



**MASARYKOVA UNIVERZITA**  
**PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA**  
**ÚSTAV GEOLOGICKÝCH VĚD**

---

**Postdiagenetické změny ve vápencích  
na ložisku Čebín**

(rešerše literatury k diplomové práci)

Vedoucí práce: doc. RNDr. Marek Slobodník, CSc.

Brno 2019

Studentka: Marie Poláčková

# 1 Obsah

1	Obsah.....	2
2	Geologie a tektonika zájmového území.....	3
2.1	Čebínka .....	5
2.2	Vápence na Čebínce a v okolí.....	8
2.2.1	Organická hmota ve vápencích na Tiškovsku.....	10
2.3	Historie ložiska Čebín .....	12
3	Postdiagenetické procesy.....	13
3.1	Grafitizace organické hmoty.....	13
3.2	Desulfidizace .....	16
3.3	Alterace barev.....	18
3.3.1	Tmavě zbarvené koněpruské vápence.....	20
4	Grafitický materiál ve zlomových zónách .....	23
5	Metody.....	28
5.1	Optická (světelná) mikroskopie.....	28
5.2	Rentgenová difraktometrie (XRD analýza).....	29
5.3	Diferenčně termická analýza (DTA).....	30
5.4	Diferenční termogravimetrie (DTG) .....	31
5.5	Ramanova spektroskopie .....	32
6	Literatura .....	34
6.1	Monografie a články v časopisech.....	34
6.2	Internetové zdroje .....	46

## 2 Geologie a tektonika zájmového území

Zájmové území se nachází na Tišnovsku. Z geomorfologického hlediska je území součástí Brněnské vrchoviny, resp. oslavanské části Boskovické brázdy. Oblast je odvodňována Čebínským potokem a náleží do povodí středního toku řeky Svratky.

Do geologického vývoje území zasáhla jak kadomská, tak variská a alpínská orogeneze. Mezi nejstarší geologické jednotky patří brunovistulikum (brněnský masiv a svratecký masiv), který je kadomského stáří. Současná geologická stavba vznikla během variské orogeneze a byla později modifikována alpínskou orogenezí.

Transgrese v devonském období začala lokálně sedimentací bazálních klastik (polymiktní slepence až brekcie s železito-jílovitým tmelem, masivní monomiktní křemence a klastika písčitého charakteru), která pokračovala směrem do nadloží souvrstvím vápenců josefovských (stringocephalových), lažáneckých (amhiporových), vilémovických (korálových) a křtinských (Řezníček 1958, Novobilský 1982).

Nad červenofialovými bazálními horizonty se objevují několik metrů mocné černošedé břidlice pravděpodobně eifelského stáří, v jejich nadloží pak tmavě zbarvené vápence s korálovou faunou, typickou pro rozhraní eifel/givet. Tmavé lažánecké vápence ze svrchního givetu se objevují jižně od Čebína. Největší mocnosti dosahují vilémovské vápence, které stratigraficky řadíme do svrchního frasnú (Hladil 1979).

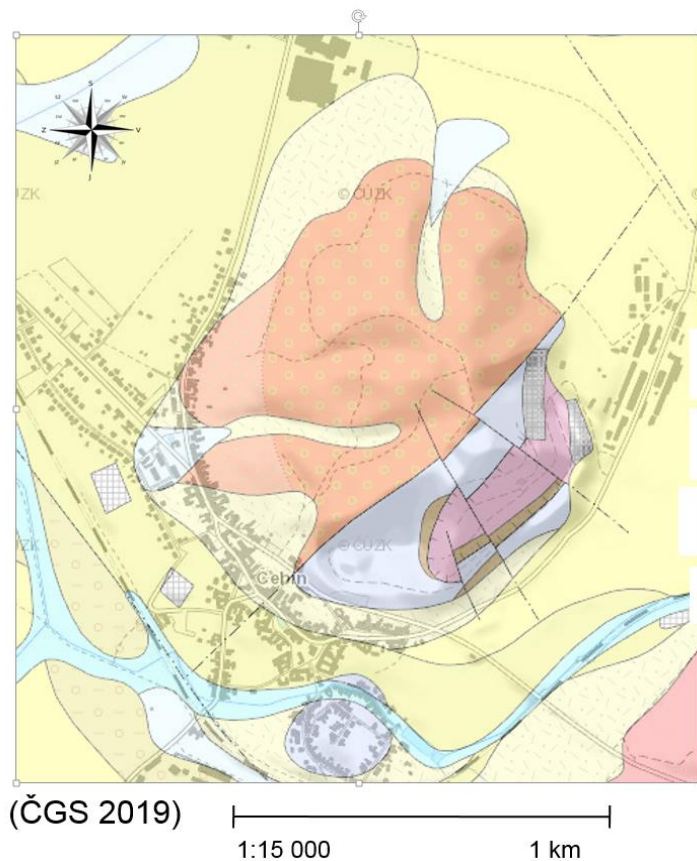
Paleozoické sedimenty jsou ovlivněné postduktilní tektonikou východního okrajového zlomu boskovické brázdy, která je spojená s lokálním přesmykem brněnského masivu přes permokarbonské sedimenty boskovické brázdy. Došlo tím k drcení granodioritů brněnského masivu a kulmských drob a vyvlékání útržků drcených vápenců podél zlomu po celé délce brázdy a k jejich dalšímu provrásnění (Špaček 2000).

Deformace přesmyků a vrás způsobené přesmyknutím brněnského masivu přes permokarbon, místy se šupinami devonu až spodního karbonu, jsou stáří poautunského (Melichar 1995).

Tektonické poměry v devonských vápencích jsou složité. Nejstarší tektonické linie jsou paralelní s průběhem boskovické brázdy, tedy směru SSV – JJZ, a vznikly nejspíš během bretoňské fáze variského orogénu při zavrásnění devonských komplexů do brněnského masivu. Dílčí poklesy a zdvihy ker jsou výsledkem mladší příčné tektoniky. Intenzivnější tlakové deformace během sudetské fáze variské orogeneze vedly k detailnímu provrásnění (Zapletal 1922, Novobilský 1982). Došlo ke vzniku všesměrných puklin, zprohýbání ploch odlučnosti, lokálně se objevují drcené zóny brekciovitého charakteru se sekundárním kalcitovým tmelem a pestrými povlaky oxidů a hydroxidů železa (Řezníček 1922, Novobilský 1982).

## 2.1 Čebínka

Čebínka je elevace o nadmořské výšce 433 m. n. m. vzdálená přibližně 18 km severozápadně od Brna. V bezprostřední blízkosti kopce se nachází obec Čebín.



### ◆ Tektonická linie

- ..... zlom zakrytý
- zlom předpokládaný
- zlom ověřený
- + zlom s násunovou kinematikou ověřený
- Qp<sup>3</sup> spraše a sprašové hlíny
- C<sub>3</sub>P červenohnědé arkózy a arkó zvitě pís kovce
- gd b<sub>oz</sub> drobně až středně zrnitý biotitický granodiorit
- D<sub>ma</sub> macošské souvrství: světle šedé, masivní i páskované, obvykle kataklazované a rekrystalizované vápence

Na jižním a jihovýchodním svahu Čebínky v současnosti probíhá těžba devonských vápenců odpovídajících macošskému souvrství, které reprezentují výchozy paleozoika podél západního okraje brněnského masivu. Ve světle šedých vápencích jsou patrné polohy a tektonické šupiny tmavě šedých vápenců a klastických sedimentů (červenohnědé arkózové pískovce). Vápence jsou silně mylonitizovány a kataklazovány a místy nabývají až charakteru brekcie s karbonátovým tmelem. Ve svrchní části lomu je odkrytý přesmyk bazálních devonských pískovců a mylonitizovaných granodioritů brněnského masivu přes vápence. V pískovcích a granodioritech jsou patrné projevy mylonitizace, objevují se v nich struktury typu S-C, které ukazují na ploché přesmyky od severu k jihu. Křehce duktilní stavby, které souvisejí s relativně plochými přesmyky, jsou s největší pravděpodobností variské. Tyto stavby jsou porušeny mladšími křehkými poruchami. Výrazná je dislokace procházející hlavní masou vápenců ve spodní části lomu, uklánějící se pod úhlem 40° k severu, která má podle vlečných vrás přesmykový charakter. V západní části Čebínky vystupují permské rokytenské slepence, které jsou od vápenců oddělené severojižním zlomem. Transgresivní charakter primárního styku permských sedimentů a devonských vápenců se dovozuje z permské výplně paleokrasových kapes. Ve vápencích se objevují také paleokrasové kapsy s písčitou výplní, která svým složením odpovídá křídovým sedimentům. (Hanžl et al. 2007).

Z vrcholových partií kopce Čebínka poblíž hranice devonských vápenců s rokytenskými slepenci a vápencovými brekciemi boskovické brázdy byly z paleokrasové výplně odebrány vzorky, které byly porovnány s odebranými vzorky z Králový jeskyně na Květnici. Vzorky z Čebínky byly hnědošedé slídnaté středně i hrubě zrnité písky s valounky křemene, doprovázené mj. bělošedými kaolinickými zvětralinami. Z analýzy vyplynulo, že písky obou vzorků mají v podstatě totožné těžké frakce s převládajícími minerály turmalínu, kyanitu, staurolitu a rutilu. Tyto minerály jsou typomorfní pro asociace nacházené v rudických vrstvách a v cenomanu přilehlé části české křídly. Na základě výsledků lze usuzovat s vysokou pravděpodobností

na předcenomasné fáze krasovění devonských vápenců jak na Květnici, tak na Čebínce ve smyslu Bosáka et. al. (1989). Na základě shody asociací průsvitných těžkých minerálů cenomanu a rudických vrstev si lze klást otázku, zda sedimentace obou jednotek nebyla alespoň částečně synchronní s tím, že odlišnosti mohly být způsobeny rozdílnými podmínkami sedimentace na krasovém a nekrasovém podloží (Otava 2000).

## **2.2 Vápence na Čebínce a v okolí**

Devonské vápence v okolí Čebína jsou sevřené mezi východní okraj boskovické brázdy a západní okraj brněnského vyvřelého masivu. Jsou intenzivně porušeny řadou dislokací a puklin v převládajícím směru SV – JV (Bosák 1978).

Vápence na Čebínce jsou světle šedé jemnozrné až velmi jemnozrné, zpravidla masivní horniny. Často jsou dolomitizované, rekrystalizované a kataklazované s puklinami, které jsou vyhojen různými typy karbonátu nebo limonitem (Hanzl et al. 2007).

První známé vápence na Čebínce při východním okraji boskovické brázdy jsou datovány na základě korálů už od středního eifelu (Hladil — Lang 1985).

V tišnovských brunnidách jsou devonské vápence a dolomity spolu s klastickými sedimenty součástí tzv. závitsko-květnické série se složitou šupinovou stavbou (Jaroš & Misař 1976).

