

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Strukturní charakteristika vybraných typů atmosférických uhlíkatých částic

Diplomová práce

Martina Rozhoňová



Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Jan Jehlička, Dr.

Praha 2008

ABSTRAKT

Atmosférické uhlíkaté částice jsou velmi významnou složkou emisí z nejrůznějších zdrojů spalování fosilních paliv. Díky rozměrům, velkému specifickému povrchu a schopnosti na tento povrch vázat těžké kovy a polycyklické aromatické uhlovodíky, mohou negativně působit na lidské zdraví a ovlivňovat řadu procesů v prostředí. Hlavním cílem této práce bylo lépe popsat strukturu několika typů atmosférických uhlíkatých částic.

Nástrojem pro popis strukturních aspektů uhlíkatých částic separovaných z rašelinných jader z vrcholových partií Brd a ze vzorků atmosférických aerosolů získaných impaktorem z Ústavu chemických procesů AVČR v Praze 6 Suchdol byla zvolena transmisní elektronová mikroskopie (TEM) a Ramanova mikrospektrometrie. Pro zjištění morfologie uhlíkatých částic a jejich chemismu byla dále použita skenovací elektronová mikroskopie s energiově disperzním analyzátozem.

Ve studovaných rašelinách bylo identifikováno několik typů strukturního uspořádání uhlíkaté hmoty. Ve vrstvě rašeliny z hloubky 24-18 cm (tzn. z rozmezí let cca 1894 – 1933) byly zjištěny dva typy uhlíkatých částic s odlišným strukturním uspořádáním, které dokládají vyšší využívání biomasy a menší využívání fosilních paliv v letech sedimentace. Byly nalezeny amorfní uhlíkaté částice, které jsou typické pro dřevěné uhlí. Dále byly detekovány částice black carbon - takové částice mohou vznikat spalováním biomasy a fosilních paliv. Ramanova spektra těchto částic dokládají uspořádání typické pro amorfní uhlík. V mladší vrstvě (z rozmezí let cca 1959 – 1987) z hloubky 18-10 cm byl nalezen větší počet uhlíkatých částic a více strukturních typů. Přítomny byly amorfní uhlíkaté částice, částice black carbon, částice bez koncentricky uspořádaných vrstev a částečně grafitizovaný uhlík. Mimo amorfní uhlíkaté částice, všechny ostatní typy vznikají vysokoteplotním spalováním uhlí, spalováním nafty v dieselových motorech apod. Přítomnost vyššího stupně strukturního uspořádání v některých z těchto částic, než v hlubší vrstvě rašeliny, dokládají i Ramanova spektra.

Uhlíkatý materiál atmosférických aerosolů přímo vzorkovaný impaktorem byl pestrý na typy strukturních uspořádání. Ve vzorku částic o průměru 164-249 nm byly zjištěny uhlíkaté částice se subgrafitickou strukturou. Výsledky bodových analýz dokládají, že materiál byl uhlíkatý a obsahoval stopová množství Na, Mg, S a Ca. Vzorek částic s větším aerodynamickým průměrem (436 - 858 nm) obsahoval více strukturních typů. Přítomny byly částice amorfní a black carbon, které mohou vznikat spalováním nafty. Dále částice se subgrafitickým uspořádáním vrstev a katalytické uhlíkaté částice.

Diplomová práce dokládá vhodnost propojení TEM a Ramanovy mikrospektrometrie pro studium atmosférických uhlíkatých částic odebíraných impaktory, či izolovaných z přírodních „archivů“, v tomto případě z rašelin.

SUMMARY

Carbonaceous particles in atmosphere are significant components of emissions from various combustion processes of fossil fuels. Due to their proportions, large specific surface area and capability to adsorb heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons, these particles can have a negative impact on the humans's health and can affect various environmental processes. Many questions about atmospheric carbonaceous particles morphology, structure, chemical composition are still unresolved. Main goal of this work is to describe more precisely the structure of several types of atmospheric carbonaceous particles.

Transmission electron microscopy (TEM) and Raman microspectrometry were used for the characterization of structural aspects of carbonaceous particles separated from peat bog cores from highland parts of the Brdy Mts. (Central Bohemia), as well as from samples of atmospheric aerosols obtained by the impactor operated at the Institute of Chemical Process Fundamentals of the ASCR Prague 6 (Suchdol). For the identification of morphology and chemical composition of carbonaceous particles, the scanning electron microscopy equipped with energy dispersive spectrometer was also used.

Various structural types of carbonaceous matter were identified in studied peat. In the peat layer from the depth of 24-18 cm (roughly from 1894-1933) two types of carbonaceous particles with different structural arrangement were identified, which indicate the utilization of the biomass in combustion processes, on the other hand probably reduced burning of fossil fuels in the time of peat sedimentation. Amorphous carbonaceous particles, corresponding to charcoal, were found. Particles of black carbon which can originate from burning of biomass and fossil fuels were detected as well. Raman spectra of those particles correspond to amorphous form of carbon. In the more recent peat layer (from about 1959-1987) from the depth of 18-10 cm, higher amount of carbonaceous particles was detected, as well as more structural types. Amorphous carbonaceous particles, black carbon, particles without concentrically ordered layers and partly graphitized carbonaceous particles were present in the layer. Except amorphous carbonaceous particles, all other types originate from the high temperature burning of coal and combustion of petroleum in the diesel engines. Higher degree of structural arrangement in some of these particles are corroborated by Raman spectra.

Carbonaceous material of the atmospheric aerosols sampled directly using impactors contained several structural types of carbonaceous particles. Carbonaceous particles with subgraphitic structure were found in the sample of particles collected in the class 164-249 nm diameter. Higher aerodynamic diameter class (436-858 nm) contained more structural types including amorphous particles and black carbon, which could originate from petroleum combustion. Particles with subgraphitic layer ordering and catalytic carbonaceous particles were found as well.

This thesis illustrates the advantage of the use of TEM and Raman microspectrometry to study atmospheric carbonaceous particles obtained by impactors or isolated from natural sedimentary record, namely peat bogs.

OBSAH

1. ÚVOD	1
2. UHLÍKATÉ ČÁSTICE	3
2.1. Uhlíkaté složky v atmosférickém aerosolu	3
2.2. Vznik a vývoj uhlíkatých částic	3
2.3. Chemické složení atmosférických uhlíkatých částic	4
2.4. Struktura uhlíkatých částic	6
2.4.1. Grafitická struktura	6
2.4.2. Historie určování struktury uhlíkatých materiálů a atmosférických uhlíkatých částic	8
2.5. Morfologie a velikost uhlíkatých částic	10
2.6. Typy uhlíkatých částic	12
2.6.1. Částice black carbon (BC)	13
2.6.2. Výfukové saze (soot aggregates)	15
2.6.3. Sférické primární uhlíkaté částice (submikrometrická frakce)	16
2.6.4. Zuhelnatělé částice (char particles)	16
2.6.5. Uhlíkatý zbytek po hoření slámy a dřeva (straw charcoal, wood charcoal)	17
2.6.6. Tar balls částice	18
2.7. Uhlíkaté částice jako záznam vývoje antropogenní činnosti v přírodě	19
2.7.1. Povídání o rašelině, rozdělení rašelinišť	20
2.7.2. Vznik rašelinišť	21
2.7.3. Záchyt částic v rašelinném profilu	22
2.7.4. Využití uhlíkatých částic k charakterizaci vývoje spalování fosilních paliv	22
3. STRUČNÁ CHARAKTERISTIKA STUDOVANÝCH ÚZEMÍ	23
3.1. Charakteristika studovaného území Brd	23
3.1.1. Obecná charakteristika území	23
3.1.2. Klimatické podmínky	24
3.1.3. Geologická stavba a geologický vývoj území	24
3.1.4. Nerostné suroviny	25
3.2. Charakteristika území městské části Praha 6 – Suchdol	26
4. METODICKÁ ČÁST	27
4.1. Odběr a příprava vzorků	27
4.1.1. Odběr a příprava uhlíkatých částic z rašeliny	27
4.1.2. Odběr a příprava vzorků atmosférických částic	29
4.2. Datování rašelinných profilů metodou ²¹⁰ Pb	30

4.3. Strukturní analýza atmosférických uhlíkatých částic	30
4.3.1. Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)	30
4.3.2 Ramanova mikrospektrometrie	30
4.4. Chemická analýza a elektronová mikroskopie uhlíkatých částic	31
4.4.1. Skenování elektronová mikroskopie	31
4.4.2. Chemická analýza a elektronová mikroskopie uhlíkatých částic	31
5. VÝSLEDKY	32
5.1. Výsledky studia uhlíkatých částic z rašelinných profilů	32
5.1.1. Strukturní analýza uhlíkatých částic	32
5.1.2. Chemická analýza a elektronová mikroskopie uhlíkatých částic	44
5.2. Výsledky studia uhlíkatého materiálu atmosférických aerosolů	46
5.2.1. Strukturní analýza uhlíkatého materiálu atmosférických aerosolů	46
5.2.2. Chemická analýza a elektronová mikroskopie uhlíkatého materiálu atmosférických aerosolů	53
5.3. Výsledky studia vzorků dřevěného uhlí	56
5.3.1. Strukturní analýza dřevěného uhlí	56
5.3.2. Chemická analýza a elektronová mikroskopie dřevěného uhlí	58
6. DISKUSE	60
6.1. Uhlíkaté částice z rašelinného profilu	60
6.1.1. Separace uhlíkatých částic z rašeliny	60
6.1.2. Strukturní analýza uhlíkatých částic	60
6.1.3. Chemická analýza a elektronová mikroskopie uhlíkatých částic	62
6.1.4. Atmosférické uhlíkaté částice jako historický záznam využívání fosilních paliv?	63
6.2. Uhlíkatý materiál atmosférických aerosolů	64
6.2.1. Strukturní analýza uhlíkatého materiálu atmosférických uhlíkatých částic	64
6.2.2. Chemická analýza a elektronová mikroskopie uhlíkatého materiálu atmosférických uhlíkatých částic	66
6.3. Dřevěné uhlí	66
7. ZÁVĚR	67
8. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	68

SEZNAM OBRÁZKŮ:

- Obr. 1: Spektrum atmosférické uhlíkaté částice z energiově disperzního analyzátoru ukazuje přítomnost K a Na sulfátů na povrchu částic (Paoletti a kol., 2002). Str. 7
- Obr. 2: Nákres struktury turbostratického grafitu (Pierson, 1993). Str. 9
- Obr. 3: Transmisní elektronová mikroskopie. Snímek grafitu z blízkosti Českého Krumlova (Jehlička a kol., 1997). Str. 11
- Obr. 4: Uhlíkaté částice produkované vysokoteplotním spalováním fosilních paliv. Na obrázku A je sférická uhlíkatá částice z půdních vzorků (měřítko 10 μm). Tento typ uhlíkaté částice je formován díky nekompletnímu spalování kapiček nafty (Wik a Renberg, 1986). B Opět sféroidní uhlíkatá částice s vysoce porézním povrchem. Vznik spalováním ropných produktů (Chen a kol., 2005). Obrázek C ukazuje částici, která vznikla, když kapička nebo fragment paliva zůstala v topeništi déle než je obvyklé u většiny částic produkovaných spalováním (Hlásenský, 2002). Na obrázku D je nesférická uhlíkatá částice, podle povrchové textury se jedná o částici vznikající spalováním uhlí (Stoffyn-Egli a kol., 1997). Str. 13
- Obr. 5: Snímek pořízen skenování elektronovou mikroskopií. Na obrázku jsou agregáty částic black carbon (Fernandes a kol. 2003). Str. 15
- Obr. 6: Nákres jednotlivých buněk částice black carbon. Na obrázku jsou vyznačeny jednotlivé grafenové vrstvy (<http://www.atmos.umd.edu>). Str. 16
- Obr. 7: Snímek A je pořízen skenování elektronovou mikroskopií. Na obrázku jsou agregáty sazí ze vznětového motoru (Fernandes a kol. 2003). Na obrázku B pořízeném pomocí HRTEM je primární uhlíkatá částice výfukových sazí (ultrajemná frakce). Jsou zde velmi dobře vidět koncentricky uspořádané grafitické vrstvy (Chen a kol., 2005). Str. 17
- Obr. 8: HRTEM. Snímek sférické primární uhlíkaté částice (Chen a kol., 2005). Str. 18
- Obr. 9: HRTEM. Na snímku je zuhelnatělá uhlíkatá částice (Chen a kol., 2005). Str. 19
- Obr. 10: Skenovací elektronová mikroskopie. Uhlíkaté zbytky po hoření dřeva (Fernandes a kol., 2003). Str. 19
- Obr. 11: HRTEM. Snímky dřevěného uhlí: A) amorfni fáze dřevěného uhlí; B) částečně strukturně uspořádaná fáze dřevěného uhlí (Cohen-Ofri a kol., 2007). Str. 20
- Obr. 12: Sférické „tar balls“ částice: A) Částice vzniklé hořením biomasy odebrané 16 km ve směru větru od ohně. Mozambik (Postfai a kol., 2003); B) Transmisní elektronová mikroskopie. Snímky dvou částic „tar balls“ (Postfai a kol., 2003); C) Transmisní elektronová mikroskopie. Snímek jedné částice „tar ball“ ze střední Evropy, částice vznikla v zimním období (Postfai a kol., 2004). Str. 21
- Obr. 13: Mapa umístění odběru rašelinného jádra. Červená šipka označuje místo odběru (mapa z <http://tms.iriscrr.cz>). Str. 29

- Obr. 14: Mapa území odběru atmosférických aerosolů impaktorem. Šipka ukazuje na přibližnou polohu odběrného místa (<http://tms.iriscrr.cz>). Str. 31
- Obr. 15: Transmisní elektronová mikroskopie. Amorfni uhlíkaté částice. Ke snímku A patří bodová chemická analýza z obrázku číslo 26 ze strany 45. Na obrázku B je další uhlíkatá částice s detailem v rámečku. Str. 33
- Obr. 16: Transmisní elektronová mikroskopie. Na obrázku A je částice black carbon, ke které patří bobová chemická analýza na obrázku číslo 27 ze strany 45. V rámečku je detail této částice, na kterém je velmi dobře vidět typická „cibulovitá“ struktura. Obrázek B ukazuje taktéž částici black carbon, která je ale z pŮlky překryta amorfni uhlíkatou formou. Str. 34
- Obr. 17: Transmisní elektronová mikroskopie. Na snímku je amorfni uhlíkatá částice získaná z rašelinného profilu z hloubky 18-10 cm. V dolní polovině obrázku jsou známky vyššího strukturního uspořádání uhlíku, které jsou lépe viditelné v detailu vpravo. Str. 35
- Obr. 18: Transmisní elektronová mikroskopie. Na snímku A je více částic typu black carbon, které dohromady tvoří agregát. Černým rámečkem je označena oblast, jejíž detail je na vedlejším obrázku B. Černé šipky na snímku B značí střední polohy jednotlivých částic black carbon. Str. 36
- Obr. 19: Transmisní elektronová mikroskopie. Na obrázku A je uhlíkatá částice, která nemá koncentricky uspořádané vrstvy. V černém rámečku je zvětšený výřez, na kterém jsou velmi dobře patrné grafitické vrstvy. Na snímku B je jiná uhlíkatá částice téhož typu. Str. 37
- Obr. 20: Transmisní elektronová mikroskopie. Na snímku A je uhlíkatá částice s vyšším stupněm strukturního uspořádání. Černý rámeček označuje místo detailu grafitického uhlíku ze snímku B. Str. 38
- Obr. 21: Transmisní elektronová mikroskopie. Na obrázku A je uhlíkatá částice s paralelně uspořádanými vrstvami. Detail černě označené oblasti je na snímku B. Str. 39
- Obr. 22: Ramanovo spektrum uhlíkaté částice z rašeliny z hloubky 24-18. Str. 40
- Obr. 23: Ramanovo spektrum uhlíkaté částice z rašeliny z hloubky 24-18 cm, které je rozdělené třemi Gaussovými křivkami, kterými byly lokalizovány tři pásy D', G a D. Str. 41
- Obr. 24: Ramanovo spektrum uhlíkaté částice získané z rašeliny z hloubky 18-10. Str. 42
- Obr. 25: Skenovací elektronová mikroskopie. Sférická uhlíkatá částice, která vznikla spalováním fosilních paliv. Str. 44
- Obr. 26: Spektrum z energiově disperzního analyzátoru amorfni uhlíkaté částice, jejíž TEM snímek je na obrázku 15 A na straně 33. Str. 45
- Obr. 27: Spektrum z energiově disperzního analyzátoru částice black carbon, jejíž TEM snímek je na obrázku 16 A na straně 34. Str. 45
- Obr. 28: Transmisní elektronová mikroskopie. Obrázek A ukazuje celkový materiál vzorků atmosférických aerosolů. Černým rámečkem je označeno místo zvětšení pro snímek B. Detail ze snímku B ukazuje, že tento materiál má subgrafitickou strukturu. Str. 47

- Obr. 29: Transmisní elektronová mikroskopie. Atmosférická uhlíkatá částice se subgrafitickým uspořádáním. V detailu snímku jsou viditelné paralelně uspořádané grafenové vrstvy.
Str. 48
- Obr. 30: Transmisní elektronová mikroskopie. Na snímku A je čistě amorfní uhlíkatá částice. V detailu snímku B je vidět náznak propojování základních strukturálních jednotek, které se lokálně vyskytovalo v mnoha na první pohled amorfních částicích.
Str. 49
- Obr. 31: Transmisní elektronová mikroskopie. Snímky atmosférických uhlíkatých částic black carbon. Na snímku A je agregát částic black carbon a na snímku B je detail těchto částic.
Str. 50
- Obr. 32: Transmisní elektronová mikroskopie. Agregát uhlíkatých částic typu black carbon
Str. 51
- Obr. 33: Transmisní elektronová mikroskopie. Snímek atmosférické uhlíkaté částice se zřetelnými subgrafitickými vrstvami.
Str. 51
- Obr. 34: Transmisní elektronová mikroskopie. Atmosférické uhlíkaté částice, které mají strukturu velmi podobnou grafitu. Obrázek A ukazuje celkový pohled na uhlíkatou částici při malém zvětšení (120 kX) a snímek B potom větší zvětšení části obrázku A s detailem.
Str. 52
- Obr. 35: Transmisní elektronová mikroskopie. Na snímku je atmosférická uhlíkatá částice s paralelně uspořádanými grafenovými vrstvami.
Str. 53
- Obr. 36: Spektrum uhlíkaté částice získáno pomocí energiově disperzního analyzátoru. Procentuální koncentrace k tomuto grafu jsou v tabulce 4 ve sloupci 1.
Str. 55
- Obr.37: Transmisní elektronová mikroskopie. Oba snímky ukazují amorfní uspořádání dřevěného uhlí. V detailu snímku B jsou vidět vzájemně nepropojené základní strukturální jednotky.
Str. 57
- Obr. 38: Skenovací elektronová mikroskopie. Snímek úlomku dřevěného uhlí s dobře viditelnou texturou dřeva.
Str. 58
- Obr. 39: Spektrum úlomku dřevěného uhlí z energiově disperzního analyzátoru.
Str. 59

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Typy atmosférických uhlíkatých částic.	Str. 12
Tab. 2: Vzorky vrchovištní rašeliny vrcholové části Brd.	Str. 28
Tab. 3: Ramanova mikrospektrometrie. Výsledky studia uhlíkatých částic získaných separací z rašeliny.	Str. 43
Tab. 4: Výsledky bodové analýzy uhlíkatých částic atmosférických aerosolů.	Str. 54
Tab. 5: Výsledky bodové analýzy uhlíkatých částic ze vzorku atmosférického aerosolu (normalizováno na 100 %).	Str. 55
Tab. 6: Výsledky bodové analýzy dvou úlomků dřevěného uhlí.	Str. 58

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

BC	black carbon (částice typu black carbon)
BSU	basic structural units, neboli základní strukturní jednotka (ZSJ)
EC	elementar carbon, prvkový uhlík
EDS	energiově disperzní spektroskopie
HRTEM	transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením
IASs	inorganic ash spheres, anorganické částice
OC	organic carbon, organický uhlík
PAU	polycyklické aromatické uhlovodíky
PM _x	Particular Matter
REM-EDA	energiově disperzním analyzátozem rentgenových paprsků vybavený rastrovacím elektronovým mikroskopem
SCPs	spheroidal carbonaceous particles, sféroidní uhlíkaté částice
SEM	skenování elektronové mikroskopie
TEM	transmisní elektronová mikroskopie

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha I: Snímky z transmisní elektronové mikroskopie uhlíkatých částic z rašelinných vzorků z hloubky 24-18 cm (z rozmezí let cca 1894 – 1933).

Příloha II: Snímky z transmisní elektronové mikroskopie uhlíkatých částic z rašelinných vzorků z hloubky 18-10 cm (z rozmezí let cca 1959 - 1987)

Příloha III: Snímky z transmisní elektronové mikroskopie uhlíkatých částic ze vzorků atmosférických aerosolů s označením IT 0604 (průměr 164-249 nm).

Příloha IV: Snímky z transmisní elektronové mikroskopie uhlíkatých částic ze vzorků atmosférických aerosolů s označením IT 0606 (průměr 436 - 858 nm).

Příloha V: Snímky z transmisní elektronové mikroskopie dřevěného uhlí.

