

Neuspořádaný uhlík v tektonických zónách paleozoických sedimentů (devon moravoslezského paleozoika)

Disordered carbon in tectonic zones of the Palaeozoic sediments (Devonian of the Moravosilesian Palaeozoic)

Marek Slobodník¹ ✉, Dalibor Všianský¹, Karel Slavíček¹, Marie Poláčková², Jiří Huzlík³

¹ Ústav geologických věd PŘF MU, Kotlářská 2, Brno, Česká republika

² Kancelář veřejného ochránce práv, Údolní 39, Brno, Česká republika

³ Centrum dopravního výzkumu, v. v. i., Líšeňská 33a, Brno, Česká republika

Key words:

Moravo-Silesian Palaeozoic; carbonate strata; black carbonaceous matter; deformation structures; Raman spectra; disordered carbon; organic matter; temperatures

✉ marek@sci.muni.cz

Editor:

David Buriánek

Abstract

Dark carbonaceous matter staining tectonic zones and deformed carbonate strata of the Moravo-Silesian Palaeozoic were studied by several methods. Samples were taken from tectonic structures in the quarry in Čebín and in the middle quarry in Mokrý near Brno. The grey-black-coloured rocks are clearly macroscopically and microscopically deformed, show traces of brittle ductile shear deformation and with foliation developed. The dark colour is caused by the presence of black carbon matter, which is documented by methods of optical and electron (BSE) microscopy and Raman spectra.

The mineral assemblage has the character of hydrothermal mineralization migrating along tectonic structures. Mineralization consists mainly of quartz, carbonates (calcite, dolomite), phyllosilicates (mica, chlorite, kaolinite), pyrite and it also includes black carbon. Apatite is one of the interesting and unusual components. The content of organic and elemental carbon determined by the thermo-optical method in intensively mineralized zones is around 2.5 mass %.

The carbonaceous matter was more accurately identified using Raman spectra. The spectra at the two studied localities have a very similar shape and are very close to the spectra of black carbon in low-grade carbon coal matter, very disordered carbon and/or amorphous carbon (coal, kerogen). The spectra show the presence of peaks in the D, G and 2D regions and are different from the spectra of ordered and disordered graphite. The presence of a small peak G in the analysed spectra (Lorentzian function) also indicates the possible presence of a small amount of more ordered carbon in the studied black carbon matter.

The components of the black mineralized zones were most likely mobilized from the surrounding rock formations during the Variscan tectono-metamorphic events. The similarity with the spectra of poorly ordered carbon matter from low metamorphic conditions shows transformation temperatures of 150–280 °C, which is in accordance with other thermometric methods in the region of the southern edge of the Moravo-Silesian Palaeozoic.

Doporučená citace článku:

Slobodník, M., Všianský, D., Slavíček, K., Poláčková, M., Huzlík, J. (2021). Neuspořádaný uhlík v tektonických zónách paleozoických sedimentů (devon moravoslezského paleozoika). – *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku*, 28, 1–2, 73–84.

<https://doi.org/10.5817/GVMS2021-15627>

Úvod

V paleozoických vápencích, odkrytých nejen v lomech v Mokrém a Čebíně, se objevují pásma a zóny s horninami velmi intenzivně zbarvenými až do šedočerných odstínů. Jejich intenzivní rozpukání, drčení, mylonitizace a prostorový vztah k variským tektonickým zónám ukazuje na genetický vztah k deformačním procesům. Tento fenomén byl známý již dříve a hovořilo se o „pravděpodobně grafitizovaných“ zónách a tímto termínem byl i označován (např. Gilíková et al. 2010). Zatím asi nejpodrobněji jej studoval Bosák (1984) na Tišnovsku a v okolí Čebína. Uvádí různou intenzitu grafitizace kerogenu, přičemž nejintenzivnější grafitizace byla v tektonických zónách. S ohledem na stupeň uspořádanosti

krystalové struktury uhlíkaté hmoty odhaduje ve většině zkoumaných případů teplotu procesu do 300 °C.

Termín „grafitizace“ evokuje přínos uhlíku, či grafitu, příp. transformaci organické hmoty. Ale použití termínu „grafitizace“ musí zahrnovat hlavně i informaci o krystalinitě dosažené působením tepelné energie a tlaku, tj. o rozsahu transformace nebo stupni grafitizace (Marsh a Rodríguez-Reinoso 2006).

Grafitizace je finálním krokem procesu zrání uhlíkatých látek, jejichž náhodně orientované aromatické lamely uhlíkové sítě ztrácí adsorbované těkavé látky. Současně stupeň molekulárního uspořádání a propojení uhlíkových vrstev se zvyšuje rovnoběžnou orientací polyaromatických základních strukturních jednotek na vzdálenosti alespoň několika mikrometrů. Jestliže tyto domény jsou v rozmezí několika nanometrů, vznikají amorfni formy uhlíku (turbostratic carbon) (Blanche et al. 1995; Blanche a Rouzard 1997). S rostoucí teplotou a tlakem amorfni forma uhlíku mizí a probíhá částečná grafitizace. Skutečný grafit se tvoří dosažením trojrozměrného uspořádání vrstev, společně s rychlým nárůstem tloušťky vrstvy až o více než 5 000 μm (Nover et al. 2005).

Dokumentace tohoto procesu není až tak vzácná. Grafitizované zóny najdeme v krystaliniku ve spojení s mylonitizací hornin v šumavském moldanubiku u Svaté Kateřiny (Babůrek ed. 2012). Známé jsou grafitizované zóny spojené s mylonity a s uranovou mineralizací na různých místech v moldanubiku (např. ložiska Rožná, Olší, Zadní Chodov, Okrouhlá Radouň) (Arapov et al. 1984). V karbonátových souvrstvích jsou černé uhlíkaté hmoty studovány např. v Barrandienu (Suchý et al. 2012).

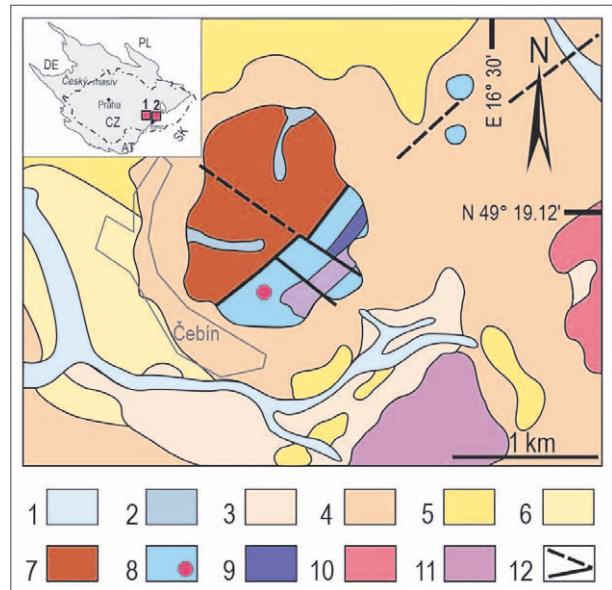
Další projevy najdeme v Alpách, kde je tento fenomén spojen s výskytem mylonitů, brekcií a evaporitů (Cao a Neubauer 2019), další studie jsou ze zlomů na Novém Zélandu (Kirilova et al. 2018), ale i na dalších místech, kde jsou studovány ve vztahu k deformaci a tektonickým strukturám (např. Ádám 2001; Crespo et al. 2005).

Prezentované studium je zaměřeno na získání nových informací o černé uhlíkaté hmotě v horninách jižní části moravskoslezského paleozoika. Získané poznatky mohou přispět k pochopení průběhu a podmínek deformačních procesů v karbonátových souvrstvích a migraci uhlíku za daných podmínek.

Geologická stavba Čebínka

Morfologicky výrazný kopec Čebínka tvoří granioidy a paleozoické sedimenty. Z regionálně geologického hlediska patří vápence na Čebínce k devonskému vývoji Moravského krasu na západním okraji brněnského masivu (Hladil 1979; Hanžl et al. 2007). Společně s karbonáty jsou zde přítomny klastické sedimenty devonu a permu ležící na granitoidech brunovistulika (obr. 1).

Tektonické poměry jsou na Čebínce složité. Současná geologická stavba vznikla během variské orogeneze a byla modifikována alpinskou orogenezí. Nejstarší tektonické linie jsou paralelní s průběhem boskovické brázdy se směrem SSV–JJZ (Zapletal 1922). Vlastní okrajový zlom byl modifikován v několika fázích zahrnující horizontální



Obr. 1: Geologická mapa okraje boskovické brázdy v okolí Čebínky s pozicí studovaných lokalit v Českém masivu (1 – obr. 1; 2 – obr. 2). Vysvětlivky: kvartér: 1 – fluviální nivní sediment; 2 – smíšený sediment (holocén); 3 – písčito-hlinitý až hlinito-písčítý sediment (diluvium); 4 – spraš a sprašová hlína (pleistocén); kenozoikum: 5 – vápnitý jíł (tégł), vzácné písky (miocén); 6 – klastika, písky, šterky, občas zpevněné polohy pískovců a slepenců (baden); paleozoikum: 7 – rokytenské slepence (stephan–autun); 8 – vápence vilémovické (devon) se studovanou lokalitou; 9 – arkózy, slepence (devon); proterozoikum: 10 – biotitické až leukokratní granity; 11 – biotitické až amfibol-biotitické granodiority; 12 – zlomy (zjištěné a pravděpodobné). Geologické mapy on-line 1 : 50 000, ČGS.

Fig. 1: Geological sketch map of the Boskovice furrow eastern border near Čebínka with the position of the studied localities in the Bohemian Massif (1 – Fig. 1; 2 – Fig. 2).