Bosák (1978) mapoval krasové kapsy v devonských vápencích a v oblasti jižně od Čebína v západním pokračování hřbetu Čebínky v okolí kót 345 a 350 m. Hluboké krasové kapsy jsou vyplněné sedimenty různého stáří. Nejstarší výplně představují rudé až rudohnědé písčito-jílovité prachovce, které obsahují drobný skelet ostrohranných i zaoblených vápencových úlomků, často dokonale rozložených. Prachovce jsou při okrajích kapes deformované, což bylo způsobené zaklesáváním sedimentu při pokračujícím nebo pozdějším zahlubování depresí. Nadloží tvoří nezřetelně zvrstvené běložluté až světle okrové písčito-prachovité jíly s úlomky vápenců. Báze nadložní vrstvy je tvořená polohou ostrohranných úlomků granitoidů a vápenců, spojených žlutohnědou písčito-jílovitou základní hmotou. Směrem vzhůru ubývají úlomky a dochází ke změně barvy a vrstva přechází do hnědých jílovitých písků až písčitých hlín. Bazální rudé vrstvy s největší pravděpodobností odpovídají prachovcům boskovické brázdy a jsou permského stáří. Může však jít také o přeplavené zvětralinu permských hornin, vzniklé v paleogénu. Nadložní žluté jíly lze ztotožňovat

s tortonskými tégly, které jsou v okolí velmi rozšířené. Stáří obou sedimentů Bosák (1978) ponechává na další petrochemický výzkum.

SSV od obce Čebín mapoval Bosák (1978) ostrůvek vápenců zvaný Za Čebínkami, který je na krasové jevy velmi chudý. Stěny tvořené vápenci jsou silně zkorodovány. S korozi se lze setkat podél puklin. Koroze na povrchu vápenců vyhloubila nepravidelnou síť ostrých rýh. Tvary vzniklé korozi připomínají korozní jevy, které vznikají při působení slané mořské vody. Bosák (1978) předpokládá, že krasové jevy (s výjimkou škrápů) představují pozůstatky neogenní fáze krasovění v průběhu transgrese nebo regrese nortonského moře.

### **2.2.1 Organická hmota ve vápencích na Tiškovsku**

Organickou hmotu v devonských vápencích na Tiškovsku zkoumal Bosák (1984). Devonské karbonátové horniny vystupují v tektonických krátech při okrajích boskovické brázdy jako sedimentární obal brněného masivu. Tyto sedimenty vykazují přítomnost tmavých karbonátových sedimentů a laminátů při bázi karbonátové sekvence. Organická hmota je v devonských karbonátových horninách rozptýlena velmi nepravidelně. Tence vrstevnaté a laminované typy vápenců obsahují místy značné množství organické hmoty, která je soustředěna především do tmavých lamin, šmouh a proužků. Organická hmota je pravidelně rozptýlena v mikritových vápencích. Masivní světlé vápence a dolomity organickou hmotu téměř neobsahují (Bosák 1984).

V případě rekrystalizace horniny je organická substance koncentrována v mezizrnných prostorech a podél obvodu zrn. U grafitických vápenců a zrnitých dolomitů se organický pigment většinou rozptyluje v zrnech karbonátových minerálů. V rekrystalizovaných vápencích se ojediněle objevují drobné černé a černohnědé kapénky organické hmoty o průměru 0,2 mm. V horninách postižených tektonikou a tlakovým rozpouštěním se organická hmota koncentruje na nepravidelných plochách stylolitových švů. Vzácně bývá organická hmota také součástí výplně puklin (Bosák 1984).

Při zvýšení teploty organická hmota výrazně tmavne a zvýrazňuje se nepravidelnost jejího rozptýlení – světlé části horniny se relativně ochuzují, zatímco tmavé partie se relativně obohacují o organický pigment. Přítomnost organické hmoty, která prošla metamorfózou, je indikována přítomností lesklých šupinkových povlaků s grafitem na plochách foliace. V mikroskopu se projevuje bezstrukturně, pouze ojediněle byly zjištěny šestiboké krystaly grafitu (Bosák 1984).

Tmavé karbonátové horniny obsahují velké množství organické hmoty, která se zachovala díky redukčnímu prostředí při sedimentaci a diagenězi. Jednotlivé obsahy organické substance ale nemusí vždy odpovídat původnímu množství organické hmoty, která byla pohřbená v sedimentu.

Její obsah a chemická povaha mohly být ovlivněny pozdějšími procesy migrace, teplotní přeměnou až metamorfózou či zvětráváním. Původní organická hmota byla tvořena především organickou hmotou řas a nižších živočichů (Bosák 1984).

Kerogen v odebraných vzorcích vykazoval různou intenzitu grafitizace. Nižším stupněm grafitizace se vyznačoval kerogen z karbonátových hornin brněnské jednotky. Vyšší stupeň grafitizace byl typický pro kerogen ze vzorků odebraných z nejvíce tektonizovaných částí profilů. Charakter grafitizovaného kerogenu, nedokonalá uspořádanost mřížky grafitu a povaha rekrystalizace karbonátových hornin podle Bosáka (1984) naznačují, že teplota při metamorfóze nepřesáhla ve většině případů 300° C. Stupeň teplotní přeměny až počínající metamorfózy organických látek je značně nižší v devonských karbonátových horninách brněnské jednotky než v tišnovských brunnidách. Tato skutečnost je podle Bosáka (1984) dána rozdílným podevonským vývojem zmíněných jednotek.

## **2.3 Historie ložiska Čebín**

Na Čebínce je vymezeno chráněné ložiskové území „Čebín“ pro surovinu vysokoprocenního vápence a zároveň je na Čebínce stanovený také dobývací prostor „Čebín“, ve kterém se podle evidence v Surovinovém informačním systému těží vápenec k výrobě vápna (ČGS 2019b).

Historie vápenky Čebín je výrazně spjatá se závodem Mokrá. Národní podnik s názvem Cementárna Mokrá zřídilo v roce 1965 Ministerstvo stavebnictví. Dne 1. ledna 1980 vznikl koncernový podnik Cementárny a vápenky se sídlem v Mokrém, jehož součástí se stal, vedle závodů Maloměřická cementárna, Cementárna a vápenka Mokrá, Vápenka Mikulov, Vápenka Tlumačov (v roce 1985), také závod Vápenka Čebín. V roce 1989 byl založen samostatný státní podnik s názvem Cementárny a vápenky Mokrá, posléze doplněný dovětkem koncernový podnik. Po sametové revoluci proběhla přeměna státního podniku Cementárny a vápenky Mokrá na akciovou společnost se 100 % majetkovou účastí státu a byla zahájena privatizace podniku. V květnu 1998 došlo ke sloučení akciové společnosti Cementárny a vápenky Mokrá s akciovou společností Cement Bohemia Praha v novou akciovou společnost Českomoravský cement, která je součástí HeidelbergCement Group, která se řadí k nejvýznamnějším světovým dodavatelům stavebních materiálů (Českomoravský cement. HeidelbergCement Group 2019).

Od roku 1992 se v závodě Čebín vyrábějí suché omítkové a maltové směsi, a to pod obchodním názvem Cemix. Od roku 1998 jsou výrobní závody společnosti LB Cemix, s.r.o. součástí rakouské nadnárodní skupiny Lasselsberger, která je jedním z nejvýznamnějších dodavatelů stavebních materiálů v Evropě.

## 3 Postdiagenetické procesy

### 3.1 Grafitizace organické hmoty

Index grafitizace organické hmoty se vyjadřuje v hodnotách  $d_{(002)}$  grafitu a úhlových šířek píků v poloviční výšce. Koeficient grafitizace je poměrem úhlové pološířky reflexe strukturní roviny (002) grafitu ( $^{\circ}2\theta$ ) a výšky stejného píku v mm. Růst grafitizace je spojen s klesajícími hodnotami indexu (Kříbek 1997).

Krystalinita grafitického materiálu plynule roste s teplotou a vytváří uspořádání grafitu s  $d_{(002)} = 0,335$  nm v metamorfovaných horninách amfibolitové facie (Izawa 1968, Landis 1971, Grew 1974, Kejlman & Paňjak 1974, Kwieczinská 1980). Postupný proces grafitizace se vyznačuje posunem  $d_{(002)}$  k nižším hodnotám a zmenšováním úhlové pološířky reflexe strukturní plochy (002) grafitu. Stupeň grafitizace je však určován také jinými faktory jako je povaha původní organické hmoty, složení horniny a intenzita působení orientovaného tlaku (Grew 1974, Oberlin et al. 1980, Khavari-Khavarasani & Murchinson 1979).

Malá intenzita orientovaného tlaku negativně ovlivňuje stupeň grafitizace, potažmo růst grafitových krystalů (Hladíková et al. 1988). S ohledem na výše uvedené faktory může být určení metamorfní teploty na základě mřížkových parametrů grafitu, podle metody vypracované Šengeliou et al. (1977), problematické.

Ke grafitizaci dochází při diagenезi nebo metamorfóze, kdy jsou z hmoty obsahující uhlík uvolňovány atomy kyslíku, vodíku a draslíku a zbylé atomy uhlíku jsou postupně uspořádávány do grafitických struktur. V odborných kruzích jsou pak diskutovány fyzikální podmínky, za kterých ke grafitizaci dochází (Barzoi 2015).

Experimentální studie Bustina et al. (1995) ukázaly, že velmi dobré uspořádání grafitu vzniká v laboratoři za teploty 2200 °C a litostatického tlaku 3 bary. Při vyšším tlaku (nad 10 barů) je grafit formován za teploty

nad 1500 °C. Experimenty naznačily, že litostatický tlak má jen malý vliv na grafittizaci.

Protože byl velmi dobře strukturovaný grafit detekován v metamorfovaných horninách přeměněných teplotou 500–700 °C za tlaku 1-3 bary, lze předpokládat, že s grafittizací je spojený také jiná fyzikální veličina, než je teplota a litostatický tlak. Je jí napětí. Energie nutná pro grafittizaci pochází především z teploty a energie napětí. Odbornou veřejností je obecně přijímáno, že střížné napětí je katalyzátorem procesu grafittizace hmoty a že přispívá společně s metamorfní teplotou k vytváření vyššího stupně krystalinity grafitu. Zmíněné závěry byly vystavěny především na podkladě experimentů prováděných v laboratoři. Data o vlivu střížného napětí na grafittizační proces v přírodních podmínkách však nejsou příliš dostupná (Bustin et al. 1995, Barzoi & Guy 2002, Bonijoly et al. 1982, Diesel et al. 1978, González et al. 2002, 2003, 2005, Rodrigues et al. 2012, Ross & Bustin 1990). Analýze grafittických vzorků z oblasti Schela Formation (South Carpathians) se věnoval Barzoi 2015, který dospěl k závěru, že teploty dovozované na základě geotermometrie založené na kvantitativní analýze krystalinity grafitu (měřením  $d_{(002)}$  mřížkové interplanární vzdálenosti nebo podílu píků prvního řádu Ramanova spektra) jsou o více než 150 °C vyšší v zónách se střížným napětím, ve srovnání s teplotami, které byly dovozovány pro zóny s menším střížným napětím. Barzoi (2015) dospěl také k závěru, že teploty počítané na základě geotermometrie grafitu vykazují značné rozdíly oproti těm teplotám, které jsou dovozovány na základě jiných geotermometrických metod založených na chemickém složení minerálů nebo dělení prvků. Uzavírá proto, že v případech, kde je krystalinita grafitu využívána ke geotermometrickým odhadům, je třeba brát v potaz také střížné napětí.

Vlivem metamorfózy se přírodní uhlíková hmota přeměňuje v antracit, metaantracit, semi-grafit a grafit (Kwiecińska & Petersen 2004). Grafittizace přeměňuje strukturně nesourodou uhlíkovou hmotu v antracit a vyšší

strukturní formy. Semi-grafit předstává mezifázi mezi antracitem a grafitem (Kwiecińska & Petersen 2004).

Antracit, metaantracit a semi-grafit jsou v přírodě předchůdci grafitu. Na tyto jednotlivé formy grafitizace má vedle termálního gradientu vliv také vysoký tlak a tektonické napětí. Nejprve dochází ke spojení sousedních pórů, ve stále zvyšující se míře, až dojde k náhlému ztuhnutí aromatických vrstev, které přecházejí do částečné grafitizace. Po této mezifázi jsou formovány lamely grafitu (Bonijoly et al. 1982).

