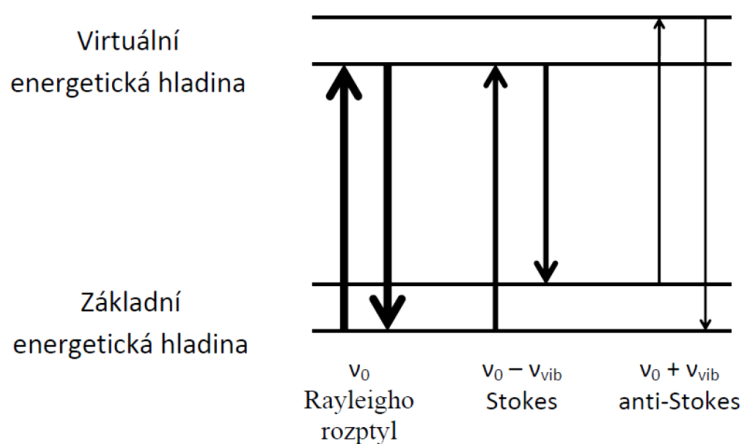
### 3. Ramanova spektroskopie a její aplikace v exobiologii

#### 3.1 Ramanův jev

Ramanova spektroskopie je instrumentální analytická metoda, která využívá Ramanův jev. V této metodě je vzorek osvětlen zdrojem monochromatického světla (laserem) a následně je detekováno vzniklé rozptýlené záření. Většina dopadajících fotonů je rozptýlena se stejnou vlnovou délkou jakou měl excitační laser, hovoříme o elastickém Rayleigho rozptylu. Ovšem malá část fotonů (asi 1 z 10 miliónů) podlehne neelastickému rozptylu a jejich vlnová délka je vůči excitačnímu laseru posunuta. Tento tzv. Ramanův jev lze vysvětlit jako zářivý dvoufotonový přechod mezi dvěma stacionárními vibračními stavy molekuly, jejichž energie jsou  $E_1$  a  $E_2$ , vyvolaný interakcí s fotonem dopadajícího záření o frekvenci  $\nu_{\text{vib}} = (E_2 - E_1) / h$ , a provázený vyzářením fotonu rozptýleného záření o frekvenci  $\nu_R$ . Frekvence záření, jež vzniklo Ramanovým rozptylem, je dána vztahem (1)

$$\nu_R = \nu_0 \pm \nu_{\text{vib}} \quad (1)$$

Frekvence  $\nu_{\text{vib}}$  je zcela nezávislá na frekvenci dopadajícího záření. Nižší frekvence ( $\nu_0 - \nu_{\text{vib}}$ ) odpovídá Stokesovu rozptylu, zatímco vyšší frekvence ( $\nu_0 + \nu_{\text{vib}}$ ) náleží anti-Stokesovu rozptylu. Tento rozptylový efekt si lze zjednodušeně představit jako současnou absorpci fotonu budícího záření molekulou, kdy molekula přechází na virtuální energetickou hladinu, a emisi sekundárního fotonu. Existuje několik možností takto uskutečněného přechodu podle polohy virtuální energetické hladiny vůči vlastním stavům molekuly (Obr. 3). Frekvence normálních vibračních modů závisí na hmotnostech zúčastněných atomů a na síle vazeb mezi nimi a tedy i na základních parametrech popisujících strukturu molekuly. Ramanova spektra jsou proto pro každou látku charakteristická a tvoří doplněk ke spektrům infračerveným (Moore 1979).



**Obr. 3:** Schéma dvoufotonových přechodů během Rayleigha a Ramanova rozptylu. (↑ - značí excitaci, ↓ - značí emisi fotonu).

### 3.2 Uplatnění Ramanovy spektroskopie v exobiologii

Exobiologická aplikace Ramanovy spektroskopie se zaměřuje na studium extrémofilních organismů, jejich životního prostředí či exobiologicky významných minerálů a možnostmi jejich detekce touto metodou, obvykle formou terénních či laboratorních měření na přírodních vzorcích. Souběžně probíhají experimentální studie na uměle připravených vzorcích, jejichž úkolem je prověřit technologické možnosti dostupných přístrojů a schopnost identifikace i blízké příbuzných látek. Výsledkem tohoto snažení by měla být obsáhlá databáze Ramanových spekter v závislosti na technických parametrech, praktické zkušenosti s měřením přírodních vzorků a využití těchto znalostí při meziplanetárních misích.

Uplatnění Ramanovy spektroskopie závisí na určitých přednostech, jimiž tato metoda disponuje. Protože je Ramanovo spektrum odrazem molekulární struktury a nikoli chemického složení (viz výše), používání Ramanových spektrometrů umožňuje i jednoznačné rozlišení izomorfních a polymorfních sloučenin. Nezanedbatelnou výhodou je stejná citlivost k organickým i anorganickým sloučeninám a jejich možném měření současně v jednom vzorku. Především pro dálkově řízený průzkum je užitečné, že měřený vzorek není nutné složitě chemicky nebo mechanicky předpřipravovat a k vlastnímu měření postačí pouze malé množství. Podobně malé nároky jsou kladeny i na druh a kvalitu vzorku. Lze měřit plynné, kapalně a pevné materiály makroskopických i mikroskopických rozměrů, stejně tak i průhledné a neprůhledné vzorky s málo kvalitním povrchem (Jorge-Villar et Edwards 2006). Přestože je Ramanova spektroskopie považována za spolehlivou metodu, v některých případech se může potýkat se specifickými problémy, které mohou interpretaci spektra a identifikaci znesnadnit. Výslednou podobu Ramanova spektra velmi ovlivňuje vlnová délka použitého budícího laserového paprsku. I když poloha signatur dané látky je nezávislá na použité vlnové délce, laser může ve vzorku indukovat fluorescenční záření silnější než

Ramanův rozptyl a užitečné signatury tím zastínit. Tento efekt se projevuje především v rozsahu 530 až 785 nm. Některé látky také mohou reagovat změnou relativních intenzit signatur při změně excitační vlnové délky. Tmavé a červené materiály produkují při použití červeného nebo NIR laseru velmi slabý Ramanův rozptyl kvůli absorpci. U jiných barevných materiálů, především v exobiologii intenzivně studovaných organických pigmentů, může specifická vlnová délka vyvolat rezonanční Ramanův rozptyl, který se ve spektru projeví jako signatura s velmi vysokou relativní intenzitou. Tyto signatury jsou dobře patrné i při velmi malé koncentraci zkoumané látky. Výběr vhodné vlnové délky nabývá na významu během měření vzorku, ve kterém se nachází směs organického a anorganického materiálu jinak citlivého na různé vlnové délky. V exobiologii se často pracuje se vzorky obsahující ekvivalenty biomarkerů (pigmenty, organické kyseliny), pro které bývají vhodnější delší vlnové délky kolem 785 nm a více, obzvláště jedná-li se o chlorofyly (Jorge-Villar et Edwards 2006). Nicméně například karotenoidy jsou lépe rozpoznatelné i při nižších vlnových délkách kolem 514 nm kvůli rezonančnímu rozptylu (Vítek et al. 2009). V případě minerálů záleží spíše na jejich zabarvení, ale uspokojivé výsledky v praktických pokusech podávají nižší (e.g. Edwards et al. 2005) i vyšší (Villar et al. 2005) vlnové délky, i přes komplikace spojené s fluorescencí.

