

**Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Hospodaření s přírodními zdroji



Šimon Kdýr

**Využití přenosných Ramanovských spektrometrů pro
identifikaci sekundárních minerálů in situ**

Use of handheld Raman spectrometers for identification of secondary minerals in situ

Typ závěrečné práce

Bakalářská práce

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

Praha, 2014

Prohlášení:

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

V Praze, 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 sekundární minerály vznikající v různých pozemských podmínkách. Jejich studium je užitečné pro pochopení procesů vedoucí ke vzniku kyselých důlních vod. Další oblast výzkumu se soustředí mimo naši planetu (Mars). Ramanova spektroskopie je nedestruktivní analytická metoda, což je její výhoda. V posledních letech prochází velkým vývojem na poli miniaturizace. Díky tomu se otevírá cesta pro její aplikaci i mimo laboratorní zázemí a je možné provádět studie v terénních podmínkách. Tato práce se v úvodu zabývá instrumentací a klady a zápory využití přenosných Ramanovských spektrometrů. Shrnuje publikace zabývající se mineralogií, vznikem sulfátů a možnostmi aplikace přenosných Ramanovských spektrometrů pro jejich studium. Na závěr nastiňuje některé konkrétní lokality, které jsou vhodné pro studii sulfátových minerálů touto metodou, a kde bylo využito k identifikaci sulfátů právě přenosných Ramanovských spektrometrů.

Summary:

The sulfates are secondary minerals, that are occurring in the different terrestrial conditions. Their study is useful for understanding of the processes, that are leading to occurrence the acid mine drainage. Next sphere of research is out of our globe (it means Mars). The Raman spectroscopy is nondestructive analytical method, that it is advantage of this method. It has occurred great development on the field of miniaturisation in a few last years. It is opportunity for application out of laboratory and it is possible to make a study in field conditions. At the introduction, this work is occupied with instrumentations, advantages and disadvantages of the use mobile Raman spectrometers. You find there summarises publications, that are occupied with mineralogy, origin of sulfates and opportunities of application mobile Raman spectrometers for their study. At the end of the recherche, it shows some particular localities, where it could be applicable for study sulfates by Raman spectroscopy and where mobile Raman spectrometers were used for identification of sulfate minerals.

Obsah

1. ÚVOD	1
2. SULFÁTY	3
2.1. Mineralogie a krystalochemie sulfátů.....	3
2.2. Vznik sulfátů	3
3. RAMANOVA SPEKTROSKOPIE.....	5
3.1. Ramanův jev	5
3.2. Popis Ramanovského spektrometru	6
3.3. Sulfáty - aplikace Ramanovy spektroskopie.	7
4. PŘENOSNÉ RAMANOVSKÉ SPEKTROMETRY	8
4.1. Přehled přenosných Ramanovských spektrometrů	8
4.2. Klady a zápory využití přenosných Ramanovských spektrometrů v geovědách.....	10
4.3. Spektra sulfátových minerálů získaná přenosným Ramanovským spektrometrem.	13
5. LOKALITY VHODNÉ PRO STUDIUM SULFÁTŮ	14
5.1. Río Tinto.....	14
5.2. Dalangtan Playa.....	15
6. ZÁVĚR.....	17
7. POUŽITÁ LITERATURA	18

1. ÚVOD

Největší výhoda Ramanovy spektroskopie oproti jiným analytickým metodám spočívá v tom, že se jedná o nedestruktivní analytickou metodu. Jev, který je podstatou této metody, je znám od konce 20. let 20. století a jeho objevitelem byl indický vědec Sir Chandrasekhara Venkata Raman, který dostal za tento objev Nobelovu cenu, a tak po právu nosí tato metoda název po svém objeviteli. Principem Ramanova jevu (nebo také známo jako Ramanův rozptyl) je interakce mezi dopadajícími fotony a rotačními a vibračními stavy atomů či molekul, kdy následně dojde k rozptýlenému záření, které má jinou vlnovou délku, než dopadající záření. Toto rozptýlené záření je následně analyzováno a na jeho základě je prováděna identifikace dané látky (J. R. Ferraro a kol. 2002). Od jeho objevu až po současnost uplynula již řada let a zvláště instrumentace prošla obrovským vývojem. Potenciál Ramanovy spektroskopie se ukázal až v druhé polovině 20. století, kdy postupně docházelo ke zlepšování instrumentace. Ramanovské spektrometry byly těžké nepřenosné přístroje, pro které byla mnohdy vyhrazena celá místnost. Tak jak pokračoval vědecko-technický rozvoj a docházelo k miniaturizaci na poli technologií, přišel čas, kdy i Ramanovské spektrometry začaly zmenšovat svojí hmotnost a objem a staly se více přenosné, čehož bylo využito v široké škále oborů.

Dnes již máme zařízení, která lze bez problémů používat v jedné ruce, a která mají i vlastní zdroj napájení. Lze je tedy vcelku jednoduše přenášet a používat v nejrůznějších prostředích. Pojí se s tím ale také celá řada komplikací a nejrůznějších úskalí, neboť ne vždy jsou in situ podmínky stejné jako v laboratoři.

Zařízení s hmotností menší jak 2 kg jsou poměrně nová a stále zdokonalovaná. Pro identifikaci sekundárních minerálů jsou využívány právě podobné přístroje, jež jsou předmětem této práce. Předpokládá se, že podobné zařízení by mělo být na palubě vozítka mise ExoMars, jehož start je naplánovaný na rok 2018. Mimo jiné se v dnešní době aplikace mobilních Ramanovských spektrometrů využívá také v kriminalistice pro identifikaci drog, v umění pro studium pigmentů v obrazech, či v gemologii a řadě dalších oblastí.

V geovědních oborech postupně přibývá publikací, zabývajících se přenosným Ramanovským spektrometrem, protože miniaturizace pokročila vpřed a přístroje jsou mnohem mobilnější. Na druhou stranu, v terénních podmínkách je možné odebrat vzorky ručně a následně je analyzovat v laboratořích pomocí nejrůznějších analytických metod. Ale aplikace těchto zařízení v geologii by mohla posloužit jako prvotní analýza v terénu, která může ušetřit spoustu času a v laboratořích se tak mohou podrobně analyzovat právě zájmové skupiny vzorků.

Také oblast exobiologie a planetologie je vhodná pro aplikaci mobilní Ramanovy spektroskopie. V extra terestrických oblastech je využití konvenčních postupů nemyslitelná, a proto schopnosti mobilního miniaturizovaného zařízení sloužící při identifikaci hmoty jsou velmi užitečné. Otázkou zůstává, jak

kvalitní lze pořídit záznam v porovnání s například klasickými laboratorními „bench-top“ modely.

V následující práci je popsáno, jaká přenosná zařízení jsou dostupná, či jak pracují, jak moc úspěšně lze v současnosti využívat mobilní Ramanovské spektrometry v podmínkách in situ pro identifikaci sulfátových minerálů. To znamená, zda na základě pořízení Ramanova spektra lze úspěšně identifikovat sulfátové minerály, jaké skupiny sulfátových minerálů lze identifikovat dobře, či naopak. A také, které nelze identifikovat jednoznačně, jaká jsou úskalí při jejich měření, a proč je užitečné získávat spektra sulfátových minerálů v in situ podmínkách mobilním Ramanovským spektrometrem.