Jednou z metod pomocí níž lze rozpoznávat jednotlivé stupně grafitizace je Ramanova spektroskopie (Rantisch et al. 2016). Pozorovaná mikrostrukturní data naznačují, že přeměna semi-grafitu probíhá v oblasti facie zelených břidlic, zatímco grafit vzniká v oblastech granulitové a amfibolitové facie (Rantisch et al. 2016).

Je známo, že některé kovy a slitiny (Fe, Co, Ni...) a řada dalších sloučenin (jako  $\text{SiO}_2$  nebo  $\text{FeS}_2$ ) působí jako katalyzátor, pokud se smísí a zahřejí s uhlíkem. Dochází k produkci různých uhlíkových fází s různou krystalinitou, která je vyšší, než v případě původního materiálu (Boehm 1973, Oberlin et al. 1976, Baker & Harris 1978, Audier et al. 1980, Bonijoly et al. 1982). Katalytický mechanismus představuje buď rozpouštění (dissolution) výchozího uhlíku, následované srážením (precipitation) nové fáze, nebo přechodné formace nestabilních karbidů, které se rozkládají. Zmíněné procesy je možné pozorovat za nízkých teplot mezi 400 až 1800 °C. Katalytické krystaly jsou relativně stabilní a obvykle jsou polapeny dovnitř uhlíkové skořápky, která se v rámci procesu utváří. Spolu s tím, jak teplota stoupá, katalyzátory sublimují nebo se rozkládají. Zároveň je třeba pamatovat na to, že minerály jako jíly nebo pyrity se musí nejdříve rozložit (za vzniku např. křemene nebo síry), aby mohly působit jako katalyzátor. Podobně oxidy železa musí projít nejprve redukcí, aby mohly působit jako katalyzátor (Bonijoly et al. 1982).

### **3.2 Desulfidizace**

Ve vápencích, které prošly nízkým stupněm metamorfózy, je možné detekovat pyrhotin, který je obecně spojován s rozpadem předmetamorfního pyritu a/nebo magnetitu spolu s malou fugacitou kyslíku ( $f(\text{O}_2)$ ). Nejjednodušší formou reakce je desulfidizace ověřená pro facii zelených břidlic (Carpenter 1974, Ferry 1981). S přihlédnutím k C-H-S fluidům, předkládá Ferry (1981) dvě možné reakce zahrnující  $\text{CH}_4$  a  $\text{H}_2\text{O}$ , přičemž  $\text{H}_2\text{O}$  dominuje při vyšších teplotách. Poulson a Ohmoto (1989) se naopak přiklánějí k tomu, že při vyšších teplotách ( $>500^\circ\text{C}$ ) a nízkém tlaku a nízkou ( $f(\text{O}_2)$ ) je dominantní  $\text{H}_2\text{S}$ . Převládnutí  $\text{H}_2\text{S}$  za vyšších teplot vede k poklesu  $\text{H}_2\text{O}$  skupiny, následované dehydratací minerálů. V prostředí kontaktní metamorfózy umožňují fluida bohatá na  $\text{H}_2\text{S}$  přenos síry z pelitů do plutonu.

Wehland et al. (2005) prováděli analýzy metamorfovaných vápenců z oblasti Isle of Skye ve Skotsku, z oblasti Elby, z oblasti Bourg d'Oisans (Francie) a z oblasti Tethyan Himalaya (Manaslu, Nepál).

V regionálně metamorfovaných horninách z oblasti Bourg d'Oisans byl za pomoci elektronového mikroskopu detekován shluk zrn framboidálních pyritů a jednotlivá zrna pyrhotinu. Jednotlivé krystaly měly průměr okolo  $1\ \mu\text{m}$  a vykazovaly menší vstřebávání v rozích. Několik EDX analýz potvrdilo, že framboidální železité sulfidy obsahují jen pyrit. Pyrhotin byl pozorován v podobě řídce rozestých idiomorfních krystalů.

Vzorky kontaktní metamorfózy z oblasti Isle of Skye a Manaslu měly trochu jinou petrologii. V blízkém okolí kontaktu byly vzorky blízké čistému mramoru. Přítomnost olivínu a/nebo epidotu ve vzdálenosti až 10 m od kontaktu indikuje metamorfni teplotu okolo  $600^\circ\text{C}$  (Bucher & Frey 1994). Některé dolomity byly alterovány do dolomitických mramorů obsahujících grafit, olivín a rudní minerály jako např. rutil, který je typickým minerálem pro kontaktní metamorfózu a teploty mezi  $500$  a  $600^\circ\text{C}$  (Bucher & Frey 1994).

Vzorky kontaktní metamorfózy z oblastí Isle of Skye vykazovaly hojně železité sulfidy ve vzdálenosti 100 m až 1 km. V této zóně byl pyrrhotin formován do velkých agregátů, které dosahovaly několika milimetrů. Celá hornina byla prosycená uhlíkem. Zbytkovými minerály byly rutil a chalkopyrit.

Vzorky z Manaslu postižené kontaktní metamorfózou obsahovaly framboidální železité sulfidy podobné jako u vzorků z Bourg d'Oisans s Fe/S v poměru 2/3. Taková kompozice je identická se směsí pyritu a pyrrhotinu v poměru, který vyplynul z desulfidizace podle Carpentera (1974) a Ferryho (1981). Kromě framboidálních struktur existuje pyrrhotin také ve formě jednotlivých zrn, které dosahují ~ 1 μm.

Na základě výše uvedených zjištění Wehland et al. (2005) k regionální metamorfóze uvádí, že framboidální pyrity naznačují, že proces desulfidizace byl přerušen. Potlačení tohoto procesu je přitom spojeno s malým množstvím fluid (Ferry 1981). Idiomorfický pyrrhotin byl pravděpodobně formován in situ z okolních karbonátů obsahujících železo. Síra se utvářela z fluida nabohaceného o H<sub>2</sub>S.

Ke kontaktní metamorfóze Wehland et al. (2005) uzavírají, že chladnutí mohlo přinutit H<sub>2</sub>S k vysrážení buď pyritu, nebo pyrrhotinu. Jestliže bude přítomný uhlík, (f(O<sub>2</sub>)) bude na dostatečně nízké úrovni, dojde ke krystalizaci pyrrhotinu (Gillet 2003) za teplot vyšších jak 350 °C. To osvětluje velikost pyrrhotinových zrn z oblasti Isle of Skye.

Formování pyrrhotinu při nízkém stupni metamorfózy závisí na množství fluid, které se do procesu zapojí. V případě většího množství fluid je pyrrhotin produktem desulfurizace pyritu a vytváří krystaly až v řádu několika milimetrů (Wehland et al. 2005).

### **3.3 Alterace barev**

Dionísio et al. (2012) prováděli analýzu změny barev vápenců, které byly využity jako stavební materiál pro památníky v Portugalsku. V rámci studie dospěli k závěru, že teplo je schopné vyvolat ve vápencích barevné změny, které se odvíjí především od množství a složení železitých akcesorických minerálů. Příčinou změny barvy studovaných vápenců před a po zahřátí jsou oxidy a hydroxidy železa. Červená barva horniny je způsobena hematitem a žlutá barva je vyvolána goethitem. Spolu s tím, jak stoupají teploty, mění se žlutá barva do červené a goethit je nahrazován hematitem. Některé jílové minerály, zejména illit a smektit pak mohou dokládat, jaké teploty bylo dosaženo při zahřátí, protože vlivem teploty dochází k jejich strukturním změnám.

V oblasti Wadi Matulla, v centrálním Sinaji, v Egyptě, byly pozorovány (Abu Shariba et al. 2019) různě zbarvené vápence od sněhově bílých, přes odstíny hnědé, až k černým. Jedná se o oblast, kde se střetávají vyvřelé horniny („Oligocen basaltic dyke“) s křídovými vápenci („limestone of the Upper Cretaceous Sudr Formation“) obsahujícími organickou hmotu. Změny barev vápenců vyvolala teplotní maturace organické hmoty, která se odráží v rozdílných hodnotách „total organic carbon (TOC)“.

Podle Abu Shariba et al. (2019) byla teplota pocházející z bazaltového příkopu přenesena advekcí vodou saturovanými vápenci. Teplo mohlo být přeneseno také vlivem vzestupu podzemní vody.