Explanations: Quaternary: 1 – fluvial alluvial sediment; 2 – mixed sediment (Holocene); 3 – sandy-clay to clay-sandy sediment (diluvium); 4 – loess and loess earth (Pleistocene); Cenozoic: 5 – calcareous clay (tégł), rarely sands (Miocene); 6 – clastics, sands, gravels, sometimes lithified layers of sandstones and conglomerates (Baden); Palaeozoic: 7 – Rokytná conglomerates (Stephanian–Autunian); 8 – Vilémovice limestone (Devonian); 9 – arkoses, conglomerates (Devonian); Proterozoic: 10 – biotite to leucocratic granites; 11 – biotite to amphibole-biotite granodiorites; 12 – faults (detected and probable). Geological maps on-line 1 : 50 000, CGS.

posuny (Jaroš a Mísař 1967; Melichar a Roupec 1994; Melichar 1995), pokles v extenzi a přesmyk (Melichar 1995). Zlom směru SV–JZ odděluje permské rokytenské slepence v západní části Čebínky od vápenců a ostatních hornin.

Intenzivní deformace během variské tektogeneze vedly k detailnímu provrásnění (Špaček et al. 2002). Horniny jsou mylonitizovány, vápence na Čebínce jsou obvykle dolomitizované a kataklazované, a místy nabývají až charakteru brekcie. Pukliny jsou vyhojené různými typy karbonátu, popřípadě limonitem. Ve svrchní části lomu je odkrytý přesmyk bazálních devonských pískovců a mylonitizovaných granodioritů brněnského masivu přes vápence (Hanžl et al. 2007).

Paleozoické sedimenty jsou ovlivněné post-duktilní tektonikou východního okrajového zlomu boskovické brázdy. Tektogeneze je spojená s lokálním, mladším než spodnopermským přesmykem brněnského masivu, místy se šupinami devonu až spodního karbonu, přes permokarbonské sedimenty boskovické brázdy (Melichar 1995). Mezi další tektonické projevy dokumentované na lokalitě patří drcení granodioritů brněnského masivu a kulmských drob a vyvlékání útržků drcených vápenců podél zlomu po celé délce brázdy a jejich provrásnění (Špaček 2001; Špaček et al. 2002).

Transgresivní charakter primárního styku permských sedimentů a devonských vápenců se odvozuje z permské výplně paleokrasových kapes. Ve vápencích se objevují také paleokrasové kapsy s písčitou výplní, která svým složením odpovídá křídovým sedimentům (Otava 2000; Hanžl et al. 2007).

Hády u Brna, Mokrá

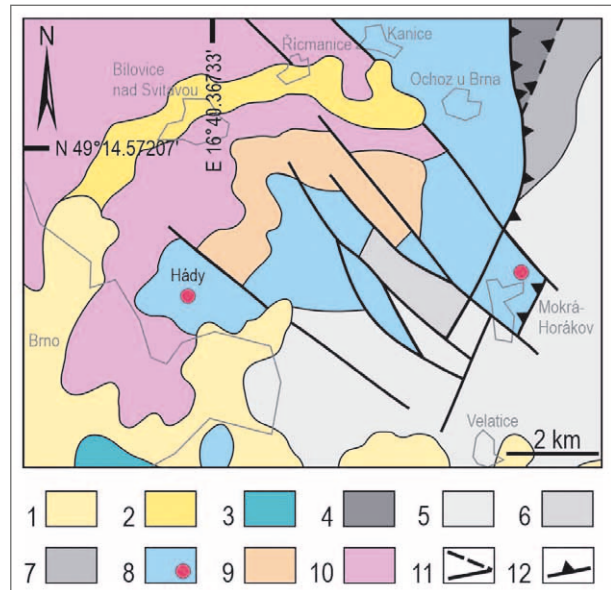
Z hlediska horninového složení a faciálního vývoje sedimentů je prostor jižního okraje Moravského krasu velmi pestrý. Na podložní horniny krystalinika brněnského masivu (brunovistulikum) nasedají sedimenty paleozoika (obr. 2). Nejstarší doložené paleozoické sedimenty jsou kambrické, dokumentované v hlubokých vrtech Němčičky-3, Němčičky-6 a Měnín-1 jv. od Brna (Roth 1981; Jachowicz a Přichystal 1997). Paleozoikum na j. okraji Moravského krasu je reprezentováno devonskými sledy s bazálními klastiky a zejména pak mělkovodnějšími faciemi macošského souvrství (křtinské a hádsko-říčské vápence), které přechází až do spodního karbonu. K detailní identifikaci tektonické stavby přispěly podrobné faciální studie, které v daném prostoru s karbonátovou a klastickou sedimentací umožnily definovat horákovský a hostěnický vývoj (např. Kalvoda et al. 2010).

Paleozoikum jižní části Moravského krasu má zřetelně doloženou příkrovovou a šupinovou stavbu (v nedávné době např. Schulmann et al. 1991; Hladil et al. 1999; Bábek et al. 2006) v poslední době upřesněnou např. prací Reze et al. (2011). Stejnou stavbu má i podložní krystalinikum (Čížek a Tomek 1991).

Základní důkazy násunů směrem k SV v jižní části Moravského krasu jsou uvedeny ve vysvětlivkách ke geologické mapě Mokrá-Horákov (Hladil et al. 1987) a v pracích J. Hladila (Hladil 1991; Hladil et al. 1991). Celá stavba je výsledkem tektonického vývoje podél moravské střižné zóny (Rajlich 1990). Intenzivně deformované horniny s vrásvo-zlomovými strukturami jsou patrné na všech velkých výchozech na jižním okraji Moravského krasu, zejména ve velkých lomech na Hádech a v lomech ložiska Mokrá. Intenzivní deformace je často doprovázena tlakovým rozpouštěním karbonátových hornin a střižné zóny mají až břidličnatý charakter s černým zbarvením (Rez et al. 2011).

Materiál a metody

Studium bylo zaměřeno zejména na přítomnost a charakter tmavého horninového materiálu odebraného



Obr. 2: Geologická mapa jižního okraje paleozoika Moravského krasu. Vysvětlivky: kenozoikum: 1 – jíly, vápnité jíly (tégel), podřízeně písky, štěrky a řasové vápence (spodní baden); 2 – jíly, slíny, podřízeně písky, štěrky, tufty (spodní miocén, eggenburg-ottnang); mezozoikum: 3 – vápence, dolomity, ojediněle pískovce (jura); paleozoikum: 4 – břidlice (svrchní visé–spodní namur?); 5 – slepence (svrchní visé–spodní namur?); 6 – droby, méně břidlice (svrchní visé–spodní namur?); 7 – droby, břidlice, slepence (svrchní visé); 8 – vápence (devon–spodní karbon), označené studované lokality; 9 – bazální pískovce a slepence (spodní–střední devon); proterozoikum: 10 – biotitické až amfibol-biotitické granity a granodiority; 11 – zlomy (zjištěné a pravděpodobné); 12 – násunové zlomy. Upraveno podle Geologické mapy on-line 1 : 500 000, ČGS.

Fig. 2: Geological sketch map of the southern part of the Moravian Karst.

Explanations: Cenozoic: 1 – clays, calcareous clays (tégel), subordinate sands, gravels and algae limestones (Lower Badenian); 2 – clays, silts, subordinate sands, gravels, tuffites (Lower Miocene, Eggenburgian–Ottangian); Mesozoic: 3 – limestones, dolomites, occasionally sandstones (Jurassic); Palaeozoic: 4 – shale (Upper Visean–Lower Namurian?); 5 – conglomerates (Upper Visean–Lower Namurian?); 6 – graywacks, less shales (Upper Visean–Lower Namurian?); 7 – graywacks, shales, conglomerates (Upper Visean); 8 – limestone (Devonian–Lower Carboniferous); 9 – basal sandstones and conglomerates (Lower–Middle Devonian); Proterozoic: 10 – biotite to amphibole-biotite granites and granodiorites; 11 – faults (detected and probable); 12 – thrust faults. Modified according to Geological maps on-line 1 : 500 000, CGS.

v lomu na Čebínice u Čebína a v lomu v Mokré u Brna (západní a střední lom). Laboratornímu studiu bylo podrobena celkem 16 vzorků, jednotlivé metody byly provedeny na ÚGV PŘF MU s výjimkou termálně optické analýzy provedené v Centru dopravního výzkumu v Brně.

Optická a elektronová mikroskopie

Výbrusy a nábrusy byly studovány v procházejícím i odraženém světle s další dokumentací minerálních fází v režimu zpětně odražených elektronů (BSE) pomocí

elektronového mikroanalyzátoru CAMECA SX 100 při urychlovacím napětí 15 kV.

Prášková rtg-difrakční analýza

Ze vzorků byly pomocí vibračního mlýna a achátové třecí misky připraveny práškové preparáty. Prášková rtg-difrakční (XRD) analýza byla provedena na aparatuře Panalytical X'Pert PRO MPD s Co-anodou ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 0,178901 \text{ nm}$), 1-D pozičně citlivým detektorem a fixními divergenčními clonami při konvenční reflexní geometrii. Krok: $0,033^\circ 2\theta$, čas na krok: 130 s, měřená úhlová oblast: $6\text{--}100^\circ 2\theta$. Celková doba načítání jednoho skenu: 2 950 s. Za účelem identifikace grafitu byl práškový preparát vzorku CB_2 podroben extrakcím v kyselině chlorovodíkové a fluorovodíkové. Nejprve došlo k rozpuštění karbonátů v 17% HCl za tepla. Následně byly ve 40% HF odstraněny silikáty a křemen. Po obou extrakcích byl vzorek čtyřikrát dekantován za účelem odstranění rozpuštěných iontů a po vysušení při 40°C do konstantní hmotnosti podroben XRD analýze při výše uvedených parametrech. Získaná data byla zpracována pomocí software