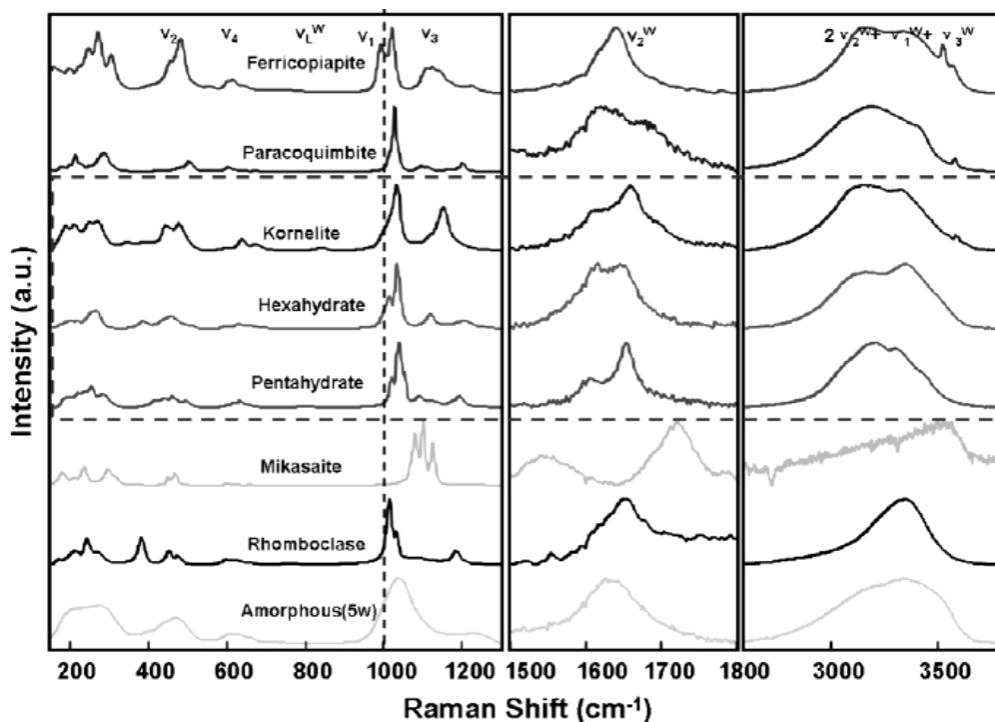
Spektrální rozlišení detektoru je druhým významným parametrem, jenž výrazně ovlivňuje podobu získaného spektra. Nízké rozlišení způsobí, že pásy budou širší a celé spektrum hladší. Následkem tohoto se dupletové pásy mohou jevit jako jeden pás. Obdobný problém nastává, když se vedle sebe nachází dvě signatury s odlišnou relativní intenzitou. Jejich spojením vznikne výrazně asymetrický duplet. Protože pro jednoznačnou identifikaci jsou nutné dva a více pásů pro každou látku, zvláště měří-li se jejich vzájemná směs, spektra ovlivněná nízkým rozlišením nemusí poskytovat dostatek relevantních signálů. Z tohoto důvodu je doporučováno při využití klasických databází používat detektory se spektrálním rozlišením  $8 \text{ cm}^{-1}$  pro minerály, respektive  $16 \text{ cm}^{-1}$  pro organické sloučeniny (Jorge-Villar et Edwards 2006).

### **3.3 Studium sulfátů**

Minerály ze skupiny sulfátů jsou v současné době pomocí Ramanovy spektroskopie intenzivně studovány. Význam hydratovaných sulfátů jako potencionálních ukazatelů marsovského prostředí vedl k uskutečnění řady laboratorních testů soustředujících se na podmínky vzniku, pole stability a fázové přechody těchto minerálů s využitím některých



spektroskopických metod, včetně Ramanových spektrometrů. Vítaným důsledkem těchto experimentů prováděných na laboratorně připravených vzorcích široké palety minerálů je získání velkého množství spekter, které se uplatní při analýzách neznámých vzorků. Ačkoli je skupina sulfátů velmi různorodá, pokusná měření ukazují, že jednotlivá spektra jsou si relativně podobná. Jedinečné signatury se nacházejí ve spektrální oblasti  $150\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ , kde dominují základní vibrační módy  $\text{SO}_4$  tetraedrů. Nejintenzivnější pás odpovídá symetrickému stretching módu  $\nu_1$  a zpravidla se nachází v rozmezí  $950\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ . Podoba pásů (šířka) také reflektuje strukturální rozdíly mezi příbuznými minerály. U hydratovaných Ca-, Mg- a Fe-sulfátů lze vysledovat korelaci mezi polohou  $\nu_1$  pásu a stupněm hydratace. Více molekul vody v krystalové mřížce zvyšuje vliv vodíkových vazeb na  $\text{SO}_4$  tetraedry a efektivně snižuje jejich vibrační energii. Výsledkem je posun  $\nu_1$  pásu k vyšším frekvencím se snižujícím se obsahem vody (Obr. 4). Dalším identifikačním znakem se ukazují být vibrační módy vody, především signatury představující stretching módy v rozsahu  $2600\text{ až }3800\text{ cm}^{-1}$ . Lze též rozlišit přítomnost strukturální vody a samostatné  $\text{OH}^-$  skupiny. Poloha a vzhled těchto pásů reflektuje stupeň hydratace minerálu (Kuebler et al. 2001; Wang et al. 2006; Chio et al. 2004, 2005; Frost et al. 2006; Ling et Wang 2010).



**Obr. 4:** Ramanova spektra osmi syntetizovaných bezvodých a hydratovaných železitých sulfátů. Rozsah  $150\text{ až }1500\text{ cm}^{-1}$ : vibrační módy  $\text{SO}_4$  tetraedrů, lze si povšimnout posunu nejintenzivnější signatury doleva se vzrůstajícím stupněm hydratace; rozsah  $1500\text{ až }1800\text{ cm}^{-1}$ : bending módy vody; rozsah  $2600\text{ až }3600\text{ cm}^{-1}$ : stretching módy vody. Ling et Wang 2010.

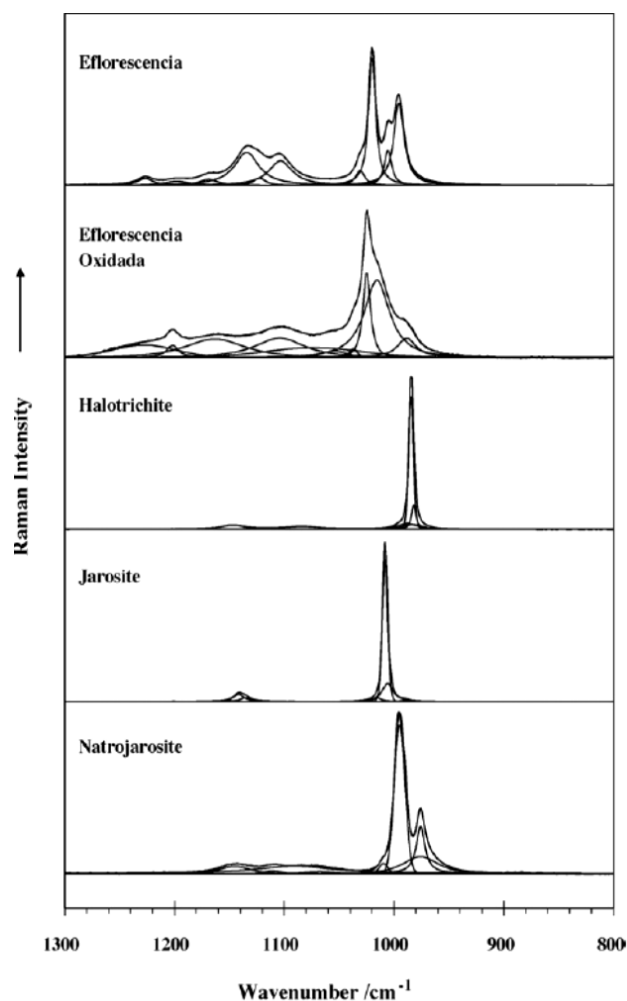
Během příprav pro budoucí dálkově řízené exobiologické mise je věnována velká pozornost studiu sulfátů v přirozených podmínkách a jejich rozpoznání s ohledem na hledání známek života. Na Zemi není nožné nalézt místo, které by se zcela shodovalo s marsovskými podmínkami. Avšak v souladu s názory pokládající možné marsovské organismy za protějšky pozemských extrémofilů, bylo navrženo několik oblastí, které lze z pohledu extrémofilů téměř považovat za analogy k marsovskému prostředí. V současné době nebo blízké budoucnosti je snaha na těchto lokalitách provádět exobiologický výzkum s pomocí laboratorních nebo přenosných Ramanových spektrometrů (viz dále).

### **3.3.1 Río Tinto (Španělsko)**

Río Tinto je recentní sulfidová alterační oblast typická vznikem vod s vysokou koncentrací kyseliny sírové a železa a srážením sulfátů. Řeka se nalézá v jihozápadním Španělsku a pravděpodobně vzniká soutokem tří menších toků v Iberském pyritovém pásu. U města Huelva se vlévá do Atlantického oceánu. Iberský pyritový pás je geologická struktura hydrotermálního původu 250 km dlouhá, mezi 25 a 70 km široká a jedná se o jedno z největších světových ložisek sulfidů kovů (pyrit, Cu, Pb, Zn, Ag, As, Au, Hg, Sn aj.). Voda v řece má v celé délce toku (100 km) prakticky konstantní pH kolem 2,3 a vysokou koncentraci těžkých kovů. Takto nízké pH je kromě přítoku kyselých důlních vod způsobeno především mikrobiální činností, během které je pyrit biodegradován na železité a síranové ionty. Velmi charakteristická je vysoká koncentrace  $\text{Fe}^{3+}$ , protože nízké pH zabraňuje vysrážení. Navíc samotné železité ionty svojí hydrolyzou produkují další  $\text{H}^+$  (Amils et al. 2007). Význam oblasti jako exobiologického analogu spočívá v dobré znalosti podmínek, za kterých se na lokalitě tvoří oxidy a sulfáty železa. V sedimentech říčních teras jsou uchovány záznamy o působících diagenetických procesech, které lze využít při studiu podobných sedimentů v Meridiani Planum na Marsu (Fernández-Remolar et al. 2006). Taktéž mikrobiální komunity acidofilů mohou sloužit jako model pro marsovské organismy (Amils et al. 2007). Vzorky z toku Río Tinto byly analyzovány Ramanovou spektroskopií v laboratoři (Rull et al. 2008) i v terénu (Rull et al. 2009). Podle získaných spekter byly sulfáty dobře identifikovatelné, stejně tak i organické sloučeniny dokládající přítomnost mikrobiálního života (Edwards et al. 2007).