2. SULFÁTY

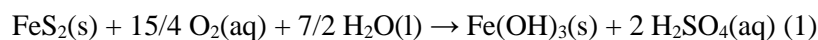
2.1. Mineralogie a krystalochemie sulfátů

Je známo přibližně 370 sulfátových minerálů. Jsou bezvodé i hydratované, tvořeny kationtem kovu a síranovým aniontem, jenž je základním stavebním kamenem sulfátů. Na síru jsou navázány kovalentní vazbou 4 atomy kyslíku, které tvoří dohromady tetraedrickou koordinaci. Způsoby polymerizace (SO_4) tetraedrů jsou následující: (1) kyslík je navázán na další kationty oktaedrické koordinace, (2) kyslík se váže na další výše-koordinované alkalické kovy nebo kovy alkalických zemin, (3) kyslík se naváže na další kationty oktaedrické koordinace a na další výše-koordinované alkalické kovy nebo kovy alkalických zemin, (4) atom kyslíku působí jako akceptor vodíkové vazby, (5) kyslík je navázán na jiný tetraedricky koordinovaný kationt (tento způsob vazby není běžný). Většina sulfátových tetraedrů (SO_4^{2-}) polymerizují s (MO_n) polyedrami (M =kationt a n =přirozené číslo). Je známo kolem 80% druhů struktur této skupiny minerálů. Podle kationtu, který vstupuje do struktury, je možné rozdělit sulfáty do následujících druhů: (I) sulfáty s dvojmocným a trojmocným kovem v oktaedru, (II) sulfáty s neoktaedrickým kationtem polyedru a Na sulfáty, (III) sulfáty s aniontem ve středu tetraedru (Hawthorne 2000).

Pro příklad si uveďme rozložení atomů ve strukturách nejběžnějších sulfátových minerálů. Ve struktuře barytu je kolem atomu barya 12 atomů kyslíku, které náleží 7 síranovým (SO_4^{2-}) skupinám. Naproti tomu je ve struktuře anhydritu vápník s menším atomovým poloměrem obklopen jen 8 atomy kyslíku v překrouceném trojúhelníkovitém dodekaedru. Do struktury sulfátů často vstupuje také voda, jako u sádrovce, jehož vápenatý kationt Ca^{2+} je obklopen 6 atomy kyslíku náležící SO_4^{2-} tetraedrům a 2 atomy kyslíku náležící molekulám vody. Relativně slabé vodíkové vazby mezi jednotlivými vrstvami vysvětlují vynikající štěpnost podle $\{010\}$ (Chang 1998).

2.2. Vznik sulfátů

Sulfáty jsou minerály, které vznikají sekundární mineralizací. Jejich vznik je podmíněn oxidačním prostředím, neboť síranový aniont vzniká oxidací síry, která může pocházet i ze sulfidů. Jeden ze způsobů vzniku kyseliny sírové a aniontu síranu lze popsat následujícími rovnicemi (1) a (2) na příkladu zvětrávání pyritu ve vodním prostředí (Valente a kol. 2013):



Následně může dojít k vysrážení SO_4^{2-} s kationtem kovu za vzniku sulfátového minerálu. Nyní si podrobněji popíšeme všechny procesy vedoucí k vzniku sulfátových minerálů na naší planetě.

Sulfáty vznikají evaporací (v solankách), alterací sulfidických hornin, alterací při vulkanických procesech a hydrotermálními procesy.

V aridních oblastech, kde převažuje výpar nad srážkami, jsou ideální podmínky pro vysrážení solí z roztoku a mohou tak vznikat evaporické sedimenty. Chemické složení sulfátů vznikající evaporací se liší v závislosti na tom, zda vznikají v mořském, či vnitrokontinentálním ne-mořském prostředí. Ve vodách mořského původu dominují především kationty Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} a K^{2+} , což je způsobeno chemickým zvětráváním hornin zemské kůry. Na tom, které kationty vstoupí do struktury se síranovým aniontem, závisí na jejich poměrech v roztoku a relativní rozpustnosti sulfátových minerálů. Nejběžnější minerály, které se vysrážejí v roztocích mořského původu, jsou sádrovec, anhydrit, syngenit, polyhalit, kieserit a epsomit.

Naproti tomu složení vod vnitrozemního původu (kontinentálních solanek) je velmi rozmanité. Primárně závisí na geologii prostředí (odkud pochází většina iontů), kudy proudí toky dotující složení vod jezerní pánve. Případně může docházet k dotování hydrotermálními vodami. V těchto kontinentálních pánvích s aridním klimatem vznikají evaporické sedimenty, jejichž podstatnou součástí jsou i sulfáty. V důsledku různorodého složení importovaných iontů se srážejí sulfátové minerály různého chemického složení, jejichž přesné složení je ovlivněno i řadou jiných iontů (zvláště HCO_3^-) (Spencer 2000).

Sulfidické horniny jsou velmi náchylné k zvětrávání. Při oxidaci a rozpouštění sulfidických minerálů v uhlí a sulfidických nerostech dochází ke vzniku lépe či hůře rozpustných hydratovaných oxidů, sulfátů a polyhydratovaných sulfátů. Roztoky ve kterých se sulfidy rozpouštějí, mají zpravidla kyselou povahu (i když je teoreticky možná i neutrální a zásaditá povaha), přičemž se reakce rozpouštění obecně urychluje s tím, jak klesá pH. Kovy uvolněné ze sulfidů poté mohou vysrážet na více, či méně rozpustné sulfátové minerály různého složení (Jambor a kol. 2000). Tyto výše popsané procesy mohou v přírodě vznikat přirozenými pochody bez zásahu člověka, ale poslední stovky let jsou stále více ovlivněny antropogenními zásahy. Člověk při zpracovávání nerostných surovin vytváří materiál, který se dostává během těžby a po ní do styku s oxidickým prostředím. Je-li tento materiál bohatý na sulfidické minerály, mohou vznikat kyselé důlní vody (známé jako AMD). Kyselé důlní vody mají velmi nízké pH a obsahují mnoho toxických kovů (Karakaya a kol. 2014). V takto antropogenně ovlivněném prostředí se uplatňují stejné procesy při tvorbě sulfátových minerálů jako bez jeho vlivu.

Při vulkanických procesech dochází k uvolňování horkých plynů do atmosféry. Jedním z těchto plynů je i H_2S (sirovodík), který může v atmosféře po styku se srážkovou vodou zoxidovat na kyselinu sírovou a její anionty. Ta se poté následně dostane do kontaktu s horninovým prostředím a dochází k vysrážení nejrůznějších sulfátů, jejichž minerální složení je ovlivněno povahou fumarol a složením alterované horniny.

Hydrotermálně alterované sulfidy jsou jedním z dalších způsobů vzniku sulfátů. Během vulkanických a postvulkanických procesů dochází k uvolňování horkých SO₂ bohatých plynů, které při kondenzaci s magmatickou vodní párou nebo meteorickou vodou tvoří kyselinu sírovou (H₂SO₄). Ta následně alteruje okolní horninu a při neutralizačních reakcích vznikají také sulfátové minerály. (John a kol. 2008, Zimbelman a kol. 2005)