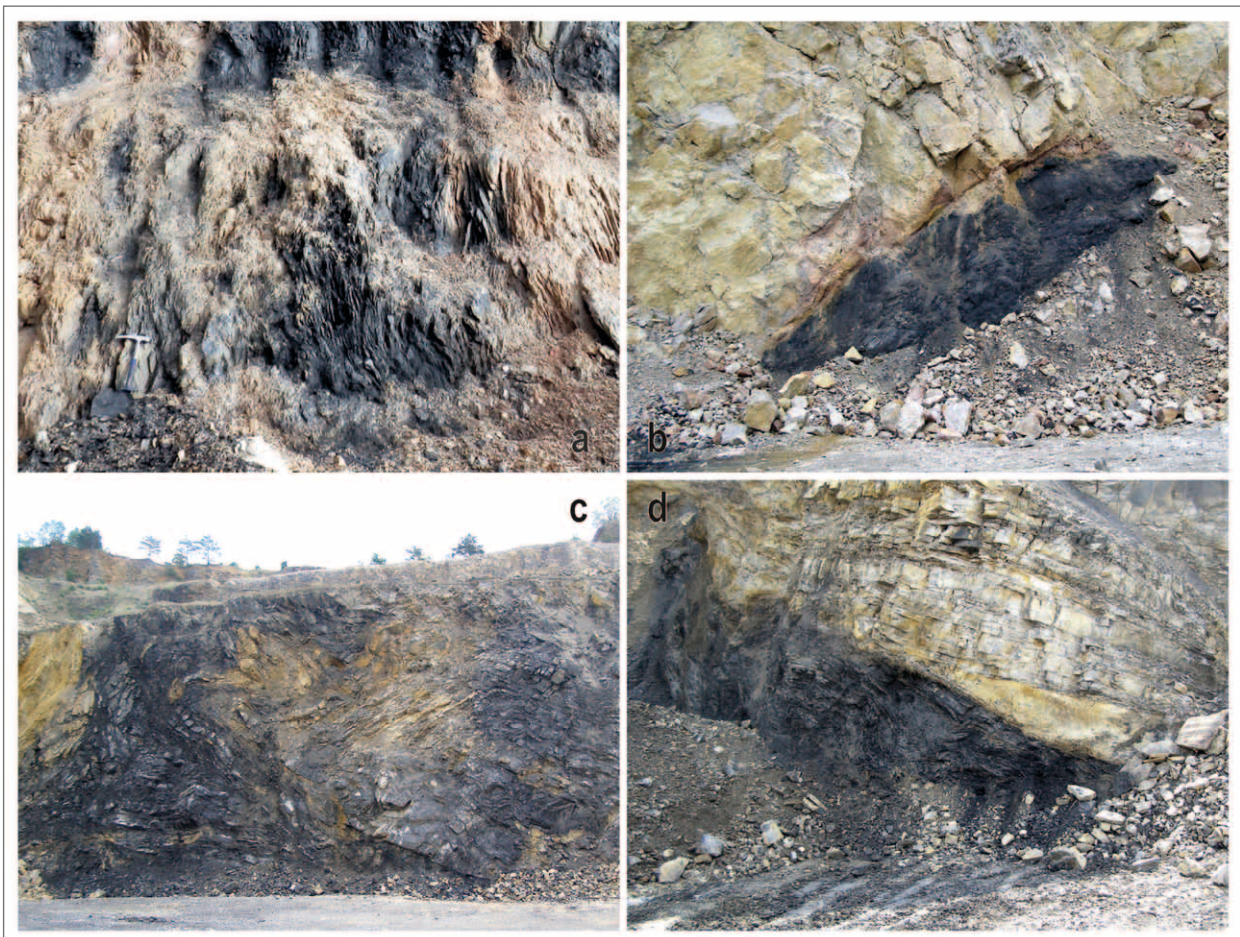
Panalytical HighScore 3 plus a Bruker AXS Diffrac plus Topas 4. Kvantitativní fázová analýza byla provedena Rietveldovou metodou.

Termická analýza

Metody termogravimetrie (TG) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) byly použity především pro stanovení teplotního rozmezí vyhořívání uhlíku ve vzorku CB_2. Analýza byla provedena pomocí přístroje Setaram Setsys EVO 1700. Experiment proběhl v dynamické vzduchové atmosféře při zahřívání v rozmezí $40\text{--}1\,000^\circ \text{C}$ s gradientem $10^\circ \text{C}/\text{min}$. Data byla zpracována pomocí software Setaram Processing. Navážka byla 31,0 mg, vzorek byl umístěn v korundovém kelímku.

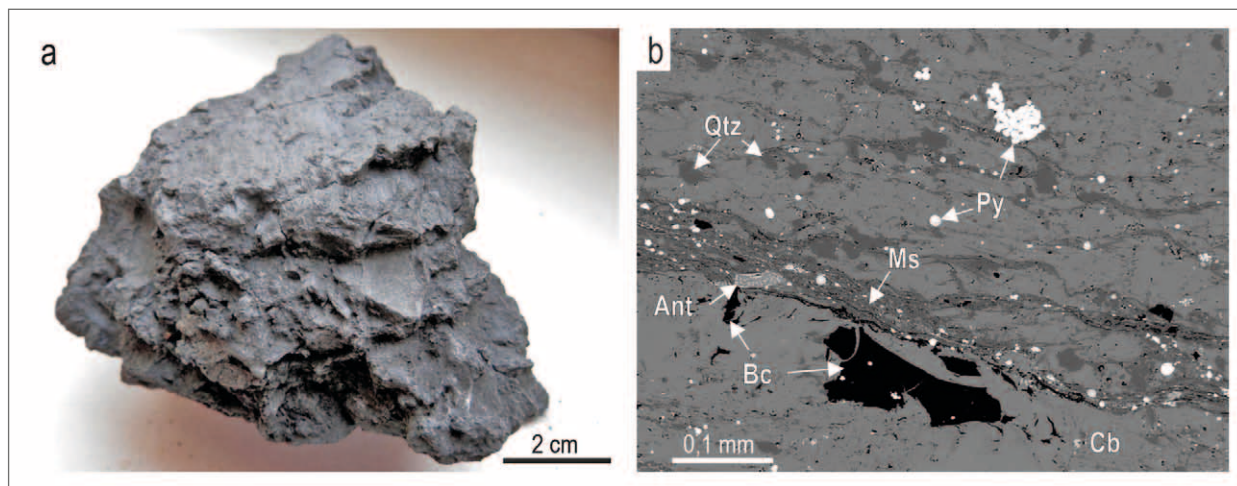
Termálně optická analýza

Pro stanovení přítomnosti a obsahu grafitu byla použita termálně optická analýza (NIOSH 870), která byla provedena analyzátozem OC/EC společnosti Sunset Laboratory ke stanovení organického a elementárního uhlíku. První část vzorku CB_2 byla na křemenné podložce



Obr. 3: Příklady lomových stěn s deformovanými šedočernými horninami. a – Intenzivně deformované vápence zbarvené uhlíkatou hmotou, lom Čebín; b – Šedočerná tektonická zóna doprovázející zlomovou strukturu – násun – blízkou vrstevnatosti vápenců, lom Čebín; c – detailně zvrásněné vápence s plochami odlepení a s šedočernou uhlíkatou hmotou, střední lom, Mokrá; d – Šedočerná tektonická zóna doprovázející násunový zlom mezi tektonickými šupinami, střední lom, Mokrá.

Fig. 3: Examples of quarry walls with deformed gray-black rocks. a – Intensively deformed limestones colored by carbon matter, Čebín quarry; b – Gray-black tectonic zone accompanying the fault structure – thrust – running close to the limestone layering, Čebín quarry; c – heavily folded limestone layers with detachment planes and with gray-black carbon matter, the central quarry, Mokrá; d – Gray-black tectonic zone accompanying the thrust fault between tectonic sheets, the central quarry, Mokrá.



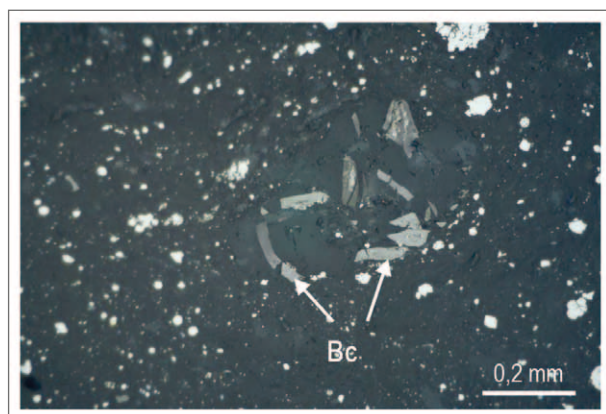
Obr. 4: a – Makrovzorek (CB_2) černé horniny zbarvené uhlíkem z tektonické zóny, lom Čebín; b – BSE snímek materiálu z obr. 4a, „grafitizovaná“ zóna ve vápencích v lomu v Čebíně. Py – pyrit, Qtz – křemen, Bc – uhlíková hmota, Ms – slída, Ant – anatas, Cb – karbonát (světle šedý).

Fig. 4: a – The sample of black carbon-colored rock, Čebín Quarry; b – BSE image of the material from the Fig. 4a, „graphitized“ zone in limestones in the Čebín quarry. Py – pyrite, Qtz – quartz, Bc – carbonaceous matter, Ms – mica, Ant – anatase, Cb – carbonate (light gray).

vložena do křemenné pícky a zahřívána až na 870 °C. Organické látky byly po vytěkání oxidovány (MnO_2) a převedeny na CO_2 a ten byl v niklovém katalyzátoru kvantitativně konvertován na metan. Koncentrace metanu byla následně měřena pomocí plameno-ionizačního detektoru (FID). Při druhém nárůstu teploty byl všechny elementární uhlík oxidován kyslíkem a detekován stejným způsobem jako organický uhlík. Druhá část vzorku byla po dobu jedné hodiny vystavena působení par HCl , což způsobilo odstranění CO_2 ze vzorku. Ten byl pak podroben opakované analýze pro kontrolu stanovení obsahu karbonátového uhlíku.