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala svému školiteli Doc. RNDr. Janu Jehličkovi, Dr. za možnost pracovat na tomto zajímavém projektu, za korekturu a zejména za jeho cenné rady, které vedly k vypracování této diplomové práce.

Za poskytnutí vzorků patří mé poděkování Ing. Jaroslavu Schwarzovi, CSc. z Ústavu chemických procesů AV ČR.

Za poskytnutí vzorků rašeliny bych chtěla poděkovat Mgr. Milanu Zunovi.

Velké poděkování za umožnění práce na transmisním elektronovém mikroskopu patří Dr. J.-N. Rouzeaoudovi (ENS, Paříž).

Velké poděkování patří i Mgr. Petru Vítkovi a paní Marii Fayadové za pomoc a rady při práci laboratoři.

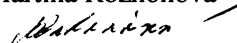
Nemalé díky patří i ostatním lidem, kteří mi pomohli s měřením vzorků a tím i k vypracování této diplomové práce.

V neposlední řadě bych chtěla poděkovat přátelům a rodině, kteří mě podporovali při studiu.

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou prací na téma „Strukturní charakteristika vybraných typů atmosférických uhlíkatých částic“ vypracovala samostatně pod vedením Doc. RNDr. Jana Jehličky, Dr. Veškeré použité prameny jsem řádně citovala v textu a v seznamu použité literatury.

V Kovářově, 4. 5. 2008

Martina Rozhoňová



1. ÚVOD

Život člověka je již odnepaměti spojen s využíváním nejrůznějších zdrojů energie. Ať už jde o sluneční energii, vodní energii, nebo energii získanou spalováním biomasy, vše zanechalo v naší přírodě menší, či větší záznam. S příchodem velké průmyslové revoluce se tento vliv výrazně zvýšil. Prudký vývoj nejrůznějších průmyslových odvětví, který byl podmíněn zvýšenou potřebou fosilních paliv, postupně vedl ke změnám v životním prostředí. Tyto změny vedou ve většině případů k přeměně původních ekosystémů a jsou často nevratné.

Právě vysokoteplotním spalováním fosilních paliv a dřevní hmoty jsou do ovzduší uvolňovány plynné látky (NO_x , CO_2 , SO_2) a částice (popílek) (Rose a kol., 1994). Například důležitou vlastností většiny sloučenin síry je rozpustnost ve vodě. Díky tomu dochází k vymývání těchto látek z ovzduší a vzniklá nadměrně kyselá srážková voda poté mění pH vody, půdy (Bednář a Zikmunda, 1985).

„Částicová“ frakce může být různého typu a různé velikosti (Rose a kol., 1994). Existují částice uhlíkaté (spheroidal carbonaceous particles, SCPs) a anorganické (inorganic ash spheres, IASs). Jejich velikost se může pohybovat od méně než $1\ \mu\text{m}$ do $50\ \mu\text{m}$ (Rose a kol., 1994; Rose a kol., 1999; Rose a Juggins, 1994). Částice jsou od zdroje široce rozptýlovány do životního prostředí a nacházíme je v půdách, jezerech, rašeliništích.

Sferoidní uhlíkaté částice (SCPs) jsou produkovány při nekompletním spalování částecí nebo kapiček paliv a složeny jsou převážně z elementárního uhlíku. Anorganické částice (IASs) jsou vytvořené tavením minerálů přítomných uvnitř paliva a tvořeny jsou hlavně hlinítokřemičitanovou maticí (Rose a kol., 1999). Tyto částice jsou anglicky označovány různě, například spherical particles, soot spheres nebo cenospheres (Turetsky a kol., 2004). Kromě pevných částic existují i kapalné částice. Kapalné, popř. pevné částice se potom po svém rozptýlení do vzduchu stávají součástí atmosférického aerosolu (Bednář a Zikmunda, 1985).

Katrinak a kol. (1992) uvádí, že mezi uhlíkaté částice můžeme zahrnout přes polovinu submikrometrické hmoty přírodních aerosolů. Spalováním paliv tekutých paliv (například nafty) vznikají převážně uhlíkaté částice, protože obsah minerální složky je v ní malý. Oproti tomu spalováním uhlí a živičné břidlice vzniká více anorganických částic než uhlíkatých. Tyto částice jsou chemicky snadno rozeznatelné od jiných v sedimentu a mohou být extrahovány více efektivně využitím chemických vyluhovacích metod (Rose, 1990; Rose a kol., 1999).

Tato práce je věnována charakterizaci atmosférických uhlíkatých částic ze dvou rozdílných zdrojů: z rašelinných profilů odebraných v Brdech a ze vzorků atmosférických aerosolů získaných impaktorem v Praze 6 Suchdol. Přestože je v této problematice ještě mnoho nejasností, začátek výzkumu uhlíkatých částic lze datovat na konec sedmdesátých let. Griffin a Goldberg (1979) extrahovali uhlíkaté částice z jezera Michigan a porovnali je s uhlíkatými částicemi z popílku z uhlí, ropy a ze dřeva. Na základě morfologie částic poté dokázali odlišit uhlíkaté částice ze spalování nafty od částic vzniklých spalováním uhlí. V osmdesátých letech poté zájem o výzkum uhlíkatých částic roste. Příkladem může být Wik a Renberg (1986), kteří zjistili spojitost mezi prostorovou distribucí těchto částic v půdách ve Švédsku, spalováním fosilních paliv a dálkovým atmosférickým přenosem uhlíkatých částic.

Dalším výrazným krokem, který vedl ke zvýšení vědeckého zájmu o tuto problematiku, byl projekt FLAME (Fly-Ash and Metals in Europe: "Implications for human and environmental health"), který se v devadesátých letech dvacátého století věnoval výzkumu polétavého popela (fly-ash) přítomného v jezerních sedimentech. Zkoumáno bylo 196 jezer ve čtyřech evropských zemích (Velká Británie,

Estonsko, Česká republika a Irsko) a sedimentární záznam poskytl informace o prostorové a historické distribuci polutantů zahrnujících i SCPs. Mimo jiné byl významnou součástí tohoto programu i vývoj metody charakterizace uhlíkatých prachových částic na základě chemického složení jednotlivých částic zjištěného energiově disperzní spektroskopii (EDS). Následně bylo pomocí kvadratické diskriminační funkce přiřazeno ke správnému fosilnímu palivu (k hlavním evropským typům paliva, tedy uhlí, naftě, hnědému uhlí, rašelině a živičné břidlici) přes 80 % uhlíkatých částic. I prostorový trend v popisovaném výzkumu ukazoval dobrou shodu se známými emisními zdroji (Rose a kol., 1999). Vukič (1996) v rámci tohoto projektu zjišťovala koncentraci sferoidních uhlíkatých částic ve svrchní vrstvě údolních nádrží v České republice. Zároveň odvodila důležité vztahy týkající se sedimentace částic na dně jezera. Zjistila, že koncentrace v povrchových vrstvách sedimentů v nádržích se výrazně liší (od 1000 do 34 000 částic na gram sušiny) a jejich prostorová distribuce neodpovídá prostorové distribuci znečišťujících látek v ovzduší. Z toho vyplývá že, koncentrace sferoidních uhlíkatých částic v povrchové vrstvě je více závislá na rychlosti akumulace sedimentu a parametrech nádrže, než na množství těchto částic (tedy i SO₂ a polévatého prachu) v ovzduší.

Přestože výzkumem atmosférických uhlíkatých částic bylo zjištěno už mnoho informací o jejich prostorové distribuci, atmosférickém přenosu, morfologii, struktuře nebo chemickém složení, existuje stále ještě mnoho nezodpovězených otázek. Cílem této práce je především lépe popsat strukturu vybraných typů atmosférických uhlíkatých částic pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM) a Ramanovy mikrospektrometrie. Dalším, neméně důležitým úkolem, je účinně separovat uhlíkaté částice z rašeliny s minimem nerozložených zbytků.

2. UHLÍKATÉ ČÁSTICE

2.1. Uhlíkaté složky v atmosférickém aerosolu

Uhlíkaté složky v aerosolovém částicovém materiálu tvoří tři skupiny: organický uhlík (OC = organic carbon), prvkový uhlík (EC = elementar carbon) a uhlík ve formě uhličitanů (carbonate carbon) (Seinfeld a Pankow, 2003).

U směsi organického uhlíku (OC) velmi kolísá jejich složení v závislosti na různé těkavosti jednotlivých komponent. Organický uhlík ve formě částic je totiž ve skutečnosti shlukem mnoha jednotlivých složek, které mají široký okruh chemických a termodynamických vlastností. To způsobuje problémy při využití přímých analytických technik pro stanovení koncentrace organického uhlíku ve vzorcích. V současnosti nebyl definován analyticky rozdíl mezi částicovým organickým (OC) a prvkovým uhlíkem (EC). Je to způsobeno hlavně tím, že velmi málo těkavé a rozpustné organické látky s vysokou molekulární vahou, se chovají při analytických procedurách jako prvkový uhlík (EC). Příkladem mohou být polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) (Seinfeld a Pankow, 2003).

Prvkový uhlík (EC), který je jinak označován také jako black carbon, má schopnost výborně absorbovat viditelné a blízké infračervené světelné paprsky. Jde o zcela nevolatilní materiál, který existuje jenom v formě částic. Většinou je tento uhlík definován jako část uhlíkového materiálu aerosolu, který je odolný proti rozkladu za působení vysokých teplot pod inertním plynem (Seinfeld a Pankow, 2003).

2.2. Vznik a vývoj uhlíkatých částic

Pro porozumění tvorby a vývoje uhlíkatých částic je potřeba nejdříve vysvětlit základní pojmy, které se týkají vlastností atmosférického aerosolu.

Prvním pojmem je **aerodynamický průměr částice**, což je průměr koule o hustotě 1000 kg/m^3 , která má stejnou rychlost usazování jako příslušná částice (<http://cas.icpf.cas.cz>).

Obecně se veškeré úvahy o distribuci aerosolu vztahují k částicím majícím tvar koule. Částice v jednotlivých distribučních modech se od sebe liší způsobem vzniku a chemickým složením.

Velikostní složení aerosolu je označované jako PM_x (Particular Matter), kde x je 10, 2,5 nebo 1 v μm . Vzorek PM_x potom představuje takový soubor, kdy částice o aerodynamickém průměru x mikrometrů jsou předřazeným zařízením (impaktor, cyklon) separovány s účinností právě 50%, přičemž částice menší jsou ve vzorku obsaženy s téměř 100% pravděpodobností a naopak částice větší než x s pravděpodobností blízkou 0 (<http://recetox.muni.cz/>).

Distribuce částic atmosférického aerosolu podle jejich velikosti ukazuje tři skupiny: nukleační mod, akumulační mod a hrubý mod. Podle idealizovaného schématu jsou dva první mody v oblasti jemných částic aerosolu a jeden mod v oblasti hrubých částic. V nukleačním modu ($<0,2 \mu\text{m}$ v průměru) se jedná o částice vzniklé procesy kondenzace horkých par nebo vznikající v atmosféře konverzí plynů na částice. Z částic nukleačního modu se vytvářejí další koagulační a kondenzační částice akumulačního modu ($0,2 - 2 \mu\text{m}$ v průměru), které tvoří podstatnou část hmoty aerosolu. V hrubém modu ($>2 \mu\text{m}$ v průměru) se jedná o částice vzniklé mechanickými procesy (odírání, tření) a patří sem např. půdní částice, mořská sůl apod. (Hůnová a Janoušková, 2004)

Primární agregáty výfukových sazí (anglicky primary soot aggregates) jsou formovány vytvářením jader kondenzací v chladnoucích plynech po hoření v tzv. nukleačním módu (nuclei mode). Častěji tyto primární částice zrají do větších velikostí při kondenzaci volatilních organických komponent. Další srážky těchto primárních částic v režimu nukleace vedou k akumulárnímu módu, kde vznikají agregáty. Mnoho částic, které jsou emitovány motory, je ve velikosti nanočástic. Tyto nanočástice jsou velmi často tvořeny uhlovodíky, nebo sulfáty a formovány jsou nukleací v průběhu ředění a ochlazování výfukových plynů (Kittelson, 1998; Chen, 2005).

Výfukový plyn z diesellových motorů se skládá hlavně ze shluků pevného uhlíkatého materiálu, popelu a volatilních organických a sirmých komponent. Pevný uhlíkatý materiál je formován přímo při spalování a jeho velká část je postupně oxidována. Zbytek je vylučován ve formě pevných aglomerátů (aglomerátů uhlíkatých sazí, anglicky carbonaceous soot)(Chen, 2005). Agregáty sazí jsou kompletně formovány ještě předtím než jsou emitovány ze zdroje do životního prostředí. Každá částice je emitovaná jako strukturní komplex agregátů (Katrinak a kol., 1992).

Oproti tomu mnohem větší tzv. zuhelnatělé částice (char particles) pocházejí z pyrolýzy a oxidace částí paliv. Povaha paliva, poměr palivo/vzduch, teplota a doba spalování velmi silně ovlivňuje morfologii těchto uhlíkatých částic (Chen, 2005).

Katrinak a kol.(1992) rozlišují dvě formy atmosférických uhlíkatých částic podle jejich vzniku:

a) Primární uhlíkaté částice

Tato forma vzniká, když nekompletními spalovacími procesy jsou produkovány grafitické sférické uhlíkaté částice. Potom při náhodných kolizích mezi těmito částicemi vznikají nepravidelné agregáty, neboli saze (soot), které obsahují jednotlivé sférické uhlíkaté částice. Pro tento grafitický uhlík existuje mnoho termínů a názvů podle zdroje hoření. Například elementární uhlík, anorganický uhlík, saze a také částice black carbon. Na základě zákonitostí elektronové difrakce byl pozorován grafitický uhlík také v sazích ze vznětového motoru. Tato forma grafitického uhlíku zaujímal 50% z celkového množství uhlíku (Katrinak a kol., 1992).

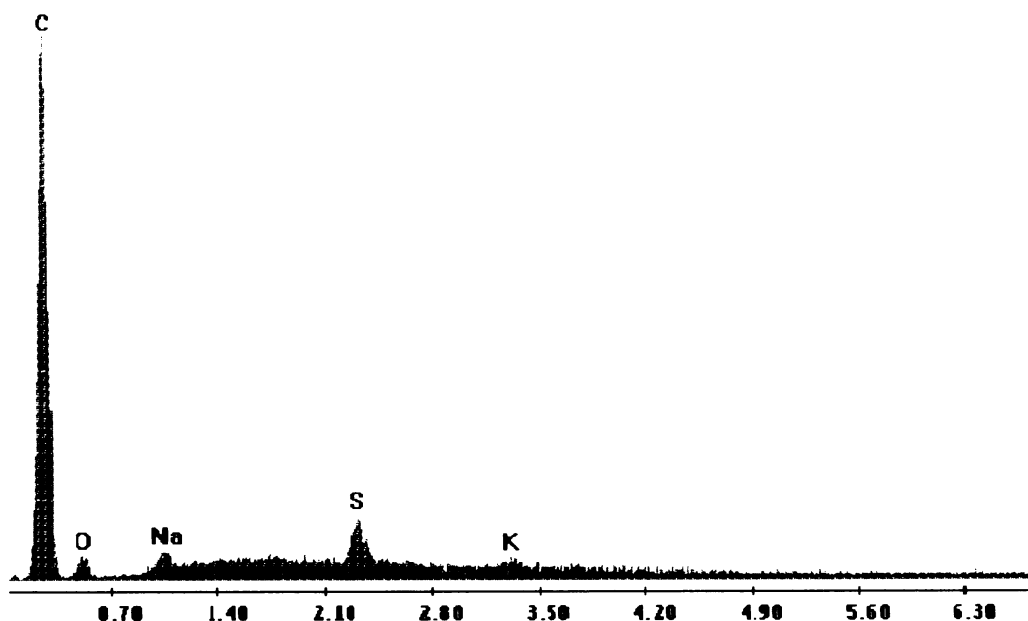
b) Sekundární uhlíkaté částice

Vznikají transformací plynných uhlovodíků emitovaných do atmosféry při spalovacích procesech při přeměně plynu na sekundární částice (Katrinak a kol., 1992).

2.3. Chemické složení atmosférických uhlíkatých částic

Uhlíkaté částice jsou složeny zejména z elementárního uhlíku, proto jsou také chemicky velmi rezistentní a fyzikálně značně křehké. To umožňuje využití silných kyselin (např. kyseliny dusičné, fluorovodíkové, chlorovodíkové) k odstranění nepotřebných frakcí ze sedimentu, bez porušení částic (Rose, 1995).

Ke zjištění povrchového chemického složení částic využil Rose a kol. (1994) energiově disperzního analyzátoru. Na základě statistické analýzy výsledků a jejich porovnáním s referenčními materiály, potom bylo možné určit typ fosilního paliva (uhlí, nafta apod.) Rose (1990) uvádí, že ze spektra energiově disperzního spektrometru nejsou patrné přesné výsledky chemického složení a je zde zřejmé pouze hrubé kvalitativní složení zkoumaných částic (Al, Si, S, K, Ti, Fe).



Obr.1: Spektrum atmosférické uhlíkaté částice z energiově disperzního spektrometru ukazuje přítomnost K a Na sulfátů na povrchu částic (Paoletti a kol., 2002).

Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu s energiově disperzním spektrometrem rentgenova záření určovala morfologii a chemické složení Dvořáková (1999). V souladu se závěry jiných autorů (zejména Rose, 1990) byly částice složeny především z elementárního uhlíku a potom také byla zjištěna přítomnost stopového množství Si, Al, Na, Mg, S. Na obrázku 1 je spektrum atmosférické uhlíkaté částice ze vzorků získaných kaskádovým impaktorem v městském prostředí Říma. Graf jasně ukazuje převažující přítomnost uhlíku a také dalších dvou sloučenin, sulfátů K a Na, které jsou na povrchu částic (Paoletti a kol., 2002). Uhlíkaté částice jsou výbornými nosiči atmosférických polutantů, které vznikají taktéž spalovacími procesy. Příkladem je síra (Wik a Renberg, 1991; Rose a kol., 1994; Renberg a kol., 1993).

Existuje výrazný rozdíl mezi částicemi vzniklými spalováním různých fosilních paliv. Částice, které vznikají spalováním kapalných paliv, jsou nejen menší, více sférické a porézní s vrstevnatou strukturou, ale obsahují typicky prvky síru a vanad. Oproti tomu částice produkované spalováním uhlí jsou homogenní a je pro ně charakteristický obsah titanu (Stoffyn-Egli a kol., 1997; Dvořáková, 1999).

Identifikace uhlíkatých částic (black carbon) je možná na základě atomového poměru O/C (Stoffyn-Egli a kol., 1997). Bylo zjištěno, že poměr O/C je u uhlíkatých částic menší než 0,15. Uhlíkaté částice vzniklé spalováním ropných produktů, uhlí a dřevěného uhlí měly průměrně tento poměr nižší než 0,08. Tento poměr měly podstatně vyšší částice, které vznikly spalováním dřeva z jehličnanů: 0,09-0,15 (Stoffyn-Egli a kol., 1997).

Mimo tyto anorganické příměsi jsou uhlíkaté částice významnými nosiči polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU). Fernandes a Brooks (2003) uvádí, že koncentrace PAU ve výfukových sazi z dieselového motoru je 85 µg/g.

2.4. Struktura uhlíkatých částic

Uhlíkaté produkty spalování mají široký rozsah uspořádání. S rostoucí teplotou dochází k progresivním strukturním změnám od amorfního ke grafitického uhlíku, toto velmi dobře ukazují obrázky z transmisní elektronové mikroskopie. Střední strukturní krok zahrnuje izolované uhlíkové vrstvy a shluky hůře uspořádaných vrstev (Busech a kol., 1987). Takový malý stupeň variací není možné detekovat v celkové analýze. V dehtu a uhlí je možné pozorovat vývoj od jednotlivých izolovaných krystalů, přes neuspořádané grafitické vrstvy až po perfektně uspořádané grafitické vrstvy. Se stoupaním teploty od 600°C do cca 2100°C vzrůstá strukturní uspořádání (Oberlin A. a Oberlin M., 1983; Oberlin, 1984).

2.4.1. Grafitická struktura

Protože uhlíkaté částice můžeme charakterizovat převážně podle jejich struktury a tedy podle stupně grafitizace (případně karbonifikace), je důležité popsat stručně strukturu grafitu. Pro grafit je charakteristická trigonální sp^2 vazba uhlíkových atomů. Termín grafit je často popisován jako ideální materiál, který má perfektní grafitickou strukturu bez jakýchkoliv strukturních defektů. Ovšem tato představa je mylná a v reálu se nevyskytuje.

Mnohem přesnější je popis materiálu buď jako grafitický uhlík, nebo ne-grafitický uhlík. Grafitický uhlík je materiál, který se skládá z uhlíku s grafitickou strukturou, ale také má i určitý stupeň strukturních defektů. Oproti tomu ne-grafitický uhlík se sice skládá z uhlíkových atomů s planární hexagonální sítí grafitické struktury, ale chybí krystalografické uspořádání ve směru osy c (Pierson, 1993).