### 3.3.2 El Jaroso (Španělsko)

Lokalita El Jaroso se nachází v horách Sierra Almagrera v jihovýchodním Španělsku a je součástí „jaroského hydrotermálního systému“ (Jaroso Hydrothermal System - JHS). Tento rozsáhlý systém představuje model vzniku supergenních sulfátů souvisejících s polymetalickými sulfidy a sulfosolemi, které jsou geneticky spojeny se spodnomiocénním vápenato-alkalickým vulkanismem. Hydrotermální zvětvávání za účasti kyseliny sírové dalo vzniknout řadě oxidů a sulfátů, z nichž nejhojnějším je jarosit. Vlastní lokalita je vlastně nejlepším odkryvem ložiska (2 km × 4,5 km), na kterém dosahuje mineralizace a alterace na povrchu největší míry (Martinez-Frías et al. 2004). Předpokládáme-li na Marsu rozsáhlou vulkanickou činnost a výskyt vody (Bibring et al. 2006), je možné, že se vytvářely i hydrotermální systémy podobné tomu v El Jarosu. Proto může studium tohoto hydrotermálního systému posloužit k objasnění zdrojů a distribuce vody nebo síry v podobných marsovských systémech. V tomto ohledu je důležité umět rozpoznat indikační minerály. El Jaroso jako typová lokalita pro jarosit a s výskytem celé řady jiných sulfátů je v centru zájmu při testování Ramanových spektrometrů uplatňujících se při jejich určování (Frost et al. 2007, Rull et al. 2008, 2010).



**Obr. 5:** Ramanova spektra jarositu, halotrichitu a natrojarositu z lokality El Jaroso (633 nm). Frost et al. 2007.

### 3.3.3 Atacama (Chile)

Poušť Atacama se rozkládá na území severního Chile mezi pohořím And a Tichým oceánem a je považována za jedno z nejsušších míst na Zemi. Ve středu pouště naprší méně než 10 mm srážek za rok a téměř schází vegetační pokryv cévnatých rostlin. Aridní režim klimatu přetrvává již od středního miocénu, což z Atacamy dělá jednu z nejstarších pouští vůbec. Extrémní aridita je způsobena unikátním tvarem georeliéfu, který zamezuje přístup vlhkým

vzduchovým hmotám ze západu nebo z východu. Podobný vliv má i studený Humboldtův proud a pacifická anticyklona, které brání vlhkému oceánskému vzduchu dosáhnout pevniny. V oblasti se ve velké nadmořské výšce nachází množství uzavřených pánví ideálních pro vznik solných krust, slaných jezer nebo playas s četným výskytem halitu a sulfátů (sádrovec, blödit, glauberit, kainit, leonit). Tato prostředí jsou charakterizována vysokou mírou UV radiace ve srovnání s místy na úrovni hladiny oceánu, výraznými denními teplotními cykly a převahou výparu nad srážkami. V přítomnosti recentního vulkanismu lze taktéž očekávat nezanedbatelný vliv hydrotermálních zřidel a přínosu rozpuštěných prvků do systému (shrnuje Stivaletta et al. 2011). Spolu s nízkým obsahem organické hmoty, nízkým počtem detekovatelných půdních bakterií a přítomností více než jednoho chemického oxidantu je poušť Atacama ideálním analogem marsovských podmínek pro většinu exobiologických výzkumů (Navarro-Gonzalez et al. 2003). Ty se především soustřeďují na endolitní komunity halofilů, které jsou viditelných pouhým okem a překvapivě velmi druhově rozmanité (Stivaletta et al. 2011), nebo jejich zachovaných pozůstatků a mohou poskytovat cenný materiál pro studium a vyhledávání možného marsovského života. Protože endoliti osidlují výhradně průhledné horniny a krusty tvořené například sádrovcem, mohou se podle textury minerálu (masivní, jemně krystalický × velké číré krystaly) nacházet jen několik milimetrů pod povrchem v dosahu nedestruktivních spektroskopických metod, včetně Ramanovy spektroskopie. Ta již byla vyzkoušena na vzorcích z několika oblastí v Atacamě s přesvědčujícími výsledky o vhodnosti metody (Vítek et al. 2010).

Poušť Atacama není samozřejmě jediným místem s výskytem endolitních organismů na Zemi, je ale Marsu nejpodobnější. Při výzkumech lze využít i pouště nízkých zeměpisných šířek s rozsáhlými plochami solných sedimentů (Mojave, Údolí smrti aj.) nebo kontinentální sebchy (e.g. Edwards et al. 2006). Jelikož hlavním limitujícím faktorem pro endolity je množství dostupné vody, stejně vhodné jsou chladné polární pustiny v Arktidě a Antarktidě (e.g. Jorge-Villar et al. 2005).

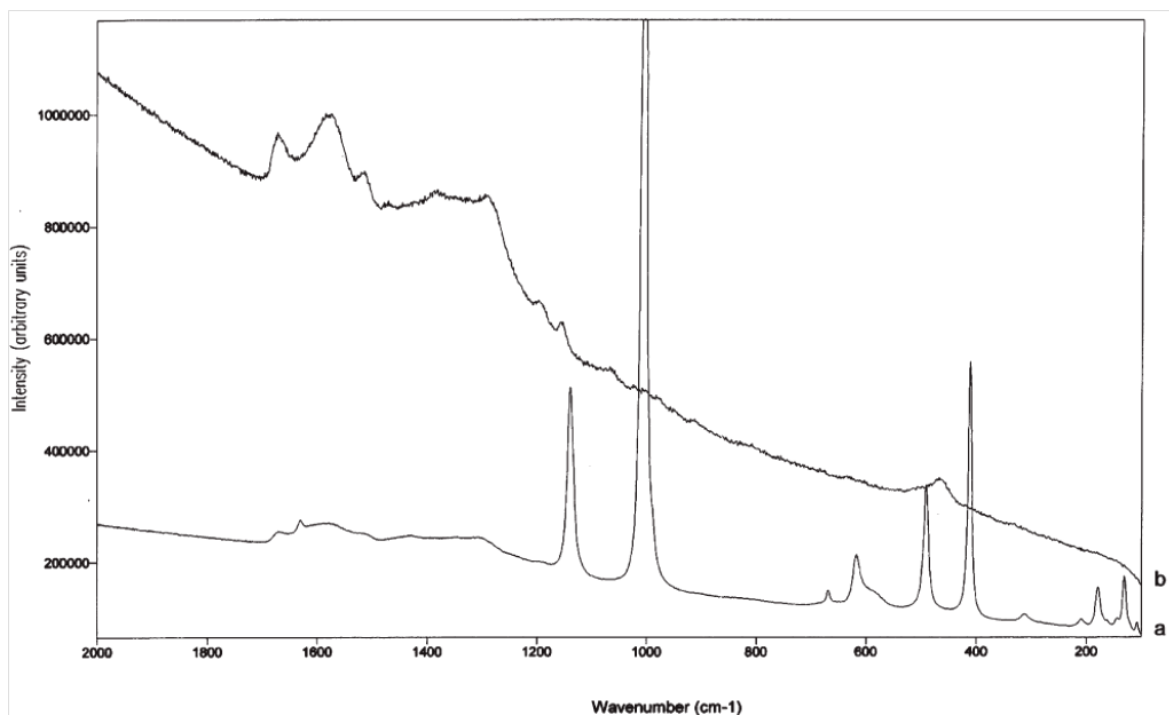
### **3.3.4 Kráter Haughton (Kanada)**

Kráter Haughton je impaktní struktura na ostrově Devon patřícím do Kanadského arktického souostroví a jeho stáří je odhadováno na 39 mil. let (svrchní eocén). V kráteru a okolí jsou patrné důkazy o hydrotermální aktivitě se sulfidovou, sulfátovou a karbonátovou mineralizací vyvolané vlastním dopadem vesmírného tělesa. V odkryvech se nalézají brekciovité horniny, jejichž dutiny vyplňují až metrové kusy srostlých krystalů čírého sádrovce (selenitu) vzniklého remobilizací síranů z nodulí přítomných v původní ordovické vápencové hornině.