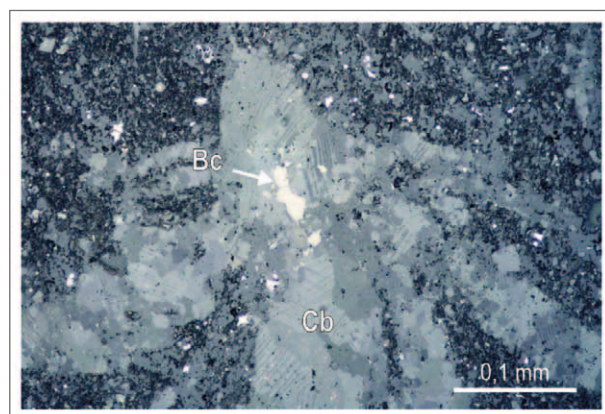
Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra byla měřena na aparatuře se systémem JY/Horiba LabRam HR Raman v kombinaci s optickým mikroskopem Olympus BX 41. Uhlíkaté hmoty byly studovány v podobě leštěného nábrusu (CB_2), další materiál byl separován s pomocí jehly pod binokulární lupou a bez další úpravy analyzován. V separovaném materiálu byla pozornost věnována lesklým černým ploškám. Pro vybuzení spekter byl použit objektiv 50× s dlouhou pracovní vzdáleností a zelený laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$, výkon 50 mW, Nd:YAG). Intenzita záření byla snížena na 2,5%, jelikož při vyšších intenzitách docházelo k vypalování vzorku. Vzorky byly ozařovány po dobu 20 s. Získané ramanovsky rozptýlené záření bylo rozloženo na mřížce



Obr. 5: Skupina anizotropních úlomků černé uhlíkové hmoty (Bc) v centrální části snímku je lokalizovaná v oválném agregátu křemene a hrubozrnějšího kalcitu. Okolo je směs kalcitu, křemene, slídy a pyritu (nejsvětější zrna). Lom Čebín. Odražené světlo, zkřížené nikoly.

Fig. 5: The group of anisotropic „fragments“ of black carbon mass (Bc) in the central part of the image is located in the oval aggregate of quartz and coarser-grained calcite. Around is a mixture of calcite-quartz-mica-pyrite (lightest grains). Čebín quarry. Reflected light, crossed nicols.



Obr. 6: Černá uhlíková hmota (Bc), s relativně vysokou odrazností, situovaná v žilkách hydrotermálního karbonátu (Cb, zrna s různými odstíny šedé). Okolní hmota je jemnozrná směs křemene, karbonátu, slídy a pyritu (nejsvětější zrna). Lom Mokrá. Odražené světlo.

Fig. 6: Black carbon matter (Bc), with relatively high reflectivity, situated in hydrothermal carbonate veins (Cb, grains with different shades of gray). The surrounding mass is a fine-grained mixture of quartz, carbonate, mica and pyrite (the lightest grains). Mokrá quarry. Reflected light.

Tabulka 1: Kvantitativní XRD fázové analýzy tmavých šedočerných hornin z lomů v Čebíně a v Mokré v hm. % (– nebylo detekováno).

Table 1: Quantitative XRD phase analysis of dark gray-black rocks from quarries in Čebín and Mokrá in mass % (– not detected).

minerál/vzorek	Čebín CB_2	Čebín CB 10	Čebín CB 11	Čebín CB 12	Mokrá stf. lom2	Mokrá m2-p4
Kalcit	47,9	66,6	46,5	81,9	7,7	28,4
Dolomit	2,8	8,4	2,8	1,1	–	–
Ankerit	2,1	–	–	–	–	–
Minerály se slídovou strukturou	21,5	7,3	13,6	5,5	8	61,5
Křemen	16,7	15,8	23,2	8,3	59,8	1,7
Apatit	–	–	–	–	16,6	–
Chlorit	3,8	–	2,4	0,8	3,2	4,1
Pyrit	3,8	1,8	6,4	1,3	1,9	0,9
Kaolinit	1,5	–	2,9	0,9	2,6	3,4
K-živec	1,4	–	1,5	–	–	–
Anatas	0,7	0,2	0,7	0,3	–	–
Sádrovec	1,1	–	–	–	0,3	–

s 600 drážkami na mm. Spektra byla načítána v rozsahu 100 až 3 000 cm^{-1} po dobu 20 s. Dvě spektra byla analyzována v programu Fityk 1.3.1 (<http://fityk.nieto.pl>) s aplikací lorentzovy funkce pro nařizování křivek.

Výsledky

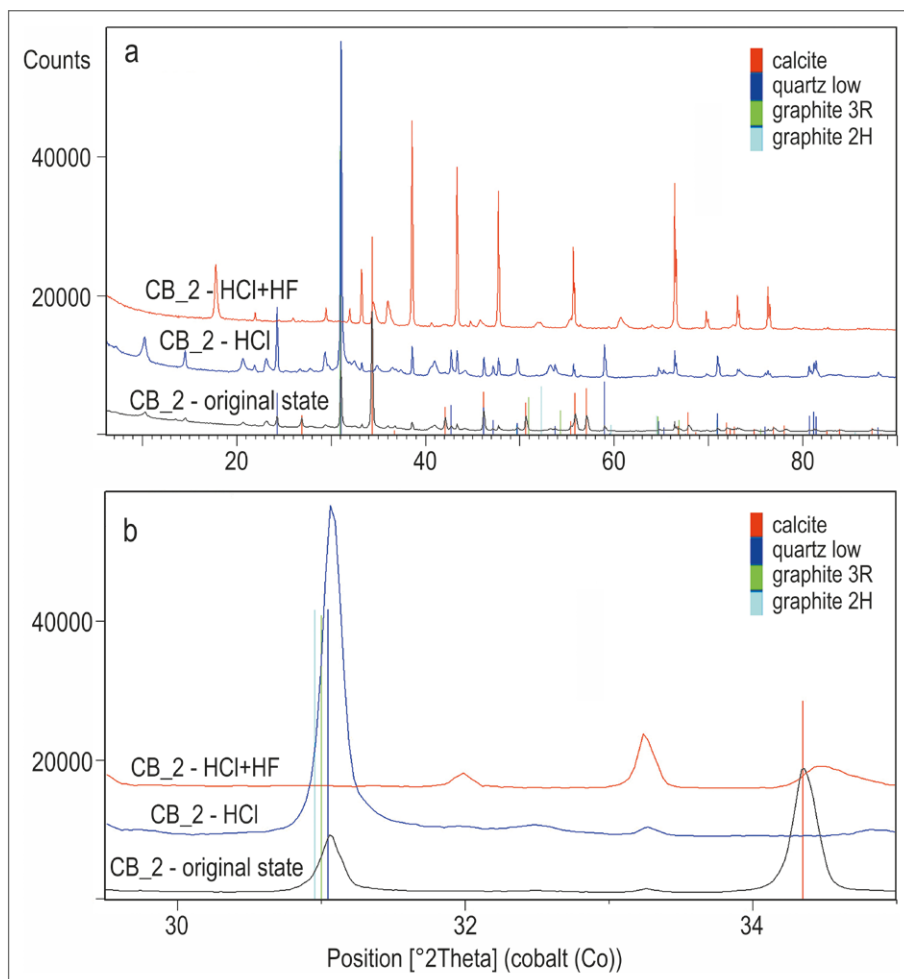
Stavba a minerální složení studovaných struktur

Nejtmavější části tektonických mylonitizovaných zón neměly pevnou konzistenci a byly rozpadavé bez

(puklinové systémy, zlomy, střížné zóny) (obr. 3b, c).

V materiálu studovaných tmavých zón jsou kromě karbonátu a křemene relativně často zastoupeny fylsilikáty, které jsou uspořádány do šmouh a střížných ploch, což koresponduje s makroskopickým vzhledem s často zřetelnými plochami skluzu (obr. 4a, b). Deformace a undulózni zřášení ve větších zrnech karbonátu je běžné, příp. rekrystalizace do shluků menších subzrn, ohýbání lamel, příp. vznik tlakových lamel. Všechny tyto

znaky ukazují na intenzivní tektonické deformace. Anizotropii a undulózni zřášení vykazují i ostrohranné úlomky uhlíkové hmoty (obr. 5). Černá uhlíková hmota bývá zřetelně součástí



Obr. 7: a – difraktogramy vzorku CB_2. Černá křivka – vzorek v původním stavu, modrá křivka – stav po extrakci karbonátů s použitím HCl, červená křivka – stav po extrakci s použitím HCl i HF; b – detail difraktogramů vzorku CB_2 v úhlovém rozsahu 29,5–35,0 $^{\circ}2\theta$ s vyznačením pozice difrakčních linií grafitu 3R a 2H, křemene a kalcitu.

Fig. 7: a – diffractograms of sample CB_2. Black curve – sample in the original state, blue curve – state after extraction of carbonates using HCl, red curve – state after extraction using HCl and HF; b – Detail of diffractograms of sample CB_2 in the angular range 29.5–35.0 $^{\circ}2\theta$ with marking of the position of diffraction lines of graphite 3R and 2H, quartz and calcite.

žilek společně s ostatními hydrotermálními fázemi (obr. 6).

Ve všech vzorcích analyzovaných pomocí XRD je přítomen pyrit. Pyrit se často vyskytuje v podobě drobných zrn a jejich shluků ve formě framboidálních pyritů. V některých z analyzovaných vzorků je dále přítomen K-živec, anatas a ze sekundárních minerálů sádrovec. Anatas má velmi nepravidelný tvar, příp. nehomogenní porézni strukturu (obr. 4b).