Struktura grafitického krystalu

Grafit je složený ze série paralelně uspořádaných vrstev s trigonální sp^2 vazbou. V každé vrstvě jsou uspořádané tak, že každý je vázaný na tři jiné uhlíkové atomy. Celá vrstva je tedy tvořena šestiúhelníky. Vazby jsou kovalentní (sigma), krátké (0,141 nm = 1,41 Å) a pevné (524 kJ/mol). Hybridizovaný čtvrtý valenční elektron je spojen s jiným přemístěným elektronem z přilehlé vrstvy. Zde vzniká mnohem slabší, van der Waalsova, vazba (7 kJ/mol). Vzdálenost mezi jednotlivými vrstvami je poměrně velká (0,335 nm = 3,35 Å), nebo více než dvojnásobek mezi atomy bazální vrstvy. Tato vzdálenost se značí L_a (Pierson, 1993). Tyto velmi slabé a velmi silné vazby v grafitu přináší většinou nízké a vysoké frekvence mřížkového vibračního spektra (Nemanich a Solin, 1979).

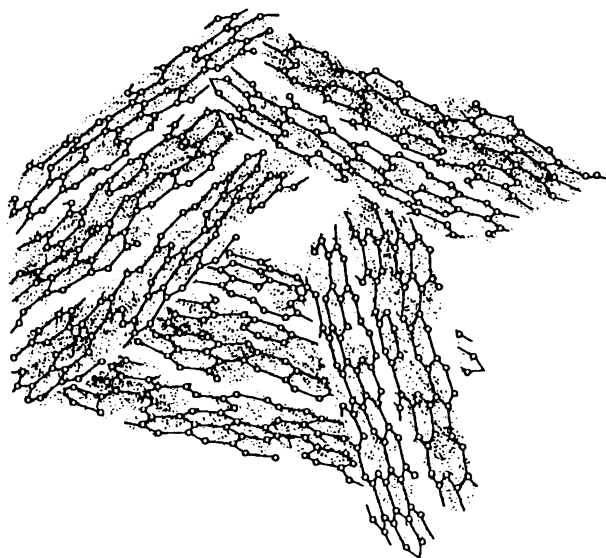
Tyto vrstvy se mohou na sebe nahromadit dvojnásobkem. Buď hexagonálně, pak vzniká hexagonální grafit, nebo rhomboedrálně a to vzniká grafit rhombohedrální neboli klencový.

- Hexagonální grafit je zastoupen nejčastěji. Má uspořádání vrstev popsané jako –ABABAB-. Znamená to, že vždy spodní vrstva je oproti svrchní posunuta. Takto jsou postupně nahromaděny vrstvy v celém grafitu.
- Pro rhombohedrální (klencový) grafit je typické uspořádání –ABCABCABC-. Oproti sobě jsou tedy posunuty tři vrstvy a poté se opět celá série opakuje. Tento typ uspořádání vrstev je termodynamicky nestabilní a nikdy se nevyskytuje v čisté formě, ale vždy v kombinaci s uspořádáním hexagonálním. Obvykle se, působením vysokých teplot (asi okolo 1300°C), rhombohedrální grafit přeměňuje na hexagonální (Pierson, 1993).

Jak u hexagonálního, tak i u rhombohedralního grafitu neleží bazální vrstvy přímo pod jinou vrstvou, ale jsou vždy vzájemně posunuty.

Polykrystalické formy grafitu

Ideální hexagonální struktura, která je popsána výše ve skutečnosti, neexistuje ani v přírodním a ani v syntetickém grafitu. Grafitické materiály, jako pyrolitický grafit, black carbon apod. jsou ve skutečnosti nahromaděním grafitových krystalů, jinými slovy se jedná o polykrystalický uhlík. Tyto krystaly se mění významně ve velikosti a jednotlivé grafenové vrstvy mohou být, a také nemusí být, perfektně paralelně uspořádané. V závislosti na tom, jestli se jedná o grafitový materiál nebo o negrafitový uhlík (Pierson, 1993).



Obr.2: Nákres struktury turbostratického grafitu (Pierson, 1993).

Seskupené krystaly mohou mít různou velikost a vlastnosti. Například saze (saze z dieselových motorů) jsou extrémně malé a obsahují jenom málo malých krystalů. Jiné agregáty mohou být relativně velké, téměř bez chyb a jednotlivé grafenové vrstvy jsou paralelně uspořádané. V tomto případě jde téměř o vlastnosti, které by měl mít ideální krystal grafitu. Takto velké krystaly se nacházejí v pyrolitickém grafitu. V jiných agregátech se mohou vyskytovat krystaly náhodně orientované. Toto je typické pro turbostratický, nebo amorfní uhlík. Nákres struktury turbostratického grafitu, který je na obrázku 2 ukazuje typické mřížkové defekty. V tomto případě jsou celkové vlastnosti nezbytně isotropické (Pierson, 1993).

Karbonizace a grafitizace

Původní organická hmota se vyvíjí směrem k čistému uhlíku ve třech cestách, které jsou popsány tzv. Van Krevelenovým diagramem, kde na ose x je poměr atomových procent O/C a na ose y poměr H/C. Přesto je vývoj podél těchto jednotlivých cest velmi podobný. Nejprve se vyvíjí aromatická struktura, která je menší než 10 Å. Tato základní strukturní jednotka (ZSJ, neboli BSU = basic structural units) je velmi dobře pozorovatelná pomocí transmisní elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením (HRTEM). Tato jednotka se skládá z méně než dvanácti aromatických kruhů, které jsou tvořeny jednou molekulou nebo molekulami naskládanými nad sebou po dvou nebo třech. Písmenem N se značí počet nad sebou nahromaděných struktur ve směru 002 rozptylového vektoru a L je průměr aromatických struktur měřených ve svislém směru. V průběhu karbonizace dochází postupně ke vzrůstu koncentrace aromatických CH skupin na maximum a funkční skupiny mající ve své vazbě kyslík a alifatické skupiny klesají. Na konci tohoto procesu dojde ke zdokonalení vzájemné orientace BSU (Oberlin A. a Oberlin M, 1983).

Pro proces grafitizace je nezbytné, aby v uhlíkatém materiálu byly malé základní strukturní jednotky (BSU)(basic structural units) rozmístěné v prostoru materiálu s určitou přednostní orientací. Ke grafitizaci dojde po náhlé eliminaci defektů, které jsou na rozhraní mezi dvěma přilehlými strukturními jednotkami (Oberlin A. a Oberlin M, 1983). Se vzrůstající teplotou vzrůstá i strukturní uspořádání. Při teplotě mezi 600 až 1500 °C dochází pouze k malým změnám. Jednotlivé vzájemně neorientované jednotky BSU jsou chytány do malých sloupců. Vzniká turbostratické uspořádání uhlíkového materiálu. V dalším kroku, při teplotách 1500 – 1900 °C, zcela mizí neorientované jednotky BSU. V předchozí fázi vzniklé sloupce srůstají a vznikají zvlněné vrstvy, které se nad sebou periodicky opakují. Postupně mizí turbostratická struktura. Při teplotách nad 1900 °C dochází k narovnání zvrásněných vrstev a k rychlému růstu krystalů grafitu (Oberlin, 1984).

2.4.2. Historie určování struktury uhlíkatých materiálů a atmosférických uhlíkatých částic

Již v roce 1978 publikovali Blaha a kol. článek, ve kterém se věnují analýze atmosférických částic vzniklých v urbanizovaném prostředí St.Louis pomocí Ramanovy mikrosondy. Byly zkoumány vzorky obsahující emise produkované automobily a vzorky získané ze vzduchu z městského prostředí. V Ramanových spektrech byly pozorovány dva pásy: první v oblasti 1350 cm^{-1} a druhý v oblasti 1600 cm^{-1} . Tyto dva pásy jsou charakteristické pro uhlík ve formě podobné polykrystalickému grafitu. V atmosférických částicích mohou být zdrojem uhlíku buď tzv. grafitické saze (graphitic soot) nebo organické kontaminanty, které se mohou přeměnit na polykrystalický uhlík při vystavení vzorku laserovému paprsku přístroje. Z toho vyplývá, že při charakterizaci částic Ramanovou mikrosondou musí být použita nízká intenzita ozáření, aby byla omezena možná destrukce nebo modifikace vzorku (Blaha a kol., 1978). Mertes a kol. (2004) podobně jako Blaha a kol. (1978) získali Ramanova spektra grafitického uhlíku v atmosférickém aerosolu ve dvou pásech lokalizovaných okolo 1300 a 1600 cm^{-1} .

Na základě vyhodnocení Ramanových spekter je tedy možné určit stupeň uspořádání do krystalové struktury a tedy i stupeň grafitizace. Ramanova spektra prvního řádu (1100 – 1800 cm^{-1}) se skládají ze třech základních pásů: jeden pás s označením G (graphite) s maximem okolo 1580 cm^{-1} , což koresponduje s grafitickou mřížkovou vibrací způsobenou symetrií E_{2g} a pás s označením D (disorder)(nebo též D1) s maximem okolo 1360 cm^{-1} (Compagnini a kol.,1997). Pás s označením D má tím vyšší intenzitu, čím více klesá strukturní uspořádání grafitu a koresponduje s grafitickým vibračním módem se symetrií A_{1g} . Mimo tyto dva pásy je významný ještě pás s označením D' (nebo též D2), který má maxima okolo 1620 cm^{-1} . D' je protipólem pásu pro samostatný krystal grafitu okolo 3248 cm^{-1} , který se vyskytuje ve spektrech druhého řádu (Nemanich a Solin, 1978; Sadezky a

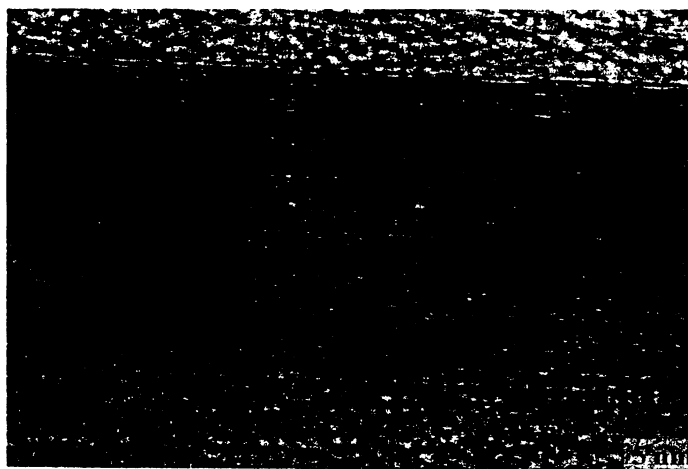
kol., 2005). Tento pás je vždy přítomný, když je ve spektru přítomný D pás a jeho intenzita klesá se vzrůstajícím stupněm strukturního uspořádání (Beysac a kol. 2003).

Ramanova spektra druhého řádu ($2200 - 3400 \text{ cm}^{-1}$) ukazují několik hlavních charakteristik v oblastech okolo 2400 , 2700 , 2900 a 3300 cm^{-1} . Nejdůležitější je jeden, v oblasti okolo 2700 cm^{-1} (S1 pás), který se štěpí do dvou pásů v krystalickém grafitu (Beysac a kol. 2003).

K určení stupně strukturního uspořádání slouží, mimo určení pozice jednotlivých pásů, různé parametry. Jedním z nejdůležitějších je poměr intenzit D1/G pásů (R1 poměr). Dalším důležitým parametrem je poměr ploch pásů $D1/(G+D1+D2)$ (R2 poměr). Pro málo strukturně uspořádaný uhlíkatý materiál je R2 poměr větší než $0,5$. A naopak, pro velmi dobře strukturně uspořádaný materiál je tento poměr nižší než $0,5$ (Beysac a kol., 2003).

K charakterizaci jednotlivých uhlíkatých částic využily metodu Ramanovy spektroskopie také Sze a kol. (2000). Analyzovány byly vzorky atmosférických aerosolů z městského prostředí získané v Hamiltonu v provincii Ontario v Kanadě, dále potom vzorky PM z výfuků dieselového motoru traktoru a částice získané z místa se silným automobilovým provozem v Madridu ve Španělsku. Zajímavým příkladem z této práce je spektrum PM výfuků z dieselového motoru traktoru. Mimo velmi výrazných maxim, které přesně korespondují s pásy D, G a D', byly identifikovány ve vzorcích také výrazné posuny v oblasti 975 cm^{-1} (korespondují s $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_2$) a další pás v oblasti 1055 cm^{-1} (odpovídá NH_4NO_3). Traktor byl využíván v zemědělství a tak zdrojem těchto dvou sloučenin je velmi pravděpodobně amoniakální hnojivo. Sze a kol.(2000) kromě toho na základě Ramanových spekter známých standardů částic vytvořili jednoduchý empirický model, který vyjadřuje jejich mikrochemické a mikrofyzikální vlastnosti. Tento model dává informace o velikosti a morfologii grafitických složek. Porovnání informací o standardech s údaji získanými Ramanovou spektroskopií grafitických složek atmosférického aerosolu, lze v budoucnu využít k identifikaci zdroje atmosférických uhlíkatých částic (Sze a kol., 2000).

Mimo Ramanovu spektroskopii je k určování struktury uhlíkatých částic velmi vhodná transmisní elektronová mikroskopie (TEM). Ke studiu struktury uhlíkatých částic byla transmisní elektronová mikroskopie využita i v této práci. TEM využily k výzkumu grafitizace uhlíkatých materiálů například Oberlin A. a Oberlin M. (1983). Na základě snímků získaných TEM je možná dobrá vizualizace polyaromatické základní strukturní jednotky (BSU) v prostoru. Na obrázku 3 je TEM snímek grafitu z okolí Českého Krumlova s typicky planárně navrstvenými velkými vrstvami. Grafit vykazuje paralelní uspořádání 002 ploch a vzdálenost mezi vrstvami d_{002} je $0,335 \text{ \AA}$ (Jehlička a kol., 1997).



Obr.3: Transmisní elektronová mikroskopie. Snímek grafitu z blízkosti Českého Krumlova (Jehlička a kol., 1997).

Transmisní elektronovou mikroskopii s vysokým rozlišením (HRTEM) využili k charakterizaci orientace a distribuce mikrokystalů například Chen a kol. (2005). Snímky jednotlivých uhlíkatých částic, jsou v kapitole 2.6. Typy uhlíkatých částic.

Ovšem transmisní elektronová mikroskopie neslouží pouze k určování mikrostruktury materiálu. Mikrosnímky z transmisní elektronové mikroskopie slouží k určování přesné velikosti jednotlivých částic black carbon. Pokud je připojen k transmisnímu elektronovému mikroskopu ještě automatický analyzátor obrazu (AIA), lze získat přesné informace o geometrii agregátů black carbonu a jeho tvaru (Hess a kol.1994).

2.5. Morfologie a velikost uhlíkatých částic

Atmosférické uhlíkaté částice se mohou výrazně lišit svojí velikostí. Kromě toho v závislosti na teplotě spalování a typu spalovaného materiálu je různý i tvar a povrch jednotlivých částic.

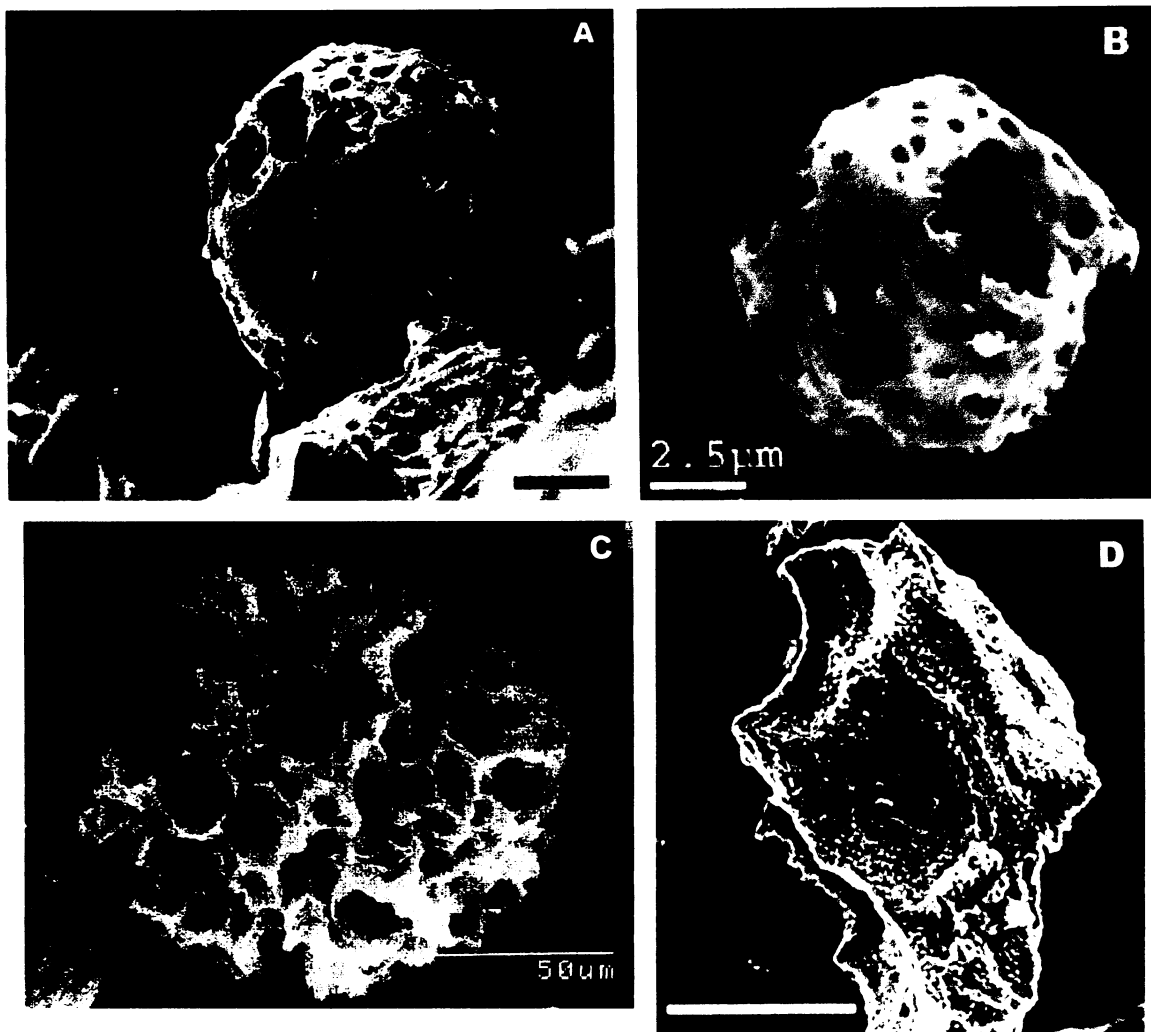
Chen a kol. (2005) dělí uhlíkaté částice podle materiálu, ze kterého vznikly. Například spalováním motorové nafty, benzínu a podobných látek vznikají částice velmi jemné, které mají submikrometrickou velikost ($< 1\mu\text{m}$). Ve studii použili pouze frakci $\text{PM}_{2,5}$ a identifikovali například uhlíkaté částice, které vznikají spalováním ropných produktů a jejich průměr je 20 – 30 nm.

Mimo tyto, velmi malé uhlíkaté částice, vznikají také částice o průměru řádově v mikrometrech. Na obrázku číslo 4 jsou příklady takovýchto uhlíkatých částic. Obrázek 4 A a B znázorňuje sférické uhlíkaté částice, které vznikly spalováním ropných produktů. Na snímku 4C je sférická uhlíkatá částice, která má hrubý povrch s mnoha póry. Takový povrch se může vyskytovat jak u částic vznikajících spalováním ropných produktů, tak i u uhlíkatých částic pocházejících z nafty (Hlásenský, 2002, Stoffyn-Egli a kol., 1997). Uhlíkatá částice na obrázku 4D již není sférická, ale jedná se o nepravidelný fragment s výrazně hrubým povrchem. Na základě této povrchové textury lze odvodit, že částice vznikla spalováním uhlí (Stoffyn-Egli a kol., 1997). Shi a kol.(2003) uvádí, že spalováním uhlí mohou rovněž vznikat sférické uhlíkaté částice s velikostí větší než 100 nm, které mají hladký povrch bez pórů.

Griffin a Goldberg, 1979 uvádí, že uhlíkaté částice ze spalování nafty mají specifickou jemnou strukturu, která se neobjevuje v uhlíku ze spalování uhlí nebo dřeva. Tato jemná struktura souvisí s povahou kapiček paliva, které atomizovaly ve spalovací komoře a zároveň s teplotou v ní. Povrch uhlíkatých částic ze dřeva a uhlí je homogenní a souvisí jenom se spalovacími procesy a teplotou.

Teplota spalování dřevní hmoty a fosilních paliv má velmi důležitý vliv na morfologii částic. Tvorba primárních uhlíkatých částic závisí také na typu spalovaného paliva a podmínkách spalování. Menší průměr mají částice produkované při spalování paliv v motorových vozidlech, kde je také vyšší teplota (okolo 2000 °C). Oproti tomu při spalování dřeva v kamnech je teplota kolem 1000 °C a vznikají částice o větším průměru. Při spalování dřeva v kamnech je rezidenční čas ve vysokoteplotní zóně delší a proto mohou částice růst a dosahovat větších průměrů (Lighty a kol., 2000).