Působením eroze a vody vznikly u povrchu solné krusty tvořené v dolních částech téměř čistým sádrovcem a v horních partiích pískovcem se sádrovcovým tmelem velmi podobným pískovcovým sedimentům zjištěných na Marsu (e.g. Murchie et al. 2009). V čirých selenitových krystalech přebývají podél trhlin v hloubce až 50 mm kolonie endolitů. Vzhledem k tomu, že tento sádrovec není vytvořen evaporitovým procesem, obsahuje pouze limitované množství vody, která není ani abnormálně slaná. Proto není toto prostředí omezeno výlučně jenom na halofilní druhy. Selenit je také průsvitnější oproti protějškům vzniklých ve vodních nádržích evaporací, což umožňuje fotosyntézu dále od povrchu krystalu (Parnell et al. 2004). Je také mnohem snazší dostupnost mikrobiálních kolonií pro spektroskopické analýzy, jak prokázalo měření Ramanových spekter ve vrstvách různých hloubek provedené Edwardsem et al. (2005) (Obr. 6).

### **3.3.5 NPR Soos (Česká republika)**

Rezervace Soos na západě České republiky je slibnou a dostupnou lokalitou pro praktické zkoušky Ramanových spektrometrů. Na malém prostoru se nachází ojedinělá kombinace rašelinišť kvartérního stáří s vývěry minerálních vod a výrony plynů spjatými s tektonickými liniemi chebsko-domažlického příkopu (Rojík 2007) Vytváří se tím ideální podmínky pro rozsivkovou flóru a tvorbu křemeliny. Přínos minerálních solí v průběhu diagenese organogenních sedimentů umožnil v křemelině vznik pyritu nebo různě hydratovaných Fe-oxidů. V minulosti bylo území částečně lidskou činností odvodněno a v okolí tělesa křemeliny se vytvořily silně zasolené polygonální půdy. Zvětráváním sulfidů a dalších minerálů (vivianitu, limonitu, palliarditu) vznikají vitriolové vody s pH okolo 1, bohaté především na síranové anionty. Po smíšení s mineralizovanou vodou přiváděnou prameny evaporací vznikají rozsáhlé různobarevné výkvěty tvořené převážně sádrovcem a hydratovanými Fe- a Na-sulfáty (Hájek et Vízdal 1998), podrobnému mineralogickému průzkumu se ale prozatím nikdo nevěnoval. V okolí mofet a v nádržkách kyselé vody byl během celkového botanického výzkumu zjištěn výskyt sinic a některých eukaryot typických pro kyselé prostředí. Bezprostředně u vývěrů kyselek se vyskytovaly druhy adaptované na vyšší salinitu (Lederer et al. 1998). Ačkoli rezervace Soos nenabízí příliš blízké podmínky k těm marsovským, přítomnost evaporitových sulfátů a extrémofilů osidlujících kyselé a salinní prostředí z ní dělá lokalitu exobiologického významu.



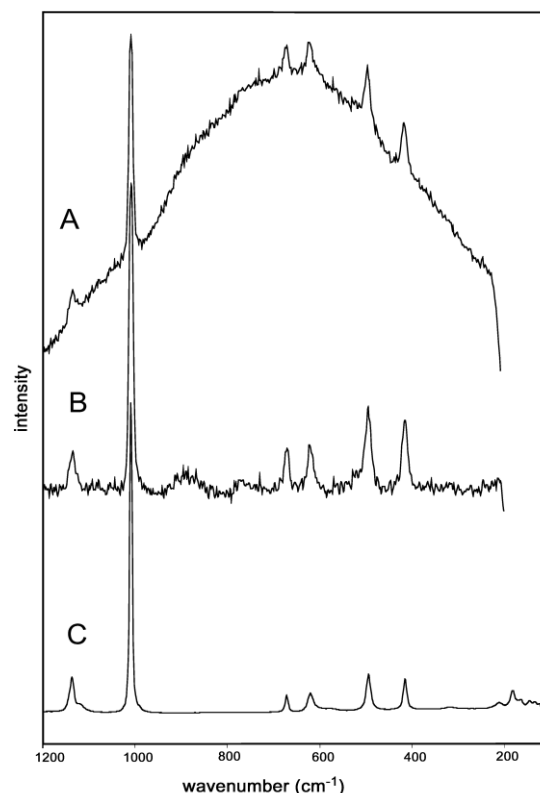
**Obr. 6:** Ramanova spektra (785 nm) sádrovcového krystalu a kolonie halofilních sinic. (a) spektrum na povrchu sádrovce; (b) spektrum vrstvy obsahující kolonii sinic s viditelnými signaturami pigmentů a znatelně slabšími signaturami sádrovce. Edwards et al. 2005.

### 3.4 Přenosné Ramanovy spektrometry

Technologický pokrok v posledním desetiletí umožnil zkonstruovat částečně či zcela přenosné Ramanovy spektrometry, které se úspěšně používají nejen v přírodních vědách, ale své uplatnění rovněž našly v oblasti forenzních věd, archeologii či ve výtvarném umění. Nejvýznamnější předností těchto kompaktních přístrojů je možnost provádět měření in situ a získat cenné informace o totožnosti neznámé látky prakticky okamžitě i ve venkovních podmínkách. Lze tak přímo identifikovat vzorky minerálů, které na základě vzhledu lze v terénu určit jen stěží a odběr pro analýzu tradičními laboratorními či mikroskopickými metodami by byl zbytečně komplikovaný nebo zdlouhavý. V některých situacích je také nutné provádět analýzy co nejdříve, protože vzorek může podléhat změnám v čase. Spolehlivost přenosných spektrometrů byla v terénních podmínkách již ověřována (Jehlička et al. 2009a), nicméně praktické zkoušky ukázaly dílčí problémy, které vyplývají z technických parametrů přístrojů.

Na rozdíl od laboratorních spektrometrů, u kterých není problematické používat více laserů o různé vlnové délce a podle potřeby je zaměřovat, jsou přenosné spektrometry v současnosti vybaveny pouze jedním laserem (obvykle diodovým), jehož vlnová délka nemusí být s ohledem na absorpci nebo fluorescenci vhodná pro různě zabarvené materiály. Vhodnou změnou v parametrech ozáření vzorku (výkon laseru, doba ozáření a měření, počet opakování) lze dosáhnout výrazně lepších výsledků, nicméně ovládání a úprava nastavení je omezeno softwarem přístroje, který nemusí umožňovat zcela libovolné nastavení. Srovnání spekter získaných laboratorním a přenosným spektrometrem je na Obr. 7. Odlišnou velikost od laboratorních přístrojů má i ozářená plocha vzorku. V laboratoři se lze zaměřit na částice řádově v jednotkách  $\mu\text{m}$  a získat odpovídající spektra. U mobilních přístrojů je ozářena kruhová oblast o průměru cca 1,5 mm, ve které se může nalézat více druhů minerálů. Pro získání spektra bez vlivu příměsí je proto nutné měřit pouze zrna nebo krystaly podobných či větších rozměrů. Velkým nedostatkem detektorů je nízké spektrální rozlišení, jež může negativně ovlivnit získaná spektra. Dalším omezením u některých přístrojů je nedostatečný spektrální rozsah (u jednotlivých přístrojů se liší, pohybuje se v hodnotách 200 až  $3000\text{ cm}^{-1}$ ), ve kterém se nemusí nacházet všechny významné Ramanovy pásy analyzované látky. Obzvláště ve směsích, kde je k úspěšné identifikaci potřeba 2 a více signatur, by toto omezení mohlo vést k přehlédnutí některých důležitých složek. Pro pokročilejší aplikace je proto do budoucna nutné tento technický parametr zásadně vylepšit (Jehlička et al. 2011) a zároveň se zaměřit na tvorbu databází specializovaných na takto úzké spektrální oblasti.

Při práci v terénu se objevují některé další rušivé faktory. Přístroje jsou dnes z větší části koncipovány pro držení v ruce i během ozařování vzorku. Při krátkodobém měření čistých



**Obr. 7:** Ramanova spektra sádrovce (785 nm) získaná přenosným a laboratorním Ramanovým spektrometrem. Jehlička et al. 2009b.