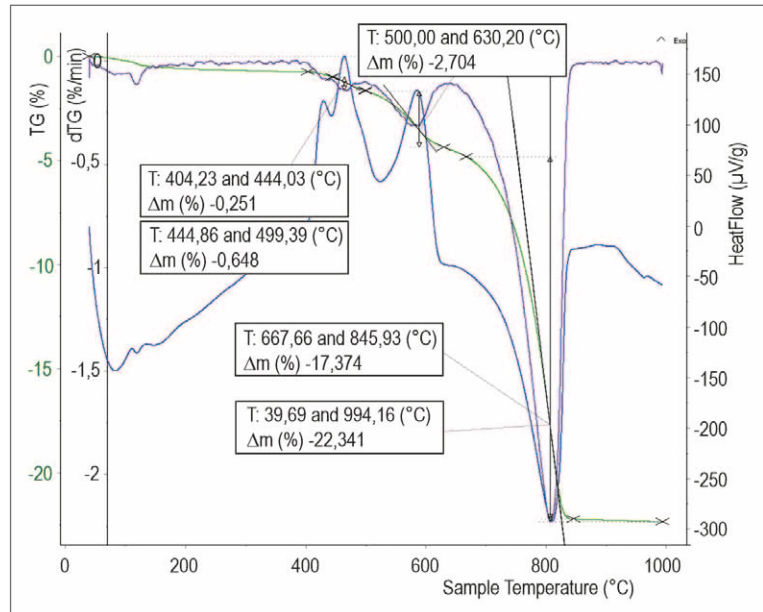
Obsahy jednotlivých minerálních fází ve studovaných vzorcích velmi kolísají (tab. 1). Kvantitativní fázová analýza ukázala, že obsah křemene může dosahovat až cca 60 hmot. %. Ve vzorcích z Čebína je dominantním minerálem kalcit a obsah dolomitu nepřesahuje 9%. Zastoupení kalcitu je ve vzorcích z Mokré výrazně nižší a dolomit zde chybí. V jednom ze vzorků z Čebína byl identifikován i ankerit. Fylosilikáty (slída, chlorit, kaolinit) jsou místy výrazně zastoupeny s obsahem i přes 20% (slída) a ve vzorku z líšeňského souvrství v Mokré se objevil obsah 16 hm. % apatitu.

Grafit nebylo možné v neupravených vzorcích pomocí XRD potvrdit ani vyvrátit z důvodu koincidence hlavní difrakční linie grafitu (001) a křemene (011) (obr. 7a, b). Po extrakci karbonátů a silikátů se na difraktogramu neprojevila difrakce křemene (011), ale ani grafitu (001). Grafit s trojrozměrnou periodickou strukturou tedy nebyl touto metodou ve vzorku prokázán.

Termická a termálně-optická analýza

Použití TG/DSC prokázalo, že k vyhořívání potenciálně grafitického uhlíku ve vzorku CB_2 dochází v rozmezí teplot 500–630 °C. Jedná se o výrazný exotermický efekt (na křivce tepelného toku) spojený s úbytkem hmotnosti 2,7% (pozorovaným na TG křivce, obr. 8). Dva koincidující exotermické efekty zaznamenané při nižších teplotách (cca 404–500 °C) odpovídají rozkladu pyritu a vyhořívání organické hmoty. Výrazný endotermický efekt v rozmezí teplot cca 668–846 °C odpovídá dekarbonatizaci kalcitu, hmotnostní změna spojená s tímto efektem je způsobena unikáním CO₂ ze vzorku.

Termálně optickou analýzou materiálu z lomu v Čebíně byl zjištěn obsah elementárního uhlíku 16,62 ± 0,98, resp. 18,41 ± 1,19 mg/g a celkový obsah organického a elementárního uhlíku přesahoval 24 mg/g (tab. 2).



Obr. 8: Termogram vzorku CB_2. Křivky: zelená – TG; fialová – dTG (1. derivace TG); modrá – tepelný tok.

Fig. 8: Thermogram of sample CB_2. Curves: green – TG; purple – dTG (1st derivative of TG); blue – heat flow.

Ramanova spektra tmavé uhlíkové hmoty

Získaná spektra (data v tab. 1 v elektronické příloze) jsou u všech vzorků velice podobná. Nejintenzivnější jsou pásy okolo 1 361 a 1 583 cm⁻¹ (obr. 9a). Méně výrazné pásy byly identifikovány v okolí hodnot 2 630 a 2 870 cm⁻¹. Dva vzorky byly vybrány pro podrobnější analýzu spekter pomocí nafitování křivek. Bylo použito celkem osm pásů čistě lorentzovské funkce (parametry pásů viz tab. 2 v elektronické příloze). Zde se ukázaly drobné rozdíly v poloze a intenzitách pásů v oblasti 1 250–1 360 cm⁻¹ (obr. 9b).

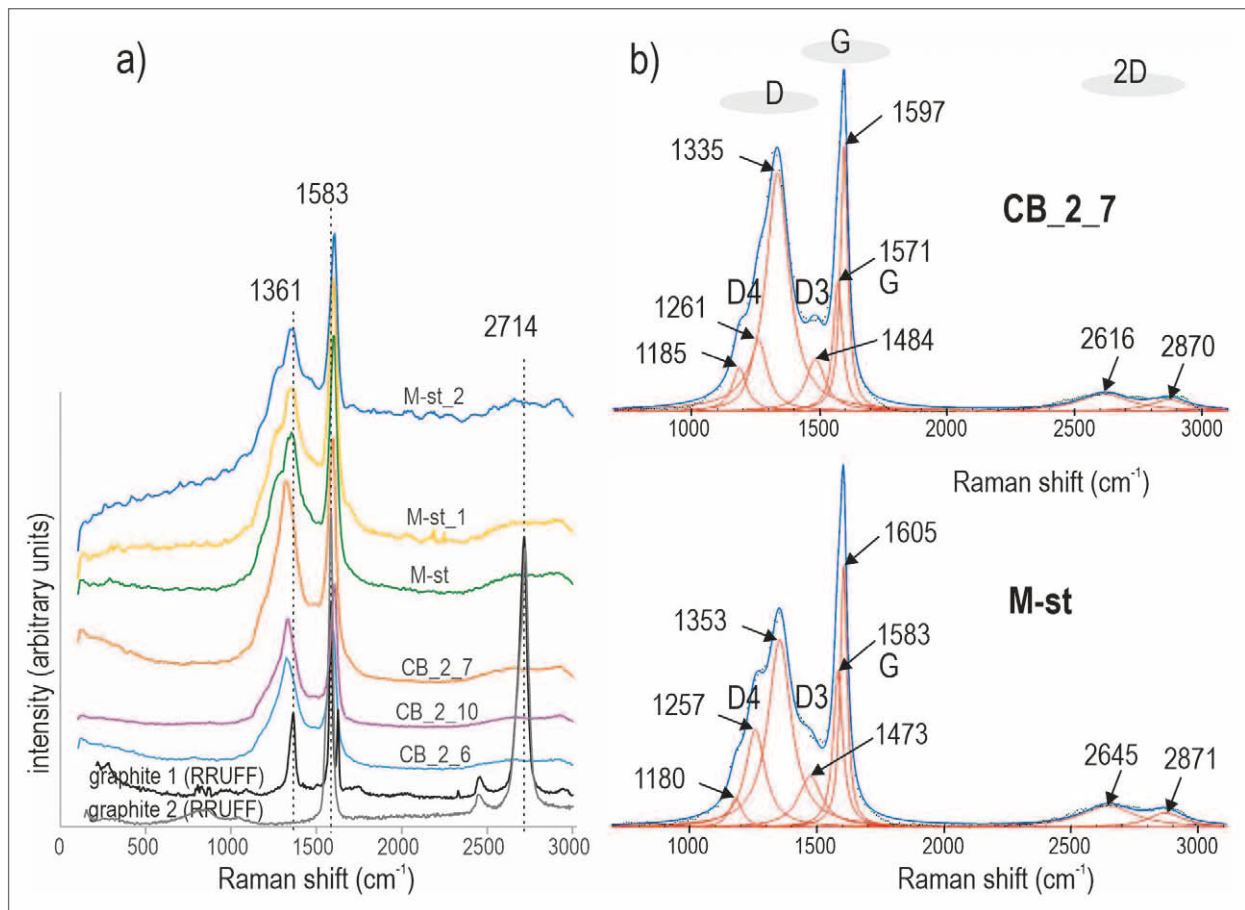
Nepatrné rozdíly u spekter jsou vidět na levé straně oblasti D mezi skupinou spekter z Mokré a skupinou ze vzorku z Čebínky (obr. 9a). Projevuje se to v analýze modelu, kde je výraznější rozdíl v intenzitě mezi pásem 1 261 cm⁻¹ (CB_2_7) a 1 257 cm⁻¹ (M-st) (obr. 9b). U ostatních pásů jsou mezi oběma vzorky podobné intenzity a jejich středy se příliš neliší. Pro porovnání je použito spektrum uspořádaného grafitu (graphite 2, RRUFFID=R090047) a také neuspořádaného grafitu (graphite 1, RRUFFID=R120025) (tab. 3 v elektronické příloze), které vykazuje intenzivnější pás 1361 cm⁻¹ typický právě pro neuspořádaný grafit (graphite 1, 1 355 m⁻¹, Beyssac et al. 2002). Dobře vykrystalovaný uspořádaný grafit má v pásmu 1. řádu jen jeden pás 1 583 cm⁻¹ (1 582 cm⁻¹, Beyssac et al. 2002). Všechna získaná spektra černé uhlíkové hmoty ukazují velmi podobnou strukturu.

Tabulka 2: Výsledky termálně optické analýzy vzorku CB_2 (jemně zrnitý).

Table 2: Results of thermal optical analysis of sample CB_2 (fine-grained).

analýzy	Organický uhlík (OC)		Elementární uhlík (EC)		Karbonátový uhlík (CC)		Celkový uhlík (TC)	
	OC [mg/g]	nejistota*	EC [mg/g]	nejistota	CC [mg/g]	nejistota	TC [mg/g]	nejistota
CB_2	8,31	1,5	16,62	0,98	18,7	1,09	43,64	2,48
CB_2 + HCl	7,76	0,66	18,41	1,19	0	0	26,17	1,86

* nejistota jako statistický parametr



Obr. 9: a – Ramanova spektra černé uhlíkové hmoty z lokality Čebínka (CB_2) a Mokrá střední lom (M-st). Pro porovnání je přidáno spektrum neuspořádaného grafitu (graphite 1, RRUFF database) a uspořádaného grafitu (graphite 2, RRUFF database); b – dvě datová spektra (tečkovaná čára) CB_2_7 a M-st a jejich model (modrý) analyzovaný s použitím Lorentzovy funkce pro naitování píků (červené). D, G, 2D – spektrální oblasti, data píků viz tab. 3 v elektronické příloze.