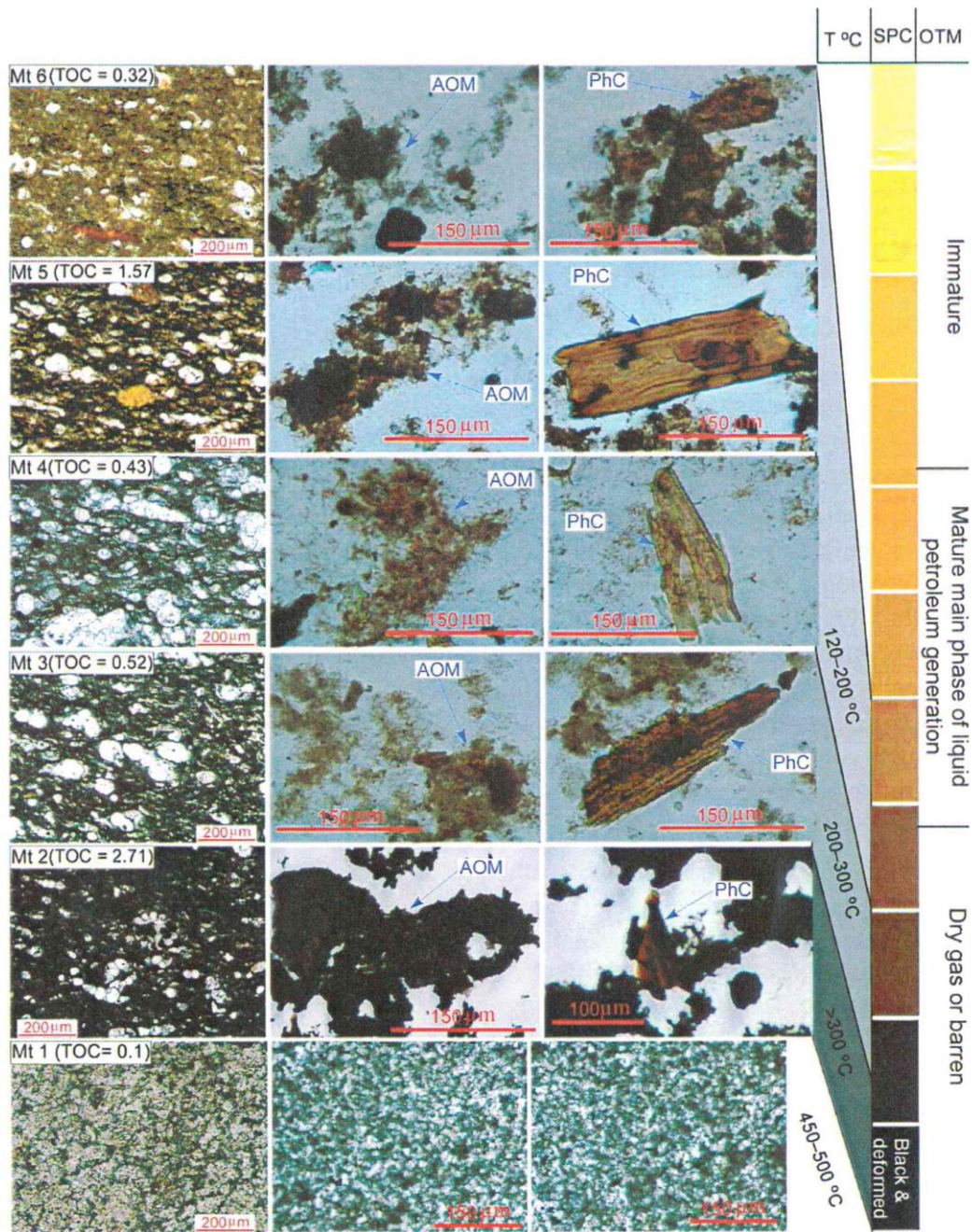


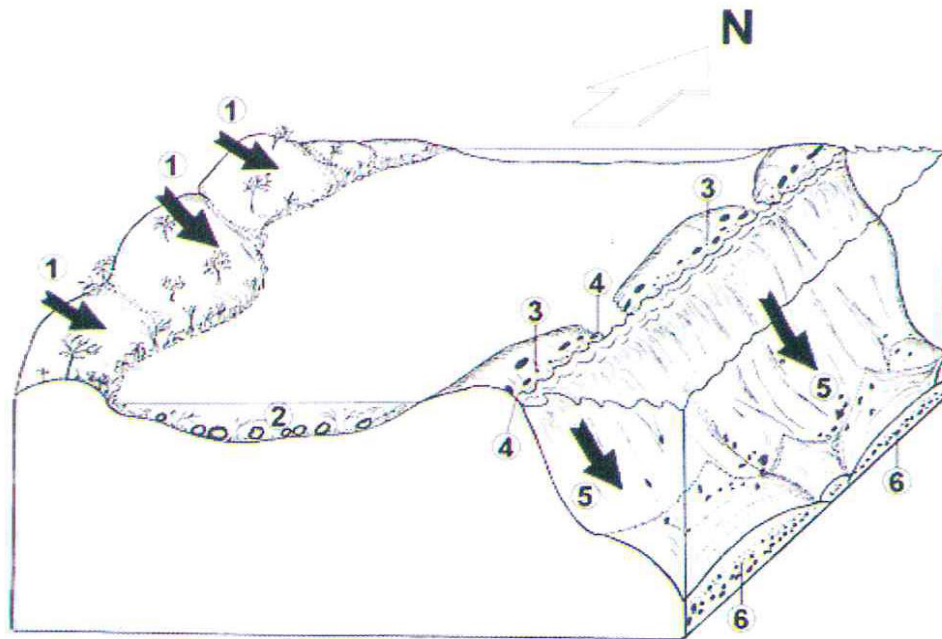
Figure 15. Schematic diagram showing the microfacies coloration, TOC, color of the amorphous organic matter (AOM), and phytoclasts (PhC), separated from the collected samples, in relation to the thermal maturation as compared to the standard Pollen/Spore Color Index (PSCI).

Obrázek č. 1: Vzorky odebrané ze Sudr Chalk (převzato i s popiskem, Abu Shariba et al. 2019)

### **3.3.1 Tmavě zbarvené koněpruské vápence**

U koněpruských vápenců je možné pozorovat tmavé zbarvení, které je způsobeno lokální impregnací bituminózní organickou hmotou. Tato alterace vápenců je výsledkem dvou rozdílných procesů, které jsou pozorovány během odlišných (dřívější a pozdější) diagenetických fází (Suchý et al. 2012).

První typ bituminózního zbarvení způsobuje určitý typ fosilií, které jsou běžně koncentrovány uvnitř karbonátových útesů jako je v současnosti Great Bahama Banks (Illing 1954) nebo Great Barrier Reef of Australia (Maiklem 1967). Mikroskopické pozorování tmavě zbarvených fosilií v koněpruských vápencích naznačuje, že vzniklo syndepozičně nebo v počátečních fázích diagenese. Vznik těchto tmavých fosilií je možné nazývat jako „black pebbles“ (Strasser & Davaud 1993, Leinfelder 1987). Jedná se přepracované karbonátové litoklasty, jejichž tmavá barva vznikla při různých procesech v pobřežním prostředí (Shinn & Lidz 1988, Vera & Cisneros 1993). Tmavá zrna až valouny jsou obvykle zakulaceného tvaru, jsou stlačené a plně podrcených fosilií, peloidů a ooidů. Vlivem bouří, vln a proudů došlo k erozi a redepozici těchto black pebbles (Strasser 1984). Současné vrstvy fragmentovaných, tmavě zbarvených vápenců můžou indikovat subareální obnažování poblíž hypersalinních vod (Ward et al. 1970). Konepruská karbonátová sedimentace probíhala ve velmi mělkém prostředí na útesových svazích a elevacích. Některé sedimentární prvky, zejména uspořádání tmavých fosilií do postupných vrstev naznačují, že tmavé fosilie byly erodovány z jejich původních mělkých vod nebo subaeriálního zdroje a byly transportovány dolů po útesovém svahu submarinními propady nebo turbiditními proudy (Suchý et al. 2012).



Obrázek č. 2: Schématická ilustrace možného paleografického prostředí utváření a depozice tmavých fosilií v Koněpruských vápencích; 1 – transport organické hmoty, jejímž zdrojem jsou terestrické rostliny; 2 – tmavnutí fosilií v mělkých lagunách; 3 – tmavnutí fosilií v intertidální zóně; 4 – eroze tmavých fosilií vlnami, slapovými jevy a bouřemi; 5 – transport tmavých fosilií turbidními proudy nebo podmořskými propady dolů po útesovém svahu; 6 - konečná depozice tmavých fosilií v peri-útesovém prostředí (převzato a upraveno podle Suchý et al. 2012)

Předchozí studie na tmavých karbonátových interklastech prokázaly řadu mechanismů, kterými může docházet ke ztmavnutí. Jedná se o znečištění organickým roztokem v půdě, hořením lesa (pralesa), nebo směsí pyritu, manganu, fosforu nebo jílových minerálů (Strasser 1984, Shinn & Lidz 1988, Vera & de Cisneros 1993, Lang & Tucci 1997, Fröhlich). Z chemických analýz tmavých koněpruských vápenců vyplynulo, že železo a mangan absentují a fosfor byl zjištěn jen ve stopovém množství. Na základě toho lze usuzovat, že tyto minerály nezpůsobují ztmavnutí vápenců. Množství fosforu ve tmavých fosiliích nebylo vyšší než v nealterovaných vápencích. Příčinou ztmavnutí tak mohou být organické látky, možná s malým množstvím železitých sulfidů, a/nebo jílové minerály (Suchý et al. 2012).

Již malé množství organického uhlíku (0,1-0,5 % z celkového množství horniny) může způsobit intenzivní zbarvení vápenců (Strasser 1984).

Organická hmota pochází z ohněm spálených terestrických rostlin, mikrohub a řas, které byly rozloženy bakteriemi za anaerobních podmínek. Tento organický pigment je fixován v sedimentech vlivem absorpce, bakteriální mikritizace a procesů na karbonátových krystalech. Tento způsob tmavnutí vnějších vrstev karbonátových interklasů nebo fosilních obálek je v převážné míře rezistentní vůči změně barvy při oxidaci. Přítomnost menšího množství křemene a jílových minerálů v organickém pigmentu podporuje tezi, že jemná zrna siliklastů pocházejí z blízkého terestrického prostředí (Suchý et al. 2012).

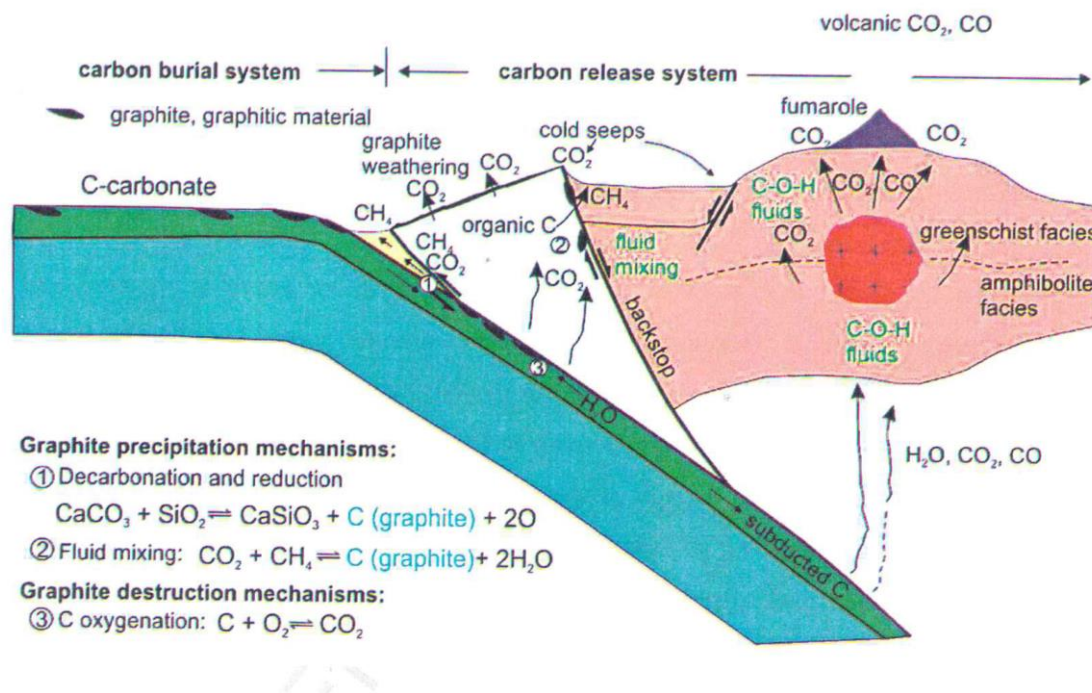
K tmavnutí fosilií může docházet také pod povrchem sedimentace v mořském prostředí, částečně v šelfovém prostředí nebo v horní části svahu, kde je organická hmota často akumulována za specifických podmínek. Tmavnutí fosilií může být způsobeno také vlivem pedogenetických procesů v subaerálním prostředí (Suchý et al. 2012).

Druhý typ tmavých karbonátů, které byly pozorovány v koněpruských vápencích, se vztahuje k subvertikálním žilám a zlomům. Tmavé zabarvení zlomů je způsobeno černým, pevným a málo soudržným bituminózním materiálem korespondujícím s epi-impsonitem nebo pyrobitumenem (Suchý et al. 2012).

Subvertikální žíly a zlomy v barrandovském bazénu, vyplněné kalcitem nebo tuhým bitumenem, byly vytvořeny během různých fází variské orogeneze vlivem vodních fluid různé salinity a teploty obecně mezi 50 a 180 ° C, kterých bylo dosaženo během podmínek při pohřbení hornin. Tuhý bitumen ve zlomech může představovat metamorfované residuum dávných hydrokarbonátových fluid, které proudily skrze zlomy, ale byly konvertovány v tuhý bitumen vlivem stoupajících teplot během variského orogénu (Suchý et al. 2012).

## 4 Grafitický materiál ve zlomových zónách

Tektonické poruchy představují efektivní cestu pro fluida kolujícími mezi hlubokými litosférickými vrstvami a povrchem (Craw & Upton 2014). Představují součást cyklu uhlíku v přírodě mezi litosférou a atmosférou.



Obr. č. 3: Ilustrace uhlíkového cyklu v oblasti subdukčních zón zahrnující formování a destrukci grafitu (upraveno podle Galvez et al. 2013, převzato z Cao & Neubauer 2019).