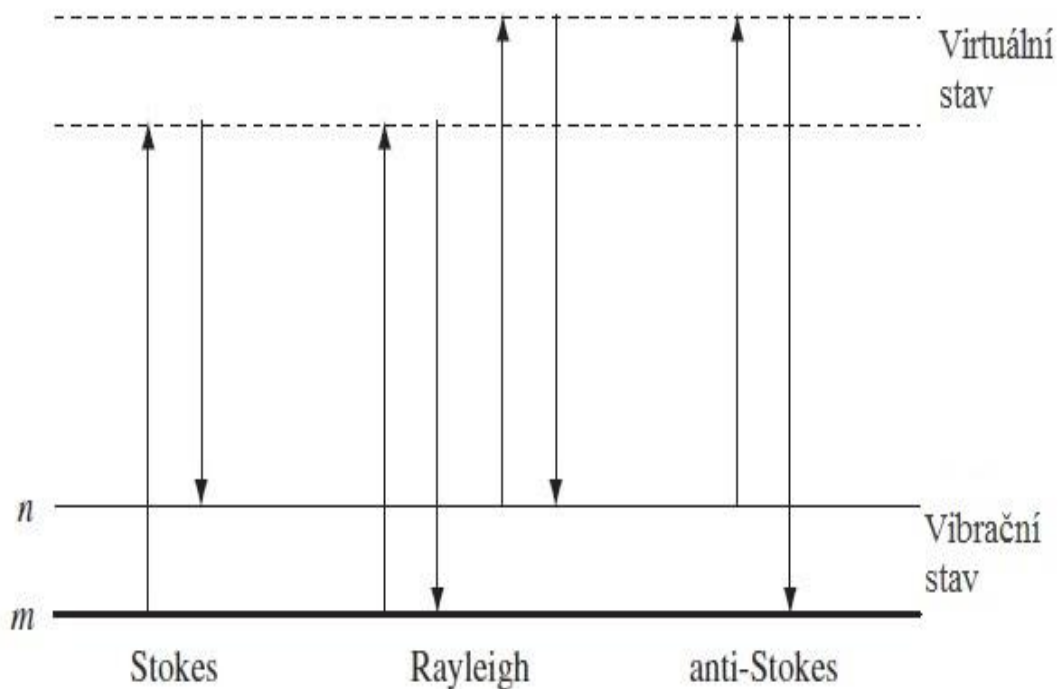
3. RAMANOVA SPEKTROSKOPIE

3.1. Ramanův jev

Jak již bylo v úvodu zmíněno, Ramanův jev je využíván v instrumentální analýze, která je známá jako Ramanova spektroskopie. Při provádění analýzy se vzorek osvítl monochromatickým zářením (laserem), které může mít různou vlnovou délku a způsob vzniku. Poté se vzniklé rozptýlené záření detekuje. Rozptýlené záření má různou vlnovou délku, avšak většina jí má stejnou jako použité monochromatické záření. Takovýto typ rozptylu nazýváme jako elastický Rayleighův rozptyl. Nicméně podstatný je jev (známý jako Ramanův rozptyl), kdy dochází také k rozptylu malého množství částic (asi 1 částice z 10 miliónů), které mají posunutou vlnovou délku vůči excitačnímu laseru a podstatně menší intenzitu, než Rayleighův rozptyl. Je vysvětlován jako zářivý dvou-fotonový přechod mezi dvěma stacionárními vibračními stavy molekuly, jejichž energie jsou E₁ a E₂. Ty jsou vyvolány interakcí s fotonem dopadajícího záření o frekvenci $\nu_0 > (E_1 - E_2) / h$, provázený vyzářením rozptýleného fotonu o energii $h\nu_R = h\nu_0 \pm (E_2 - E_1)$, kde $h\nu_m = E_2 - E_1$. Čili můžeme napsat, že platí následující vztah (3):

$$\nu_R = \nu_0 \pm \nu_m \quad (3)$$

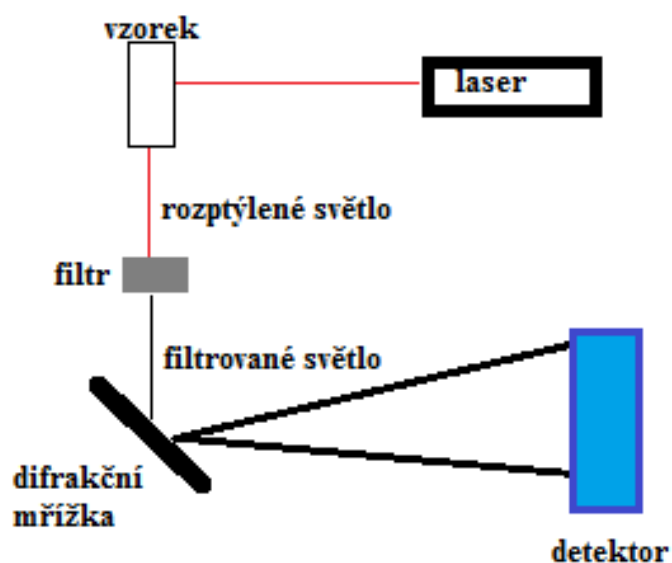
ν_m je vibrační frekvence molekuly a je nezávislá na frekvenci dopadajícího záření. Vztah $(\nu_0 - \nu_m)$ označujeme jako Stokesův rozptyl a má nižší frekvenci, naopak vztah $(\nu_0 + \nu_m)$ má vyšší frekvenci a označujeme ho jako Anti-Stokesův rozptyl. Tento rozptyl si lze představit jako absorpci fotonu molekulou, který pochází ze zdrojového paprsku, přičemž molekula přechází na virtuální energetickou hladinu a současně dochází k vybuzení sekundárního fotonu z molekuly. Můžeme se podívat na možnosti uskutečnění přechodů, jenž závisí na poloze virtuální energetické hladiny vůči vlastním stavům molekuly (Obr. 1). Frekvence normálního vibračního stavu molekuly je ovlivněna hmotností atomů, silou vazeb mezi nimi, a také na základních parametrech popisujících její strukturu. Proto má každá látka své charakteristické spektrum. Ramanova spektra jsou doplňkem ke spektrům infračerveným (Ferraro a kol. 2002).



Obr. 1: Obrázek značí proces Rayleigha a Ramanova rozptylu. "m" značí nízkou hladinu energie vibračního stavu. "n" značí vyšší hladinu energie vibračního stavu. Šipka nahoru značí excitaci. Šipka dolů značí emisi elektronu (Smith a Dent 2005).

3.2. Popis Ramanovského spektrometru

Základní částí disperzního Ramanova spektrometru, či spektrometru s Fourierovou transformací jsou zdroje emitující monochromatické záření a detektor. Jako zdroje monochromatického záření se využívají nejrůznější typy laserů v oblasti ultrafialového záření (UV), viditelného záření (VIS) a blízkého infračerveného záření (NIR). Dříve se používaly Hg výbojky. V současné době se k emitování monochromatického záření využívají excitační lasery o různých vlnových délkách (např. 532 nm, 785 nm, 1064 nm), kde každá vlnová délka je vhodná pro různé látky, kde při použití nevhodné vlnové délky laseru může dojít k nežádoucímu efektu fluorescence, která zastíní signál Ramanova rozptylu. Emitující záření interaguje s elektrony v kovalentních vazbách atomů a dochází k Ramanovu rozptylu. Ten je zachycen na další nedílné součásti spektrometru - detektoru. Nejběžněji se v současnosti využívají CCD detektory (u spektrometrů pracujících s lasery v oblasti UV a VIS záření) nebo vysoce citlivý jednonábový detektor (u spektrometrů pracujících s lasery v oblasti NIR). Součástí spektrometru jsou, či mohou být i další komponenty jako filtry (holografické, premonochromátory) pro odstranění Rayleighova rozptylu a dále například: vzorkovací prostor (komora), sběrná optika, disperzní prvek (obr. 2).



Obr. 2: Zjednodušené schéma zapojení zařízení využívající Ramanova rozptylu (http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Raman_Spectroscopy/Resonant_vs._Nonresonant_Raman_Spectroscopy, 30.4.2014).

3.3 Sulfáty - aplikace Ramanovy spektroskopie

V minulosti bylo provedeno mnoho studií v oblasti Ramanovy spektroskopie, které se týkaly sulfátových minerálů. Na jejich základě vznikaly databáze s pořízenými a prostudovanými spektry, se kterými lze nyní pracovat při aplikovaném studiu sulfátů. V této kapitole si shrneme společné rysy jednotlivých minerálů této skupiny při aplikaci Ramanova rozptylu.