(A): neupravené spektrum (př. spektrometr Ahura First Defender XL)

(B): zpracované spektrum (př. spektrometr Ahura First Defender XL)

(C) spektrum získané laboratorním mikrospektrometrem (Renishaw InVia Reflex).

krystalických látek v řádech sekund není obtížné udržet přístroj kvůli fokusaci zcela stabilní. Delší akumulace nicméně vyžadují setrvání přístroje v klidu po delší dobu, kdy už může být stabilizace problémem. V každé podobné situaci je tedy vhodné používat stativ či podobné fixační zařízení. Ve venkovních prostorech se přidává vliv slunečního světla, které se může v získaném záznamu projevit jako výrazný šum. Ačkoli se toto projevuje u každého přístroje jinak vzhledem k odlišné doporučené měřicí vzdálenosti od vzorku a jiné konstrukci, měla by být podle situace snaha vzorek při měření zakrývat.

V rámci technických možností podávají přenosné Ramanovy spektrometry kvalitní výsledky v terénních podmínkách i na obtížně určitelných sulfátech. Zvláště identifikace sekundárních sulfátů vzniklých zvětráváním je pro jejich rozsáhlý stupeň hydratace, širokou izomorfii a tvorbu mechanických směsí v terénu tradičním způsobem těžko proveditelná. Na lokalitách obvykle vytváří bílé až lehce zbarvené solné kůry nebo povlaky a celistvé, masivní nebo jemně krystalické agregáty, jejichž složení se navíc může v čase relativně rychle měnit. Zásadní vliv zde má vydatnost srážek, protože sulfáty snadno podléhají dehydrataci a během období sucha ztrácí vodu. Rychlé změření vzorku v místě přirozeného výskytu minerálu a jeho jednoznačné určení je neocenitelnou pomůckou během terénního výzkumu. Identifikace sulfátů na základě Ramanových spekter získaných přenosnými spektrometry je dobře proveditelná i v omezeném spektrálním rozsahu, což se potvrdilo při měření demonstrativních vzorků (Jehlička et al. 2009b) i přímo na odkrytých zvětralinách tvořené přirozenými sulfáty (Rull et al. 2009, 2010). Jistá kontroverze přetrvává v otázce nejvhodnější vlnové délky použitého laseru. Praktické zkoušky ukázaly, že vhodnějším je laser v zelené části spektra (500-550 nm) než v blízkém infračerveném (nad 760 nm), protože podává lepší výsledky

u některých barevných minerálů (Jehlička et al. 2011). Sběr Ramanových spekter na co nejširším okruhu dostupných minerálů je základní předpoklad pro vznik databáze, na jejímž základě se metoda bude moci uplatnit jako identifikační nástroj v geologických vědách.

### **3.5 ExoMars rover**

Předpokládané zařazení Ramanova spektrometru do speciální soupravy analytických přístrojů určených výhradně exobiologickým účelům (Pasteur payload), kterým bude vybaven ExoMars rover v rámci evropsko-ruské mise ExoMars, si vyžádalo speciální návrh vlastního přístroje. Konstrukce přístroje by měla být extrémně kompaktní a kvůli omezené nosnosti sondy i co nejlehčí. Velký důraz je kladen i na nízkou spotřebu elektrické energie. Současný



prototyp s nezbytným vybavením váží lehce přes 2 kilogramy a v zátěži spotřebuje kolem 30 wattů.

Základní myšlenkou celého projektu je vrtání do hloubky cca 1-2 metrů a poté z celého profilu odebírat vzorky, které budou dopraveny dovnitř analytické laboratoře. Zde bude odebraný materiál rozdrcen na jemný prášek a postupně analyzován. Ramanova spektroskopie má poskytnout základní minerální a organickou analýzu marsovské půdy a hornin a sloužit k porovnání s výsledky dalších metod. Optika přístroje by měla umožňovat měření částic o velikosti 20 až 100  $\mu\text{m}$ . Asi nejdůležitějším parametrem je vlnová délka budícího laseru. Z důvodu potlačení fluorescence a absorpce některých materiálů byla kompromisně vybrána vlnová délka 532 nm (Courreges-Lacoste et al. 2007, <http://exploration.esa.int/science-e/www/object/index.cfm?fobjectid=45103&fbodylongid=2130>, 21. 8. 2012).

V současné době probíhá jednání mezi Evropskou vesmírnou agenturou (ESA) a Federální kosmickou agenturou (Roskosmos) o revizi mise ExoMars a jejích jednotlivých součástí, proto se nemusí informace zde uvedené zcela shodovat se situací, která možná nastane v době vypuštění sondy po roce 2018.

## 4. Závěr

Sulfáty se zdají být vhodné minerály pro dešifrování geologických a environmentálních podmínek v dávné i současné historii Marsu. Jejich objevem byl předložen nezpochybnitelný důkaz o výskytu kapalné vody a specifických podmínek, které mohly vést ke vzniku života. Pozemské analogy takového prostředí se rozkládají po celém světě a jejich zapojením do exobiologického výzkumu se lze naučit nezbytné dovednosti pro vyhledání a analýze míst, ve kterých by život mohl přebývat nebo by mohly být zachovány jeho fosilní pozůstatky. Pro tyto účely jsou vyvíjeny metody, které zajistí nedestruktivní, účinnou a jednoznačnou identifikaci typických minerálů nebo organických sloučenin potenciálně biogenního původu. Přední místo mezi těmito metodami zaujímá Ramanova spektroskopie. Pro plné rozvinutí této metody je nezbytné provádět praktické testy na exobiologických vzorcích a stanovit nejvhodnější technické parametry pro úspěšnou identifikaci. Výrazným přínosem se stala dostupnost přenosných Ramanových spektrometrů schopných práce v terénních podmínkách a jejich použití v exobiologických analozích. Sulfáty patří mezi významné minerály těchto lokalit a jejich studiu je věnována velká pozornost. I přes provedení množství laboratorních zkoušek a úspěšnému odzkoušení Ramanových spektrometrů při identifikaci sulfátů v terénu, stále zbývá velký prostor pro další bádání. S blížící se misí ExoMars, jejíž rover by měl být Ramanovým spektrometrem vybaven, je nutné i nadále rozšiřovat databáze o nová Ramanova spektra syntetických i přírodních sulfátů, testovat nejvhodnější vlnové délky budícího laseru a rozvíjet metodiku měření sulfátů v terénu na lokalitách považovaných za exobiologické analogy Marsovského prostředí.

## 5. Přehled použité literatury

- Amaral, G., Martinez-Frias, J., Vázquez, L., 2007. UV Shielding Properties of Jarosite Vs. Gypsum: Astrobiological Implications for Mars. *World Appl. Sci. J.*, 2(2): 112-116.
- Amils, R., González-Toril, E., Fernández-Remolar, D., Gómez, F., Aguilera, Á., Rodríguez, N., Malki, M., García-Moyano, A., Fairén, A. G., de La Fuente, V., Luis Sanz, J., 2007. Extreme environments as Mars terrestrial analogs: The Rio Tinto case. *Planet. Space Sci.*, 55: 370–381
- Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W., Nichols, M. C. (eds.). *Handbook of Mineralogy*, Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA. <http://www.handbookofmineralogy.org/>.
- Aubrey, A., Cleaves, H. J., Chalmers, J. H., Skelley, A. M., Mathies, R. A., Grunthaner, F. J., Ehrenfreund, P., Bada, J. L., 2005. Sulfate minerals and organic compounds on Mars. *Geology*, 34(5): 357–360.
- Bandfield, J. L., 2002. Global mineral distributions on Mars. *J. Geophys. Res.*, 107: 5042.
- Barbieri, R., Stivaletta, N., 2011. Continental evaporites and the search for evidence of life on Mars. *Geol. J.*, 46: 513–524.
- Bibring J.-P., Langevin, Y., Mustard, J. F., Poulet, F., Arvidson, R., Gendrin, A., Gondet, B., Mangold, N., Pinet, P., Forget, F., the OMEGA team, 2006. Global Mineralogical and Aqueous Mars History Derived from OMEGA/Mars Express Data. *Science*, 312(5772): 400-404.
- Blaney, D. L., and T. B. McCord, 1995. Indications of sulfate minerals in the Martian soil from Earth-based spectroscopy. *J. Geophys. Res.*, 100(E7): 14433–14441.
- Clark, B. C., Baird, A. K., Rose, H. J., Toljmin, P., Keil, K., Castro, A. J., Kelliher, W. C., Rowe, C. D., Evans, P. H., 1976. Inorganic Analyses of Martian Surface Samples at the Viking Landing Sites. *Science*, 194(4271): 1283-1288.
- Clark, B. C., Van Hart, D. C., 1981. The Salts of Mars. *Icarus*, 45(2): 370-378.
- Cockell, Ch. S., Knowland, J., 1999. Ultraviolet radiation screening compounds. *Biol. Rev.*, 74(3): 311-345.
- Courreges-Lacoste, G. B., Ahlers, B., Rull Pérez, F., 2007. Combined Raman spectrometer/laser-induced breakdown spectrometer for the next ESA mission to Mars. *Spectrochim. Acta A*, 68(4): 1023–1028.
- Edwards, H. G. M., Mohsin, M. A., Sadooni, F. N., Hassan N. F. N., Munshi, T., 2006. Life in the sabkha: Raman spectroscopy of halotrophic extremophiles of relevance to planetary exploration. *Anal. Bioanal. Chem.*, 385(1): 46–56.
- Edwards, H. G. M., Vandenabeele, P., Jorge-Villar, S. E., Carter, E. A., Rull Perez, F., Hargreaves, M. D., 2007. The Rio Tinto Mars Analogue site: An extremophilic Raman spectroscopic study. *Spectrochim. Acta A*, 68(4): 1133–1137.