Podél zlomů a puklin může být přítomen grafitický materiál, který se může utvářet vlivem destrukce organického uhlíku, grafitu nebo plynu rozpuštěného ve fluidech (Cao – Neubauer 2019).

Poznání grafitického materiálu může být efektivní cestou k pochopení tektonických a geologických procesů. Grafitický materiál má řadu fyzikálních vlastností. Jednou z nejvíc vypovídajících jsou strukturní a molekulární změny v závislosti na teplotě od nízkého do vysokého stupně metamorfózy (Landis 1971, Teichmüller et al. 1979, Bustin et al. 1976, Zulauf et al. 1990, Suchy et al. 1997, Manatschal 1999, Beyssac et al. 2002a,b, 2004, 2007, Awaji 2006, Ohashi et al. 2012, Aoya et al. 2010, Kouketsu et al. 2013,

Buseck & Beyssac 2014, Crown & Upton 2014, Lünsdorf et al. 2014). Během metamorfózy je organická hmota transformována do formy grafitu, přičemž stupeň vyžrállosti grafitizace je indikátorem teplotních podmínek metamorfózy, která je ovlivňována především teplotou, litologií hostitelské horniny a tlakem (Pateris & Wopenka 1991, Wopenka & Pasteris 1993, Wada et al. 1994, Bustin et al. 1995, Beyssac et al. 2002a, Beyssac et al. 2003, Rahl et al. 2005, Bernard et al. 2010, Lünsdorf et al. 2014). Ke grafitizaci dochází v rozmezí 330 – 650°C (Beyssac et al. 2002a). Při teplotě nad 700° C je čistý grafit spíše vzácnější (Wopenka & Pasteris 1993, Large et al. 1994). Fluidy deponovaný grafitický uhlík vykazuje vyšší stupeň krystalizace (Pasteris 1993) než grafitický uhlík formovaný vlivem grafitizace při stejné teplotě (Galvez et al.). Grafitický uhlík existuje většinou nad a pod křehce duktilní hranicí uvnitř kůry, což je obvykle někde okolo 350° C. Grafitický uhlík reaguje za redukčních podmínek s dalšími minerály, jako jsou např. sulfidy, karbonáty nebo jíly (Hayes & Waldbauer 2006, Stagno & Frost 2010).

V mylonitových zónách obsahujících grafitický materiál jsou grafitová zrna distribuována paralelně s mylonitovou foliací. Lze pozorovat vrásky, ohýbání, kliváž a zlomy vrstev uhlíku (Kretz 1996, Siman-Tov et al. 2013, Nakamura et al. 2015). Mohou být pozorovány kontinuální a diskontinuální skluzy. Šíře skluzu v naskládaných vrstvách deformovaného grafitického materiálu je od 200 nm až do přibližně 1 mm. Nejčastěji se objevuje deformace mikrodelaaminací při bázi a ohýbání (Nakamura et al. 2015).

Spolu s rostoucí deformací se stávají deformovaná zrna grafitu menší a jsou reorientována uvnitř střížné zóny (Cao – Neubauer 2019).

Grafitický materiál je pozorován v křehkých zlomových zónách. Snížení pevnosti vlivem přítomnosti grafitu může hrát důležitou roli v hloubkách, kde se další zlomové lubrikanty, jako např. hydratované jílové minerály, stávají nestabilní. Grafit může snižovat zlomové napětí podobně jako ostatní zlomové lubrikanty, v závislosti na množství a jeho distribuci podél zlomu (Cao – Neubauer 2019).

Přírodní krystalický grafit je vzácný. Grafitický uhlík představuje hlavní přenašeč organického uhlíku v zemské litosféře (Beyssac & Rumble 2014). Na srážení a destrukci grafitu a grafitizovaného materiálu se podílí řada procesů. Při rozpouštění karbonátu, které je vyvoláno fluidy, se může vyskytovat amorfni uhlík (Frezzoti et al. 1994, 2011, Evans et al. 2008, Pan et al. 2013, Manning 2013, Ague & Nicolescu 2014). Převažuje srážení pevného uhlíku (grafitu) z fluidní fáze (CO<sub>2</sub>, CO a/nebo CH<sub>4</sub>) a mísení s fluidy obsahujícími vodík je navazujícím procesem (Strens 1965, Weis et al. 1981, Ceasare 1995, Foustoukos 2012, Rumble 2014). Masivní transfer uhlíku z karbonátů do grafitu se děje za anoxických podmínek. Uhlík, spolu s železem, představuje jeden z nejčastějších tlumičů redoxních podmínek na Zemi.

Hlavní procesy formování grafitického materiálu a jeho obohacování v metamorfovaných horninách a zlomových zónách skrze devolatilizaci a/nebo dekarbonizaci jsou následující:

- klasická termální maturace organického materiálu:  $C_nH_{2n-2} = C_{n-1}H_{2n-2} + CH_4$  (Crovn & Upton 2014),
- chemická reakce podél střížné zóny v tenké zemské kůře za relativně vysokých teplot nad 400° C (Luque et al. 2009, 2014)):  $CH_4 + CO = 2C + 2H_2O$  (Zulauf et al. 1999),
- dlouhotrvající reakce  $CaCO_3$  (kalcit) +  $SiO_2$  (křemík) =  $CaSiO_3$  (wollastonit) + C (grafit) +  $O_2$  (fluidum) (Ague & Nicolescu 2014),
- anorganický proces smíšení na CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> bohatých fluid:  $CO_2 + CH_4 = 2C$  (grafit) +  $2H_2O$  ,
- hydrotermální vysrážení z C-O-H fluid Zulauf et al. 1999, Ceasare 1995, Ceasare et al. 2005),
- pohyb zlomu za redukčních podmínek v H<sub>2</sub> atmosféře a rozklad karbonátů během vysokorychlostního stříhu (Oohashi et al. 2014),
- mechanický transport okolního grafitu z černých břidlic (Crespo et al. 2005),

- koncentrace grafitického materiálu při procesech rozpouštění a transportu (Ooashi et al. 2012),
- transportace fluid zodpovědných za formování grafitu v metagranitoidech v hlubokých CO<sub>2</sub> reservoárech sloužících jako cestička pro fluida do vyšších vrstev (Pilli et al. 2002),
- za redukčních a nízkoteplotních podmínek mechanismus zachovávající uhlík v subdukované desce, zajišťující transport uhlíku do hlubších vrstev Země (Galvez et al. 2013).

Je známo, že amorfni uhlík a grafit začínají reagovat s kyslíkem okolo 300-400° C, respektive při 450-500° C v kyslíkovém prostředí ( $C + O_2 = CO_2$ ) (Boylan 1996, Xiaowei et al. 2004).

Další reakce ( $CaCO_3 + SiO_2 \cdot nH_2O = CaSiO_3 + CO_2 + nH_2O$ ) mohou produkovat CO<sub>2</sub>, který je potenciálním reaktantem ve směsi s metanem. (Broecker et al. 1985).

Při tavení biotitu může být produkováno značné množství CO<sub>2</sub>, které může být pozorováno za předpokladu, že všechny koexistující fáze jsou v CO<sub>2</sub> saturovány (Cesare et al. 2005).

Grafitický uhlík hraje důležitou roli v uhlíkovém cyklu. Mezi největší zdroje uhlíku projevující se na zemském povrchu patří vulkanismus ostrovních oblouků a riftových zón a metamorfóza karbonátů zemské kůry. Naopak snižování CO<sub>2</sub> v atmosféře probíhá vlivem zvětrávání silikátů a karbonizací oceánské kůry (Walker et al. 1981).

CO<sub>2</sub> uvolňovaný přímo z aktivních vulkánů má tři hlavní zdroje - CO<sub>2</sub> rozpuštěný v plášti, recyklovaný CO<sub>2</sub> ze subdukované zemské kůry (Marty & Tolstikhin 1998) a dekarbonizaci svrchní části zemské kůry (Troll et al. 2012). V hloubkách z organického materiálu vzniká také metan, který migruje k povrchu rovněž prostřednictvím zlomových zón. Koncentrace CO<sub>2</sub> ve zlomových zónách pak klesá spolu s tím, jak v nich narůstá množství metanu. CO<sub>2</sub> může být také konzumován jílovými minerály (Arai et al. 2003).

Přítomnost grafitického materiálu jako maziva může být známkou nízkého napětí zemské kůry nebo zahřívání vyvolaného vysokým třením podél zlomových zón (Cao – Neubauer 2019).

Zlomové zóny fungují jako součást globálního uhlíkového cyklu. Přítomnost CO<sub>2</sub> ve zlomových zónách je zřejmá. Význam grafitického materiálu ve zlomových zónách a možný vliv tohoto materiálu na uhlíkový cyklus však není doposud příliš prozkoumán. (Cao – Neubauer 2019).

## 5 Metody

### 5.1 Optická (světelná) mikroskopie

Optická mikroskopie je jednoduchá zobrazovací metoda, která slouží k pozorování struktur, které již nejsou viditelné lidskému oku. Ke zkoumání průhledných a neprůhledných vzorků se používá polarizační mikroskop, s jehož pomocí lze určovat optické vlastnosti látek.

Polarizační mikroskop se skládá z osvětlovací části (zdroj světla, kondenzor, clona), mechanické části (podstavec, stojan a stolec s křížovým posunem) a optické části - objektivů a okulárů (monokulár nebo binokulár). Mikroskopy mají obvykle sadu objektivů nad vzorkem. Ve svrchní části stativu je upevněn nepohyblivý tubus, který má ve spodní části otočný revolver s otvory pro upevnění objektivů.

Na tubu je otvor pro zasunutí kompenzátorů a je na něm připevněný polarizátor světla, který propouští pouze paprsky kmitající v rovině jeho kmitu. Světlo, které prochází polarizátorem je lineárně polarizované v rovině předozadní. Analyzátor, který je v tubu, propouští světlo kmitající ve směru kolmém k rovině kmitu polarizátoru. Zpravidla analyzátor propouští světlo, které kmitá v pravolevé rovině (Gregerová et al. 2002).

V optické mikroskopii se vzorky pozorují ve dvou základních pracovních polohách – ve zkřížených nikolech, kdy je analyzátor vložen do dráhy světelného svazku polarizovaného světla, a s jedním nikolem, kdy je analyzátor mimo dráhu světelného paprsku (Gregerová et al. 2002).

Mikroskop umožňuje zvětšit obraz objektu až tisíckrát a rozlišit detaily až do 0,2  $\mu\text{m}$ . Přesnější úroveň zobrazení není možná s ohledem na vlnovou délku světla (420 – 760 nm), kdy není možné rozlišit body bližší než polovina vlnové délky záření ( $\lambda$ ).

Řadu minerálů je možné pozorovat v polarizovaném světle, přičemž pro optické studium je významná polarizace dvojlomem, kdy z jednoho původního světelného svazku vznikají svazky dva (kolmo k sobě

polarizované), a to přechodem do anizotropního prostředí. Pro pozorování opakních a nebo poloopakních minerálů se užívá odrazová mikroskopie, kdy se nábrusy osvětlují ze směru objektivu mikroskopu. Světelné paprsky odražené od naleštěného povrchu vytvářejí zobrazení objektu. Studium objektů popsáním způsobem se označuje jako studium v kolmo odraženém světle (Gregerová et al. 2002).

## **5.2 Rentgenová difraktometrie (XRD analýza)**

Rentgenová difraktometrie je metoda založená na difrakci rentgenového záření na ploše analyzovaného vzorku. Záření dopadající na vzorek se rozptýlí na atomech vzorku ve tvaru kužele beze změny vlnové délky. Rozptyl je zesílen v určitých směrech podle struktury vzorku. Měřením geometrie difraktovaných svazků lze usuzovat na strukturu krystalů vzorku a velikost krystalových mřížek. Intenzita difraktovaného svazku se zaznamenává pomocí detektorů. (Kurdík 2015).