Sulfáty jsou většinou minerály světlé barvy, a proto by měly být charakterizované silným Ramanovským rozptylem (viz kapitola 4.2.). Všechny sulfátové minerály jsou si příbuzné svými síranovými tetraedry. Právě ty mají v aplikaci Ramanova rozptylu velký význam. Vibračních módů SO_4^{2-} tetraedrů je devět. Jeden z charakteristických je symetrický stretchingový mód ν_1 . Jedná se zároveň o nejintenzivnější pás, který se nachází obvykle blízko 1000 cm^{-1} . Mezi další vibrační módy síranových tetraedrů se řadí ν_2 (obvykle v rozpětí $400 - 500 \text{ cm}^{-1}$) a ν_4 (obvykle v rozpětí $600 - 700 \text{ cm}^{-1}$) odpovídající bendingové vibraci, a dále anti-symetrický stretchingový mód ν_3 (obvykle v rozpětí $1100 - 1200 \text{ cm}^{-1}$). Přesná pozice těchto pásů je ovlivněna teplotou a tlakem, za kterých je prováděna analýza a v neposlední řadě také strukturou jednotlivých minerálů. Posun jednotlivých pásů mezi spektry různých sulfátových minerálů může ovlivňovat rozdíl polarizační síly jednotlivých kationtů. Polohu pásu ν_1 nejvíce ovlivňuje to, zda do struktury sulfátů vstupuje voda nebo se minerál nachází ve vodném roztoku. S rostoucí hydratací studovaného sulfátu dochází ke snižování frekvence tohoto pásu. Je to pravděpodobně způsobeno zvětšující se mezi-atomovou vzdáleností vlivem přítomných OH^- skupin, čímž se snižuje vliv polarizačních sil kationtů. Je-li sulfát ve vodném roztoku, je tento posun ještě výraznější. Začleněním

vody a samostatné OH⁻ skupiny do struktury je možné identifikovat vibrační stretching módy vody v rozpětí 2800 – 3800 cm⁻¹. Na základě vzhladu těchto pásů lze rozpoznat míru hydratace minerálů (Frost a kol. 2013, Jehlička a kol. 2009b, Mabrouk a kol. 2013, Makreski a kol. 2005, Sharma a kol. 2006, Wang a kol. 2006, White 2009).

4. PŘENOSNÉ RAMANOVSKÉ SPEKTROMETRY

4.1. Přehled přenosných Ramanovských spektrometrů

Přenosné Ramanovské spektrometry jsou novinkou 21. století. Tak jak vědecko-technický pokrok postoupil, otevřela se nová cesta pro vývoj a aplikaci nejrůznějších zařízení tohoto spektroskopického oboru. Využití předností nedestruktivní analýzy se přesunulo z laboratorních podmínek do těch terénních, a postupně docházelo ke snižování velikostí jednotlivých přístrojů. Existují nejrůznější pohledy na to, jak jednotlivá zařízení kategorizovat.

Ve světě existuje celá škála Ramanovských zařízení (spektrometrů), využívaných pro měření mimo laboratorní podmínky. V současnosti nelze jednotlivé přístroje zařadit do všeobecně uznávaných kategorií, avšak několik autorů se o takovéto počiny pokusilo. Smith (2002) rozlišil přenosné přístroje pouze na převozitelné (za pomoci 4 osob) a přenosné (za pomoci 1 osoby). Colomban (2012) učinil pokus rozlišit jednotlivé kategorie přenosných zařízení podle jejich hmotností na přenosné (jednotlivé části <20 kg), mobilní (<30 kg) a ultramobilní, či ruční zařízení (alespoň dálková hlava <2 kg). Další návrhy na způsob rozčlenění učinili Lauwers a kol. (2014) ve své práci.

Podrobněji se zařazením a specifikací přenosných Ramanovských spektrometrů, dle jejich hmotností, objemů a především její mobility (ale i dalších vlastností) zabývali také Vandenaabeele a kol.(2014) a shrnuli je do následujících kategorií:

Přepřavitelná zařízení

Tato zařízení jsou nejčastěji využívána a lze je přesunout, ovšem při takovémto kroku je nutné rozložit, přenést a znovu složit a seřadit jednotlivé části, aby s ním bylo možné úspěšně pracovat. Z tohoto důvodu se tato zařízení příliš často nepřesouvají, i když je to možné.

Mobilní zařízení

Mobilní zařízení je uzpůsobeno transportu už v samotné podstatě konstrukce a po jeho převezení jej není nutné znova sestavovat a seřizovat, neboť veškeré součásti spektrometru jsou již zabudovány do samotné konstrukce spektrometru, což je jejich primární účelem.

Přenosná zařízení

Tyto Ramanovské spektrometry se vyznačují tím, že jejich hmotnost, stejně jako jejich objem, je natolik

malá, že se vejdou do příručního zavazadla nebo batohu a zvládne je přenést na místo určení pouze jedna osoba.

Ruční zařízení

Jejich velikost a tvar je uzpůsoben ručnímu zacházení a uživatel je udrží v jedné ruce. Při jejich použití uživatel přímo přiloží zařízení před zkoumaný objekt a stále ho může při měření držet v ruce.

Miniaturní zařízení

Jedná se o novou generaci zařízení, jejichž velikost je srovnatelná například se současnými smartphony, či GPS navigacemi a lze je pohodlně ovládat jednou rukou (obr. 3). Často mají obrazovku, a pokud jí disponují, vyhodnocení spektra je možné provádět přímo v tomto zařízení.



Obr. 3: Ukázka miniaturního Ramanovského spektrometru (http://sciaps.com/wp-content/uploads/2013/01/Reporter-Header_website_06.jpg, 7.8.2014)

Rozdíly mezi jednotlivými kategoriemi jsou zřejmé, ale uveďme i nějaké příklady. Typicky přepravitelná zařízení byla použita například při astrobiologických experimentech v Rio Tintu v blízkosti města Huelava ve Španělsku, kde bylo zařízení napájeno ze zdroje z nákladního vozu nebo dalším příkladem tohoto přepravitelného Ramanovského spektrometru je zařízení aplikované v archeometrii, kdy se zařízení přeneslo do knihovny a na místě měřilo artefakty, které nesmějí být převáženy (Vandenabeele a kol. 2014). Rozdíl mezi mobilními a ručními (či miniaturními) zařízeními

je ten, že první z nich jsou obecně vybaveny sondou z optických vláken, jež se navádí před vzorek, zatímco druhá zařízení se předkládají přímo před vzorek. Typicky mobilní zařízení použil pro testování v kriminalistice pro identifikaci drog ve své práci Weyermann a kol. (2011), kdy mobilní zařízení bylo vybaveno 2 m dlouhou sondou z optických vláken a celé zařízení vážilo přibližně 21 kg a rozměry mělo 1 m x 0,3 m x 0,5 m.

Sonda přenosných zařízení využívá stejný objektiv pro šíření laserového paprsku, stejně jako pro sběr Ramanova rozptylu ze vzorku. Objektivy lze měnit, aby bylo možné měnit pracovní vzdálenost při sběru dat. U zařízení se sondou z optických vláken je objektiv integrován do hlavy sondy, ale u ručních, či miniaturních zařízení je objektiv integrován přímo do těla přístroje. Dalším parametrem specifickým pro ruční a miniaturní zařízení je možnost osadit je případně dobíjecím akumulátorem (Vandenabeele a kol. 2014). Zařízení, které může obsluhovat pouze jedna osoba a jeho rozměry umožňují snadný transport taktéž jednou osobou využili pro měření v archeometrii Vandenabeele a kol. (2007).