Analýzou jemného aerosolu (částice o velikosti maximálně $1\mu\text{m}$), získaného vzorkováním v Plymounthu ve Velké Británii, Dye a kol. (2000) zjistili, že se uhlíkaté částice mohou vyskytovat jako samostatné uhlíkaté částice nebo jako různě velké shluky (agregáty) těchto částic. K podobnému závěru došel ve své práci také Paoletti a kol. (2002). Uhlíkaté agregáty mohou být pozorovány v materiálu, který vznikl spalováním dřeva v domácích topeništích za vysokých teplot (Dasch, 1982;).



Obr. 4: Uhlíkaté částice produkované vysokoteplotním spalováním fosilních paliv. Na obrázku A je sférická uhlíkatá částice z půdních vzorků (měřítko 10 μm). Tento typ uhlíkaté částice je formován díky nekompletnímu spalování kapiček nafty (Wik a Renberg, 1986). B) Opět sféroidní uhlíkatá částice s vysoce porézním povrchem. Vznik spalováním ropných produktů (Chen a kol., 2005). Obrázek C ukazuje částici, která vznikla, když kapička nebo fragment paliva zůstala v topeništi déle než je obvyklé u většiny částic produkovaných spalováním (Hlásenský, 2002). Na obrázku D je nesférická uhlíkatá částice, podle povrchové textury se jedná o částici vznikající spalováním uhlí (Stoffyn-Egli a kol., 1997).

2.6. Typy uhlíkatých částic

Mnoho autorů se zabývá výzkumem uhlíkatých částic, dosud ale není zavedena jednoznačná terminologie, která by do detailů vymezila jednotlivé typy a tyto typy přesně a závazně nazvala. Je to zřejmě dáno velkou proměnlivostí podmínek vzniku částic a existencí mnoha druhů paliv, ze kterých tyto částice vznikají a tedy i existencí mnoha typů uhlíkatých částic. V tabulce 1 jsou uvedeny jednotlivé typy atmosférických uhlíkatých částic a jejich základní charakteristiky. V následujících kapitolách jsou poté další, doplňující informace o těchto atmosférických uhlíkatých částicích.

Studiem morfologie, mikrostruktury a složení jednotlivých atmosférických uhlíkatých částic produkovaných spalováním uhlí, motorové nafty, a jiných ropných produktů, se zabývali Chen a kol. (2005). Vzorky produktů spalování uhlí a motorové nafty byly připraveny v laboratorních podmínkách a pro výzkum byla vybrána frakce PM_{2,5}. Výsledky výzkumu prováděného nejrozličnějšími technikami elektronové mikroskopie dovolovaly vymezení několika typů uhlíkatých částic. Tyto jednotlivé typy uhlíkatých částic se lišily, v závislosti na spalovaném fosilním palivu, zejména v morfologii a velikosti.

Atmosférické uhlíkaté částice vznikají též spalováním biomasy a velmi zajímavý je i popis uhlíkatých zbytků po hoření slámy a dřevní hmoty (Fernandes a kol., 2003). Jako výsledek spalování biomasy a biopaliv vznikají tzv. tar balls, které existují jenom v několik minut až hodin starém dýmu (Pósfai a kol., 2003, 2004).

Tab. 1: Typy atmosférických uhlíkatých částic

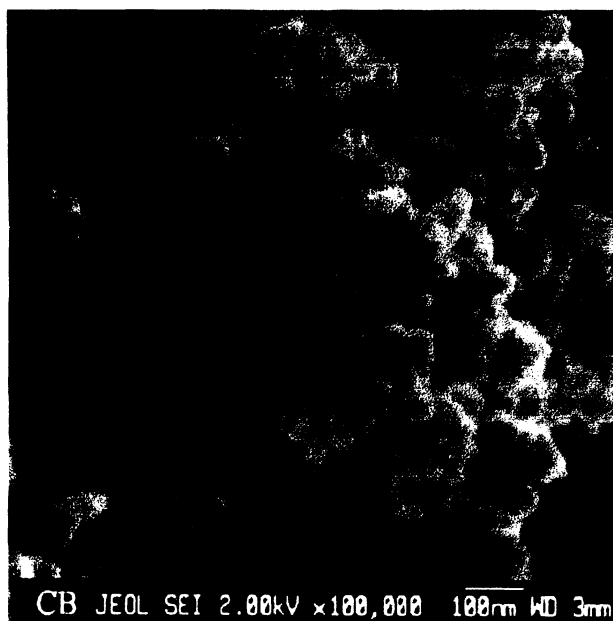
Název	Průměr částice	Tvorba agregátů	Vznik
Částice black carbon (BC)	< 50 nm	ANO nepravidelné shluky, velikost < 50 μm	Nekompletním spalováním biomasy a fosilních paliv
Výfukové saze	30-50 nm	ANO shlukují se do řetízků, velikost > 1 μm	Spalováním nafty v diesellových motorech
Sférické primární uhlíkaté částice	100-400 nm	ANO shlukují se do řetízků, velikost řádově v μm	Spalováním černého uhlí
Zuhelnatělé částice	Velikost řádově v μm	NE	Spalování uhlí a ropných produktů
Uhlíkatý zbytek po hoření slámy a dřeva	Velikost řádově v μm	NE	Zbytek po spalování biomasy
Tar balls	30-500 nm	NE	Spalováním biomasy a biopaliv

2.6.1. Částice black carbon (BC)

Nedokonalým spalováním rostlinného materiálu a fosilních paliv vznikají částice black carbon (BC). Tyto částice se vyskytují v půdách, rašelinách, sedimentech, atmosféře (Kuhlbusch, 1995).

Tímto termínem někteří autoři označují částice, které zahrnují vzorky sazí ze vznětového motoru, uhlíkaté částice, které se nacházejí ve vzorcích získaných v městském prostředí, saze z komínů, rezidua z hoření vegetace, uhlí ze slámy a dřeva (Fernandes a kol., 2003; Kuhlbusch, 1995).

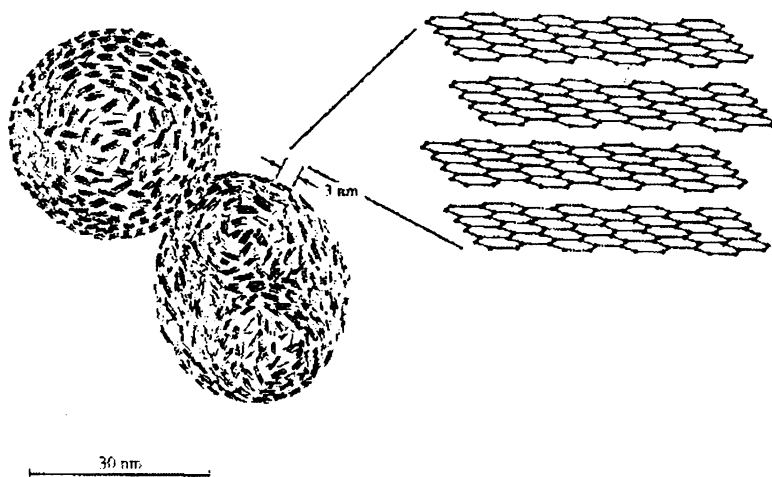
Částice carbon black mají průměr menší než 50 nm a jsou nahromaděné do nepravidelného hroznovitého (laločnatého) agregátu. Jednotlivé agregáty bývají zpravidla menší než 50 μm . Velký agregát částic typu black carbon je na snímku ze skenovací elektronové mikroskopie (obr. 5). Charakteristický je pro ně rovněž velký specifický povrch ($156 \text{ m}^2/\text{g}$) (Fernandes a kol., 2003).



Obr.5: Snímek pořízen skenovací elektronovou mikroskopií. Na obrázku jsou agregáty částic black carbon (Fernandes a kol. 2003)

Rovněž Pierson (1993) uvádí, že tyto částice black carbon jsou agregáty grafitových mikrokystalů, které jsou tak malé, že není možné určit difrakčními technikami. Na obrázku 6 je nákres typické buňky částice black carbon, velmi dobře je zde vidět typická „slupkovitá“ struktura.

Částice black carbon jsou heterogenní směsí, která je resistantní pro další biologickou nebo chemickou degradaci. Tyto částice (zvláště složka podobná dřevěnému uhlí) jsou tedy relativně inertní a velmi neochotně reagují s kyslíkem a tvoří oxid uhlíčitý. Proto mají částice black carbon velký význam v cyklu uhlíku a jsou jedním ze způsobů propadu uhlíku z rychlejšího bio-atmosférického cyklu do mnohem pomalejšího geologického uhlíkového cyklu (Forbes a kol., 2006).



Obr. 6: Nákres jednotlivých buněk částice black carbon. Na obrázku jsou vyznačeny jednotlivé grafenové vrstvy (<http://www.atmos.umd.edu>).

Transport částic black carbon

Tyto uhlíkaté částice se vyskytují takřka všude. Velké množství částic black carbon (více než 80 %), které je produkováno při požárech, zůstává na místě svého vzniku. Tam se potom začleňují do půdy, kde zůstávají po delší časové období. Nicméně mohou být i v jiných terestrických sedimentech a někdy jsou transportovány fluvialním systémem, atmosférou, ... Vyskytovat se mohou rovněž v marinních sedimentech apod. V oceánech sedimentují v příbřežních šelfech a malá část přechází do hlubokých oceánských sedimentů (Forbes a kol., 2006).

Degradace částic black carbon

Částice black carbon jsou velmi stabilní, ale přesto mohou velmi pomalu podléhat fotochemické a mikrobiální degradaci. Výzkumy podobné různým inkubačním studiím ukazují, že biologická degradace těchto částic je velmi pomalá. Na základě výzkumů částic black carbon v terestrických půdách a hlubokomořských sedimentech se uvádí, že tyto částice mají velmi významný poločas rozpadu a to až tisíce let. Tato relativní inertnost vůči rozkladu znamená, že odhadovaná necelá 3% uhlíku převedená do této formy během lesních, savanových a pastvinných požárů, jsou důležitou složkou globálního cyklu uhlíku s velmi pomalým obratem (Forbes a kol., 2006).

Teprve v posledních několika desítkách let je věnováno koncentraci částic black carbon v zemské atmosféře a sedimentech více pozornosti. Souvisí to zřejmě s tím, že pokud jsou tyto částice ve formě aerosolů v atmosféře, silně pohlcují sluneční záření. Kromě toho mohou poskytovat záznam paleo-prostředí v sedimentech a v ledových jádrech (Forbes a kol., 2006).

Porovnání částic carbon black a výfukových sazí z dieselových motorů

Jak je již uvedeno výše, pod pojem částice black carbon mnoho autorů řadí nejrůznější zbytky fosilních paliv. Samostatné a přesné vymezení tohoto pojmu se pokusili Clague a kol. (1999). Na základě morfologie a struktury téměř nelze zjistit rozdíl mezi výfukovými sazemi z dieselových motorů a částicemi black carbon. Velikost jednotlivých primárních částic je v obou případech od 30 do 50 nm a oba typy vykazují rovněž sférický tvar. Z dalšího pozorování byly zaznamenány důkazy o jejich rozrušených grafitických vrstvách. Jedná se o tzv. turbostratickou strukturu. Existuje tedy jen

velmi málo odlišností mezi pozorovanými uhlíkatými částicemi z dieselových motorů a standardy částic black carbon. Jediné větší odlišnosti byly zjištěny v chemickém složení. Například obsah kyslíku ve vzorcích sazí ze vznětového motoru je vyšší než v porovnávaných částicích black carbon (Clague a kol., 1999).

2.6.2. Výfukové saze (soot aggregates)

V tomto typu uhlíkatého materiálu dominuje ultrajemná frakce (tzn. menší než 0.1 μm) a jde o hlavní formu uhlíkatých částic, která má odlišnou morfologii a mikrotxturu než organické a biogenické uhlíkaté částice. Jednotlivé částice tvoří agregáty (Chen a kol., 2005).

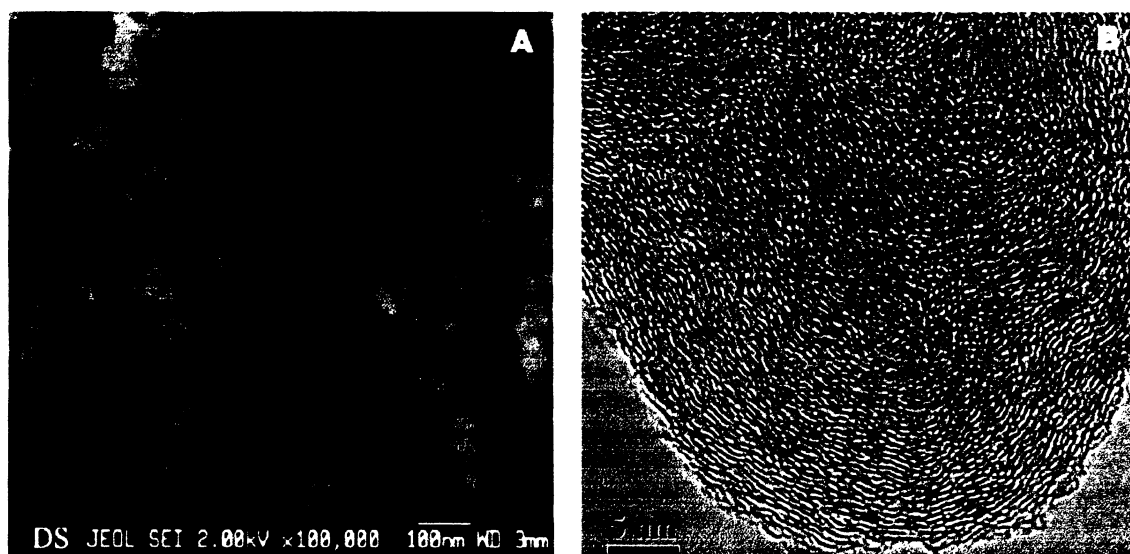
Morfologie

Tyto částice jsou velmi malé, jemné a mohou být pozorovány ve spalovacích produktech nafty a uhlí. Je pro ně typický velmi malý průměr. Jejich velikost se pohybuje okolo 30-50 nm a vytvářejí řetězové útvary. Celkově tyto řetězovité útvary mohou být větší než 1 μm (Chen a kol., 2005).

Tento typ částic rovněž popisují Fernandes a kol. (2003) pod „názevem saze se vznětového motoru“. Pozorované uhlíkaté částice jsou velmi podobné částicím black carbon a mají vysoký specifický povrch (asi 108 m^2/g). Na obrázku 7A jsou tyto snímky sazí ze vznětového motoru.

Mikrostruktura

Při výzkumu těchto částic pomocí transmisní elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením (HRTEM) byly pozorovány koncentricky uspořádané, zhruba paralelní grafitické vrstvy. Tvar této mikrotxtury, který je podobný tzv. „cibulové struktuře“, ukazuje obrázek 7B (Chen a kol., 2005). Vander Wal a kol. (2007) uvádí, že struktura uhlíkatých částic z dieselového motoru může být výrazně ovlivněna oxidačními procesy. Tyto procesy vedou k částicím s vyšším stupněm grafitizace ve vnějších slupkách primární částice, než je běžné u ostatních uhlíkatých částic tohoto typu a uvnitř poté vzniká prázdný prostor.



Obr.7: Snímek A je pořízen skenovací elektronovou mikroskopií. Na obrázku jsou agregáty sazí ze vznětového motoru (Fernandes a kol. 2003). Na obrázku B pořízeném pomocí HRTEM je primární uhlíkatá částice výfukových sazí (ultrajemná frakce). Jsou zde velmi dobře vidět koncentricky uspořádané grafitické vrstvy (Chen a kol., 2005).

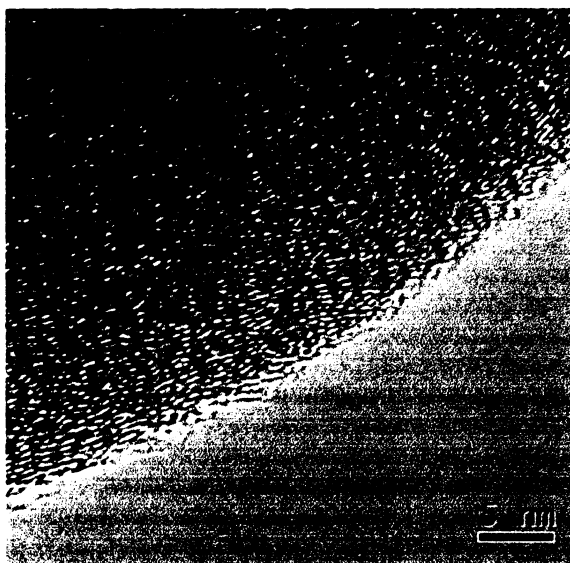
2.6.3. Sférické primární uhlíkaté částice (submikrometrická frakce)

Morfologie

Jednotlivé primární částice jsou významně větší než předchozí typ, cca 0,1 až 0,4 μm a vytváří rovněž řetízky, jejichž velikost je řádově v μm . Tyto částice vznikají spalováním černého uhlí. (Chen a kol., 2005).

Mikrostruktura

Částice se vyznačují, stejně jako předešlý typ, koncentricky uspořádanými základními strukturálními jednotkami. Některé jsou více strukturálně uspořádané s laterálně spojenými základními strukturálními jednotkami, což je vidět na snímku číslo 8 (Chen a kol., 2005).



Obr.8: HRTEM. Snímek sférické primární uhlíkaté částice (Chen a kol., 2005).

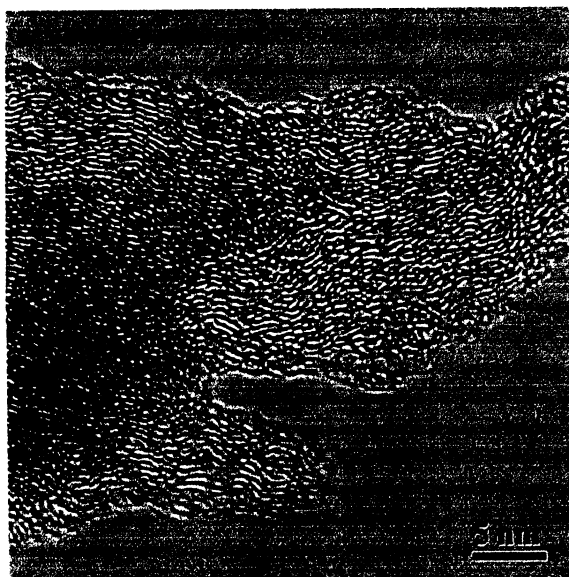
2.6.4. Zuhelnatělé částice (char particles)

Morfologie

V tomto typu uhlíkatých částic je dominantní mikrometrická frakce. Tyto částice mají úplně jinou morfologii v porovnání s předešlými typy a vznikají spalováním uhlí a nafty. Mnohé částice mají porézní strukturu se sférickým nebo naprosto nepravidelným tvarem, zatímco jiné částice mají pevnou strukturu bez porosity. Zuhelnatělé částice s pevným a perfektně kulovitým tvarem bez porosity byly přítomny i ve vzorcích vzniklých ze spalování ropných produktů. Tyto částice odrážejí povahu jednotlivých kapek kapalných paliv, které mají velmi nízký obsah minerálních látek. Tento, poměrně velký typ částic, se vyskytuje ve spalovacích produktech nafty méně. Když jsou tam tyto uhlíkaté částice přítomny, mají nedefinovaný a nepravidelný tvar (Chen a kol., 2005).

Mikrostruktura

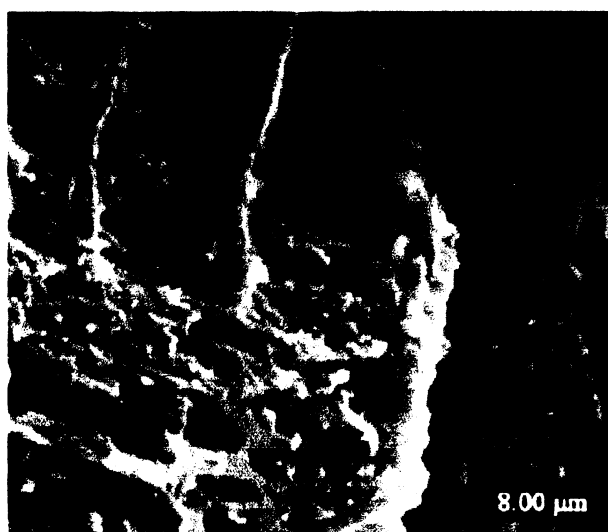
Z obrázku 9 je patrné, že tyto částice nemají koncentricky uspořádané vrstvy, jako je tomu u předešlých dvou druhů, ale jednotlivé vrstvy mají typicky velmi proměnlivou délku a tloušťku.



Obr.9: HRTEM. Na snímku je zuhelnatělá uhlíkatá částice (Chen a kol., 2005).