- Edwards, H. G., Villar, S. E., Parnell, J., Cockell, C. S., Lee, P., 2005. Raman spectroscopic analysis of cyanobacterial gypsum halotrophs and relevance for sulfate deposits on Mars. *Analyst*, 130(6): 917-923.
- Fernandez-Remolar, D. C., Morris, R. V., Gruener, J. E., Amils, R., Knoll, A. H., 2005. The Río Tinto Basin, Spain: Mineralogy, sedimentary geobiology, and implications for interpretation of outcrop rocks at Meridiani Planum, Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 240(1): 149-167.
- Fishbaugh, K. E., Poulet, F., Chevrier, V., Langevin, Y., Bibring, J.-P., 2007. On the origin of gypsum in the Mars north polar region. *J. Geophys. Res.*, 112, E07002.
- Frost, R. L., Weier, M., Martinez-Frias, J., Rull, F., Reddy, B. J., 2007. Sulphate efflorescent minerals from El Jaroso Ravine, Sierra Almagrera—An SEM and Raman spectroscopic study. *Spectrochim. Acta A*, 66(1): 177–183.
- Frost, R. L., Wills R.-A., Weier, M. L., Martens, W., Mills, S., 2006. A Raman spectroscopic study of selected natural jarosites. *Spectrochim. Acta A*, 63(1): 1–8.
- Gendrin, A., Mangold N., Bibring, J.-P., Langevin, Y., Gondet, B., Poulet, F., Bonello, G., Quantin, C., Mustard, J., Arvidson, R., LeMouélic, S., 2005. Sulfates in Martian Layered Terrains: The OMEGA/Mars Express View. *Science*, 307(5715): 1587-1591.
- Gooding, J. L., Zolensky, M. E., & Wentworth, S. J., 1991. Aqueous alteration of the Nakhla meteorite. *Meteoritics*, 26: 135-143.
- Hájek, M., Vízdal, P., 1998. Prostorová hydrologická struktura NPR SOOS. In: Lederer, F., Chocholoušková, Z. (eds.) *Flóra a vegetace minerálních pramenů a rašelinišť NPR Soos. Sborník katedry biologie PEF ZČU, Plzeň*, 3-13.
- Chio, Ch. H., Sharma, S. K., Muenow, D. W., 2004. Micro-Raman studies of gypsum in the temperature range between 9 K and 373 K. *Am. Mineral*, 89 (2004): 390-395.
- Chio, Ch. H., Sharma, S. K., Muenow, D. W., 2005. Micro-Raman studies of hydrous ferrous sulfates and jarosites. *Spectrochim. Acta A*, 61(10): 2428–2433.
- Chipera, S. J., Vaniman, D. T., 2007. Experimental stability of magnesium sulfate hydrates that may be present on Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71(1): 241–250.
- Jambor, J. L., Nordstrom, D. K., Alpers Ch. N., 2000. Metal-sulfate Salts from Sulfide Mineral Oxidation. In: Alpers Ch. N., Jambor, J. L., Nordstrom, D. K. (eds.) *Sulfate minerals: crystallography, geochemistry, and environmental significance*. Mineralogical Society of America, Washington, str. 303-305.
- Jehlička, J., Culka, A., Vandenabeele, P., Edwards, H. G. M., 2011. Critical evaluation of a handheld Raman spectrometer with near infrared (785 nm) excitation for field identification of minerals. *Spectrochim. Acta A*, 80(1): 36–40.
- Jehlička, J., Vitek, P., Edwards, H. G. M., Hargreaves, M. D., Čapoun, T., 2009a. Application of portable Raman instruments for fast and non-destructive detection of minerals on outcrops. *Spectrochim. Acta A*, 73(2): 410–419.

- Jehlička, J., Vítek, P., Edwards, H. G. M., Hargreaves, M. D., Čapoun, T., 2009b. Fast detection of sulphate minerals (gypsum, anglesite, baryte) by a portable Raman spectrometer. *J. Raman Spectrosc.*, 40(8): 1082–1086.
- Jerz, J. K., Rimstidt J. D., 2003. Efflorescent iron sulfate minerals: Paragenesis, relative stability, and environmental impact. *Am. Mineral.*, 88: 1919–1932.
- Jorge-Villar, S. E., Edwards, H. G. M., 2006. Raman spectroscopy in astrobiology. *Anal. Bioanal. Chem.*, 384(1): 100-113.
- Jorge-Villar, S. E., Edwards, H. G. M., Cockell, Ch. S., 2005. Raman spectroscopy of endoliths from Antarctic cold desert environments. *Analyst*, 130(2): 156–162.
- King, P. L., McLennan, S. M., 2010. Sulfur on Mars. *Elements*, 6(2): 107-112.
- Klein, C., 2002. *Manual of Mineral Science, 22nd Edition*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 656 str.
- Klingelhöfer, G., Morris, R. V., Bernhardt, B., Schröder, C., Rodionov, D. S., de Souza, P. A. Jr, Yen, A., Gellert, R., Evlanov, E. N., Zubkov, B., Foh, J., Bonnes, U., Kankeleit, E., Gütlich, P., Ming, D. W., Renz, F., Wdowiak, T., Squyres, S. W., Arvidson, R. E., 2004. Jarosite and Hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mössbauer Spectrometer. *Science*, 306(5702): 1740-1745.
- Kuebler, K. E., Wang, A., Abbott, K., Haskin, L. A., 2001. Can we detect carbonate and sulfate minerals on the surface of Mars by Raman spectroscopy?. In: *32nd Annual Lunar and Planetary Science Conference*, Houston, Texas, March 12-16, 2001, č. abstr. 1889.
- Lane, M. D., Dyar, M. D., Bishop, J. L., 2004. Spectroscopic evidence for hydrous iron sulfate in the Martian soil. *Geophys. Res. Lett.*, 31(19): L19702.
- Lane, M. D., Bishop, J. L., Dyar, M. D., King P.L., Hyde B. C., Parente M., 2008. Mineralogy of the Paso Robles soils on Mars. *Am. Mineral.*, 93: 728-739.
- Langevin, Y., Poulet, F., Bibring J.-P., Gondet, B., 2005. Sulfates in the North Polar Region of Mars Detected by OMEGA/Mars Express. *Science*, 307(5715): 1584-1586.
- Lederer, F., Gardavský, A., Lukešová, A., Kubečková, K., Čápková, R., Lodrová, E., Trojánková, K., 1998. Biodiverzita a ekologie sinic a řas minerálních pramenů a rašelinišť na území NPR Soos a v okolí Františkových lázní a Mariánských lázní. In: Lederer, F., Chocholoušková, Z. (eds.) *Flóra a vegetace minerálních pramenů a rašelinišť NPR Soos*. Sborník katedry biologie PEF ZČU, Plzeň, 14-58.
- Ling, Z. C., Wang, A., 2010. A systematic spectroscopic study of eight hydrous ferric sulfates relevant to Mars. *Icarus*, 209(2): 422-433.
- Marion, G. M., Kargel, J. S., Catling, D. C., 2008. Modeling ferrous–ferric iron chemistry with application to martian surface geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72(1): 242–266.
- Moore, W. J., 1979. *Fyzikální chemie*, SNTL - Nakladatelství technické literatury, Praha, 976 str.