4.2. Klady a zápory využití přenosných Ramanovských spektrometrů v geovědách

Při použití Ramanovského spektrometru v laboratoři je možné docílit ideálních podmínek pro experimentální měření. V prostorách uvnitř budov můžeme přizpůsobit podmínky tak, abychom získali co nejlepší spektrum. Ovšem když opustíme prostory budovy a vydáme se do nepřístupných terénů (nejen na této planetě), vyžadujeme od přístroje co nejmenší rozměry. Jak již bylo zmíněno, v současnosti se instrumentace zlepšila natolik, že je možné Ramanovské spektrometry pohodlně přenášet. Avšak tato zařízení nemají takové kvality jako laboratorní modely. Pojďme si popsat, jakých náležitostí je potřeba si všimnout při práci s přenosnými zařízeními v terénních podmínkách.

Jako jeden z největších problémů se jeví okolní sluneční záření, proto je nutné při měření zakrýt hlavu spektrometru účinným stínidlem pro snížení intenzity okolního světla. Optimální ohnisková vzdálenost byla 7 mm od výstupní čočky optické hlavy, kdy intenzity klíčových pásů ve spektrálním záznamu vykazovaly nejvyšší hodnoty. Bylo zjištěno, že s rostoucí dobou expozice rostlo množství šumu a navíc docházelo k přehlcení okolním světlem (situace s >2000 lux), proto jsou pro terénní podmínky vhodné kratší expozice (1 s) obzvláště u přístrojů, které jsou ovládány z ruky. Také při měření za denních podmínek docházelo k přesaturování CCD detektoru a bylo potřeba následně restartovat celý systém. K testování byl využit přenosný Ramanovský spektrometr DeltaNu RockHound se 785 nm diodovým excitačním laserem, výstupním výkonem 120 mW a detektorem o rozlišení 200–2000 cm^{-1} . Experimenty ovlivňující výsledky měření byly prováděny na evaporických minerálech: krystalický sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a práškový thenardit (Na_2SO_4) (Vítek a kol. 2013). Podobných závěrů bylo dosaženo při měření stromatolitů též se 785 nm excitačním diodovým laserem (A.O. Marshall a C.P. Marshall 2013). Minerály, které byly charakterizované silným Ramanovským rozptylem při testování se 785 nm diodovým excitačním laserem jsou hlavně evapority, karbonáty (a obecně světlé minerály), ale také další

minerály. Naopak jako látky, které byly charakterizované velmi slabým nebo špatným Ramanovským rozptylem se projevovaly lesklé a tmavé minerály, i když u některých byla identifikace možná (Tab. 1) (Vítek a kol. 2013).

S diodovým laserem o stejné excitační vlnové délce (785 nm) testovali použití přenosných Ramanovských spektrometrů pro identifikaci minerálů i Jehlička a kol. (2011). Světlé a nažloutlé minerály se ukázaly jako látky charakterizované výborným Ramanovským rozptylem a bylo je možné identifikovat i v terénních podmínkách. Údaje o barevných minerálech z různých skupin vykazovaly též dobré výsledky. Jednalo se o minerály s oranžovým (wulfenit), červeným (realgar a almandin) a hnědým (zirkon) zbarvením. Zelené minerály nebylo možné identifikovat, neboť při této vlnové délce docházelo k problému se silnou emisí fluorescence. Lesklé a reflexivní minerály (např. grafit, hematit, magnetit, molybdenit) vykazují podobné problémy. Tmavé minerály jsou obecně látky charakterizované špatným Ramanovským rozptylem.

Dalším zařízením testovaným pro použití v geovědách byl 9 kg přenosný přístroj vybavený 1064 nm diodovým laserem o maximálním výkonu 1000 mW a rozsahu 200-2000 cm^{-1} . Nejednalo se sice o ruční spektrometr, ale stále se jednalo o kategorii přenosného zařízení (viz. výše). Úspěšně rozeznal minerály ze skupiny Ca-Mg karbonátů a sulfátů, přestože se v geovědních oborech využívá v této oblasti laserů o nižší vlnové délce (Vítek a kol. 2012).

A. O. Marshall a C. P. Marshall (2013) testovali použití přenosného Ramanovského spektrometru na stromatolitech se 785 nm excitačním laserem o výkonu 120 mW. Výsledky měly mnohem větší šum, než při měření na výkonnějším laboratorním zařízení.

Obecně lepších výsledků při měření minerálů je dosahováno s využitím excitačního laseru o 532 (514) nm (Jehlička a kol. 2011).

Kalcit, křemen, andradit, tremolit, anglesite, wulfenit, almandin, baryt a realgár byly úspěšně identifikovány přenosnými zařízeními *Ahura a DeltaNu Inspector Raman* se 785 nm excitačním diodovým laserem (Jehlička a kol., 2008), a proto by se přenosné Ramanovské spektrometry mohly osvědčit zvláště jako prvotní hrubá analýza v terénu a mohly by se začít v budoucnosti více využívat při těchto pracích (Jehlička a kol. 2009a).

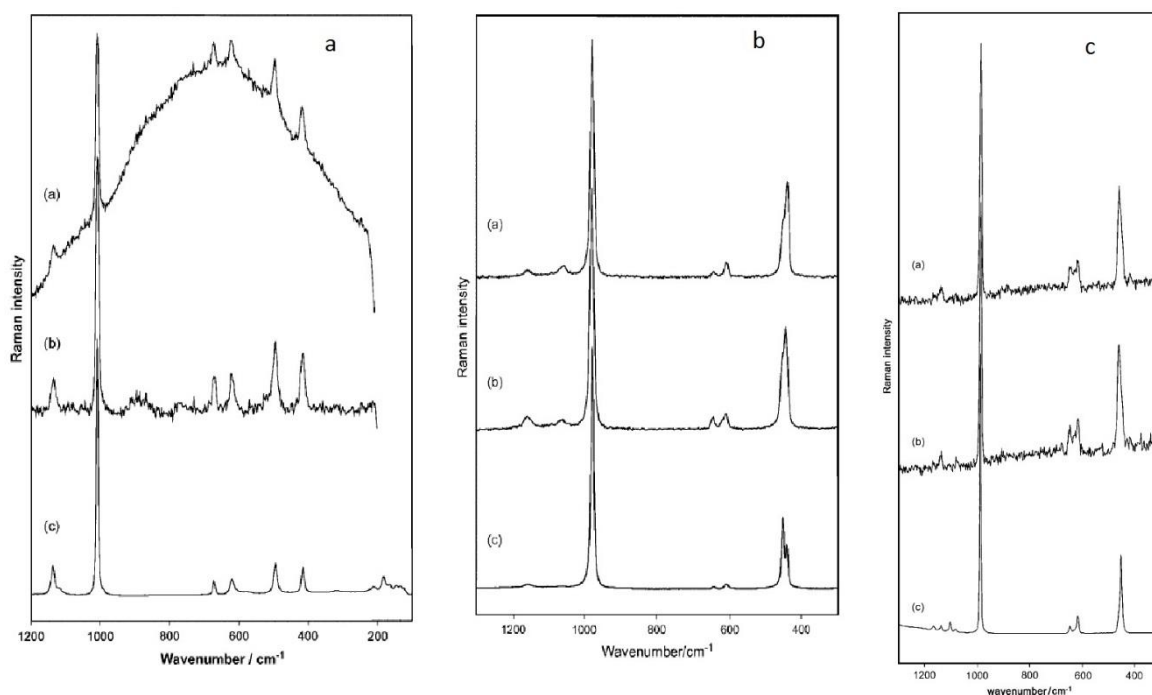
Tab. 1: Studované minerály pomocí přenosného Ramanovského spektrometru a pozorované Ramanovské pásy. ^a - hodnota frekvence reprezentující střední až silné Ramanovské pásy ve vzorových spektech (tučně označené); ^b - br = široké Ramanovské pásy, m = středně silné Ramanovské pásy, mw = středně slabé Ramanovské pásy, s = silné Ramanovské pásy, sh = slušné Ramanovské pásy, vw = velmi slabé Ramanovské pásy, w = slabé Ramanovské pásy (Vítek a kol. 2013).