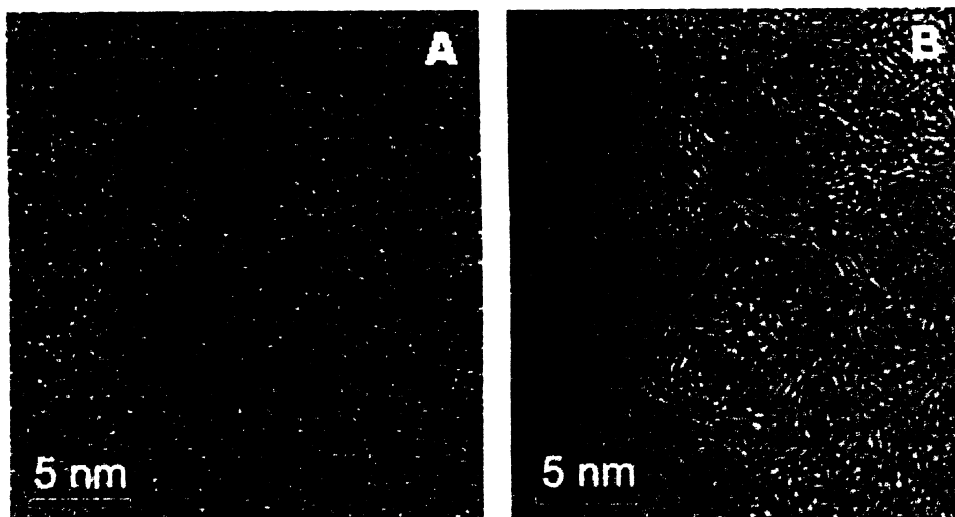
2.6.5. Uhlíkatý zbytek po hoření slámy a dřeva (straw charcoal, wood charcoal)

Tyto uhlíkaté zbytky tvoří hroznovité agregáty a jednotlivé částice nemají cibulovitou strukturu, která je charakteristická například pro saze ze vznětového motoru. Typická je pro ně vrstevnatá struktura. Tyto částice mají velmi malý specifický povrch ($<8 \text{ m}^2/\text{g}$) (Fernandes a kol., 2003). Na obrázku číslo 10 jsou vidět rezidua po spalování dřeva.



Obr. 10: Skenovací elektronová mikroskopie. Uhlíkaté zbytky po hoření dřeva. (Fernandes a kol., 2003)

Na obrázku 11 jsou snímky z transmisní elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením (HRTEM) dřevěného uhlí vyprodukovaného přirozenými spalovacími procesy. Překvapivě struktura takovýchto materiálů nemusí být pouze se vzájemně izolovanými základními strukturálními jednotkami, jako je tomu na obrázku 11A. Mohou vznikat i částečně uspořádané fáze, se zcela viditelnými grafenovými vrstvami, které jsou navrstvené po dvou až třech (obrázek 11B)(Cohen-Ofri a kol., 2007).



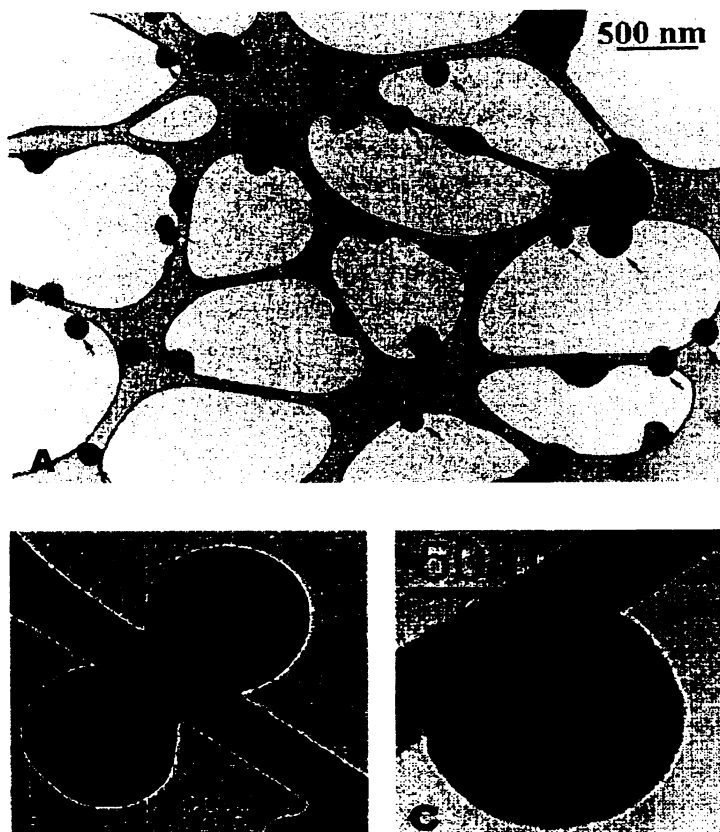
Obr.11: HRTEM. Snímky dřevěného uhlí: A) amorfni fáze dřevěného uhlí; B) částečně strukturně uspořádaná fáze dřevěného uhlí (Cohen-Ofri a kol., 2007).

2.6.6. Tar balls částice

Tar balls jsou amorfni uhlíkaté částice se sférickou morfologií, které se vyskytují v atmosférickém aerosolu jako výsledek spalování biomasy a biopaliv. Tyto částice mají průměr mezi 30 až 500 nm a jsou dobře identifikovatelné za použití elektronové mikroskopie. Díky tomu, že nemají mikrostrukturu, jsou dobře rozeznatelné od sazí a jejich morfologie a složení je rozdílné od jiných uhlíkatých částic. Nemají žádné turbostratické grafitické vrstvy, jako mají ostatní uhlíkaté částice. Tyto částice se skládají především z uhlíku (kolem 90 mol% uhlíku), dále obsahují kyslík a někdy také stopové množství síry, draslíku, chloru a křemíku (Pósfai, a kol., 2003, 2004). Sférická morfologie těchto částic je velmi dobře patrná na obrázku číslo 12. Z TEM snímků není, na rozdíl od například částic black carbon, patrné žádné strukturní uspořádání.

Pro tyto částice je specifické, že vznikají a vyskytují se jen v málo starém (minuty až hodiny staré) kouři ze spalování biomasy. Vznikají bimolekulární homogenní nukleací s výparem vody, rostou koagulací a kondenzací a přeměňují se v roztoku hydratovaných částíček kouře (sází), jejich tvar zůstává sférický (Pósfai, a kol., 2004).

Dalším rozdílem je, že jiné částice ochotně tvoří vnitřní směsi se sulfáty (Pósfai a kol., 2003), zatímco tar balls se spíše míchají s jinými částicemi (Pósfai, a kol., 2004).



Obr. 12: Sférické částice „tar balls“: A) Částice vzniklé hořením biomasy odebrané 16 km ve směru větru od ohně, Mozambik (Postfai a kol., 2003); B) Transmisní elektronová mikroskopie. Snímky dvou částic „tar balls“ (Postfai a kol., 2003); C) Transmisní elektronová mikroskopie. Snímek jedné částice „tar ball“ ze střední Evropy, částice vznikla v zimním období (Postfai a kol., 2004).

2.7. Uhlíkaté částice jako záznam vývoje antropogenní činnosti v přírodě

Uhlíkaté částice produkované spalováním fosilních paliv byly studovány přímo v atmosféře, v jezerních sedimentech, v půdě apod. Například výzkum těchto částic v lesní půdě v severním Švédsku ukazuje, že tyto částice jsou dobrým nástrojem pro vytvoření geografického přehledu o atmosférické depozici hrubších částicových polutantů produkovaných spalováním fosilních paliv (Wik a Renberg, 1986).

Hojně jsou publikovány výzkumy uhlíkatých částic v jezerních sedimentech. Sféroidní uhlíkaté částice jsou specifickým indikátorem emisí z fosilních paliv. Tyto částice jsou velmi hojné v recentních sedimentech jezer ve značně znečištěných oblastech jihozápadního Švédska. Byla zjištěna spojitost mezi acidifikací jezer a depozicí těchto částic (Renberg a kol., 1993, Rose, 1994).

Mnoho prací je také zaměřeno na výzkum uhlíkatých částic v rašelině (například práce Punning a Alliksaar, (1995); Dvořáková (1999); Hlásenský (2002)). Ve vertikálním profilu ombrotrofních rašelinišť je totiž v časové posloupnosti zachována depozice uhlíkatých částic a tento chronologický záznam jejich koncentrací odráží historický vývoj průmyslového spalování fosilních paliv (Hlásenský, 2002). I v této práci se věnujeme mimo jiné analýze uhlíkatých částic separovaných z rašeliny, proto je vhodné zde napsat pár základních a obecných informací o rašelině.

2.7.1. Povídání o rašelině, rozdělení rašelinišť

Na vzniku a vývoji rašelinišť se vzájemně podílí mnoho faktorů. Zejména jde o hydrologické a hydrochemické podmínky, kvalitu podloží (po stránce chemické i fyzikální), klimatické podmínky, nadmořskou výšku atd. V minulosti vzniklo mnoho teorií, které přesně nepopisují vznik a vývoj rašelinišť v přírodních podmínkách České republiky, ale přesto zde byly aplikovány (Dohnal, 1965).

Dělení rašelinišť je podle jednotlivých autorů různé. Klasifikace podle Dohnala (1965) je již vytvořena tak, aby zahrnovala jednotlivé podmínky pro její vznik. Tyto podmínky jsou dány např. fyzikálními vlastnostmi minerálního podloží, hydrologií, společenstvy, která se na místě vyskytují,...

Anmoor

Anmoor je silně humózní zemina, která obsahuje méně než 30 % spalitelných látek v sušině. Jde o půdní typ, který tvoří přechod mezi glejí a slatinou, popř. rašelinou. Forma humusu je odlišná od slatinných zemin. V našich podmínkách vzniká na lokalitách, kde hladina podzemní vody sahá až k povrchu jen občas a tvorba slatiny nebo rašeliny tedy není možná (Dohnal, 1965).

Slatinné zeminy

Tento typ vzniká z mezotrofních a eutrofních rostlinných společenstev. Tyto slatinné zeminy dělíme na prosté a karbonátové. V prostých slatinných zeminách je anorganický podíl alochtonního původu a tento podíl je složen převážně ze silikátových částic. Tyto částice jsou dopravované do ložiska splachem a náplavami. Anorganický podíl karbonátových zemin (uhličitan vápenatý) je autochtonní a organogenního původu. Uhličitan vápenatý byl vyloučen fyziologickou činností rostlin z vody vývěru, na němž ložisko vzniklo (Dohnal, 1965).

Slatina

Slatiny se dělí na prosté, karbonátové a sirnoželezité. Slatiny prosté vznikly z mezotrofních a eutrofních rostlinných společenstev, jimiž zarůstaly vodní nádrže. Vznikaly v okolí vývěrů podzemní vody s nižším až středním obsahem rozpuštěných minerálních solí. Na vývěrech podzemní kalciumbikarbonátové vody vznikaly slatiny karbonátové, zatímco slatiny sirnoželezité vznikaly na vývěrech vody obohacené iontem SO_4^{2-} . Skladba slatinotvorných společenstev byla ovlivněna kvalitou podzemní vody a hydrologickým režimem slatiniště (kolísání hladiny podzemní vody, výška její výška). Na vývěrech se středním a nižším obsahem minerálních látek vegetují mezotrofní společenstva. Na vývěrech s vyšším obsahem společenstva eutrofní (Dohnal, 1965).

Rašelina

Rašeliny vznikají na vývěru podzemní vody s nízkým obsahem rozpuštěných minerálních látek. Je to obvykle na kyselých krystalických horninách a pískovcích. Velký vliv při tvorbě rašelinišť má srážková voda. Dominantním druhem na rašeliništích bývají rašeliníky *Sphagnum* (Dohnal, 1965). pH vod v rašeliništi je velmi kyselé.

2.7.2. Vznik rašelinišť

Při tvorbě rašelinišť je potřeba, aby byly splněny základní podmínky pro jejich vznik (např. vhodná konfigurace terénu, nadbytek atmosférické i spodní vody). Nevhodných místech se postupně začínají vyskytovat vlhkomilná společenstva a rozkladem jejich zbytků se vytváří rašelina. Rašeliniště je takové místo, kde prokazatelně vzniká (z rašeliníku a jiných rašelinných rostlin) určitým půdotvorným pochodem rašelinná hmota.

Rašeliniště vznikají za různých podmínek, proto také vzniklo mnoho způsobů dělení. Nejvhodnější je rozdělení na vrchoviště, slatiny a rašeliniště přechodná. Vrchoviště vznikají v podstatě z mechů za podstatného přispění atmosférických srážek, zatímco slatiny vznikají většinou zarůstáním stojatých vod slatinnou vegetací bez rašeliníku. Přechodná rašeliniště jsou střídavě tvořená rostlinami slatinnými a vrchovištními. Dále se mohou dělit například podle klimatických činitelů na rašeliniště ombrotrofní (ovlivněny jsou atmosférickými srážkami a vyskytují se ve vyšších nadmořských výškách), topogenní a soligenní (Pilous, 1971).

Vrchoviště mají nápadný bochníkovitý tvar, který vzniká díky zvláštnímu růstu rašeliníků. Na vrcholku rostou neomezeně a dole odumírají, aniž se souvislost lodyžky poruší. Odumřelé části si stále zachovávají velkou nasávací schopnost, proto i když jsou svrchní části vysoko nad hladinou podzemní vody, jsou dobře zásobeny vodou (Pilous, 1971). Voda vrchovišť má pH mezi 3,5-4,5 (Lellák a Kubíček, 1991).

Bazální vrstvy rašelinišť vznikly u nás na konci posledního glaciálu. Humolit (myšleno rašelina, slatina apod.) se může tvořit jak na pramenech sestupných, tak i na pramenech vzestupných. Tvorba rašeliny na pramenech vzestupných je lokalizována v okolí svahových a údolních pramenů (Dohnal, 1965).

Prvořadým činitelem pro vznik na pramenech sestupných je pohyb podzemní vody. Počátek tvorby rašeliny nebo slatiny je v okolí vývěrů na svahu nebo na jeho úpatí, na dně a v sedlech. V území kyselých hornin chudých na rozpustné minerální látky, je hlavní složkou humolitu rašeliník (*Sphagnum*). Rašeliník má schopnost zadržet i více než dvacetinásobek vody váhy své sušiny a jednotlivé rostlinky jsou vzájemně propojeny. Obsazením nejbližšího okolí vývěru tedy vytváří rašeliník hráze a mělké kaluže a zpomaluje tak odtok vody z vývěru. Tyto kaluže bývají za jedno vegetační období, během dešťů a při jarním tání, zaneseny přineseným anorganickým materiálem. Takto se vše opakuje rok co rok, až již rašeliník nemůže být zanášen anorganickým materiálem. Na iniciálním stádiu se velmi často podílejí především ostřice a oxylofilní mechy. Anorganický materiál většinou obsahuje nějaké minerální živiny, dále je s ním přinášén i humus a organický detrit. To ovlivňuje skladbu vegetace pramenišť a proto je báze rašelinišť vyvinuta jako slatina nebo slatinná zemina. Další vývoj již není ovlivňovaný alochtonním materiálem a závisí pouze na prameništní vodě. Zúčastňují se ho tedy pouze taková rostlinná společenstva, kterým vyhovuje chemismus vody. Pokud je pramen hodně vydatný vzniká kruhové jezírko – blánk. Pokud voda z pramenů obsahuje málo živin, budou se zde rozšiřovat nenáročné druhy jako je rašeliník (*Sphagnum*) a celý vývoj může směřovat k vrchovištím (Dohnal, 1965).

2.7.3. Záchyt částic v rašelinném profilu

Základním způsobem zamezení průchodu částic skrz rašelinné sekvence je záchyt prachových částic na rašeliníku (*Sphagnum*). Při laboratorních experimentech bylo zjištěno, že jenom 0,8% částic umístěných v rašeliníku procházelo skrz vrstvu rašeliny tlustou 6-10 cm za dobu trvání tohoto experimentu (241 dní). Částice jsou fixovány sorpčním mechanismem na povrchu rostlin, nebo umístěné v pórech hyalocyst v horní 1-3 cm tlusté vrstvě. Byly zjištěny i rozdíly v sorpční schopnosti u různých druhů rašeliníku (*Sphagnum*)(Punning a Alliksaar, 1995).

2.7.4. Využití uhlíkatých částic k charakterizaci vývoje spalování fosilních paliv

Na základě charakterizace sféroidních uhlíkatých částic a jejich prostorové distribuce v přírodě je možné určit typ spalovaného paliva. Sčítání a charakterizace uhlíkatých částic extrahovaných ze sedimentárního jádra v severním Londýně indikuje vzestup celkové koncentrace od čtyřicátých let dvacátého století s maximem okolo roku 1970 a potom výrazný pokles až do dnešní doby. Jako hlavní zdroj uhlíkatých částic bylo určeno spalování uhlí (Rose a kol., 1994). Teprve od padesátých let se začala výrazně zvyšovat koncentrace částic vzniklých spalováním ropných produktů. Tento závěr plně koresponduje s historickým vývojem spalování fosilních paliv v tomto regionu.

Podobný výzkum byl proveden také ve Skotských jezerech. Výsledky výzkumu uhlíkatých částic v této oblasti přesně kopírují zdejší vývoj využívání fosilních paliv od dvacátých let 20. století až po rok 1987 (Rose, 1994). K charakterizaci typu spalovaného paliva (nafta, uhlí) bylo použito energiově disperzního analyzátoru. Na základě statistického vyhodnocení dat z těchto spekter (tedy na základě znalosti hrubého kvalitativního složení zkoumaných částic) byl určen typ paliva (Rose, 1994, 1995).

Bezvýznamné mobility sféroidních uhlíkatých částic v rašelině se dá využít k datování rašelinných profilů. S akumulací rašeliny dochází i k depozici uhlíkatých částic. Proto ničím nenarušený rašelinný profil je jako archiv rekonstruující historické záznamy atmosférické depozice uhlíkatých částic. Byla prokázána výrazná shoda mezi datováním rašelinných jader pomocí ^{210}Pb a koncentrací sféroidních uhlíkatých částic v rašelinných jádrech jezera Lochnager ve Skotsku (Yang a kol., 2001).

K podobnému závěru se došlo i při analýze přírodních rašelinných sekvencí asi 50 km od Talinu. Distribuce částic v horních vrstvách plně koresponduje s historickým vývojem antropogenní činnosti v oblasti. Výzkum uhlíkatých částic vázaných v ombrotrofních rašeliništích je tedy vhodný k historickému monitorování v krajině (Punning a Alliksaar, 1995).

Dvořáková (1999) se zabývala výzkumem sféroidních uhlíkatých částic ze šesti rašelinišť v České republice. Sčítáním pod optickým mikroskopem a následným výpočtem zjistila koncentraci v těchto částic v jednotlivých hloubkách profilů. Počátek výskytu uhlíkatých částic byl například na profilu Bílá Smědá a Černá Hora od 16 cm. Počátek výskytu částic tedy odpovídá rozvoji energetiky v ČR během 1. poloviny dvacátého století. Koncentrace také poklesla u většiny profilů v povrchových vrstvách.

3. STRUČNÁ CHARAKTERISTIKA STUDOVANÝCH ÚZEMÍ

Uhlíkaté částice byly separovány z rašelinných profilů odebraných v Brdských rašeliništích a získány ze vzorků atmosférických aerosolů získaných impaktorem v Praze 6 Suchdol. Cílem této kapitoly není detailní a vyčerpávající popis obou území, ale stručná charakteristika obou lokalit, která se ve většině případů týká vlastností ovlivňujících přítomnost atmosférických uhlíkatých částic.

3.1. Charakteristika studovaného území Brd

3.1.1. Obecná charakteristika území

Brdy jsou pohoří, které se táhne více než 70 km jihozápadním směrem od Prahy. V celé své délce představuje prakticky jenom jednotlivý pás hvozdů, z nichž některé si zachovali ještě charakter původních smíšených porostů (<http://www.brdy.unas.cz/>). V blízkosti Brd se nachází na severu město Mníšek pod Brdy, o něco jižněji město Dobříš a potom Příbram.

Námi zkoumané vzorky byly získány z oblasti horních partií Středních Brd v okolí vrcholu hory Tok (865 m. n. m). Jde o území, které je téměř celé součástí vojenského výcvikového prostoru Jince a pro veřejnost je prakticky nepřístupné. Z tohoto důvodu je také jenom velmi málo vědecky prozkoumané. Území Středních Brd je nejvyšší částí Brd. A právě z důvodů přítomnosti vojenského výcvikového prostoru téměř neexistují v tomto území vesnice, chaty a nežijí tu ani lidé (<http://www.brdy.unas.cz/>).

Vojenský výcvikový prostor byl zřizován v průběhu let 1927 až 1930. Původní území bylo menší než v současnosti a zabíralo asi 25 936 ha (nyní má výměru 26 033 ha). Ke zvětšení prostoru a vystěhování obyvatel došlo v průběhu druhé světové války. V padesátých letech komunistický režim prostor opět rozšířil a již definitivně zamezil vstupu nepovolaných osob na toto území (<http://www.brdy.unas.cz/>).

Pro Střední Brdy jsou charakteristické rozsáhlé a téměř jednolitě lesy. Převažuje smrk, dále také buk, bříza, borovice a modřín. V mokřinatých porostech ve vlhkých částech rostou zakrslé a poměrně husté smrky, mechy. Výjimku, v jinak téměř celistvém lesním porostu, tvoří šest ploch, kde některé vznikly přirozeně v okolí malých vesniček, které zanikly. Jiné zase uměle za účelem vojenského výcviku (<http://www.brdy.unas.cz/>).