Fig. 9: a – Raman spectra of black carbon from Čebínka hill and Mokrá middle quarry site. The spectrum of disordered graphite (graphite1, RRUFF database) and ordered graphite (graphite2, RRUFF database) is added for comparison; b – two data spectra (dotted line) CB_2_7 and M-st and their model (blue) analyzed using Lorentzian peaks (red). D, G, 2D – spectral regions, for peaks data see Tab. 3 in the electronic attachment.

Diskuze

Tektonická pozice studovaných zón s šedočernou uhlíkatou hmotou a jejich, v podstatě hydrotermální minerální asociace, ukazuje na mobilizaci jednotlivých složek z okolních hornin během metamorfně-tektonických procesů a na využití tektonických struktur pro



jejich lokalizaci. Studované lokality a jednotlivé struktury se nachází v tektonicky exponovaných místech a silně deformovaných horninových masivech (Špaček 2001; Rez et al. 2011).

Organická hmota jako zdroj uhlíku velmi pravděpodobně pochází z blízkého okolí, protože na geologickém složení studovaného regionu se významně podílí sedimentární fosiliferní horniny. Na jižním okraji Moravského krasu jsou dokonce významně zastoupeny tmavošedé vápence a břidlice anoxických facií líšeňského souvrství (např. Kalvoda et al. 2018), které jsou zbarvené rozptýlenou organickou hmotou. Výrazně tmavošedým zbarvením v Růženině lomu na Hádech u Brna se projevuje široká střížná zóna v hádsko-říčských vápencích (obr. 10) s kalcit-křemennými žilkami, kde byl zjištěn

Obr. 10: Mohutná a široká střížná zóna (násunová) zbarvená do tmavošedých odstínů v severní stěně Růženina lomu na kopci Hády u Brna.

Fig. 10: Huge and wide shear zone (thrust zone) colored in dark gray shades in the north wall of the Růženin quarry at the Hády hill near Brno.

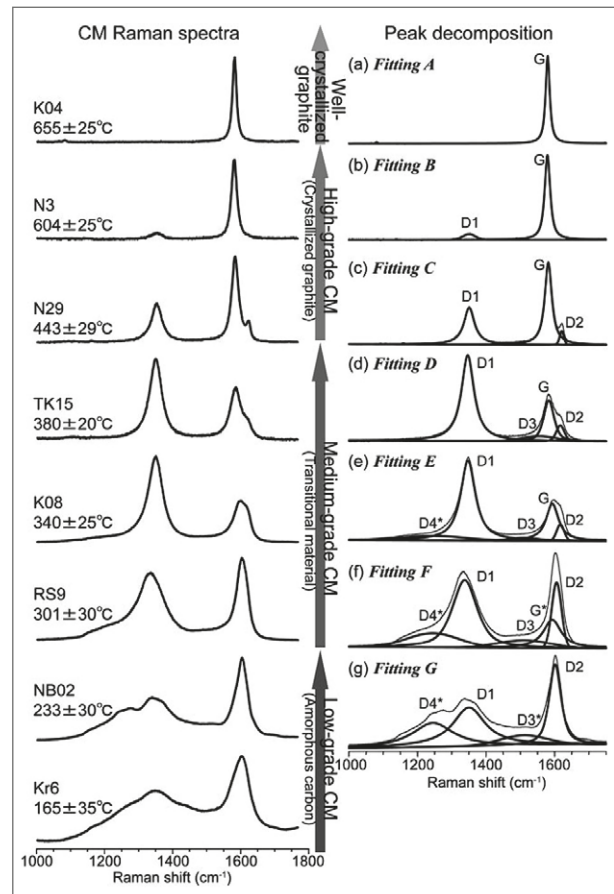
výskyt uhlovodíků ve fluidních inkluzích v křemenech (Slobodník et al. 2008).

Optické metody potvrdily výskyt černě zbarvené uhlíkové hmoty se střední intenzitou odrazu světla s hnědo-běžovým odstínem. Úlomky této hmoty vykazovaly optickou anizotropii (vzorek CB_2), ale je obtížné uvažovat o více či méně uspořádané struktuře uhlíku směřující ke grafitu, pokud jde o naleštěný povrch. Je prokázáno, že leštěním nebo jiným mechanickým působením na uhlíkovou hmotu dochází ke změně struktury uhlíku (Salver-Disma et al. 1999; Lünsdorf 2016; Ammar a Rouzaud 2012). Nicméně obsah organického a elementárního uhlíku zjištěný termálně optickou analýzou je ve vzorku z Čebínky 2,4 hm. %.

Prášková RTG difraktometrie a TG/DSC analýza neprokázala přítomnost grafitu s trojrozměrnou strukturou. Po extrakci silikátů a křemene pomocí kyseliny fluorovodíkové nebyla v difraktogramu vzorku CB_2 identifikována hlavní difrakční linie grafitu (001). Extermický efekt, zaznamenaný při nejvyšší teplotě, proběhl v rozmezí 500–630 °C. Vyhořívání grafitu ve vzduchové atmosféře probíhá při teplotách 600 – <1 000 °C (např. Földvári 2011). Vzhledem k relativně nízkým teplotám vyhořívání lze proto předpokládat, že s největší pravděpodobností nejde o grafit s trojrozměrnou strukturou, ale o grafitizovanou organickou hmotu.

Ramanovo spektrum uhlíkové hmoty bude diskutováno terminologií pro spektrum grafitu. To se skládá z regionu prvního (1 000–1 800 cm^{-1}) a druhého řádu (2 500–3 100 cm^{-1}) (např. Nemanich a Solin 1979; Pasteris a Wopenka 1991; Beyssac et al. 2002). V prvním řádu se rozlišuje pás D a G. Pás D není přítomen v čistě krystalickém grafitu bez defektů ve struktuře (Beyssac a Lazzeri 2012). Objevuje se při větší neuspořádanosti grafitu (např. Reich a Thomsen 2004). Pozice G pásu se mění a souvisí se stupněm krystalinity grafitu a neuspořádanosti vazeb (Ferrari a Robertson 2000). Pásky druhého řádu, které se označují 2D, jsou u grafitu dobře definované s intenzitou srovnatelnou s pásem G (Beyssac a Lazzeri 2012), což u studovaných vzorků nenastává (viz obr. 9a, b).

Analýza Ramanových spekter ukázala velmi podobná spektra obou řádů ve všech typech vzorků (separovaná uhlíková hmota i leštěný nábrus) a jen malé rozdíly ve spektrech z obou lokalit. Je tedy velmi pravděpodobné, že stupeň krystalinity uhlíkové černé hmoty je velmi podobný. Všechna zaznamenaná spektra jsou odlišná jak od spektra neuspořádaného grafitu, tak i od grafitu s uspořádanou strukturou. Zjištěná spektra jsou podobná spektru černého uhlíku v nízkoprouhelně uhlé hmotě (Ulyanova et al. 2014), spektru nízké vyžálosti organické hmoty odpovídající přibližně $R=2$ a obsahu uhlíku okolo 91 % (Lünsdorf 2016), velmi neuspořádanému uhlíku (Merlen et al. 2017), černému uhlíku, na jehož spektru jsou patrné i píky druhého řádu (Bokobza et al. 2015) nebo amorfnímu uhlíku jako je uhlí nebo kerogen (např. Zerda et al. 1981; Wopenka a Pasteris 1993). Ve spektrální oblasti G je v analyzovaném spektru zřetelný malý pík G (obr. 9b), který odpovídá vibračnímu módu krystalovaného grafitu (např. Kouketsu et al. 2014)



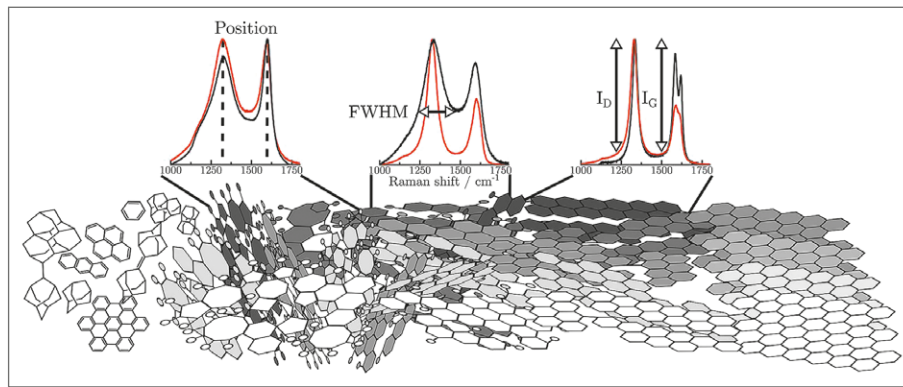
Obr. 11: Srovnání tvaru ramanovského spektra uhlíkové hmoty při různém stupni uspořádanosti uhlíku, změny pološířky pásů (FWHM) a intenzit (I) (Schuepfer et al. 2020).

Fig. 11: Comparison of the shape of the Raman spectrum of carbon matter at different degrees of carbon order, bandwidth change (FWHM) and intensities (I) (Schuepfer et al. 2020).

a tak je možné uvažovat o přítomnosti malého množství grafitu ve vzorcích, které by mohlo být skryto v obsahu elementárního uhlíku zjištěného v pionýrské termálně-optické analýze.