Minerál	Chemický vzorec	Pozorované Ramanovské pásy ^a
Thenardit	Na ₂ SO ₄	1151w ^b , 1131w, 1101w, 991s , 645w, 623w, 462w, 451w
Mirabilit	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	1118w br, 988s , 618w br, 443w
Trona	Na ₃ (CO ₃)(HCO ₃)·2H ₂ O	1068s
Nahcolit	NaHCO ₃	1266w, 1048s , 689w
Burkeit	Na ₆ (CO ₃)(SO ₄) ₂	1068m , 994s , 632w, 480vw, 453w
Sádrovec	CaSO ₄ ·2H ₂ O	1140w, 1008s , 618w, 492w, 414w
Kalcit	CaCO ₃	1439vw, 1306vw, 1089s , 713mw, 282m
Aragonit	CaCO ₃	1085s , 707w
Dolomit	CaMg(CO ₃) ₂	1446vw, 1099s , 725mw, 306mw
Magnezit	MgCO ₃	1096s , 735w, 330m
Artinit	Mg ₂ (CO ₃)(OH) ₂ ·3H ₂ O	1093s , 705w, 694w br, 465w, 244w
Witherit	BaCO ₃	1326m , 1060s , 693w, 233w
Alstonit	BaCa(CO ₃) ₂	1092m , 1066s , 694w
Stroncianit	SrCO ₃	1074s , 700w
Ankerit	CaFe(CO ₃) ₂	1187w, 1092s , 720w, 289vw
Huntit	Mg ₃ Ca(CO ₃) ₄	1124s , 874vw, 728vw, 319vw, 276vw, 253vw
Hydromagnezit	Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ ·4H ₂ O	1118s , 730w
Smithsonit	ZnCO ₃	1406vw, 1094s , 730w, 305w
Malachit	Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂	N/A
Bornit	CuFeS ₄	N/A
Antlerit	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄	N/A
Pseudomalachit	Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄	N/A
Muskovit (rovnoběžný k ploše [001])	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH,F) ₂	1069w br, 750vw, 704mw , 421w, 267m
Muskovit (kolmý k ploše [001])	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH,F) ₂	N/A
Muskovit (malé zvětšení na pegmatitu)	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH,F) ₂	704vw , 561vw, 266w
Biotit	K(Mg,Fe) ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(F,OH) ₂	N/A
Lepidolit	K(LiAl) ₃ (SiAl) ₄ O ₁₀ (OH,F) ₂	712s , 565w, 272m
Wolframit	(Fe,Mn)WO ₄	879s , 695w
Molybdenit	MoS ₂	750w, 636w, 600vw, 565vw, 459m , 412m , 385m , 245w
Grosulár	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	1580vw, 1498vw, 1378vw, 1317vw, 1132w, 881s , 825w, 550w, 377m
Zirkon	ZrSiO ₄	1537w, 1387s , 1267w, 400vw
Epidot	Ca ₂ (Fe,Al) ₃ (SiO ₄) ₃ (OH)	1087w, 982w, 915s , 893m sh , 599m , 567m , 510w, 448m , 350m , 274w, 237w
Hematit (lesklý)	Fe ₂ O ₃	613m , 500vw, 413m , 357w, 302w
Hematit (kovově šedá)	Fe ₂ O ₃	614m , 502vw, 417m , 298m , 233w
Granát z andradit-grosulárové série	Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃ -Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	1393m , 890s , 370m
Augit	(Ca,Na)(Mg,Fe)Si ₂ O ₆	1015s , 665s , 310w

4.3. Spektra sulfátových minerálů získaná přenosným Ramanovským spektrometrem

Rozptyl, který probíhá za ideálních podmínek při měření sulfátů, jsme si popsali. Ovšem již v předchozích kapitolách (viz kapitola 4.2.) jsme si uvedli, že použití přenosných Ramanovských spektrometrů ovlivňuje mnoho faktorů a získaná kvalita spekter je dána nejen panujícími okolními podmínkami, ale i kvalitou instrumentace.

Jehlička a kol. (2009b) se pokoušeli změřit spektra sádrovce, anglesitu a barytu. Spektra byla pořízena pomocí ručního spektrometru First Defender XL (Ahura) se 785 nm excitačním laserem (300 mW maximum) se CCD detektorem. Přístroj byl zakryt černou tkaninou pro lepší světelné podmínky a analyzační časy byly 10 s. Software automaticky provedl optimalizaci počtu akumulací do zlepšení poměru signálu k šumu. Získaná spektra byla srovnávána se spektry pořízenými pomocí laboratorního spektrometru Renishaw inVia reflex spectrometer s diodovým laserem emitujícím záření s vlnovou délkou 785 nm na stejných vzorcích. V porovnání s laboratorním zařízením měla spektra získaná ručním spektrometrem vyšší šum (obr. 4), avšak po použití softwaru se kvalita zlepšila a všechny důležité pásy pro identifikaci byly rozpoznány.



Obr. 4: Ramanova spektra sulfátů (a – sádrovec ((a): neupravené spektrum, ruční Ramanovský spektrometr First defender XL (Ahura),(b): upravené spektrum, (c): laboratorní mikrospektrometr inVia Reflex (Renishaw)), b – anglesit ((a): neupravené spektrum, ruční Ramanovský spektrometr First defender XL (Ahura), venku, (b): neupravené spektrum, ruční Ramanovský spektrometr First defender XL (Ahura), uvnitř, (c): laboratorní mikrospektrometr inVia Reflex (Renishaw)), c – baryt ((a): neupravené spektrum, ruční Ramanovský spektrometr First defender XL (Ahura), venku, (b): neupravené spektrum, ruční Ramanovský spektrometr First defender XL (Ahura), uvnitř, (c): laboratorní mikrospektrometr inVia Reflex (Renishaw))) (Jehlička a kol. 2009b).

5. LOKALITY VHODNÉ PRO STUDIUM SULFÁTŮ

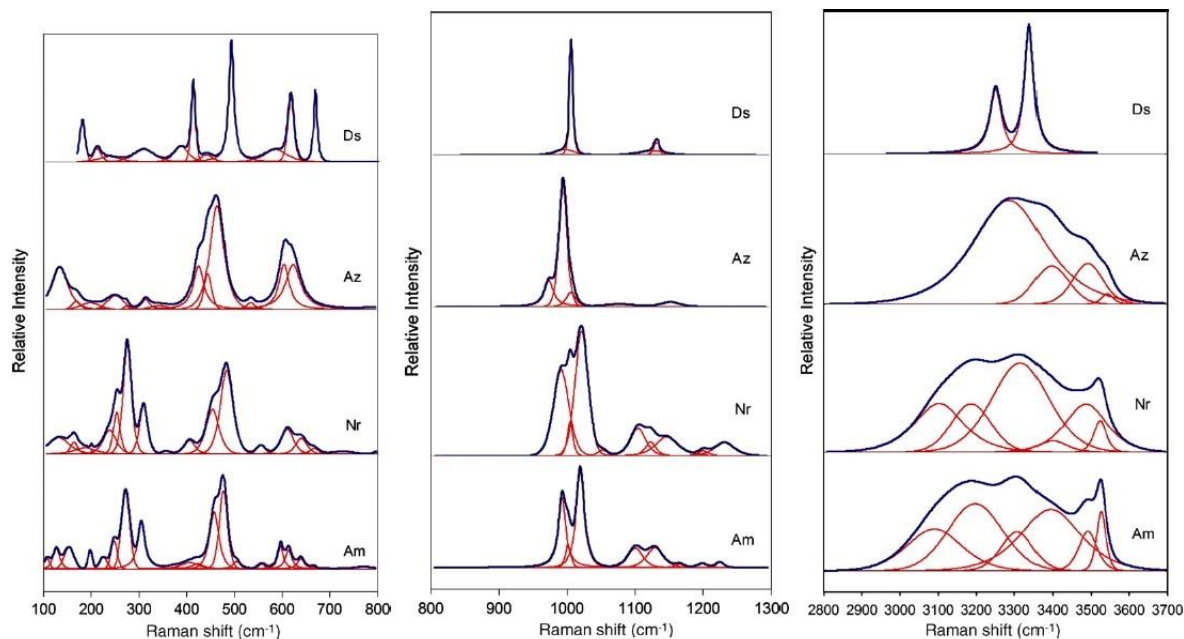
V předešlých kapitolách jsme si popsali, ve kterých lokalitách sulfáty vznikají a jak se při jejich studiu uplatňuje Ramanův rozptyl. Nyní si pojdme přiblížit některé lokality, kde bylo a bude možné z nejrůznějších důvodů aplikovat přenosné Ramanovské spektrometry pro studium sulfátů.