Především na zamokřené úpady a sníženiny, v menším rozsahu i na plochá a zarovnaná místa ve hřbetních polohách se váží brdské rašeliny, které jsou holocenního stáří. K prvnímu typu patří především rašeliniště, pokryté podmáčenou smrčinou, na východním břehu Horního Padrt'ského potoka a k druhému pak rašeliniště ve vrcholové oblasti nejvyššího brdského kopce Toku (865 m. n. m). Na různých místech se vyskytují ve skupinách i další menší prameniště rašeliniště, např. u Strašic a jinde. Základním půdotvorným substrátem jsou v oblasti těžké jílovité sutě, které obtížně propouštějí vodu a umožňují tak vznik rašeliništím (Cílek a kol., 2005).

3.1.2. Klimatické podmínky

Klimatické charakteristiky jsou průměrné za období 1961 - 2000. Průměrná roční teplota v nízkých polohách je 8,3 °C a ve vrcholových partiích do 5,5 °C. Průměrná roční teplota klesá přibližně o půl stupně na každých 100 metrů s rostoucí nadmořskou výškou. Průměrný roční úhrn srážek se v Brdech pohybuje od 550 mm v nižších polohách až do 800 mm ve vrcholových polohách. Západní až jihozápadní vítr s podružným maximem ve směru východ až severovýchod převládá v celé brdské oblasti. Průměrná rychlost roste od 2 m/s v podhůří až po 6 m/s ve vrcholových partiích.

Brdy patří mezi poměrně čisté oblasti České republiky, co se kvality ovzduší týká. Výrazné zlepšení nastalo především snížením olova, jehož koncentrace v prašném aerosolu byla ještě donedávna v Příbrami hrozivá. Možný negativní vliv na kvalitu ovzduší mohou mít i vysoké komíny podkrušnohorských elektráren, které měly na jedné straně rozptýlit koncentrace produktů ze spalování vysoce sirmého uhlí, ale na druhé straně způsobují dálkové přesuny těchto škodlivin i do oblasti Brd (Cílek a kol., 2005).

3.1.3. Geologická stavba a geologický vývoj území

Oblast Brd a nejbližšího okolí je řazena z hlediska regionálně geologického ke dvěma základním jednotkám Českého masívu: barrandienské oblasti Bohemika a středočeskému plutonu (Cílek a kol., 2005).

Nejstarší horniny, které tvoří pás mezi Příbramí a Dobříší a zasahují i na jihozápadní cíp tohoto území, vznikly v **proterozoiku**. Převládají zde droby a drobové břidlice, které se usadily na dně proterozoického tektono - sedimentárního cyklu. Kromě těchto typů hornin v proterozoických vrstvách existují ještě ne příliš mocné polohy slepenců. Po několik desítek milionů let pokrývalo toto území proterozoické moře a v sedimentech se zachovaly formy života ve formě mikrofosilií. Jílovité břidlice a prachovce se střídají s vulkanickými horninami (bazalty). Objevuje se zde rovněž tenký pruh silicitu (buližníku). Celková mocnost proterozoických sedimentů se odhaduje na 10 000 metrů (Cílek a kol., 2005).

Nejvýznamnější období, které se podílelo výrazně na utváření geologické stavby území Brd bylo **kambrium**. Po určité době horotvorných procesů začíná období relativně tektonicky klidné a v prostoru dnešních Brd dochází opět k sedimentaci hornin. Na dně tehdejšího sladkovodního sedimentačního prostoru vznikají světlé, nápadně odolné a specificky se rozpadající slepence a pískovce. Tento celek se vyskytuje na spojnici mezi Jinci a Příbramí, v údolí říčky Litávky a patří k příbramsko-jinecké pánvi. Tyto horniny budují ve své podstatě téměř celé Brdy (Cílek a kol., 2005).

Ve spodním kambriu docházelo sedimentaci v intermontánních depresích, tedy v mezihorských sníženinách. V této době se usazují tzv. pasecké břidlice, které obsahují jemné jílovité horniny a je to nejstarší záznam života viditelný pouhým okem u nás. V jiných souvrstvích spodního kambria jsou hlavně pískovce a slepence, které už neobsahují záznam tehdejšího života (Cílek a kol., 2005).

Ve středním kambriu zalilo místo Brd moře a vznikly tak vrstvy drob, jílových břidlic a slepenců, které obsahují dnes celosvětově známé fosílie rostlinného a živočišného světa (zachoval se tady v podstatě celý tehdejší ekosystém)(Cílek a kol., 2005).

Po ukončení komunikace s mořem docházelo k postupnému vyslazování jezera a společně s tím k vyplňování celé sedimentační pánve pískovci a slepenci řazeným k oháreckému souvrství (toto souvrství vznikalo během konce středního a začátkem svrchního kambria)(Cílek a kol., 2005).

Ve svrchním kambriu se prostor depozice posunuje směrem k severozápadu a celý kambrický sedimentární cyklus je ukončen sedimenty pavlovského souvrství. Svrchně karbonské sedimenty již neobsahují žádné stopy po životě. K úplnému ukončení sedimentace dochází vulkanickou činností, která vytváří strašický vulkanický komplex a spadá částečně až do nejspodnějšího ordoviku. Strašický komplex je nositelem typického zrudnění v této oblasti. Celková mocnost kambrických hornin je cca 4000 m (Cílek a kol., 2005).

K další mořské záplavě došlo v ordoviku, ale moře je severněji než během kambria a se sedimenty z tohoto období se setkáme pouze v severní části této oblasti. Moře existovalo od spodního ordoviku po střední devon a horniny zde vzniklé tvoří střední Barrandien a jsou shrnovány pod pojmem „pražská pánev“. Tato záplava trvala 120 milionů let, ale v Brdech se můžeme setkat pouze s horninami, které vznikly ve starších obdobích této záplavy (tzn. ve spodním, středním a svrchním ordoviku)(Cílek a kol., 2005).

3.1.4. Nerostné suroviny

Nejbližším větším městem, které má významný vliv na životní prostředí Brd je Příbram. Příbram je město známé především svojí hornickou minulostí a s tím souvisejícím hutním průmyslem. Záznamy o dolování v okolí města pochází již ze druhé poloviny třináctého století, kdy v důsledku hospodářského vývoje, stejně jako jinde ve světě, rostla poptávka po kovech (Vurm, 2001).

Průběh a vývoj těžební činnosti a s tím související zpracování vytěžené horniny byl několikrát přerušen například husitskými válkami nebo třicetiletou válkou. Hluboký úpadek po Třicetileté válce trval do konce 17. století, ale skutečný převrat nastal až ve druhé polovině 18. století, kdy se začalo s hloubením dolu Vojtěch a se stavbou nové větší hutě. V Příbrami se od počátku těžily stříbrné rudy, ale postupně se dostává do popředí zájmu také olovo. Proto bylo do roku 1859 postaveno osm vysokých olovářských pecí a od roku 1886 byla zavedena olovářská druhovýroba. Tak se z těžby a výroby stříbra vyvinula postupně výroba olova. Od roku 1973 začala výroba olova výhradně recyklací olověných odpadů, kde jeho podstatnou část tvoří startovací autobaterie (www.kovobp.cz).

Těžba a zpracování vytěženého materiálu měla významný negativní vliv na okolní životní prostředí a krajina v okolí Příbrami je tím velmi poznamenána. Velká změna v ekosystému nastala i v blízkých Brdských lesech. Již v 16. století bylo dodáváno brdskými uhlíři, do převážně nízko-šachtových pecí, dřevěné uhlí. Nejvýznamnějším odběratelem se stala výroba železa a poslední železářská pec vytápěná dřevěným uhlím existovala do roku 1926 v Komárně. Mnoho let těžby lesních porostů v brdských lesech způsobilo jejich devastaci a změnu rostlinných společenstev směrem k monokulturám smrků (Vurm, 2001).

Železné rudy

Na vývoj oblastí Brd a Podbrdská měla v 16 až 19 století velmi výrazný vliv těžba železných rud. V oblasti jsou přítomné dva genetické typy železorudných ložisek. Prvním jsou sedimentární rudní obzory a četná dílčí ložiska v ordovických vulkano-sedimentárních horninách. Druhým typem jsou ložiska žilná, která jsou vázána na tektonické poruchy a jejich pásma, probíhající horninami kambria a svrchního proterozoika v okolí Příbrami a Rožmitálu pod Třemšínem (Cílek a kol., 2005).

Příbramský železorudný revír, který je situovaný v příbramském poruchovém pásmu směrem SSV-JJV, představuje největší koncentraci železorudných žil. Žíly jsou tvořené převážně křemenem a kalcitem, užitkovou složkou jsou druhotné minerály železa a manganu (např. limonit, hematit, goethit,

psilomelan). Revír probíhá od Narysova a Květné do okolí Hluboše a Bratkovic na severu (Cílek a kol., 2005).

K nejvýznamnějším ložiskům patří sedimentární ložiska barrandienského staršího paleozoika. Objevují se v různých stratigrafických úrovních na bázi nebo uvnitř mocného komplexu sedimentů a vulkanitů ordovického stáří. Železné rudy jsou složeny zejména z hematitu a sideritu v doprovodu jílovitých minerálů, křemene, vápenatých fosfátů a barevných kovů (Cílek a kol., 2005).

Stříbrnosné polymetalické rudy

Stříbrnosné polymetalické rudy jsou vázány na tektonicky porušený horninový komplex svrchního proterozoika a zejména kambria Barrandienu. Vyskytují se zejména na jihovýchodním okraji středních Brd. Nejvýznamnější jsou ložiska březohorského rudního revíru v blízkosti Příbrami. Tento revír zahrnuje tři významná ložiska: březohorské, černojské a bohutínské.

Uranové rudy

Uranová mineralizace je rovněž vázána na 1-2 km širokou a téměř 25 km širokou zónu intenzivně tektonicky porušených hornin svrchního proterozoika.

3.2. Charakteristika území městské části Praha 6 – Suchdol

Suchdol je městská část na severu Prahy rozkládající se na levém břehu Vltavy. Obec Suchdol byla založena Přemyslovci v 10. století a teprve až od roku 1990 je součástí městské části Praha 6-Suchdol. Suchdol se rozkládá na kopci nad Vltavou, která spolu s hercynským vrásněním utvářela od období starohor dnešní podobu krajiny, která je chráněnou přírodní rezervací. Nejvýznamnějším objektem je areál Zemědělské univerzity (<http://www.praha-suchdol.cz>).

Informace o klimatických podmínkách

Nejbližším místem pražského Suchdola, ze kterého lze získat data o dlouhodobých klimatických charakteristikách, je Ruzyně. Dlouhodobý normál průměrné teploty vzduchu za období 1961 až 1990 je 7,9 °C. Vzorke atmosférických aerosolů byly odebrány v Praze Suchdol v měsíci dubnu roku 2003. Za období 1961 až 1990 byla zjištěna v tomto měsíci průměrná měsíční teplota 7,7 °C. Roční suma srážek ve stejném období je 525,9 mm a v dubnový průměr je 38,2 mm (<http://www.chmi.cz>). Za stejné období během roku převládá jihozápadní a západní směr větru, průměrná roční rychlost větru je 3 – 4 m.s⁻¹ a průměrný roční tlak vzduchu dosahuje 1016,5 – 1017,0 hPa (Tolozs a kol., 2007).

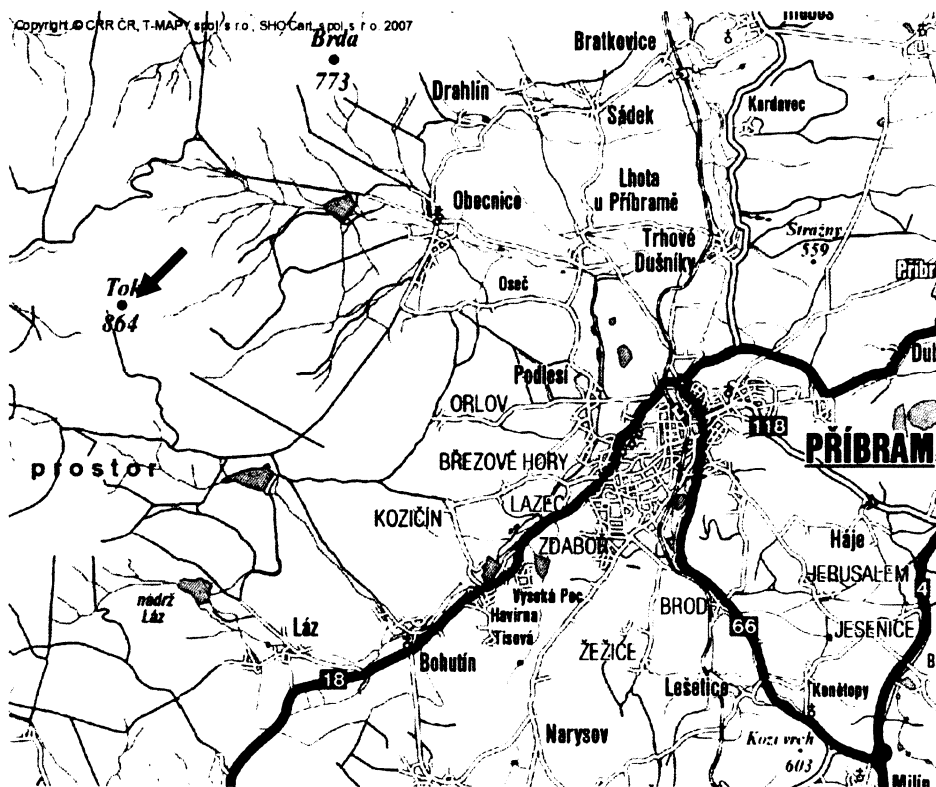
4. METODICKÁ ČÁST

Atmosférické uhlíkaté částice byly získány ze dvou zcela rozdílných zdrojů. Jako první byly extrahovány částice ze vzorků rašeliny odebraných ve vrcholových partiích středních Brd. Další vzorky potom byly získány impaktorem na filtry v Praze 6 Suchbát. Mimo tyto dva typy bylo, pro porovnání výsledků, analyzováno i dřevné uhlí.

4.1. Odběr a příprava vzorků

4.1.1. Odběr a příprava uhlíkatých částic z rašeliny

Již připravené vzorky rašeliny byly získány od Mgr. Milana Zuny, který je odebíral pro svojí diplomovou práci. Z původně odebraných sedmi rašelinných jader vrchovištních rašelinišť z vrcholových partií Brd byl pro naše účely použit jeden. Dohromady šlo o rašelinná jádra z lokalit vzdálených od sebe maximálně 400 m a bylo na nich provedeno datování metodou ^{210}Pb . Tyto lokality leží asi 9 km západně od Příbrami. Na obrázku číslo 13 je mapa oblasti. Červená šipka ukazuje místo odběru vzorků rašeliny.



Obr. 13: Mapa umístění odběru rašelinného jádra. Červená šipka označuje místo odběru. (mapa z <http://tms.iriscrr.cz>)

Úplná metodika odběru rašelinných jader je popsána v práci Zuna (2005). Rašelinná jádra byla odebírána pomocí PVC cylindrických odběráků o průměru 10 cm a délce 60 cm. Ihned po odběru byla jádra i s odběrákem ve svislé poloze zamražena na -20°C . Po vyjmutí z mrazícího boxu bylo jádro vytaženo ze sondy a ještě zmražené nařezáno na 20 ± 3 mm silné plátky. Dalším krokem bylo sušení vzorků za laboratorní teploty a potom následovala homogenizace v achátových miskách a převedení do 100 ml PE lahvíček. Vzorky z těchto lahvíček byly zkoumány v této práci.

Extrakce uhlíkatých částic z rašeliny

Pro extrakci byly použity mladší vrstvy z jednoho rašelinného profilu rozdělené přibližně podle roku do tří skupin (tabulka 2). Proto každá skupina obsahovala více původních vzorků a zabírala tedy větší tloušťku profilu.

Tab. 2: Vzorky vrchovištní rašeliny vrcholové části Brd.

	Vzorek	Houbka [cm]	Stáří roky
Vertikální profil 2C	2C-X	24-18	1894 \pm 17 až 1933 \pm 13
	2C-Y	18-10	1959 \pm 10 až 1987 \pm 3
	2C-Z	10-0	1992 \pm 2 až 2003 \pm 0

K vytvoření směsných vzorků byly použity laboratorní váhy, na kterých bylo odváženo 0,70 g z každého původního vzorku rašeliny. Pokud vzorky obsahovaly více rostlinného materiálu a měly nižší hustotu, byla navážena menší hmotnost z každého původního vzorku. Vždy však byla do jedné směsi použita stejná hmotnost ze všech vzorků v sérii. Podle stáří byly jednotlivé vzorky smíchány a převedeny do teflonových nádob, ve kterých prošli extrakcí.

Extrakce probíhala v několika fázích. V první fázi se ke smíšenému vzorku přililo 80 ml 0,1 M NaOH a vzorky zůstaly uloženy v klidu. Dvakrát denně byly promíchány. Po dvou dnech byly vzorky postupně promývány na filtrech 0,45 μm dokud se pH nesnížilo (pH po promývání na cca 8). Tímto postupem byly odstraněny z rašeliny fulvokyseliny a huminové kyseliny.

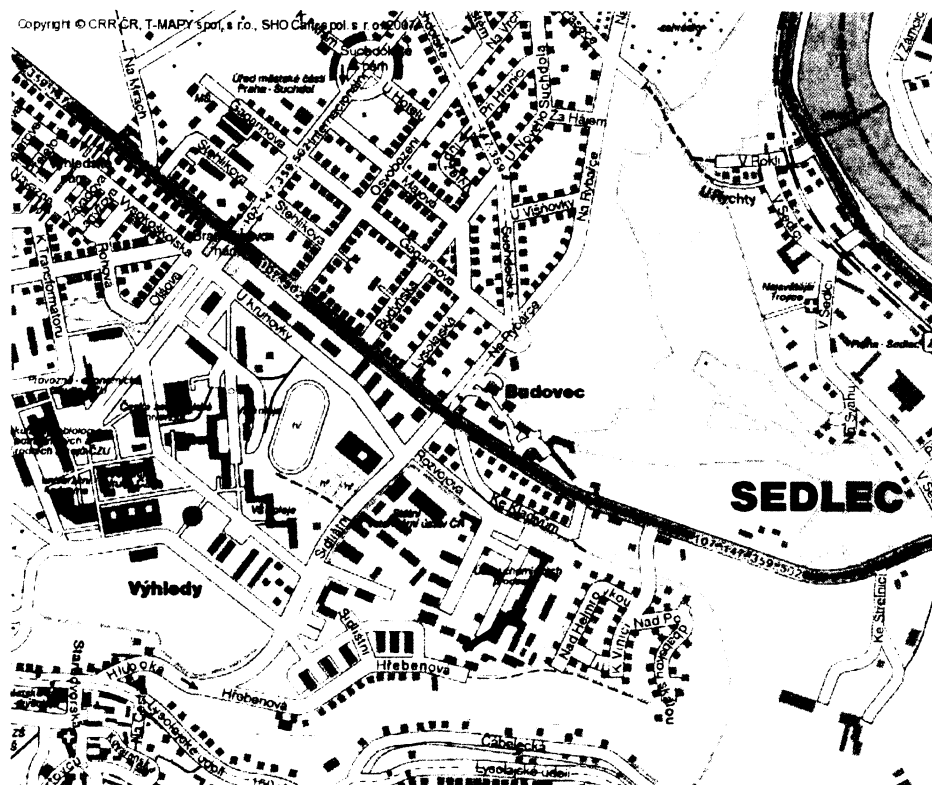
V další etapě bylo k promytým rašelinným vzorkům přilito 30 ml 35% HCl a stejné množství HF. Vzorky se nechaly za občasného promíchání rozkládat. Po dvou dnech byly plastovou injekční stříkačkou odebrány svrchní vrstvičky, které se daly do samostatných teflonových nádob. Ve svrchní vrstvičce byl předpokládán výskyt převážně uhlíkatých částic. Zbytek směsi kyselin byl odlit a vzorky se doplnily 50 ml HF. Vzorky byly opět ponechány v klidu se tři dny rozkládat a poté z nich byly odebrány povrchové vrstvičky. Nakonec bylo nutné vzorky důkladně propláchnout destilovanou vodou, dokud se ještě tvořil na povrchu povlak. Proplachování probíhalo tak, že se každý den odsál povlak z povrchu a opatrně odlila směs kyselin. Zbytek v teflonové nádobě se dolil destilovanou vodou. Tento postup se opakoval několik dní. Vyextrahovaný a také destilovanou vodou promytý materiál byl nalit na čistá hodinová sklíčka a vysušen pod lampou. Takto byly připraveny vzorky pro další analýzy.

4.1.2. Odběr a příprava vzorků atmosférických částic

Vzorky atmosférických aerosolů byly získány od Ing. Jaroslava Schwarze, CSc. z Ústavu chemických procesů AV ČR. Tyto vzorky byly odebrány Bernerovým nízkotlakým kaskádním impaktorem (Berner low pressure cascade impactor, BLPI) na filtry v Praze 6, Suchdol na dvoře budov tohoto ústavu. V přibližně dvoumetrové výšce nad zemí. Na obrázku 14 je červenou šipkou naznačeno místo odběru.

Impaktor je zařízení, ve kterém jsou částice separovány z proudu aerosolu překážkou postavenou proudem do cesty. Částice s vyšší setrvačností při změně směru proudu narážejí na impakční podložku a jsou na ní zachyceny. Vzduch je nasáván skrz soustavu trysek, přičemž částice s největším průměrem se zachytávají nahoře a ty malé propadají až k nejspodnější podložce (Schwarz, 17.4 2007, ústní sdělení).