Data získaná detektorem vycházejí z intenzity difraktovaných svazků pro určitý úhel dopadu záření na vzorek - Braggův úhel, který se mění spolu se změnou pozice detektoru (a rtg-lampy) vzhledem ke vzorku. Minerály, které mají různou strukturu, mají také různé intenzity v různých pozicích Braggova úhlu. Na detektoru se intenzity svazku difraktovaného na práškovém vzorku zobrazí jako kružnice. Tím, že vzorek obsahuje velké množství náhodně orientovaných částic, vytvoří rtg-svazek difraktovaný rovinou (h k l) při odpovídajícím Braggovu úhlu  $\theta$  kuželovou plochu o vrcholovém úhlu  $4\theta$  (Musilová 2014).

Při rentgenové difraktometrii se používají dva typy vzorků - monokrystal a práškový vzorek, přičemž na základě analýz monokrystalů byly v minulosti odvozeny jednotlivé krystalografické soustavy. Pro práškovou difrakci musí být vzorek nadrcený, částice v prášku jsou náhodně orientovány. Protože je většina materiálů složená z tzv. polykrystalických agregátů, představuje prášková difrakce efektivnější způsob analýzy, neboť je při ní zaznamenáno více strukturních rovin (Kurdík 2015).

### **5.3 Diferenčně termická analýza (DTA)**

Diferenčně termická je založena na sledování fyzikálních a chemických změn zkoumaného vzorku za dynamických podmínek. Mezi fyzikální změny se řadí fázové přeměny vyššího řádu, sublimace, odpařování, tání, krystalizace, absorpce a desorpce. Do skupiny chemických změn řadíme rozklad, oxidačně redukční reakce, dehydrataci, reakce s plynnou fází, reakce v tuhém stavu, reakce v taveninách, chemisorpci a další (Blažek 1972).

Změny vzorku se projevují svými teplotními efekty na křivkách DTA. V průběhu každé chemické reakce a fyzikální změny dochází k pohlcování nebo uvolňování energie, což vyvolává zjistitelnou změnu teploty vzorku. Změna energie může být doprovázena rozkladem produktu a v takovém případě pak dochází i ke změně hmotnosti vzorku. Metodou DTA však lze sledovat i změny, které nepředstavují změnu hmotnosti vzorku jako je např. krystalická přeměna nebo tavení. Metodou DTA tak lze zaznamenat každou entalpickou změnu (exotermní či endotermní), která je způsobená změnou struktury nebo složení. Obecně lze konstatovat, že fázové přeměny, redukce a dehydratace a některé rozkladné reakce jsou spojeny s endotermními efekty, zatímco oxidace, rozkladné reakce a krystalizace jsou spojeny s exotermními efekty. Teplotní efekt se zaznamenává na základě uvolněného množství teplot za jednotku času  $dQ/dt$ . (Blažek 1972)

Každá chemická reakce nebo fyzikální změna zpravidla vytváří na křivce DTA pík (teplotní efekt), ze kterého je možné usuzovat na teplotu probíhající přeměny, na její reakční teplo a na rychlost probíhajícího procesu (přeměny). Na základě tvaru efektu lze odhadovat kinetiku reakce. Při vyhodnocování křivky DTA se zjišťují následující hlavní veličiny: teplota počátku a ukončení teplotního efektu, teploty vrcholu píku, plochu efektu a při kvantitativním vyhodnocování i množství aktivního materiálu nebo příslušného tepla sledované přeměny. Průběh křivky DTA může být ovlivněn termoelektrickými články, velikostí a rozměry vzorku, pecní atmosférou, fyzikálními a chemickými vlastnostmi vzorku nebo ředěním vzorku inertním materiálem (Blažek 1972).

## **5.4 Diferenční termogravimetrie (DTG)**

Jedná se o metodu, jejímž základem je termogravimetrie, která je založená na plynulém sledování hmotnosti zkoumaného vzorku při jeho ohřevu. Vzorek může být zahříván konstantní teplotou, pak termogravimetrii označujeme jako izotermní, nebo lze vzorek vystavit plynule klesající nebo stoupající teplotě, a pak hovoříme o termogravimetrii neizotermní (dynamické). Závislost změn hmotnosti zkoumaného vzorku na teplotě se vyjadřuje termogravimetrickou křivkou. Z ní lze získat informace o složení výchozího vzorku, o jeho tepelné stálosti nebo tepelném rozkladu a i o produktech, které při rozkladu vznikají. Závislost rychlosti změny hmotnosti na teplotě nebo čase lze vyjádřit diferenciální (derivovanou) termogravimetrickou křivkou (DTG). Tato křivka je derivací normální termogravimetrické křivky a je vyjádřena řadou píků, přičemž plocha uzavřená mezi nimi je úměrná celkové změně hmotnosti. Křivky DTG vykazují určitou podobnost s křivkami DTA a dovolují do jisté míry jejich vzájemné srovnávání (Blažek 1972).

Termogravimetrické měření může být ovlivněné řadou činitelů. Některé plynou z vlastností použitého konstrukčního materiálu a celkové koncepce zařízení (např. reakce zkoumané látky s kelímkem a reakčních zplodin s částmi aparatury; tvar, velikost a materiál kelímku; usazování a kondenzace reakčních produktů; elektrostatické vlivy na mechanismus váhy), jiné z metodiky a konstrukce přístroje (např. rychlost ohřevu a přenosu tepla; citlivost vah a registračního systému; vliv atmosféry reakčního prostoru) nebo z fyzikálních a chemických vlastností vzorku jako je množství vzorku, jeho tepelná vodivost, velikost částic, způsob úpravy vzorku (Blažek 1972).

## **5.5 Ramanova spektroskopie**

Ramanova spektroskopie je založená na interakci světla s povrchem zkoumané látky, resp. na jednom z optických jevů, kterým je rozptyl světla. Jestliže má paprsek při rozptylu stejnou frekvenci jako dopadající paprsek, hovoříme o elastickém, tzv. Rayleighovu rozptylu. V opačném případě, kdy se frekvence dopadajícího a rozptýleného paprsku liší, hovoříme o neelastickém rozptylu, tzv. Ramanově jevu. Dopadající fotony interagují s vibračními centry molekul ozařované látky a dochází k přechodu mezi dvěma stacionárními vibračními stavy. Vibrační centra mohou excitovat (Stokesův rozptyl) nebo může molekula přejít na hladinu energeticky nižší, než byla před excitací fotonu (Anti-Stokesův rozptyl) (Řáhová 2017).

V Ramanově spektroskopii se využívá monochromatického záření (laseru), které se při dopadu na zkoumanou látku rozptýlí. Rozdíl energií rozptýleného záření a zdroje se zachycuje na detektoru spektrometru a převádí se na spektra (pásky o charakteristickém frekvenčním posunu). Každá látka se vyznačuje určitým spektrem, protože vibrace způsobené dopadem fotonů jsou specifické pro jednotlivé chemické vazby, atomovou hmotnost vázaných prvků, elektronové prostředí a symetrii molekul. Na základě Ramanových pásků tak lze určit chemického složení a strukturních parametry látky (Řáhová 2017).

Ramanův spektrometr obvykle tvoří čtyři základní součásti - zdroj excitace, systém pro vedení světla, monochromátor a detektor.

Pomocí této nedestruktivní metody, která zpravidla nevyžaduje žádnou úpravu vzorku, je možné určit míru uspořádání uhlíkaté fáze, na základě které lze odvozovat teplotní podmínky vzniku zkoumané horniny. V uhlíkatých materiálech lze zkoumat strukturní rysy jako jsou např. defekty, velikost krystalových ploch grafitu, hrany grafitu, prostorová orientace zrn nebo míra krystalinity materiálu (Řáhová 2017).

Krystalinita je výsledkem tlakových a teplotních podmínek, kterým byl materiál v průběhu vystaven. Struktura uhlíkaté hmoty přitom vždy

odpovídá nejvyšší dosažené teplotě, které byl materiál při krystalizaci vystaven, a neodráží již další teplotní změny, které se udály po dosažení vrcholové teploty. Z naměřeného spektra lze určit vrcholovou teplotu, které byl zkoumaný vzorek vystaven. Jedná se o tzv. geotermometrii, která je založená na principu porovnávání určitého parametru (pološírka, integrální intenzita) defektních pásů a G pásu (Buseck & Beyssac 2014, Luque et al. 1993, Řáhová 2017).

Ramanovu spektroskopii lze na základě měření kerogenu využít také ke klasifikaci termálního vývoje sedimentárních hornin, resp. jejich termální maturace (Schito et al. 2017).

## 6 Literatura

### 6.1 Monografie a články v časopisech

Abu Sharib, A. S. A. A. – Selim, A. Q. – Fattah, M. M. A. – Hassan, S. M. & Sanislav, I. V. (2019): Thermal Alteration of Organic Matter in the Contact of a Rift-Related Basaltic Dyke: An Example from the Black Limestone, Wadi Matulla, West Central Sinai, Egypt. — *Minerals*, 9, 279, doi.:10.3390/min9050279.

Ague, J. J. & Nicolescu, S. (2014): Carbon dioxide released from subduction zones by fluid-mediated reactions. — *Nature Geosciences*, 7, 355-360.

Aoya, M. – Kouketsu, Y. – Endo, S. – Shimizu, H. – Mizukami, T. – Nakamura, D. & Wallis, S. (2010): Extending the applicability of the Raman carbonaceous-material geothermometer using data from contact metamorphic rocks. — *Journal of Metamorphic Geology*, 28, 895-914.

Arai, T. – Tsukahara, H. & Morikiyo, T. (2003): Sealing process with calcite in the Nojima active fault zone revealed from isotope analysis of calcite. — *J. Geogr.*, 112, 915-925.

Audier, M. – Coulon, M. – Oberlin, A. (1980): Relative crystallographic orientations of carbon and metal in a filamentous catalytic carbon. — *Carbon*, 18, 73-76.

Awaji, D. (2006): Relationship between kinematic history and formation process of fluid channel in brittle shear zone (English abstract) — MS, PHD. Thesis. Waseda University, Japan.

Baker, R. T. K. & Harris, P. S. (1978): The formation of filamentous carbon. In: P. L. Walker – P. A. Thrower (Editors), *Chemistry and Physics of Carbon*. Dekker, New York, 14, 83-165.

Barzoi, S. C. (2015): Shear stress in the graphitization of carbonaceous matter during the low-grade metamorphism from the northern Paramg

Mountains (South Carpathians) – Implications to graphite geothermometry. — *Int. J. of Coal Geol.*, 146, 179-187.

Barzoi, S. C. & Guy, B. (2002): Role of metamorphic strain in the cristallinity of graphite: the example of the graphitic shists from the Lotru Valley (Carpathians, Romania). — *Compt. Rendus Geosci*, 334, 89-95.

Bernard, S. – Beyssac, O. – Benzerara, K. – Findling, N. – Tzvetkov, G. & Brown, G. E. Jr. (2010): XANES, Raman and XRD study of anthracene-based cokes and saccharose-based chars submitted to high-temperature pyrolysis. — *Carbon*, 48, 2506-2516.

Beyssac, O. – Goffé, B., – Chopin, C. & Rauzaud J. N. (2002a): Raman spektra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. — *Journal of Metamorphic Geology*, 20, 859-871.