5.1. Río Tinto

Río Tinto je řeka protékající městem Huelva a ústícím do Středozemního moře na SZ Španělska. Velká část povodí se nachází v Iberském pyritovém pásu (230 km dlouhý a průměrně 50 km široký). Tato geologická struktura hydrotermálního původu patří mezi největší ložiska polymetalických sulfidických komplexů využívaných již po více než 5000 let. V důsledku důlní činnosti vznikly AMD, které mají velké dopady na životní prostředí v blízkosti celého povodí řeky. Ve vodním toku je vysoká koncentrace kyseliny sírové a nejrůznějších kovových iontů (hlavně železa Fe^{3+} vedoucí k charakteristické načervenalé barvě vody), a také velmi nízké pH pohybující se v blízkosti 2,5. Hlavní procesy oxidace sulfidických rud probíhají způsobem již uvedeným v kapitole 4.2. v rovnicích (2) a (3), ale nezanedbatelný efekt má proces oxidace Fe^{II} na Fe^{III} , jenž je katalyzován bakteriálními procesy extremofilních organismů, kterým se daří v prostředí o $\text{pH} < 4$. Tato recentní alterační oblast je bohatá na hydroxidy železa a hliníku, výkvěty sulfátových minerálů a další sekundární minerály. Charakterizace a pochopení procesů vzniku různých chemických fází je důležitá pro předvídatelnost vývoje AMD a potencionální sanaci prostředí (Cánovas a kol. 2014, Sorbon a kol. 2009, Valente a kol. 2013).

Jednou z metod využívanou pro pochopení procesů v AMD by mohla být Ramanova spektroskopie. Studie sulfátů v této oblasti za použití Ramanovy spektroskopie byla provedena Sorbonem a kol. (2009). Vzorke získané v terénu byly změřeny laboratorně a získaná spektra byla zaznamenána v rozsahu $200 - 3800 \text{ cm}^{-1}$ se spektrálním rozlišením 4 cm^{-1} (obr. 5). Získaná spektra mohou být užitečná při aplikaci terénního Ramanovského spektrometru.

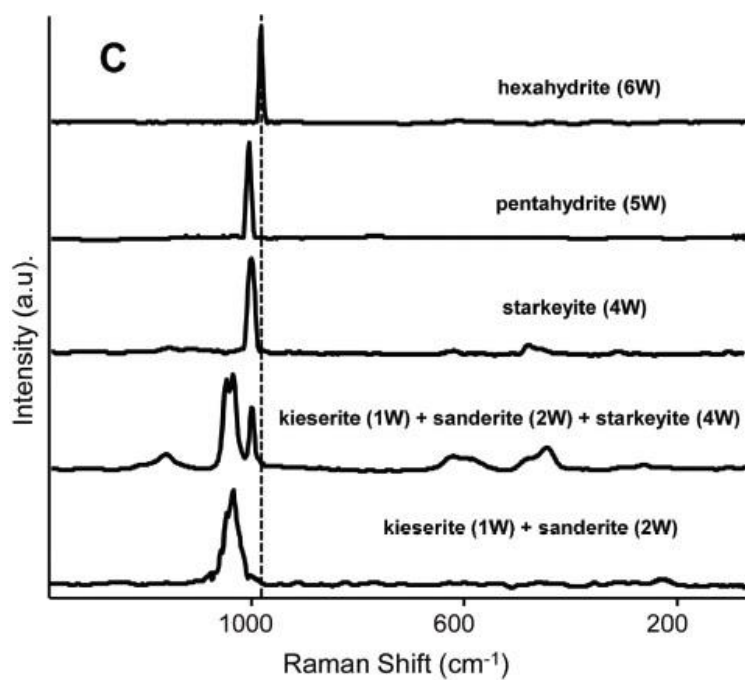
Fleischer a kol. (2010) ve své studii úspěšně identifikovali některé sulfátové minerály za použití přenosného Ramanovského spektrometru. Spektra byla pořízena in situ a poté vyhodnocena v laboratoři. Další kdo při studiu v oblasti Río Tinto použil pro studium sulfátových minerálů Ramanovský spektrometr in situ byli Rull a kol. (2009).



Obr. 5: Ramanova spektra čtyř sulfátových minerálů, které byly odebrány v lokalitě Río Tinto. Na svislé ose je vynesena relativní intezita a na vodorovné Ramanův posuv, kde se zleva doprava zvyšuje vlnčet. Modrou barvou jsou označeny zaznamenané Ramanovské pásy a červenou barvou jsou nafitované Voigtovi Ramanovské pásy. Spektra vzorků Ds, Az, Nr, Am prokazují vibrační módy typické pro sulfáty a různé zastoupení vody, OH skupiny, mědi a železa ve struktuře (Sorbon a kol. 2008).

5.2. Dalangtan Playa

Aplikace přenosného Ramanovského spektrometru v terénu byla použita v Tibetské náhorní plošině, konkrétně na lokalitě Dalangtan Playa, kde došlo k depozici sulfátů (ze solanek). Jedná se o prostředí s hyperaridním klimatem a velkými teplotními výkyvy (při denním i ročním chodu). Tato lokalita byla zkoumána hlavně pro svou analogii s marsovským prostředím a možnostmi využít získané poznatky k přípravě plánovaných meziplanetárních misí. Sulfátové minerály jsou bohaté hlavně hořčíkem různých stupňů hydratace (meridianiit, epsomit, hexahydrit, pentahydrit, starkeyit, sanderit, kieserit) a byly hlavním předmětem studie. Byl použit přenosný Ramanovský spektrometr iRaman 532, BW Tec se spektrálním rozlišením 4 cm^{-1} . Na základě získaných dat bylo možné analyzovat minerální fáze (Obr. 6). Ovšem spektra získaná při měření na pseudomorfované bělavé hmotě, nevykazovaly žádnou spektrální funkci, avšak při měření na laboratorním zařízení byl odhalen rozšířený pík na 1030 cm^{-1} . Přenosné zařízení mělo menší citlivost, proto tento pás nebyl rozpoznán. Dále také nebylo možné od sebe in situ rozlišit epsomit a hexahydrit, neboť zařízení mělo omezenou spektrální přesnost (Kong a kol. 2014).



Obr. 6: Ramanova spektra Mg-sulfátů (sestupně: hexahydrát, pentahydrát, starkeyit, kieserit+sanderit+starkeyit, kieserit+sanderit) pořízená přenosným Ramanovským spektrometrem in situ (Kong a kol. 2014).