Pro naši analýzu byly použity vzorky ze čtyřadvacetihodinové expozice z 16.4. 2003 13:40 hod až 17.4. 2003 13:46 hod. Vybraly jsme dva vzorky z jednoho odběru. Na prvním vzorku, který je označen IT 0604 (tedy čtvrté patro impaktoru), jsou částice o průměru 164-249 nm (tzv. dolní a horní mezní průměr patra) a na vzorku IT 0606 jsou částice o velikosti 436 - 858 nm.



Obr. 14 : Mapa území odběru atmosférických aerosolů impaktorem. Šipka ukazuje na přibližnou polohu odběrného místa. (<http://tms.irisr.cz>)

4.2. Datování rašelinných profilů metodou ^{210}Pb

Vzorky, které byly použity v této práci byly datovány metodou ^{210}Pb . V této práci byly použity vzorky s již určeným stářím, proto zde není popsán princip metody a ani postup práce, či informace o použitých přístrojích. Informace o této metodě, přesný popis postupu práce při přípravě vzorků pro datování a vlastní metodika datování je uvedena v práci Zuna (2005).

4.3. Strukturní analýza atmosférických uhlíkatých částic

4.3.1. Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Snímky z transmisní elektronové mikroskopie byly pořízeny na Université Pierre et Marie Curie v Paříži ve Francii.

Měření bylo realizováno na přístroji JEOL-JEM-2010 electron microscope. K emisi elektronů z termoemisní trysky byla využita energie 200 kV. Nejčastěji bylo využito zvětšení 400 kX (tzn. zvětšení 400 000krát). Transmisní mikroskop byl vybaven energiově disperzním rentgenovým spektrometrem. Díky tomu byla získána spektra atmosférických uhlíkatých částic a určeno jejich orientační prvkové složení. Jednotlivé obrazy byly snímány na fotografické filmy, vyvolány ve fotolaboratoři a následně převedeny do digitální podoby pomocí scanneru s vysokým rozlišením výsledného obrazu.

Kromě částic vyextrahovaných z rašeliny a atmosférických aerosolů, byl pomocí TEM zkoumán i vzorek dřevěného uhlí. Malý úlomek dřevěného uhlí bylo nutné před nanesením na mřížku nadrtit najemno v achátové misce. Vzorky rašeliny z hodinových sklíček a atmosférické částice z filtrů se pomocí očištěných žiletek opatrně odebraly a byly smíchány s ultračistým lihem.

Nanášení vzorku na Cu mřížku

Na podložní sklíčko omyté ultračistým lihem byla namotána teflonová páska a na ní položeny dvě mřížky používané v transmisní elektronové mikroskopii. Dvě mřížky byly používány pro jeden vzorek. Suspenze ultračistého lihu a vzorku byla nanášena pomocí mikropipety na mřížky. Mřížky potom byly sejmuty ze sklíčka a uloženy do zásobníku.

4.3.2 Ramanova mikrospektrometrie

Strukturní analýza byla provedena na Ústavu geochemie mineralogie a nerostných zdrojů PŘF UK. Analýzy byly provedeny Ramanovým mikrospektrometrem inVia Reflex od firmy Renishaw spojeným s CCD detektorem. Ramanův mikrospektrometr využívá řídicí software Wire 2.0. Vzorky byly nanášeny na podložní sklíčko a měřeny v rozmezí $600 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ (vibrační přechody 1. řádu) a vibrační přechody 2. řádu byly měřeny v pásu $2700 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Excitace byla prováděna Ar-ontovým laserem o vlnové délce 514,5 nm s využitím energie 1%. Pro získání kvalitních spekter bylo nutné využít 30 akumulací. Výsledná Ramanova spektra byla upravena programem GRAMS/AI (Thermo Elektron Corporation).

4.4. Chemická analýza a elektronová mikroskopie uhlíkatých částic

4.4.1. Skenování elektronová mikroskopie

Ke stanovení morfologie jednotlivých částic byla použit přístroj JEOL JSM-6380 Scanning Elektron Microscope, který je instalován v Ústavu geologie a paleontologie. Tady byly vzorky také pokoveny tenkou vrstvou zlata. Při tvorbě snímků byly použity vyšší urychlovací energie. Na některé snímky stačila energie 10kV a na některé až 30 kV.

Příprava vzorků pro skenovací elektronovou mikroskopii

Vzorky atmosférických aerosolů byly opatrně sejmuty pinzetou z filtrů a přeneseny na speciální oboustrannou lepicí pásku určenou pro použití při skenovací elektronové mikroskopii. Tato páska již byla jednou stranou přilepena na hlinkových válečcích. Pro získání kvalitních obrazů musí být vzorky dobře elektricky a tepelně vodivé. Proto byly vzorky poté pokoveny slabou vrstvou zlata, umístěny do držáku a vloženy do přístroje.

4.4.2. Chemická analýza a elektronová mikroskopie uhlíkatých částic

Vlastní chemická analýza a rovněž i elektronová mikroskopie byla provedena na Ústavu geochemie mineralogie a nerostných zdrojů PŘF UK. Povrchová bodová chemická analýza uhlíkatých částic byla realizována pomocí energiově disperzního analyzátoru rentgenových paprsků od firmy OXFORD, který byl připojen k rastrovacímu elektronovému mikroskopu CamScan (dále REM-EDA).

Průměr soustředěného rentgenova paprsku byl 1 μm a průměr analyzované oblasti byly tedy o něco větší, hloubka byla různá v závislosti na analyzovaném materiálu. I přes velkou snahu správně kalibrovat přístroj, byly chyby měření značné. Bylo to způsobeno převážně nerovností povrchu analyzovaného preparátu. Větší chybou jsou zatíženy prvky lehčí s nižším protonových číslem. Měřeny byly prvky C, O, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Au, Pb. Vzorky byly pokoveny tenkou vrstvičkou zlata, což rovněž snižuje přesnost měření (k dispozici byly ke kalibraci pouze standardy pokryté tenkou vrstvou uhlíku).

5. VÝSLEDKY

5.1. Výsledky studia uhlíkatých částic z rašelinných profilů

Uhlíkaté částice z rašelinišť odebraných ve vrcholových partiích Brd byly získány z jednoho profilu. Z vertikálního profilu 2C byly získány uhlíkaté částice různého stáří. Vzorek označený 2C-X pochází z hloubky 24-18 cm a stáří bylo určeno na rozmezí let 1894 ± 17 až 1933 ± 13 . Mladší vzorek 2C-Y je z hloubky 18-10 cm, což odpovídá létům 1959 ± 10 až 1987 ± 3 . Z nejsvrchnější části rašelinného profilu (vzorek 2C-Z), která odpovídá létům 1992 ± 2 až 2003 ± 0 , se nepodařilo získat žádné uhlíkaté částice. I přes snahu získat z rašeliny zcela čisté vzorky uhlíkatých částic se to, za pomoci výše zmíněných postupů, nepodařilo a ve vzorcích zůstalo mnoho minerálních i organických zbytků, které velmi komplikovaly pozdější analýzy.

5.1.1. Strukturní analýza uhlíkatých částic

Struktura uhlíkatých částic byla studována vyhodnocením snímků z transmisního elektronového mikroskopu (TEM) a Ramanovou mikrospektrometrií. V prvním přiblížení stupně karbonifikace a grafitizace na základě snímků z TEM lze konstatovat, že slabě vyvinutý uhlíkatý materiál je tvořen základními strukturními jednotkami, které nejsou paralelně uspořádány, zatímco pro grafitické částice je charakteristická paralelní asociace celá planárních grafenových vrstev.

TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (TEM)

- Uhlíkaté částice z hloubky 24-18 cm (vzorek 2C-X)

V těchto rašelinných vzorcích byly zjištěny dva rozdílné typy částic s odlišnou strukturou uhlíkaté hmoty. A tedy dva odlišné typy uhlíkatých částic:

- a) Amorfni uhlíkaté částice
- b) Částice black carbon

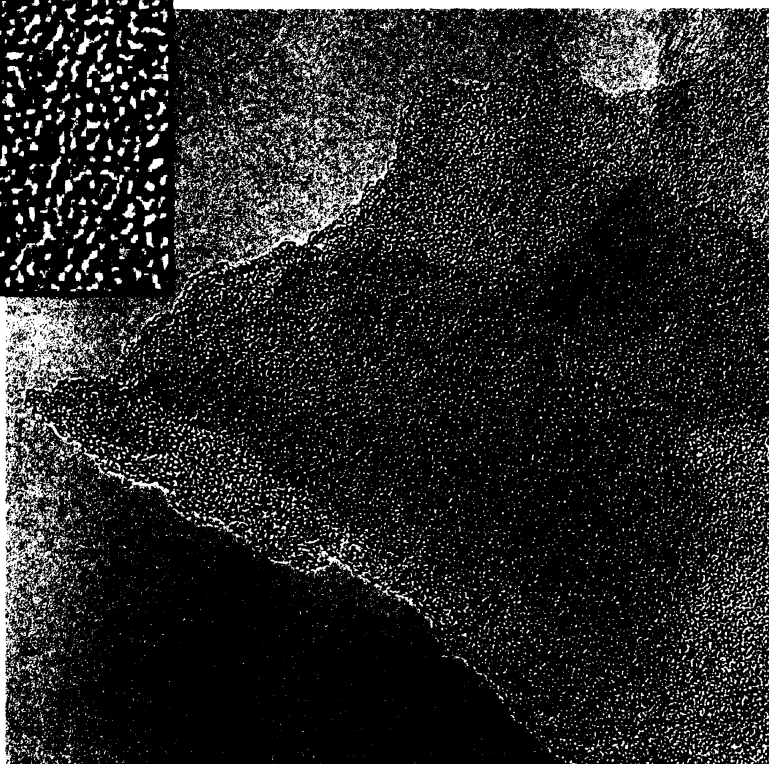
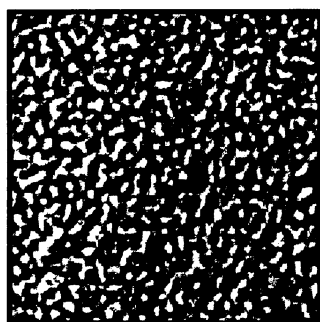
a) Amorfni uhlíkaté částice

Snímky pořízené TEM jsou uvedené na obrázku 15A a B. Ze snímků je patrná struktura uhlíkatého materiálu, která je v tomto případě zcela neuspořádaná. Tato struktura připomíná strukturní charakteristiky získané při studiu dřevěného uhlí. V detailu obrázku 15B nelze pozorovat grafenové vrstvy, ale je zde patrná pouze neuspořádaná hmota tvořená základními strukturními jednotkami. Takové uspořádání je typické pro amorfni uspořádání.



A

0 5 10 15 nm



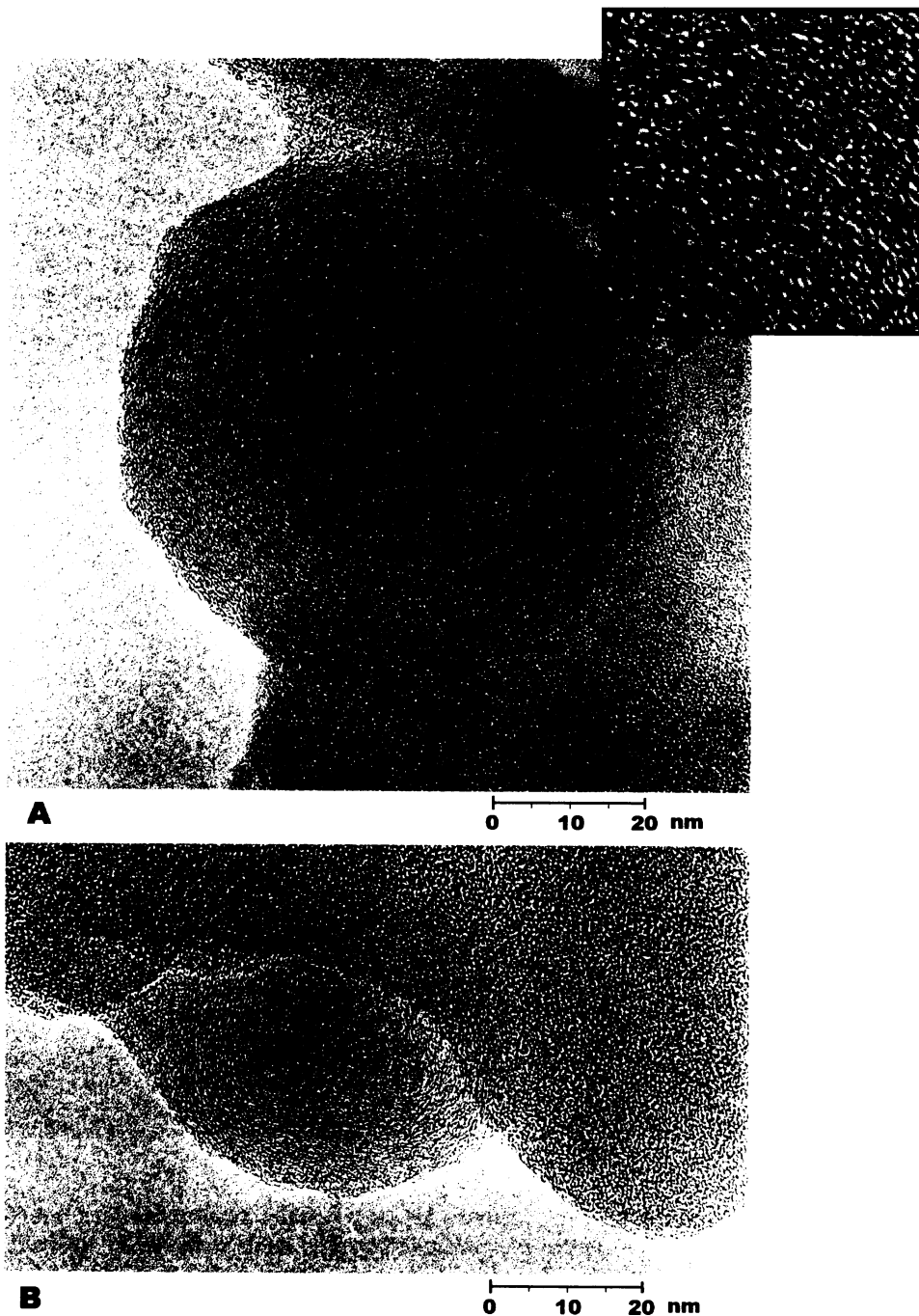
B

0 10 20 nm

Obr. 15: Transmisní elektronová mikroskopie. Amorfni uhlíkaté částice. Ke snímku A patří bodová chemická analýza z obrázku číslo 26 ze strany 45. Na obrázku B je další uhlíkatá částice s detailem v rámečku.

b) Částice black carbon

Ve vzorku se vyskytovalo několik částic o velikostech 40 – 70 nm. Tento typ částice je na obrázku číslo 16A a B. Obrázek 16A dokládá charakteristické koncentrické uspořádání „učesaných“ a částečně propojených základních strukturních jednotek. Toto uspořádání lze dobře pozorovat také v detailu na obrázku 16A. Jde o částice black carbon, jejichž vznik může být vázán na spalovací procesy, nelze ani vyloučit zdroj ve formě výfukových sazí z dieselových motorů. Těmto aspektům se budeme věnovat v diskusi. Na obrázku 16B je tento typ částice zakryt amorfním typem.



Obr. 16: Transmisní elektronová mikroskopie. Na obrázku A je částice black carbon, ke které patří bobová chemická analýza na obrázku číslo 27 ze strany 45. V rámečku je detail této částice, na kterém je velmi dobře vidět typická „cibulovitá“ struktura. Obrázek B ukazuje taktéž částici black carbon, která je ale z půlky překryta amorfni uhlíkatou formou.

- Uhlíkaté částice z hloubky 18-10 cm (vzorek 2C-Y)

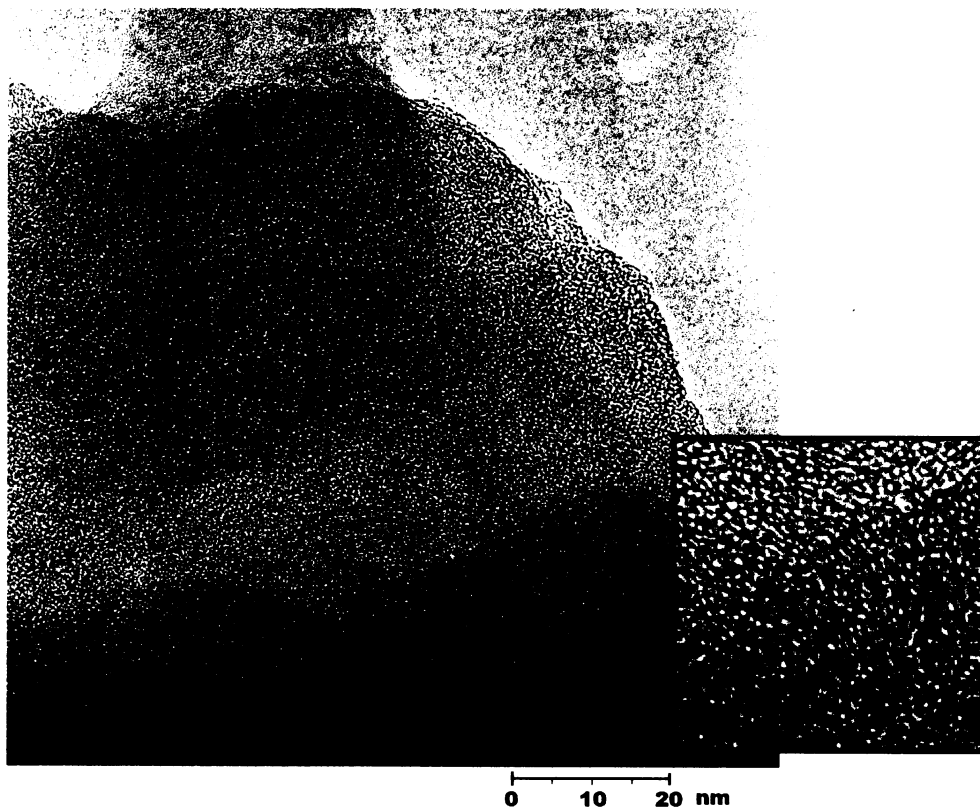
Tento vzorek obsahuje pestřejší škálu typů uhlíkatých částic různého strukturního uspořádání.

Přítomné strukturní typy uhlíkatých částic:

- Amorfní uhlíkaté částice
- Částice black carbon
- Částice, které nemají koncentricky uspořádané vrstvy
- Částečně grafitizovaný uhlík

a) Amorfní uhlíkaté částice

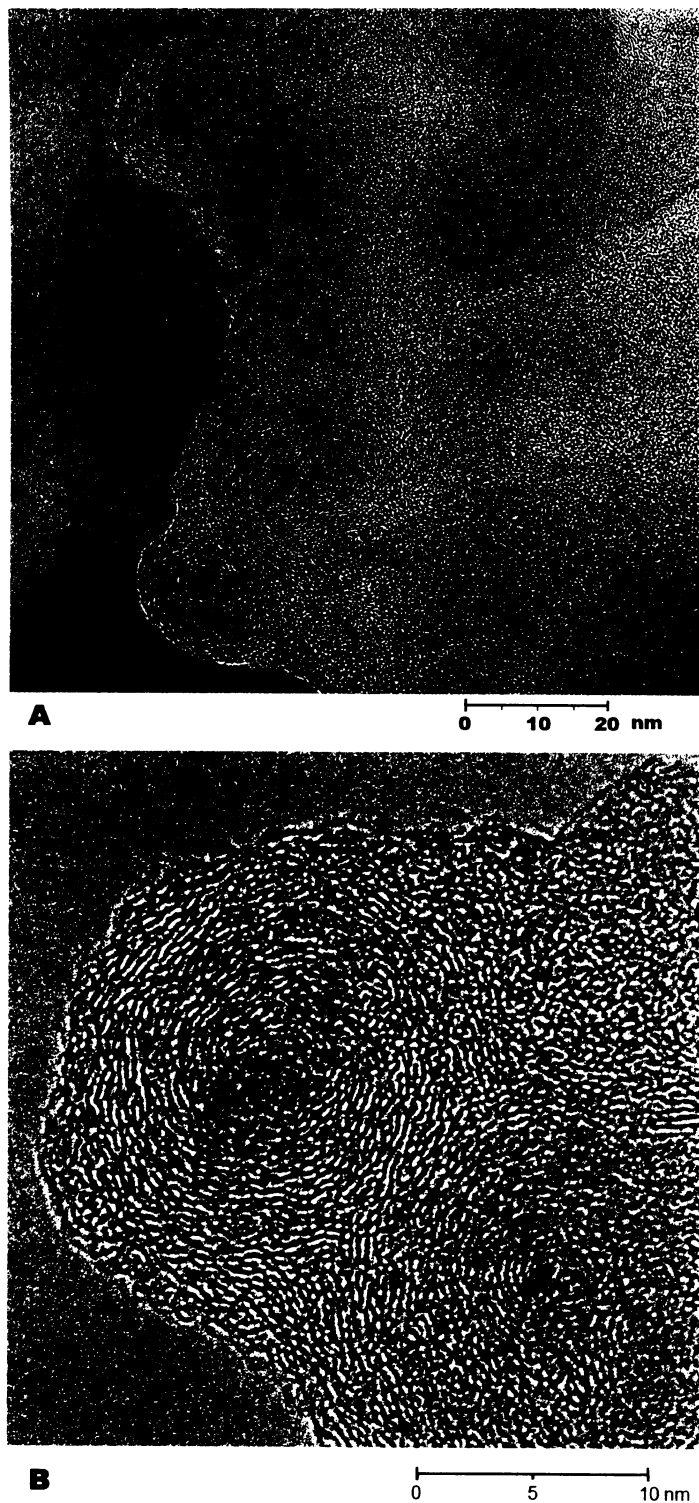
Prvním strukturním typem je amorfní uhlíkatá částice, nebo je uhlík jenom slabě uspořádán (tento typ je velmi podobný dřevěnému uhlí). Tento typ, který byl ve vzorku hojně zastoupen, je na obrázku číslo 17. V některých částech převážně amorfního uhlíku se vyskytovaly známky slabého „učesání“ strukturních jednotek. Na detailu vpravo je zvětšena část se zřetelnými náznaky subparalelního uspořádání základních strukturních jednotek.