- Murad, E., Rojik, P., 2004. Jarosite, schwertmannite, goethite, ferrihydrite and lepidocrocite: the legacy of coal and sulfide ore mining. In: *SuperSoil 2004: 3rd Australian New Zealand Soils Conference*, University of Sydney, Australia, 5 – 9 December, 2004.
- Murchie, S. L. a 16 spolupracovníků, 2009. A synthesis of Martian aqueous mineralogy after 1 Mars year of observations from the Mars Reconnaissance Orbiter. *J. Geophys. Res.*, 114, E00D06.
- Navarro-Gonzalez, R., Rainey, F. A., Molina, P., Bagaley, D. R., Hollen, B. J., de la Rosa, J., Small, A. M., Quinn, R.C., Grunthaner, F. J., Cáceres, L., Gomez-Silva, B., McKay, C. P., 2003. Mars-Like Soils in the Atacama Desert, Chile, and the Dry Limit of Microbial Life. *Science*, 302(5647): 1018–1021.
- Nordstrom, D. K., Alpers, C. N., 1999. Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 96(7): 3455–3462.
- Parnell, J., Lee, P., Cockell, C. S., Osinski, G.R., 2004. Microbial colonization in impact-generated hydrothermal sulphate deposits, Haughton impact structure, and implications for sulphates on Mars. *Int. J. Astrobiol.*, 3(3): 247-256.
- Peterson, R. C., Nelson, W., Madu, B., Shurvell, H. F., Meridianiite: A new mineral species observed on Earth and predicted to exist on Mars. *Am. Mineral.*, 92(10): 1756–1759.
- Rojík, P., 2007. Přehled geologie Chebské pánve. In: *Sborník Krajského muzea Karlovarského kraje 2006*, Krajské muzeum Karlovarského kraje Muzeum Cheb, Cheb.
- Rothschild, L. J., 1990. Earth Analogs for Martian Life. Microbes in Evaporites, a New Model System for Life on Mars. *Icarus*, 88(1): 246-260.
- Rull, F., Klingelhöfer, G., Martinez-Frias, J., Fleischer, I, Medina, J. & Sansano, A., 2010. In-Situ Raman, LIBS and Mössbauer Spectroscopy of Surface Minerals at Jaroso Ravine and Related Areas in Sierra Almagrera (Almeria-Spain). In: *41st Lunar and Planetary Science Conference*, The Woodlands, Texas, March 1-5, 2010, č. abstr. 2736.
- Rull, F., Fleischer, I, Martinez-Frias, J., Sanz, A., Upadhyay, C., Klingelhöfer, G., 2008. Raman and Mössbauer Spectroscopic Characterisation of Sulfate Minerals from the Mars Analogue Sites at Rio Tinto and Jaroso Ravine, Spain. In: *39th Lunar and Planetary Science Conference*, League City, Texas, March 10-14, 2008, č. abstr. 1616.
- Rull, F., Sansano, A., Sobron, P., Lafuente, B., Sarrazin, P., Gailhanou, M., Blake, D., 2009. Raman and XRD Field Characterisation of Sulfate Efflorescences at Rio Tinto (Spain). In: *40th Lunar and Planetary Science Conference*, The Woodlands, Texas, March 23-27, 2009, č. abstr. 1974.
- Sagan, C., Lederberg, J., 1976. The Prospects for Life on Mars: A Pre-Viking Assessment. *Icarus*, 28(2): 291-300.
- Spencer, R. J., 2000. Sulfate Minerals in Evaporite Deposits. In: Alpers Ch. N., Jambor, J. L., Nordstrom, D. K. (eds.) *Sulfate minerals: crystallography, geochemistry, and environmental significance*. Mineralogical Society of America, Washington, 173-192.

- Stivaletta, N., Barbieri, R., López-García, P., Cevenini, F., 2011. Physicochemical Conditions and Microbial Diversity Associated with the Evaporite Deposits in the Laguna de la Piedra (Salar de Atacama, Chile). *Geomicrobiol. J.*, 28(1): 83–95.
- Strunz, H. Nickel, E. H., 2001. *Strunz Mineralogical Tables* (9 ed.), Stuttgart: Schweizerbart, 869 str.
- Villar, S. E., Edwards, H. G. M., Worland, M. R., 2005. Comparative Evaluation Of Raman Spectroscopy At Different Wavelengths For Extremophile Exemplars. *Origins Life Evol. B.*, 35(5): 489-506.
- Vítek, P., Edwards, H. G. M., Jehlička, J., Ascaso, C., De Los Ríos, A., Valea, S., Jorge-Villar, S. E., Davila, A. F., Wierzchos, J., 2010. Microbial colonization of halite from the hyper-arid Atacama Desert studied by Raman spectroscopy. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 368(1922): 3205-3221.
- Vítek, P., Jehlička, J., Edwards, H. G. M., Osterrothová, K., 2009. Identification of  $\beta$ -carotene in an evaporitic matrix—evaluation of Raman spectroscopic analysis for astrobiological research on Mars. *Anal. Bioanal. Chem.*, 393(8) 1967–1975.
- Wang, A., Freeman, J. J., Jolliff, B. L., Chou, M., 2006. Sulfates on Mars: A systematic Raman spectroscopic study of hydration states of magnesium sulfates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70(24): 6118–6135.
- Waren, J. K., 2006. *Evaporites : Sediments, Resources and Hydrocarbons*, Springer, 1052 str.
- Zhu, M., Xie, H., Guan, G., Smith, R. K., 2006. Mineral and Lithologic Mapping of Martian Low Albedo Regions Using OMEGA Data. In: *37th Annual Lunar and Planetary Science Conference*, League City, Texas, March 13-17, 2006, č. abstr. 2173.
- Zimbelman, D.R., Rye, R.O., Breit G. N., 2005. Origin of secondary sulfate minerals on active andesitic stratovolcanoes. *Chemical Geology*, 215(1-4) 37-60.

**www stránky:**

<http://exploration.esa.int/science-e/www/object/index.cfm?fobjectid=45103&fbodylongid=2130>, 21. 8. 2012

## Příloha č. 1

### Základní klasifikace sulfátů (Nickle-Strunz 2001, popis podle Anthony et al.)

Název	Vzorec	Soustava	Výskyt
Sulfáty bezvodé bez cizích aniontů			
Se středně velikými kationty			
<i>millosevičit</i>	$(Al,Fe^{3+})_2(SO_4)_3$	trigonální	solfatáry, vyhořelé uhelné haldy
<i>mikasait</i>	$Fe_2^{3+}(SO_4)_3$	trigonální	sublimáty v uhlonosných formacích
Se středně velikými a velikými kationty			
<i>eldfellit</i>	$NaFe(SO_4)_2$	monoklinická	fumaroly
<i>thenardit</i>	$Na_2SO_4$	ortorombická	lakustrinní evapority v aridním klimatu, dočasné výkvěty solí za různých podmínek, fumaroly
S velkými kationty			
<i>arkanit</i>	$K_2SO_4$	ortorombická	antropogenní důlní objekty (borovicové pražce), hydrotermální alterace
<i>mascagnit</i>	$(NH_4)_2SO_4$	ortorombická	fumaroly a solfatáry, vyhořelé uhelné haldy
<i>letovicit</i>	$(NH_4)_3H(SO_4)_2$	triklinická	vyhořelé uhelné haldy, horká zřídla
<i>glauberit</i>	$Na_2Ca(SO_4)_2$	monoklinická	kontinentální a mořské evapority, fumaroly
<i>anhydrit</i>	$CaSO_4$	ortorombická	evapority, dehydratace sádrovce, fumaroly a podmořské kuřáky, rudní hydrotermální žíly
<i>anglesit</i>	$PbSO_4$	ortorombická	oxidovaná zóna ložisek olova
<i>baryt</i>	$BaSO_4$	ortorombická	nízkoteplotní hydrotermální žíly, akcesorický minerál, VHMS ložiska
Sulfáty bezvodé s cizími anionty			
Se středně velikými kationty			
<i>antlerit</i>	$Cu_3(SO_4)(OH)_4$	ortorombická	oxidovaná zóna ložisek mědi ve vysoce kyselém prostředí v aridních regionech