6. ZÁVĚR

Aplikace Ramanovy spektroskopie není v dnešní době určena pouze pro laboratorní zařízení. Existuje celá řada terénních spektrometrů různé velikosti a mobility, které jsou vhodné pro širokou škálu oborů od forezních věd, umění až po geovědní obory. Právě aplikace v posledním zmíněném oboru je také předmětem studií posledních let a bude nepochybně pokračovat i nadále. Vědci intenzivně získávají spektra řady minerálů. K látkám s nejlepším Ramanovským rozptylem patří hlavně minerály světlých barev. Mezi ně patří i skupina sekundárních minerálů známé jako sulfáty (sírany). Možnost provádět terénní měření této skupiny minerálů je příslibem do budoucna hlavně v oblastech kosmického průzkumu (Mars) a aplikace v environmentálních oborech k pochopení probíhajících procesů. V současné době se hlavně pracuje na získávání co největšího množství spekter, aby bylo možné analyzovat vzorky in situ, a dále se provádí studie použitelnosti současných přenosných spektrometrů za různých podmínek pro možnosti získání co nejlepších spekter in situ.

7. POUŽITÁ LITERATURA

Cánovas C., Ollas M., Nieto J. M., 2014. Metal(loid) Attenuation Processes in an Extremely Acidic River: The Rio Tinto (SW Spain). *Water, Air & Soil Pollution*, 225(1): 1-16.

Colomban P., 2012. The on-site/remote Raman analysis with mobile instruments: a review of drawbacks and success in cultural heritage studies and other associated fields. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43(11): 1529-1535.

Ferraro J. R., Kazuo Nakamoto K., Brown Ch. V., 2003. *Introductory Raman spectroscopy*. 2nd ed. Boston: Academic Press, str. 434.

Fleischer I., Klingelhöfer G., Rull F., Wehrheim S., Ebert S., Panthöfer M., Blumers M., Schmanke D., Maul J., Schröder C., 2010. In-situ Mössbauer Spectroscopy with MIMOS II at Rio Tinto, Spain. *Journal of Physics: Conference Series*, 217: 012062.

Frost R. L., López A., Xi Y., Scholz R., Graça L. M., Lagoeiro L., 2013. Vibrational spectroscopic characterization of the sulphate mineral leightonite $K_2Ca_2Cu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ – Implications for the molecular structure. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 112: 90-94.

Hawthorne F. C., Krivovichev S. V., Burns P. C., 2000. The Crystal Chemistry of Sulfate Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40(1): 1-112.

Chang L., Howie R., Zussman J., 1998. *Rock-forming minerals: sulphates, carbonates, phosphates, halides*. 2nd ed. London: Geological Society, 383 str.

Jambor J. L., Nordstrom D. K., Alpers C. N., 2000. Metal-sulfate Salts from Sulfide Mineral Oxidation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40(1): 303-350.

Jehlička J., Vitek P., Edwards H. G. M., Heagraves M., Čapoun T., Page K., 2009a. Application of portable Raman instruments for fast and non-destructive detection of minerals on outcrops. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 73(3): 410-419.

Jehlička J., Vitek P., Edwards H. G. M., Hargreaves M. D., Čapoun T., 2009b. Fast detection of sulphate minerals (gypsum, anglesite, baryte) by a portable Raman spectrometer. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40(8): 1082-1086.

Jehlička J., Culka A., Vandenabeele 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.

John D. A., Sisson T. W., Breit G. N., Rye R. O., Vallance J. W., 2008. Characteristics, extent and origin of hydrothermal alteration at Mount Rainier Volcano, Cascades Arc, USA: Implications for debris-flow hazards and mineral deposits. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 175(3): 289-314.

- Karakaya N., Çelik Karakaya M., Alpers C. N., 2014. Metal-sulfate Salts from Sulfide Mineral Oxidation. *Turkish journal of Earth sciences*, 23(1): 113-128.
- Kong W. G., Zheng M. P., Kong F. J., Chen W. X., 2014. Sulfate-bearing deposits at Dalangtan Playa and their implication for the formation and preservation of martian salts. *American Mineralogist*, 99(2-3): 283-290.
- Lauwers D., Hutado A. G., Tanevska V., Moens L., Bersani D., Vandenabeele P., 2014. Characterisation of a portable Raman spectrometer for in situ analysis of art objects. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118: 294-301.
- Mabrouk B. K., Kauffmann T. H., Aroui H., Fontana M. D., 2013. Raman study of cation effect on sulfate vibration modes in solid state and in aqueous solutions. *Journal of Raman Spectroscopy*, 44(11): 1603-1608.
- Makreski P., Jovanovski G., Dimitrovska S., 2005. Minerals from Macedonia. *Vibrational Spectroscopy*, 39(2): 229-239.
- Marshall A. O., Marshall C. P., 2013. Field-Based Raman Spectroscopic Analyses of an Ordovician Stromatolite. *Astrobiology*, 13(9): 814-820.
- 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: *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, The Woodlands, Texas, March 23-27, 2009, č. abstr. 1974.
- Sharma S. K., Chio C. H., Muenow D. W., 2006. Raman spectroscopic investigation of ferrous sulfate hydrates. In: *37th Annual Lunar and Planetary Science Conference*, League City, Texas, March 13-17, 2006, Vol. 37, č. abstr. 1078.
- Smith D. C., 2003. In situ mobile subaquatic archaeometry evaluated by non-destructive Raman microscopy of gemstones lying under impure waters. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59: 2353-2369.
- Smith E., Dent G., 2005. *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. Hoboken, NJ: J. Wiley, 210 str.
- Sorbon P., Sanz A., Acosta T., Rull F., 2009. A Raman spectral study of stream waters and efflorescent salts in Rio Tinto, Spain. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(5): 1678-1682.
- Spencer R. J., 2000. Sulfate Minerals in Evaporite Deposits. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40(1): 173-192.
- Valente T., Grande J. A., De La Torre M. L., Santisteban M., Cerón J. C., 2013. Mineralogy and environmental relevance of AMD-precipitates from the Tharsis mines, Iberian Pyrite Belt (SW,

Spain). *Applied Geochemistry*, 39: 11-25.

Vandenabeele P., Castro K., Hargreaves M., Moens L., Madariaga J. M., Edwards H. G. M., 2007. Comparative study of mobile Raman instrumentation for art analysis. *Analytica Chimica Acta*, 588(1): 108-116.

Vandenabeele P., Edwards H. G. M., Jehlička J., 2014. The role of mobile instrumentation in novel applications of Raman spectroscopy: archaeometry, geosciences, and forensics. *Chemical Society Reviews*, 43(8): 2628-2649.

Vítek P., Ali E. M. A., Edwards H. G. M., Jehlička J., Cox R., Page K., 2012. Evaluation of portable Raman spectrometer with 1064nm excitation for geological and forensic applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 86(1): 320-327.

Vítek P., Jehlička J., Edwards H. G. M., 2013. Practical Considerations for the Field Application of Miniaturized Portable Raman Instrumentation for the Identification of Minerals. *Applied Spectroscopy*, 67(7): 767-778.

Wang A., Freeman J. J., Jolliff B. L., Chou I-M., 2006. Sulfates on Mars: A systematic Raman spectroscopic study of hydration states of magnesium sulfates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(24): 6118-6135.

Weyermann C., Mimoune Y., Anglada F., Massonnet G., Esseiva, Buzzini P., 2011. Applications of a transportable Raman spectrometer for the in situ detection of controlled substances at border controls. *Forensic Science International*, 209(1-3): 21-28.

White S. N., 2009. Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals. *Chemical Geology*, 259(3-4): 240-252.

Zimbelman D. R., Rye R. O., Breit G. N., 2005. Origin of secondary sulfate minerals on active andesitic stratovolcanoes: Implications for debris-flow hazards and mineral deposits. *Chemical Geology*, 215(1-4): 37-60.

Internetové zdroje:

<http://www.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf>, 30.4.2014

http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Raman_Spectroscopy/Resonant_vs._Nonresonant_Raman_Spectroscopy, 30.4.2014

http://sciaps.com/wp-content/uploads/2013/01/Reporter-Header_website_06.jpg, 7.8.2014