Beyssac, O. – Rauzaud J. N. - Goffé, B., – Brunet, F. & Chopin, C. (2002b): Graphitization in a high-pressure, low temperature metamorphic gradient: a Raman microspectrometry and HRTEM study. — *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 143, 19-31.

Beyssac, O. – Brunet, F. – Petitet, J.-P. - Goffé, B. & Rauzaud J. N. (2003): Experimental study of the microtextural and structural transformations of carbonaceous materials under pressure and temperature. — *European Journal of Mineralogy*, 15, 937-951.

Beyssac, O. – Bollinger, L. - Avouac, J. P. & Goffé, B. (2004): Thermal metamorphism in the lesser Himalaya of Nepal determined from Raman spectroscopy of carbonaceous material. — *Earth and Planetary Science Letters*, 225, 233-241.

Beyssac, O. & Rumble, D. (2014): Graphitic carbon: A ubiquitous, diverse and useful geomaterial. — *Elements*, 10, 415-420.

Blažek, A. (1972): *Moderní metody v chemické laboratoři*. — SNTL – Nakladatelství technické literatury, n. p. Praha.

- Boehm, H. P. (1973): Carbon from monoxide disproportionation on nickel and iron catalysts: morphological studies and possible growth mechanism. — *Carbon*, 11, 583-590.
- Bonijoly, M. – Oberlin, M. & Oberlin, A. (1982): A possible mechanism for natural graphite formation. — *Int. J. of Coal Geol.*, 1, 283-312.
- Bosák, P. (1978): Krasové jevy v okolí obce Čebín na Tišnovsku a jejich stáří. — *Československý kras.* 30, 125-128. Praha.
- Bosák, P. (1984): Organická hmota v devonských karbonátových horninách na Tišnovsku. — *Časopis pro mineralogii a geologii*, 29, 1, 41-53. Praha.
- Bosák, P. et al. (1989): Paleokarst a systematic and regional review. — 725 st. Academia. Praha.
- Boyland, J. (1996): Smooth operators: carbon-graphite materials. — *Mater. World*. 4, 707-708.
- Broecker W. S. – Peteet, D. M. & Rind, D. (1985): Does the ocean-atmosphere system have more than one stable mode of operation? — *Nature*, 315, 21-26.
- Bucher, K. & Frey, M. (1994): *Petrogenesis of Metamorphic Rocks*. — Springer Verlag. Berlin.
- Busseck, P. R. & Beyssac, O. (2014): From organic matter to graphite: graphitization. — *Elements*, 10, 421-426.
- Bustin, R. M. – Ross, J. V. & Moffat, I. (1986): Vitrinite anisotropy under differential stress and high confining pressure and temperature: preliminary observations. — *Int. J. Coal Geol.*, 6, 343-351.
- Bustin, R. M. – Rouzaud, J. N. & Ross, J. V. (1995): Natural graphitization of anthracite, experimental consideration. — *Carbon*, 33 (5), 679-691.
- Carpenter, R. H. (1974): Pyrrhote isograd in the SE Tennessee and SW North Carolina. — *Geol. Soc. Am. Bull.* 85, 451-456.

- Cesare, B. – Meli, S. – Nodari, L. & Russo, U. (2005): Fe<sup>3+</sup> reduction during biotite melting in graphitic metapelites: another origin of CO<sub>2</sub> in granulites. — *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 149, 2, 129-140.
- Cesar, B. (1995): Graphite precipitation in C-H-O fluidinclusion: closed system compositional and density changes and thermobarometric implications. — *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 35, 41-52.
- Craw, D. & Upton, P. (2014): Graphite reaction weakening of fault rocks, and uplift of the Annapurna Himal, central Nepal. — *Geosphere*, 10, 720-731.
- Crespo, E. – Luque, J. – Barrenechea, J. F. & Rodas, M. (2005): Mechanical graphite transport in fault zones and the formation of graphite veins. — *Min. Magazine*, 69, 463-470.
- Diessel, C. F. K. – Brothers, R. N. & Black, P. M. (1978): Coalification and graphitised phytoclast with grade of metamorphism. — *Neues Jahrb. Mineral. Monatsch*, 1, 11-27.
- Dionísio, A. – Braga, M. A. S. & Waerenborough, J. C. (2012): Fire-induced colour modifications on limestones used as building materials in Portuguese monuments. A case study for built heritage. — In: M. C. Wythers (ed.): *Advances in Materials Science Research*, 13, 221-244. Amsterdam.
- Illing, L. V. (1954): Bahamian calcareous sand. — *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 38, 1-95.
- Izawa, E. (1968): Carbonaceous matter in some metamorphic rocks in Japan. — *J. Geol. Soc. Jap*, 74, 427-432. Tókyó.
- Evans, M. J. – Derry, L. A. & France-Lanord, C. (2008): Degassing of metamorphic carbon dioxide from the Nepal Himalaya. — *Geochemistry Geophysics Geosystem*, 9, doi: 10.1029/2007GC001796.
- Ferry, J. M. (1981): Petrology of graphitic sulfide-rich schists from south-central Maine: an example of desulfidation during prograde regional metamorphism. — *Am. Miner.* 66, 908-930.

- Foustoukos, D. I. (2012): Metastable equilibrium in the C-O-H system: graphite deposition in crustal fluids. — *American Mineralogist*, 97, 1373-1380.
- Frezzoti, M. L. – Di Vincenzo, G. – Ghezzi, C. & Burke E. A. J. (1994): Evidence of magmatic CO<sub>2</sub>-rich fluids in peraluminous graphite-bearing leucogranites from the Deep Freeze Range (Northern Victoria Land, Antarctica). — *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 117, 111-123.
- Frezzoti, M. L. – Selverstone, J. – Sharp, Z. D. & Compagnoni, R. (2011): Carbonate dissolution during subduction revealed by diamond-bearing rocks from Alps. — *Nature Geoscience*, 4, 703-706.
- Fröhlich, S. (2004): Phosphatic black pebbles and nodules on a Devonian carbonate shelf (Anti-Atlas, Morocco). — *J. Afr. Earth Sci.*, 38, 243-254.
- Galvez, M. E. – Beyssac, O. – Martinez, I. – Benzerara, K. – Chaduteau, C. – Malvoisin, B. & Malavieille, J. (2013): Graphite formation by carbonate reduction during subduction. — *Nature Geoscience*, 6, 473-477.
- Gillet, S. L. (2003): Paleomagnetism of the Notch Peak metamorphic aureole, revisited: Pyrrhoite from magnetite + pyrite under submetamorphic conditions. — *J. Geophys. Res.* 108 (B9), 2446, doi: 10.1029/2002JB002386.
- González, D. – Montes-Morán, M. A. – Young, R. J. & Garcia, A. B. (2002): Effect of temperature on the graphitization process of a semianthracite. — *Fuel Process. Technol.*, 79, 245-250.
- González, D. – Montes-Morán, M. A. & Garcia, A. B. (2003): Graphite materials prepared from an anthracite: a structural characterization. — *Energy Fuel*, 17, 1324-1329.
- González, D. – Montes-Morán, M. A. – Garcia, A. B. (2005): Influence of inherent coal mineral matter on the structural characteristics of graphite materials prepared from anthracites. — *Energy Fuel*, 19, 263-269.

- Gregerová, M. - Fojt, B. & Vávra, V. (2002): Mikroskopie horninotvorných a technických minerálů. – Moravské zemské muzeum. Brno.
- Hanžl, P. et al. (2007): Vysvětlivky k základní geologické mapě České republiky 1:250000. 24-321 Tišnov. — Česká geologická služba. Praha.
- Grew, E. S. (1974): Carbonaceous material in some metamorphic rocks of New England and others areas. — *J. Geol.*, 82, 50-73. Chicago.
- Hayes, J. M. & Waldbauer, J. R. (2006): The carbon cycle and associated redox processes through the time. — *Phil. Trans. R. Soc. B*, 361, 931-950.
- Hladíková, J. – Kříbek, B. & Losos, Z. (1988): Použití studia izotopů uhlíku při výzkumu grafitizovaných ložisek. — *Hornická Příbram ve vědě a technice, sekce Geologie*, 397-406. Příbram.
- Hladil, J. (1979): Útesová fauna z devonských vápenců u Malhostic (východní okraj boskovické brázdy). — *Věst. Ústř. Úst. geol.*, 54, 3, 179-183. Praha.
- Hladil, J. & Lang. L. (1985): Devonian limestones of the Újezd V-1 borehole in the eastern margin of the Boskovice Forrow. — *Věstník Ústředního ústavu geologického*, 60, 6, 361-364. Praha.
- Jaroš, J. & Misař, Z. (1976): Nomenclature of the tectonic and lithostratigraphic units in the Moravian Svratka Dome (Czechoslovakia). — *Věst. Ústř. Úst. geol.*, 51, 113-122. Praha.
- Kejlman, G. M. & Paňjak, S. G. (1974): Grafit – indikátor temperaturnych uslovij regionalnogo metamorfizma. — *Trudy Sverdlovskogo Gor. Inst.*, 108, 55-58. Sverdlovsk.
- Khavari-Khovarasani, G. & Murchison, G. G. (1979): The nature of Karelian shungite. — *Chem. Geol.*, 26, 165-182. Amsterdam.
- Klimová, R. (2004): Korelace hydrotermálních procesů v lomu Čebínka s lokalitami Květnice a Dřínová. — MS, diplomová práce. Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Brno.

Kouketsu, Y. – Mizukami, T. – Mori, H. – Endo, S. – Aoya, M. – Hara, H. – Nakamura, D. & Wallis, S. (2013): A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low-grade metamorphism using peak width. — *Island Arc*, 23, 33-50.

Kretz, R. (1996): Graphite deformation in marble and mylonitic marble, Grenville Province, Canadian Shield. — *Journal of Metamorphic Geology*, 14, 399-412.

Kříbek, B. (1997): Uhlíkaté formace českého masivu a jejich mineralizace. — Český geologický ústav. Praha.

Kurdík, S. (2015): Aplikace texturní rtg-difrakční analýzy v tektonice - kvantifikace přednostní orientace kalcitu v karbonátových horninách. — MS, bakalářská práce. Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Brno.

Kwieczińska, B. (1980): Mineralogy of natural graphites. — *Práce mineral.*, 67, 1-87. Warszawa.

Kwieczińska, B. & Petersen, H. (2004): Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification-ICCP systém. — *Int. J. Coal Geol.*, 57, 99-116.

Lang, R. A. & Tucci, P. (1997): A preliminary study of the causes of the blackening of pebbles in the Cenomanian „Brecia with black pebbles? Of Camporosso (Lepini Mountains Italy). — *Geol. Romana*, 33, 89-97.

Landis, C. A. (1971): Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks. — *Contr. Mineral. Petrology*, 30, 34-45. Berlin.

Large, D. J. – Christy, A. G. & Fallick, A. E. (1994): Poorly crystalline carbonaceous matter in high grade metasediments: implications of graphitization and metamorphic fluids compositions. — *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 30, 34-45.

Leinfelder, R. (1987): Formation and significance of black pebbles from the Ota limestone (Upper Jurassic, Portugal). — *Facies*, 17, 159-170.