Parametry zmíněných pásů grafitizované organické hmoty a grafitu je možné použít jako geotermometr metamorfních procesů (obr. 11). Ze srovnání s publikovanými daty pro podobné hmoty je možné odhadnout teplotní podmínky metamorfózy a zároveň grafitizace organického materiálu na nižší než 250 °C. Východiskem pro toto tvrzení je nižší intenzita oblasti pásu D, než u oblasti G (obr. 9), a zároveň přítomnost a poměrně vysoká intenzita pásu D4 (Lahfid et al. 2010, Kouketsu et al. 2014).

Přítomnost křemene, chloritu, K-živců, anatasu a pyritu a jejich uspořádání podél vytvořených smykových ploch (foliací) ukazují i na spolupůsobení fluidní fáze (tab. 1, obr. 4b) během formování těchto zón s černou uhlíkatou hmotou. Častý výskyt framboidální formy pyritu, charakteristické pro níže teplotní spíše diagenetické procesy spojené s přítomností organických látek (např. Popa et al. 2004, Cavalazzi et al. 2014), naznačuje, že tento framboidální pyrit je produktem nízkoteplotního procesu. Avšak experimenty prokázaly i abiogenní vznik framboidálních pyritů v teplotách nad 60 °C (Ohfuji a Rickard 2005). Ale



Obr. 12: Různé tvary ramanovských spekter a parametrů píků uhlíkové hmoty v závislosti na stupni metamorfózy (Kouketsu et al. 2014).

Fig. 12: Different shapes of the Raman spectra and parameters of carbon matter peaks depending on the degree of metamorphosis (Kouketsu et al. 2014).

určitě krystalizace a vznik hojných framboidálních pyritů není výsledkem vysokoteplotního procesu. V podstatě může jít o vznik v rámci descendentní migrace vod, která se v tektonických zónách vhodných pro migraci fluid setkává s redukčním prostředím bohatým na organickou hmotu a černou uhlíkatou hmotu.

Otázkou zůstávají teplotní parametry procesu transformace organické hmoty do podoby černé uhlíkové hmoty, procesu zrání uhlíku a vznik grafitu (obr. 12), což vyžaduje vyšší teploty (Kouketsu et al. 2014). Studie variských syntektonických hydrotermálních procesů v paleozoiku (Slobodník et al. 2008) prokázaly jisté zvýšení teploty v násunových zónách z regionálních hodnot (100–150 °C) až na 280 °C, příp. 160–270 °C (Stará Ves u Bílovce), 140–230 °C (Hády u Brna).

Vzhledem ke koncentraci novotvořené minerální asociace včetně uhlíku do poměrně úzkých tektonických zón je možné uvažovat o navýšení primárně nižší regionální teploty o hodnoty frikčního tepla. Mohlo tak být dosaženo teploty potřebné ke vzniku černé uhlíkaté hmoty s neuspořádanou strukturou uhlíku, ale pravděpodobně nikoliv ještě grafitu. Výše zmíněné mikrotermometrické teploty fluid se v zásadě pohybují okolo 200 °C a to je v dobrém souladu se studiiemi z podmínek nízké metamorfózy. Obecný tvar ramanových spekter uhlíkové hmoty může být použit jako dobrý indikátor teploty metamorfózy (např. Pasteris a Wopenka 1991, Wopenka

a Pasteris 1993). Ramanova spektra studovaných vzorků vykazují vysokou míru podobnosti se spektry slabě uspořádané uhlíkové hmoty (viz obr. 11, Beyssac et al. 2002a) z podmínek nízké metamorfózy. V této kategorii uhlíkové hmoty (low-grade CM) jsou uváděny teploty 150–280 °C (obr. 11, Kouketsu et al. 2014), což se překrývá i s mikrotermometrickými teplotními daty ve studovaném regionu. Podrobnější analýzy spekter s použitím dalších parametrů jednotlivých píků (např. intenzita, pološířka pásů – FWHM) ze studovaných vzorků zatím nebyly provedeny.

Závěr

Studium tmavých šedočerných zón v karbonátových souvrstvích v moravskoslezském paleozoiku dokládá těsnou vazbu na tektonickou deformaci. Jejich hydrotermální minerální asociace je velmi pravděpodobně mobilizovaná z okolních hornin během variské tektonicko-metamorfní aktivity. Uhlíková hmoty zbarvující tyto zóny do šedočerných odstínů je součástí minerální asociace a její charakter je v souladu s nezávislými termometrickými daty. Má charakter amorfního či neuspořádaného uhlíku z podmínek nízké metamorfózy pro teplotní rozsah 150–280 °C, což jsou teplotní parametry doložené ze studia fluid vázaných na násunovou tektoniku.

Vyšší stupeň uspořádání vnitřní struktury uhlíku (vyšší stupeň krystalinity) nebyl prokázán. Používání termínu „grafitizace“ by měl být používán s vyšší mírou zvažování o jeho vhodnosti vzhledem k nízké krystalinitě/vyzrání uhlíkové hmoty v tomto typu geologických procesů.

Poděkování

Autoři děkují recenzentům Václavu Suchému a Petru Mikyskovi a editorovi Davidu Buriánkovi za podnětné připomínky k úpravě rukopisu. Výzkum byl financován ze specifického výzkumu PŘF MU.

Literatura

- Ádám, A. (2001). Relation of the graphite and fluid bearing conducting dikes to the tectonics and seismicity (Review on the Transdanubian crustal conductivity anomaly). – *Earth, Planets and Space*, 53, 903–918. <https://doi.org/10.1186/BF03351687>
- Ammar, M. R., Rouzaud, J.-N. (2012). How to obtain a reliable structural characterization of polished graphitized carbons by Raman microspectroscopy. – *Journal of Raman Spectroscopy*, 43, 2, 207–211. <https://doi.org/10.1002/jrs.3014>
- Arapov, J. A., Bojcov, V. J., Česnokov, N. I., Djakonov, A. V., Halbrštát, J., Jakovjenko, M. A., Kolek, M., Komínek, J., Kozyrev, N. V., Kremčukov, A. G., Lažanský, M., Milovanov, A. I., Nový, V., Šorf, F. (1984). Československá ložiska uranu. – *Nakladatelství technické literatury*. Praha. 350 s.
- Bábek, O., Tomek, Č., Melichar, R., Kalvoda, J., Otava, J. (2006). Structure of unmetamorphosed Variscan tectonic units of the southern Moravo-Silesian zone, Bohemian Massif: a review. – *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlungen*, 239, 1, 37–75. <http://dx.doi.org/10.1127/njgpa/239/2006/37>