<i>brochantit</i>	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	monoklinická	oxidovaná zóna ložisek mědi v nížce kyselém prostředí v aridních regionech
Se středně velikými a velikými kationty			
<i>alunit</i>	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	trigonální	alterace ortoklasem bohatých živeců kyselými roztoky
<i>ammonioalunit</i>	$(\text{NH}_4)\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	trigonální	kyselá minerální zřídla o teplotě pod 100 °C a s nízkým obsahem draslíku
<i>ammoniojarosit</i>	$(\text{NH}_4)\text{Fe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	trigonální	černé lignitické břidlice obsahující pyrit
<i>jarosit</i>	$\text{KFe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	trigonální	sekundární minerál ox. zón sulfid. ložisek, méně běžný nízkoteplotní minerál ve zřídlech
<i>natrojarosit</i>	$\text{NaFe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	trigonální	alterace pyritu za dostatku sodíku na sulfidických ložiskách, vzácně sopečný sublimát
<i>natroalunit</i>	$\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	trigonální	produkt interakce jílu se solfátary nebo hydrotermálními síranovými roztoky, laterity
S velkými kationty			
<i>sulfohalit</i>	$\text{Na}_6(\text{SO}_4)_2\text{FCl}$	kubická	kontinentální ložiska evaporitů, vulkanický sublimát
Sulfáty hydratované a bez cizích aniontů			
Se středně velikými kationty			
<i>kieserit</i>	$\text{MgSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$	monoklinická	mořské solné uloženiny, vzácně vulkanický sublimát
<i>szomolnokit</i>	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$	monoklinická	sekundární minerál na sulfidických ložiskách ve vysoce kyselých a aridních podmínkách
<i>ilesit</i>	$(\text{Mn}^{2+}, \text{Zn}, \text{Fe}^{2+})\text{SO}_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	monoklinická	vzácný sekundární minerál v oxidovaných zónách sulfidických ložisek
<i>rozenit</i>	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	monoklinická	vznik z melanteritu pod 21 °C a za nízké vlhkosti, alterační produkt Fe-sulfidů, jezerní sedimenty
<i>starkeyit</i>	$\text{MgSO}_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	monoklinická	sekundární minerál v přítomnosti sulfidů železa, běžný v solných výkvětech
<i>jokokuit</i>	$\text{MnSO}_4 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$	triklinická	výkvěty solí v důlních dílech
<i>chalkantit</i>	$\text{CuSO}_4 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$	triklinická	sekundární minerál v oxidované zóně sulfidických ložisek mědi, vzácně fumaroly
<i>chvaeticeit</i>	$(\text{Mn}^{2+}, \text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	monoklinická	oxidovaná zóna pyrit-manganových ložisek
<i>ferrohexahydrit</i>	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	monoklinická	oxidované rudonosné pískovce, dehydratační produkt melanteritu

<i>mallardit</i>	$\text{MnSO}_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$	monoklinická	vzácný minerál tvořený oxidací Fe-Mn sulfidů a karbonátů při vyšší vlhkosti
<i>melanterit</i>	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$	monoklinická	sekundární minerál sulfidických ložisek železa, vzácně sopečný sublimát
<i>hexahydrít</i>	$\text{MgSO}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	monoklinická	dehydratace epsomitu, výkvěty solí na hořečnatých horninách, speleotémy, fumaroly
<i>epsomit</i>	$\text{MgSO}_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$	ortorombická	výkvěty solí v jeskyních, horká minerální zřídla, slaná jezera, vzácně fumaroly
<i>goslarit</i>	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$	ortorombická	oxidovaná zóna sulfidických ložisek zinku
<i>alunogen</i>	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17(\text{H}_2\text{O})$	triklinická	produkt reakce síranů a křemičitanů v břidlicích, gossany, nízkoteplotní fumaroly
<i>coquimbit</i>	$\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$	trigonální	sekundární minerál sulfidických ložisek železa, vzácně fumaroly
<i>para coquimbit</i>	$\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$	hexagonální	vzácně oxidovaná zóna pyritických hydrotermálních ložisek v aridních regionech
<i>rhomboklas</i>	$(\text{H}_5\text{O}_2)^+\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	ortrombická	sekundární minerál vzniklý alterací pyritu v aridních podmínkách po ukončení těžby
<i>bilinit</i>	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_4 \cdot 22(\text{H}_2\text{O})$	monoklinická	alterace sulfidů železa v hnědém uhlí
<i>halotrichit</i>	$\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22(\text{H}_2\text{O})$	monoklinická	výkvěty solí na zvětralých sulfidických ložiskách, fumaroly, horká zřídla
<i>meridianiit</i>	$\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	triklinická	zamrzlé nádrže bohaté na hořečnaté sírany, stabilní pod 2 °C
Se středně velikými a velikými kationty			
<i>kalinit</i>	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 11(\text{H}_2\text{O})$	monoklinická	granáto-pyroxenové směsi v diopsid-křemeno-kalcitových horninách
<i>alum-(K)</i>	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$	kubická	oxidace sulfidických a draselných minerálů, fumaroly, solfatáry
<i>alum-(Na)</i>	$\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$	kubická	vyhořelé uhelné haldy
<i>tschermigit</i>	$(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$	kubická	sek. minerál v hnědém uhlí a bituminózních břidlicích, vyhořelé uhelné haldy, fumaroly, solfatáry
<i>blödit</i>	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	monoklinická	lakustrinní sedimenty, solné výkvěty, nitrátová ložiska, sopečný sublimát
<i>leonit</i>	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot (4\text{H}_2\text{O})$	monoklinická	metamorfóza mořských evaporitů, fumaroly
S velkými kationty			
<i>mirabilit</i>	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$	monoklinická	slané nádrže se sezónní sedimentací (playas), fumaroly, hydrotermální sericitizace

<i>koktait</i>	$(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$	monoklinická	haldy po těžbě hnědého uhlí, pseudomorfozy po sádrovci
<i>sádrovec</i>	$\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	monoklinická	běžný v sedimentech, evapority, sulfidická ložiska s karbonáty
<i>bassanit</i>	$2\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$	ortorombická	alterace sádrovce v dutinách leucitických tefritů, fumaroly, vyschlá jezera
Sulfáty hydratované s cizími anionty			
Se středně velkými kationty, izolované oktaedry			
<i>jurbanit</i>	$\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$	monoklinická	sekundární krusty v oxidovaných zónách sulfidických ložisek v humidních podmínkách, uložení důlních vod
<i>hohmannit</i>	$\text{Fe}_2^{3+}\text{O}(\text{SO}_4)_2 \cdot (8\text{H}_2\text{O})$	triklinická	nízkoteplotní precipitát v oxidovaných zónách sulfidických ložisek železa
<i>metahohmannit</i>	$\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$	triklinická	částečná dehydratace hohmanitu
<i>copiapite</i>	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20(\text{H}_2\text{O})$	triklinická	oxidovaná zóna sulfidických ložisek železa, převážně v aridním klimatu, vzácně fumaroly
Se středně velkými kationty, oktaedrové řetězce sdílejí vrcholy			
<i>aluminit</i>	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$	monoklinická	typicky v jílech a lignitu, produkt reakce mezi aluminosilikáty a síranovými roztoky, vulkanický sublimát, ložiska síry
<i>butlerit</i>	$\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	monoklinická	vzácně oxidovaná zóna pyritických ložisek, fumaroly
<i>parabutlerit</i>	$\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	ortorombická	oxidovaná zóna pyritických žil, alterace jiných sulfátů
<i>fibroferrit</i>	$\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$	hexagonální	dehydratační produkt melanteritu v aridních regionech, vzácně sopečný sublimát
Se středně velkými kationty, vrstvy oktaedrů sdílejí hrany			
<i>chalkoalunit</i>	$\text{CuAl}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$	monoklinická	vzácný sekundární minerál v oxidovaných zónách ložisek mědi
Se středně velkými kationty, nezařazené			
<i>mangazeit</i>	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$	triklinická	sekundární minerál v silně sericitizovaném a pyritizovaném granodioritu v blízkosti křemen-arzenopyritových žil
<i>schwertmannit</i>	$\text{Fe}_{16}^{3+}\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2$	tetragonální	sekundární minerál vysrážený z vod o pH 3-4,5 a s vysokým obsahem síranů železa

Se středně velkými a velkými kationty			
<i>kainit</i>	$\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$	monoklinická	sekundární minerál na mořských nalezištích uhličitanu draselného, sopečný sublimát
<i>uklonskovit</i>	$\text{NaMg}(\text{SO}_4)\text{F} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	monoklinická	dutiny v jílech nad vrstvami solných sedimentů
<i>slavíkit</i>	$\text{NaMg}_2\text{Fe}_5^{3+}(\text{SO}_4)_7(\text{OH})_6 \cdot 33(\text{H}_2\text{O})$	trigonální	zvětrávací produkt pyritických břidlic
Se středně velkými a velkými kationty, s $\text{NO}_3$ , $\text{CO}_3$ , $\text{B}(\text{OH})_4$ , $\text{SiO}_4$ nebo $\text{IO}_3$			
<i>rapidcreekit</i>	$\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	ortorombická	sideritové formace