- Lünsdorf, N. K. – Dunkl, I., Schmidt, B. C. – Rantisch, G. & v. Eynatten, H. (2014): Towards a Higher Comparability of Geothermometric Data obtained by Raman Spectroscopy of Carbonaceous Material. Part. I: Evaluation of Biasing Factors. — *Geostandards and Geoanalytical Research*, 38, 73-94.
- Luque, F. J. – Huizenga, J.-M. – Crespo-Feo, E. – Wada, H. Ortega, L. & Barrenechea, J. F. (2014): Vein graphite deposits: Geological settings, origins and economic significance. — *Mineralium Deposita*, 49, 261-277.
- Luque, F. J. – Ortega, L. – Barrenechea, J. F. – Millward, D. – Beyssac, O. & Huizenga, J.-M. (2009): Deposition of highly crystalline graphite from moderate-temperature fluids. — *Geology*, 37, 275-278.
- Luque, F. J. – Barrenechea, J. F. & Rodas, M. (1993): Graphite geothermometry in low and high temperature regimes: two case studies. — *Geol. Mag.* 130 (4), 501-511.
- Maiklem, W. R. (1967): Black and brown speckled foraminiferal sand from the southern part of the Great Barrier Reef. — *J. Sediment. Res.*, 37, 1023-1030.
- Manatschal, G. (1999): Fluid and reaction assisted low angle normal faulting: evidence from rift related brittle fault rocks in the Alps (Engadine Nappe, eastern Switzerland). — *J. Structural Geology*, 21, 777-793.
- Manning, C. E. (2013): Thermodynamic modeling of fluid-rock interaction at mid-crustal to upper-mantle conditions. — *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 76, 135-164.
- Marty, B. & Tolstikhin, I. N. (1998): CO<sub>2</sub> fluxes from mid-ocean ridges, arcs and plumes. — *Chemical Geology*, 145, 233-248.
- Melichar, R. (1995): Tektonický význam boskovické brázdy. — *Geol. výzk. Mor. Slez., Brno*.
- Musilová, J. (2014): Mřížkové parametry a chvála nomogramů. — *Československý časopis pro fyziku*, 2, 64, 84-94, Praha.

Nakamura, Y. – Ooashi, K. – Toyoshima, T. – Satish-Kumar, M. & Akai, J. (2015): Strain induced amorphization of graphite in fault zones of the Hikada metamorphic belt, Hokkaido, Japan. — *Journal of Structural geology*, 72, 142-161.

Novobilský, R. (1982): Petrografická charakteristika hornin metabazitové zóny brněnského masívu v úseku Čebín-Kuřim-Lipůvka. MS, diplomová práce. Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Brno.

Oberlin, A. – Oberlin, M. & Comte-Trotet, J. R. (1976): Cristallisation „catalitique“ des carbones. — *J. Microsc. Spectrosc. Electron.*, 1, 391-404.

Oberlin, A. – Boulmier, J. L. & Villey, M. (1980): Electron microscopic study of kerogen micro-texture. Selected criteria for determining the evolution path and evolution stage of kerogen. In: B. Durand (ed.): *Kerogen*, 192-241. Paris.

Oohashi, K. – Hirose, T. – Kobayashi, K. & Shimamoto, T. (2012): The occurrence of graphite-bearing fault rocks in the Atotsugawa fault system, Japan: Origins and implications for fault creep. — *J. Structural Geol.*, 38, 39-50.

Otava, J. (2000): Paleokrasové výplně typu rudických vrstev na Čebínce a na Květnici. — *Geol. výzk. Mor. Slez*, Brno.

Pan, D. – Spanu, L. – Harrison, B. – Sverjensky, D. A. & Galli, G. (2013): Dielectric properties of water under extreme conditions and transport of carbonates in the deep Earth. — *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 110, 6646-6650.

Pasteris, J. D. (1999): Causes of the uniformly high crystallinity of graphite in large epigenetic deposits. — *Journal of Metamorphic Geology*, 17, 779-787.

Pasteris, J. D. & Wopenka, B. (1991): Raman-spectra of graphite as indicators of degree of metamorphism. — *Canadian Mineralogist*, 29, 1-9.

- Poulson, S. R. & Ohmoto, H. (1989): Devolatilization equilibria in graphite-pyrite-pyrhotite bearing pelites with application to magma-pelite interaction. — *Contrib. Miner. Petrol.* 101, 418-425.
- Pilli, E. – Poitrasson, F. & Gratier, J.P. (2002): Carbon oxygen isotope and trace element constraints on how fluids percolate faulted limestones from the San Andreas Fault System: partitioning of fluid sources and pathways. — *Chemical Geology*, 190, 231-250.
- Rahl, J. M. – Anderson, K. M. – Brandon, M. T. & Fassoulas, C. (2005): Raman spectroscopic carbonaceous material thermometry of low-grademetamorphic rocks: Calibration and application to tectonic exhumation in Crete, Greece. — *Earth and Planetary Science Letters*, 11, 90-95.
- Rantish, G – Lämmer, W. – Fisslthaler, E. – Mitsche, S. & Kaltenböck, H. (2016): On the discrimination of semi-graphite and graphite by Raman spectroscopy. — *Int. J. of Coal Geol.*, 159, 48-56.
- Rodrigues, S. – Suárez-Ruiz, I. – Marques, M. & Flores, D. (2012): Catalytic role of mineral matter in structural transformation of anthracites during high temperature treatment. — *Int. J. Coal Geol.*, 93, 49-55.
- Ross, J. V. & Bustin, R. M. (1990): The role of the strain energy in creep graphitization of anthracite. — *Nature*, 343, 58-60.
- Řáhová, J. (2017): Využití Ramanovského mapování pro studium uhlíkaté hmoty hornin. — MS, diplomová práce. Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Praha.
- Řezníček, V. (1958): Průzkum vápenců. Čebín (Na horkách, V dálce). — *Geol. Průzk.*, Brno.
- Siman-Tov, S. – Aharonov, E. – Sagy, A. & Emmanuel, S. (2013): Nanograins form carbonate fault mirrors. — *Geology*, doi:10.1130/G34087.1.
- Shinn, E. a. & Lidz, B. H. (1988): Blackened limestone pebbles: fire at subaerial unconfomities. In: N. P. James – P. W. Choquette (eds.), *Paleokarst*. Springer. Berlin Heidelberg New York, 117-131.

- Schito, A. – Romano, C. – Corrado, S. – Grogo, D. & Poe, B. (2017): Diagenetic thermal evolution of organic matter by Raman spectroscopy. — *Organic Geochemistry*, 106, 57-67.
- Stagno, V. & Frost, D. J. (2010): Carbon speciation in the asthenosphere: experimental measurements of the redox conditions at which carbonate-bearing melts coexist with graphite or diamond in peridotite assemblages. — *Earth and Planetary Science Letters*, 300, 72-84.
- Strasser, A. & Davaud, E. (1983): Black pebbles of the Purbeckian (Swiss and Frech Jura): lithology, geochemistry and origin. — *Eclogae Geol. Helv.*, 76, 551-580.
- Strasser, A. (1984): Black pebble occurrence and genesis in Holocene carbonate sediments (Florida Keys, Bahamas, and Tunisia). — *J. Sediment. Petrol.*, 54, 1097-1109.
- Strens, R. G. J. (1965): The graphite deposit of Seathwaite in Borrowdale, Cumberland. — *Geol. Mag.*, 102, 393-406.
- Suchý, V. – Frey, M. & Wolf, M. (1997): Vitrinite reflectance and shear-induced graphitization in orogenic belts: a case study from the Kandersteg area, Helvetic Alps, Switzerland. — *Int. J. Coal Geology*, 34, 1-20.
- Suchý, V. – Sýkorová, I. – Dobeš, P. – Machovič, V. – Filip, J. – Zeman, A. & Stejskal, M. (2012): Blackened bioclasts and bituminous impregnations in the Koněprusy Limestone (Lower Devonian), the Barrandian area, Czech Republic: implications for basin analysis. — *Facies*, 58, 4, 759-777.
- Šengelia, D. M. – Achvlediani, R. A. & Kecheveli, D. N. (1977): Grafitový termometer. — *Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Geol.*, 255, 1407-1409. Moskva.
- Špaček, P. (2000): Geologie karbonátového vývoje devonu a spodního karbonu v sedimentárním pokryvu jihozápadního okraje brunovistulika. — MS, diplomová práce. Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Brno.

Teichmüller, M. – Teichmüller, R. & Weber, M. (1979): Inkohlung und Illit-Kristallinität (Vergleichende Untersuchungen im Mesozoikum und Paleozoikum von Westfalen). — Fortschritte in der Geologie von Rheinland und Westfalen, 27, 201-276.

Troll, V. R. – Hilton, D. R. – Jolis, E. M. – Chadwick, J. P., Blythe, L. S. – Deegan, F. M., Schwarzkopf, L. M. & Zimmer, M. (2012): Crustal CO<sub>2</sub> liberation during the 2006 eruption and earthquake events at Merapi volcano, Indonesia. — Geophysical Research Letters 39, L11302, doi.: 10.1029/2012GL051307

Vera, J. A. & de Cisneros, C. J. (1993): Paleographic significance of black pebbles (Lower Cretaceous, Prebetic, southern Spain). — Palaeogr. Palaeklimat. Palaeoecol., 102, 89-102.

Walker, J. C. G. – Hays, P. B. & Kasting, J. F. (1981): A Negative feedback mechanism for long-term stabilization of Earth's surface-temperature. — Journal of Geophysical Research, 86, 9776-9782.

Ward, W. C. – Folk, R. L. & Wilson, J. L. (1970): Blackening of Eolianite and caliche adjacent to Saline Lakes, Isla Mujeres, Quintana Roo, Mexico. — J. Sediment. Res., 40, 548-555.

Weis, P. – Friedman, I. & Gleason, J. P. (1981): The origin of epigenetic graphite: evidence from isotopes. — Geochimica et Cosmochimica Acta, 45, 2325-2332.

Wehland, F. – Eibl, O. – Kotthoff, S. – Alt-Epping, U. & Appel, E. (2005): Pyrrhotite pTRM acquisition in metamorphic limestones in the light of microscopic observations. — Physics of the Earth and Planetary Interiors, 151, 107-114.

Wopenka, B. & Pasteris, J. D. (1993): Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy. — Am. Mineralogist, 78, 533-557.

Zapletal, K. (1922): Vyvřelina brněnská. — Příroda, 15, 193-200, Brno.

Zulauf, G. – Kleinschmidt, G. & Oncken, G. (1990): Brittle deformation and graphitic cataclasites in the pilot research well KTB-VB (Oberpfalz, FRG). In: R. J. Knippe & E. H. Rutter (eds.), Deformation Mechanism, Rheology and Tectonics. Geological Society, London, Special Publications, 54, 97-103.

## **6.2 Internetové zdroje**

Cao, S. – Neubauer, F. Graphitic material in fault zones: Implications for fault strength and carbon cycle. — ON LINE: <http://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.05.008> [Staženo 5. 7. 2019].

Českomoravský cement. HeidelbergCement Group (2019): Historie LB Cemix, s.r.o. — ON LINE: <https://www.cemix.cz/historie> [Staženo 5. 7. 2019].

Česká geologická služba (2019): Geologická mapa 1 : 25 000. — ON LINE: [http://mapy.geology.cz/geocr\\_25/](http://mapy.geology.cz/geocr_25/) [Staženo 7. 1. 2019]

Česká geologická služba (2019b): Surovinový informační systém. — ON LINE: <https://mapy.geology.cz/suris/> [Staženo 7. 7. 2019]

LB CEMIX, s. r. o. (2019): 40 let závodu Mokrý 1968 – 2008. — ON LINE: <https://www.heidelbergcement.cz/cs/o-nas/cmc> [Staženo 5. 7. 2019].

Xiaowei, L. – Jean-Charles, R. – Suyuan, Y. (2004): Effect of temperature on graphite oxidation behavior. — ON LINE: <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2003.11.004> [Staženo 5. 7. 2019].