- Babůrek, J. (ed.) (2012). Vysvětlivky k základní geologické mapě České republiky 1 : 25 000, 21-423 Stará Lhota. MS, Česká geologická služba, Praha.
- Beysac, O., Goffé, B., Chopin, C., Rouzaud, J.N. (2002). Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. – *Journal of Metamorphic Geology*, 20, 859–871. <https://doi.org/10.1046/j.1525-1314.2002.00408.x>
- Beysac, O., Rouzaud, J. N., Goffé, B., Brunet, F., Chopin, C. (2002a). Graphitization in a high-pressure, low-temperature metamorphic gradient: a Raman microspectroscopy and HRTEM study. – *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 143, 19–31. <https://doi.org/10.1007/s00410-001-0324-7>
- Beysac, O., Goffé, B., Petit, J.-P., Froigneux, E., Moreau, M., Rouzaud, J.-N., (2003). On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. – *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59, 10, 2267–2276. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00070-2](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00070-2)
- Beysac, O., Lazzeri, M. (2012). Application of Raman spectroscopy to the study of graphitic carbons in the Earth Sciences. – In: J. Dubessy, J., Caumon, M.-C., Rull, F. eds: *Applications of Raman Spectroscopy to Earth Sciences and Cultural Heritage*. EMU Notes in Mineralogy, 12, 415–454, European Mineralogical Union and the Mineralogical Society of Great Britain & Ireland. <https://doi.org/10.1180/EMU-notes>
- Blanche, C., Rouzard, J. N., Dumas, D. (1995). New data on anthracite graphitizability. – *Omnibook online American Carbon Society*, 694–695.
- Blanche, C., Rouzard, J. N., (1997). Possible role of iron in graphite formation. – *Omnibook online, American Carbon Society*, 696–697.
- Bokobza, L., Bruneel, J.-L., Couzi, M. (2015). Raman spectra of carbon-based materials (from graphite to carbon black) and of some silicone composites. – *C*, 1, 77–94. <https://doi.org/10.3390/c1010077>
- Bosák, P. (1984). Organická hmota v devonských karbonátových horninách na Tišnovsku. – *Časopis pro mineralogii a geologii*, 29, 1, 41–53. Praha.
- Cao, S., Neubauer, F. (2019). Graphitic material in fault zones: Implications for fault strength and carbon cycle. – *Earth-Science Reviews*, 194, 109–124. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.05.008>
- Cavalazzi, B., Agangi, A., Barbieri, R., Franchi, F., Gasparotto, G. (2014). The formation of low-temperature sedimentary pyrite and its relationship with biologically-induced processes. – *Geology of Ore Deposits*, 56, 395–408. <https://doi.org/10.1134/S107570151405002X>
- Crespo, E., Luque, J., Barrenechea, J., Rodas, M. (2005). Mechanical graphite transport in fault zones and the formation of graphite veins. – *Mineralogical Magazine*, 69, 4, 463–470. <https://doi.org/10.1180/0026461056940266>
- Čížek, P., Tomek, Č. (1991). Large scale thin-skinned tectonics in the eastern boundary of the Bohemian Massif. – *Tectonics*, 10, 273–286. <https://doi.org/10.1029/89TC03241>
- Ferrari, A. C., Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. – *Physical Review B* 61, 95–107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
- Földvári, M. (2011). Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. – Geological Institute of Hungary. Budapest. Vol. 213, 180 p.
- Gilíková, H., Hladil, J., Bubík, M., Černý, J., Buriánek, D., Dvořák, I., Faměra, M., Havíř, J., Hrdličková, K., Kalvoda, J., Konečný, F., Kociánová, L., Kováček, M., Kryštofová, E., Krumlová, H., Kumpán, T., Kunceová, E., Maštera, L., Melichar, R., Müller, P., Něhyba, S., Otava, J., Pecina, V., Pecka, T., Tomanová Petrová, P., Poul, I., Poulková, D., Rez, J., Skácelová, D., Skácelová, Z., Slobodník, M., Šikula, J., Šrámek, J., Večeřa, J., Vít, J., Weiner, T. (2010). Vysvětlivky k základní geologické mapě ČR list 24-413 Mokrý-Horákov. – MS, Česká geologická služba Praha. 239 s.
- Hanzl, P., Buriánková, K., Čtyrtek, J., Čurda, J., Gilíková, H., Güntlerová, P., Kabátník, P., Kratochvílová, H., Manová, M., Maštera, L., Neudert, O., Otava, J., Petrová, P., Šalamanský, K., Šrámek, J., Švecová, J., Vít, J. (2007). Vysvětlivky k základní geologické mapě České republiky 1 : 25 000, 24-321 Tišnov. – Česká geologická služba. Praha.
- Hladil, J. (1979). Útesová fauna z devonských vápenců u Malhostic (východní okraj boskovické brázdy). – *Věstník Ústředního Ústavu geologického*, 54, 3, 179–183. Praha.
- Hladil, J. et al. (1987). Základní geologická mapa ČSSR 24-413 Mokrý-Horákov. – Česká geologická služba.
- Hladil, J. (1991). Násunové struktury v jižním uzávěru Moravského Krasu. *Zprávy o geologických výzkumech v roce 1989*, 80–81.
- Hladil, J., Krejčí, Z., Kalvoda, J., Winter, M., Galle, A., Berousek, P. (1991). Carbonate ramp environment of Kellwasser time interval (Lesní lom, Moravia, Czechoslovakia). – *Bulletin de la Société Belge de Géologie*, 100, 1–2, 57–119.
- Hladil, J., Melichar, R., Otava, J., Galle, A., Krs, M., Man, O., Pruner, P., Cejchman, P., Orel, P. (1999). The Devonian in the easternmost Variscides, Moravia: a holistic analysis directed towards comprehension of the original context. – In: Feist, R., Talent, J. A., Daurer, A. eds: *North Gondwana Mid-Palaeozoic Terranes, Stratigraphy and Biota*, *Abhandlungen der Geologischen Bundesanstalt*, 54, 27–47.
- Chlupáč, I., Brzobohatý, R., Kovanda, J., Stráník, Z. (2002). Geologická minulost České republiky. – Academia. Praha. 436 s.
- Jachowicz, M., Přichystal, A. (1997). Nález spodnokambričských sedimentů v hlubokých vrtech na jižní Moravě. – *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku v r. 1996*, 4, 64. Brno.
- Jaroš, J., Mísař, Z. (1967). Problém hlubinného zlomu boskovické brázdy. – *Sborník geologických Věd, Geologie*, 12, 131–147.
- Kalvoda, J., Devuyst, F. X., Bábek, O., Dvořák, L., Rak, Š., Rez, J. (2010). High-resolution biostratigraphy of the Tournaisian-Visean (Carboniferous) boundary interval, Mokrý quarry, Czech Republic. – *Geobios*, 43, 317–331. <https://doi.org/10.1016/j.geobios.2009.10.008>
- Kalvoda, J., Kumpan, T., Holá, M., Bábek, O., Kanický, V., Škoda, R. (2018). Fine-scale LA-ICP-MS study of redox oscillations and REEY cycling during the latest Devonian Hangenberg Crisis (Moravian Karst, Czech Republic). – *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 493, 30–43. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.12.034>

- Kouketsu, Y., Mizukami, T., Mori, H., Endo, S., Aoya, M., Hara, H., Nakamura, D., Wallis, S. (2014). A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low-grade metamorphism using peak width. – *Island Arc*, 23, 33–50. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.2010.00956.x>
- Lahfid, A., Beyssac, O., Deville, E., Negro, F., Chopin, C., Goffé, B. (2010). Evolution of the Raman spectrum of carbonaceous material in low-grade metasediments of the Glarus Alps (Switzerland). – *Terra Nova*, 22, 5, 354–360. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.2010.00956.x>
- Lünsdorf, N. K. (2016). Raman spectroscopy of dispersed vitrinite – Methodical aspects and correlation with reflectance. – *International Journal of Coal Geology*, 153, 75–86. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.11.010>
- Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F. (2006). CHAPTER 9 – Production and reference material. – In: *Activated carbon*, 454–508, Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044463-5.X5013-4>
- Melichar, R. (1995): Tektonický význam boskovické brázdy. – *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku v roce 1994*, 64–66. Brno.
- Melichar, R., Roupec, P. (1994). Nové poznatky o geologii brněnského masívu jižně od Černé Hory. – *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku v roce 1993*, 90–91. Brno.
- Merlen, A., Buijnsters, J.G., Pardanaud, C. (2017). A guide to and review of the use of multiwavelength Raman spectroscopy for characterizing defective aromatic carbon solids: from graphene to amorphous carbons. – *Coatings*, 7, 153. <https://doi.org/10.3390/coatings7100153>
- Nemanich, R. J., Solin, S. A. (1979). First- and secondorder Raman scattering from finite-size crystals of graphite. – *Physical Review B* 20, 392–401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.392>
- Nover, G., Stoll, J. B., von der Gönna, J. (2005). Promotion of graphite formation by tectonic stress – a laboratory experiment. – *Geophysical Journal International*, 160, 3, 1059–1067. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2005.02395.x>
- Ohfuji, H., Rickard, D. (2005). Experimental syntheses of frambooids – a review. – *Earth-Science Reviews*, 71, 147–170. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2005.02.001>
- Otava, J. (2000). Paleokrasové výplně typu rudických vrstev na Čebínce a na Květnici. – *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku v roce 1999*, 7, 72–73.
- Pasteris, J. D., Wopenka, B. (1991). Raman spectra of graphite as indicators of degree of metamorphism. – *Canadian Mineralogist*, 29, 1–9.
- Popa, R., Kinkle, B. K., Badescu, A. (2004). Pyrite frambooids as biomarkers for iron-sulfur systems. – *Geomicrobiology Journal*, 21, 193–206. <https://doi.org/10.1080/01490450490275497>
- Rajlich, P. (1990). Strain and tectonic styles related to Variscan transpression and transtension in the Moravo-Silesian Culmian basin, Bohemian Massif, Czechoslovakia. – *Tectonophysics*, 174, 3–4, 351–367.
- Reich, S., Thomsen, C. (2004). Raman spectroscopy of graphite. – *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362, 2271–2288. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1454>
- Rez, J., Melichar, R., Kalvoda, J. (2011). Polyphase deformation of the Variscan accretionary wedge: an example from the southern part of the Moravian Karst (Bohemian Massif, Czech Republic). – In: Poblet, J., Lisle, R. J. (eds): *Kinematic Evolution and Structural Styles of Fold-and-Thrust Belts*, Geological Society, London, Special Publications, 349, 223–235. <https://doi.org/10.1144/SP349.12>
- Roth, Z. (1981): Spodní kambrium na Moravě? – *Časopis pro mineralogii a geologii*, 1, 26, 1–6. Praha.
- Salver-Disma, F., Tarascon, J. M., Clinard, C., Rouzaud, J. N. (1999). Transmission electron microscopy studies on carbon materials prepared by mechanical milling. – *Carbon*, 37, 1941–1959. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00059-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00059-7)
- Schuepfer, D. B., Badaczewski, F., Guerra-Castro, J. M., Hofmann, D. M., Heiliger, C., Smarsly, B., Klar, P. J. (2020). Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy. – *Carbon*, 161, 359–372. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.094>
- Schulmann, K., Ledru, P., Autran, A., Melka, R., Lardeaux, J. M., Urban, M., Lobkowicz, M. (1991). Evolution of nappes in the eastern margin of the Bohemian Massif: a kinematic interpretation. – *Geologische Rundschau*, 80, 73–92. <https://doi.org/10.1007/BF01828768>
- Slobodník, M., Hurai, V., Čopjaková, R. (2008). Variská syntektonická fluida generovaná z paleozoických sedimentů Moravského krasu a Drahanské vrchoviny. – *Acta Musei Moraviae, Scientiae Geologicae*, 93, 113–126.
- 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, 759–777. <https://doi.org/10.1007/s10347-011-0292-y>
- Špaček, P. (2001): Mikrotektonika a stratigrafie paleozoických vápenců jihozápadního okraje brunovistulika. – MS, disertační práce. Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Brno.
- Špaček, P., Kalvoda, J., Hladil, J., Melichar, R. (2002). Stratigraphic reconstruction of tectonically disturbed carbonate sequences along the western margin of the Brno batholith: a need of multidisciplinary approach. – *Bulletin of the Czech Geological Survey*, 77, 3, 201–215.
- Ulyanova, E. V., Molchanov, A. N., Prokhorov, I. Y., Grinyov, V. G. (2014). Fine structure of Raman spectra in coals of different rank. – *International Journal of Coal Geology*, 121, 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.10.014>
- Wopenka, B., Pasteris, J. D. (1993). Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy. – *American Mineralogist*, 78, 533–57.
- Zapletal, K. (1922). Vyvřelina brněnská. *Příroda*, 15, 193–199.
- Zerda, T. W., John, A., Chmura, K. (1981). Raman studies of coals. – *Fuel*, 60, 5, 375–378. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(81\)90272-6](https://doi.org/10.1016/0016-2361(81)90272-6)

Internetové zdroje:

- Geologické mapy on-line 1 : 50 000, ČGS. <https://mapy.geology.cz/geocr50/?center=-606200%2C-1146700%2C102067&level=8>
- Geologické mapy on-line 1 : 500 000, ČGS. <https://mapy.geology.cz/geocr500/?center=-606200%2C-1146700%2C102067&level=6>