Obr. 17: Transmisní elektronová mikroskopie. Na snímku je amorfní uhlíkatá částice získaná z rašelinného profilu z hloubky 18-10 cm. V dolní polovině obrázku jsou známky vyššího strukturního uspořádání uhlíku, které jsou lépe viditelné v detailu vpravo.

b) Částice black carbon

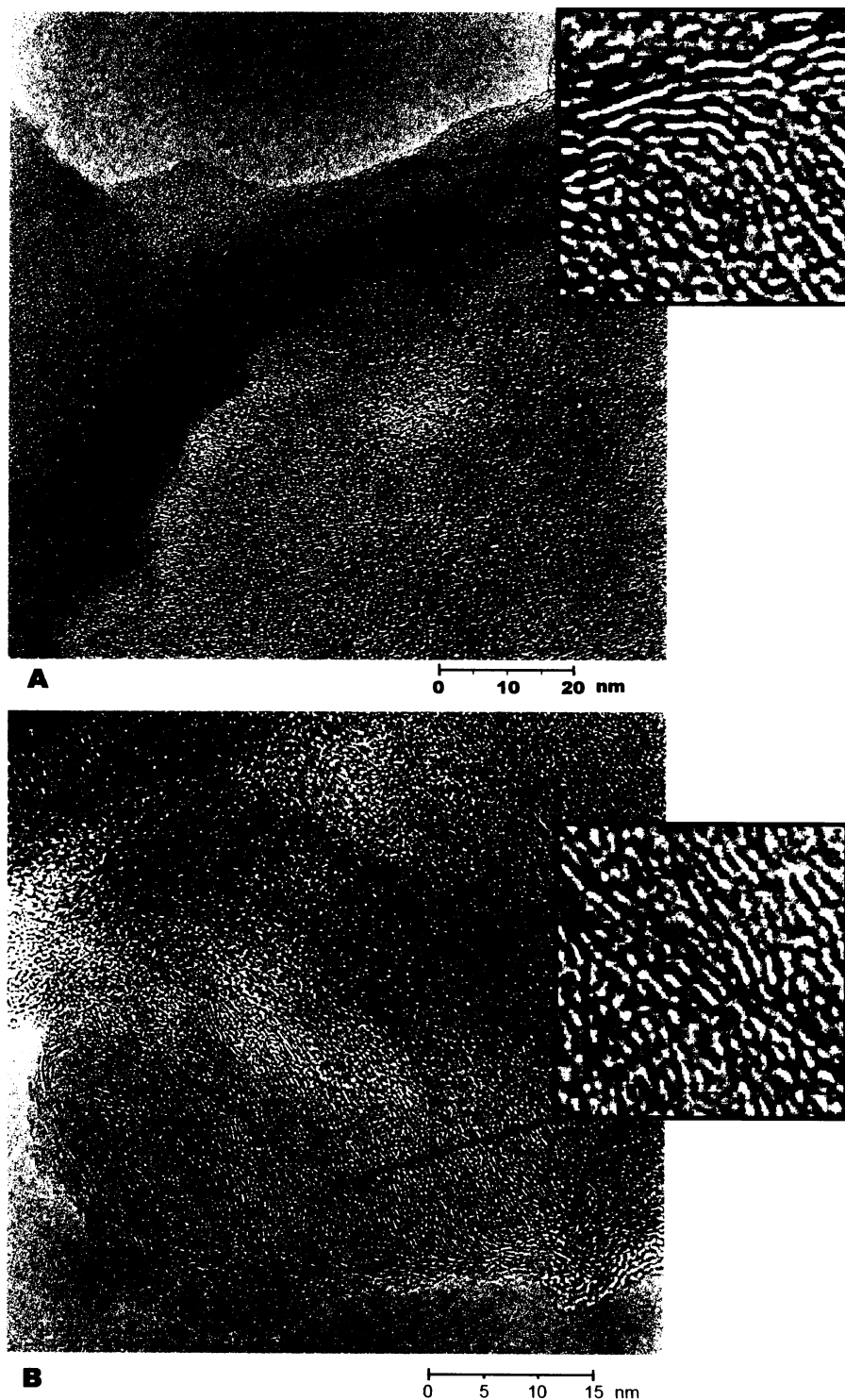
Ve vzorku se dále vyskytovaly částice black carbon s průměrem cca od 15 do 35 nm a typickou „slupkovitou“ (cibulovitou) strukturou. Oproti vzorku 2C-X jednotlivé částice společně vytvářejí agregáty. To je vidět na obrázku 18A. Na mnohých získaných snímcích jsou dobře vidět střední polohy jednotlivých částic. Takto identifikované částice jsou menší než v předchozím vzorku a ačkoliv tvoří agregáty, mají stejnou strukturu.



Obr. 18: Transmisní elektronová mikroskopie. Na snímku A je více částic typu black carbon, které dohromady tvoří agregát. Černým rámečkem je označena oblast, jejíž detail je na vedlejším obrázku B. Černé šipky na snímku B značí střední polohy jednotlivých částic black carbon.

c) Částice, které nemají koncentricky uspořádané vrstvy

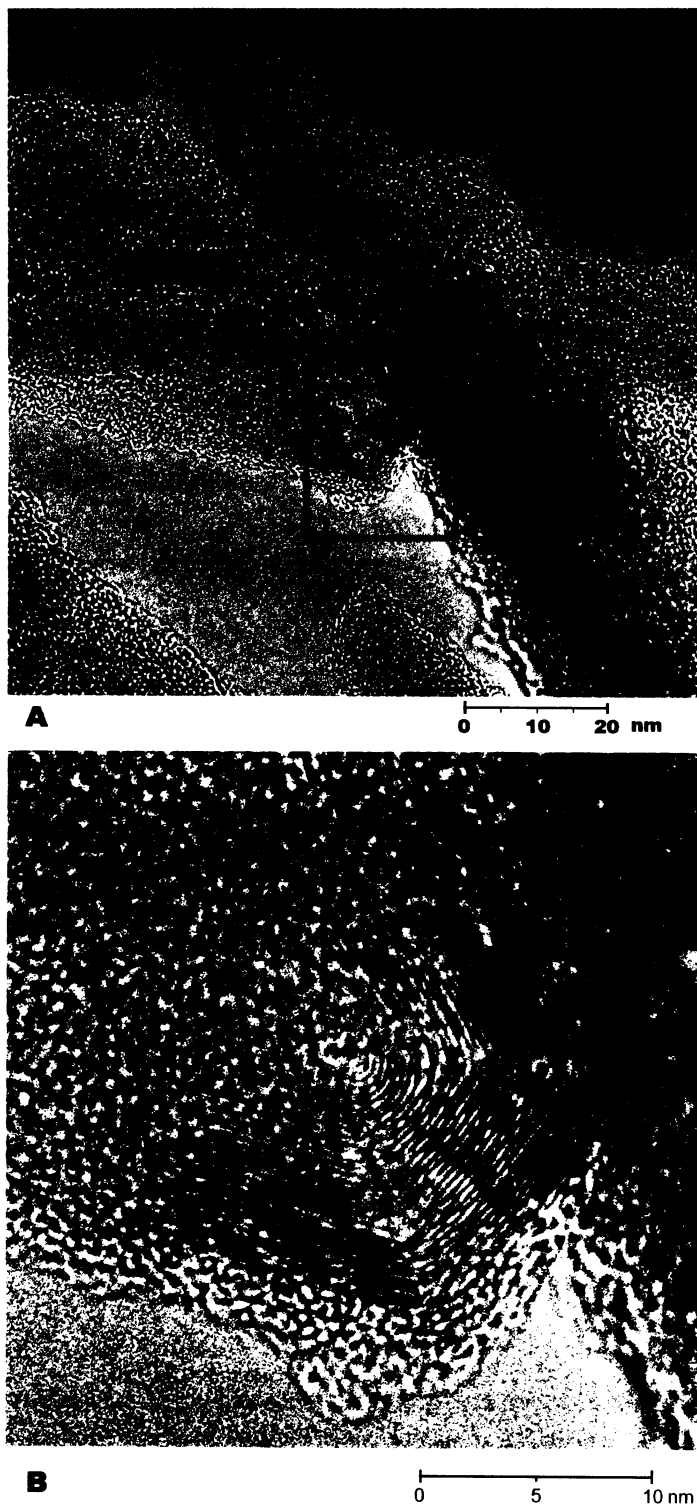
Dalším strukturně odlišným typem, který je na obrázku 19A a B, jsou částice s lokálně vyšším uspořádáním základních strukturních jednotek proměnlivé délky. Tyto částice nemají koncentrickou mikrotexturu, jako například částice carbon black, což je zvláště dobře vidět na detailu v rámečku k obrázku 19A. Na obrázku 19B je uhlíkatá částice stejného typu.



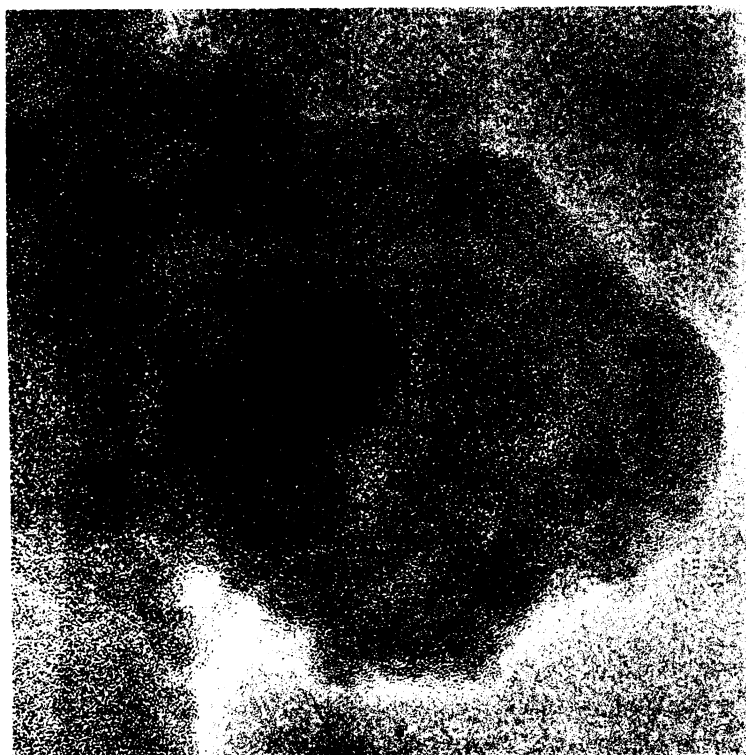
Obr. 19: Transmisní elektronová mikroskopie. Na obrázku A je uhlíkatá částice, která nemá koncentricky uspořádané vrstvy. V černém rámečku je zvětšený výřez, na kterém jsou velmi dobře patrné grafitické vrstvy. Na snímku B je jiná uhlíkatá částice téhož typu.

d) Částečně grafitizovaný uhlík

Na obrázcích 20 a 21 jsou snímky posledního typu strukturního uspořádání uhlíkaté hmoty, které byly nalezeny ve vzorku rašeliny z hloubky 18-10 cm. Jde o částečně grafitizovaný uhlík. Tyto částice značně připomínají strukturní uspořádání uhlíku vzniklého katalytickými, nebo vysokotermálními procesy. Snímek celé částice je na obrázku 20A. Snímek 20B byl získán větším zvětšením a jsou zde velmi dobře vidět paralelně uspořádané grafitické vrstvy. Na snímku 21A je jiná uhlíkatá částice s paralelně uspořádanými grafitickými vrstvami. Detail je opět na obrázku vpravo s označením 21B.

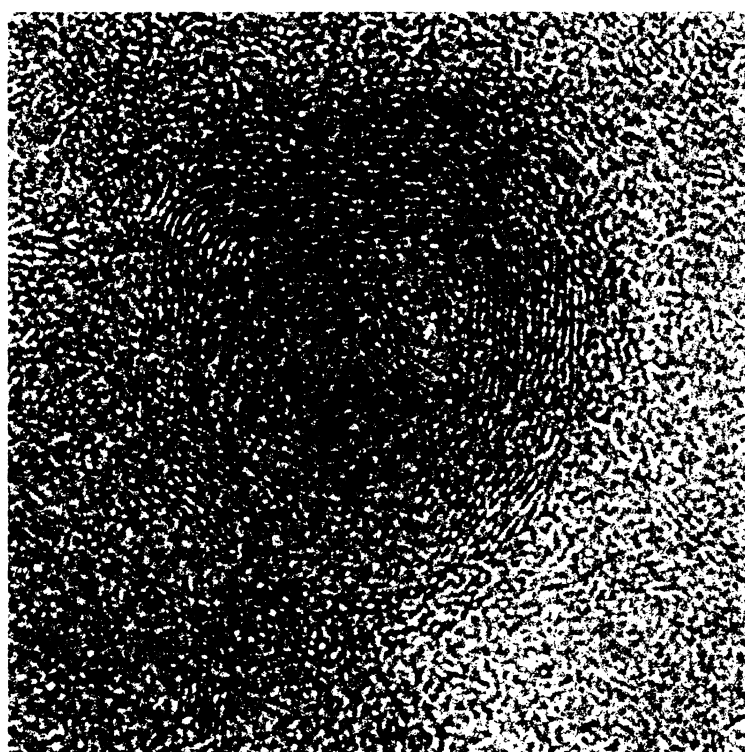


Obr. 20: Transmisní elektronová mikroskopie. Na snímku A je uhlíkatá částice s vyšším stupněm strukturního uspořádání. Černý rámeček označuje místo detailu grafitického uhlíku ze snímku B.



A

0 10 20 nm



B

0 5 10 nm

Obr. 21: Transmisní elektronová mikroskopie. Na obrázku A je uhlíkatá částice s paralelně uspořádanými vrstvami. Detail černě označené oblasti je na snímku B.

RAMANOVA MIKROSPEKTROMETRIE

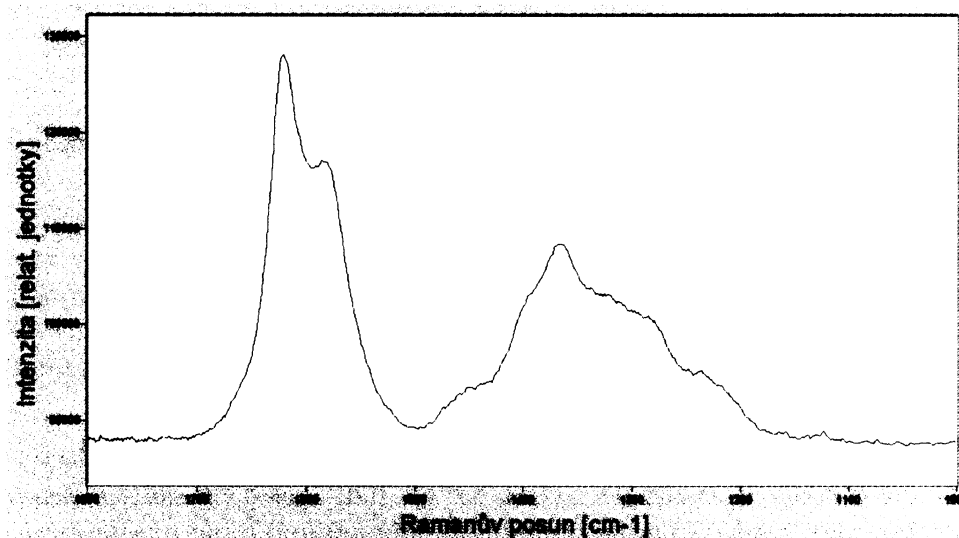
Měřením uhlíkatých částic extrahovaných ze svrchních částí brdských vrchovišť byla získána Ramanova spektra prvního řádu, která mají rozsah $600 - 2000 \text{ cm}^{-1}$. V Ramanových přechodech druhého řádu, které mají rozsah $2700 - 3500 \text{ cm}^{-1}$, nebyly žádné výrazné charakteristiky typické pro grafit.

- Uhlíkaté částice z hloubky 24-18 cm (vzorek 2C-X)

Ramanova spektra prvního řádu získaná z tohoto vzorku ukazovala charakteristiky podobné jiným spektrům vzorků uhlíkatých materiálů. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce číslo 3. Výraznou odlišností, která se vyskytovala při všech měření, byla přítomnost pásu v oblasti s výraznými maximy okolo 1616 cm^{-1} a ve velké blízkosti tohoto pásu je zjištěn i pás s hodnotami okolo 1580 cm^{-1} , který odpovídá G pásu. Tedy pásu, který má vysokou intenzitu a je velmi úzký a výrazný v grafitu. Výrazná maxima okolo 1616 odpovídají D' pásu. Tento pás je, stejně jako D pás, zde s maximy okolo 1360 cm^{-1} , charakteristický pro neuspořádaný uhlík.

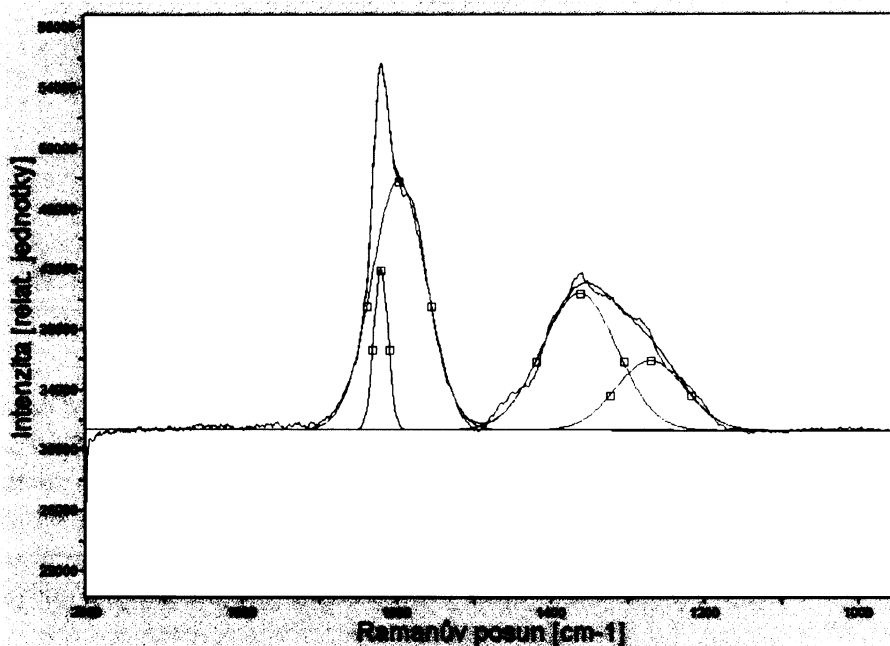
Ramanovo spektrum na obrázku číslo 22 se skládá ze dvou hlavních pásů s maximy okolo 1617 cm^{-1} (odpovídá D' pásu) a okolo 1368 cm^{-1} (koresponduje s D pásem), který je charakteristický pro neuspořádaný uhlík. V blízkosti D' pásu se objevuje výrazný pás s mnohem nižší intenzitou v oblasti okolo 1580 cm^{-1} , který odpovídá G pásu. Tento pás, který zpravidla kulminuje okolo 1580 cm^{-1} , je charakteristický pro ideální grafitovou mřížku. Poměr ploch jednotlivých pásů typických pro grafit $R2=D/(D+G+D')$ je $0,70$ a podle tohoto výpočtu se jedná o strukturně neuspořádaný uhlíkatý materiál.

Mimo tyto výrazné charakteristiky, byly ve spektru zjištěny ještě dva další pásy s velmi slabou intenzitou (maxima okolo 1451 cm^{-1}), které nejsou známy ze žádného uhlíkatého materiálu, a jde zřejmě o odlišnou látku přítomnou ve sledovaném materiálu.



Obr. 22: Ramanovo spektrum uhlíkaté částice z rašeliny z hloubky 24-18

Ramanovo spektrum jiné uhlíkaté částice na obrázku 23 je rozdělené čtyřmi Gaussovými křivkami, pro zvýraznění jednotlivých pozorovaných pásů. Pás v oblasti 1620 cm^{-1} , odpovídá D' pásu. V jeho blízkosti, v pásu okolo 1597 cm^{-1} , byl identifikován G pás. D pás má svá maxima okolo 1363 cm^{-1} . Tento pík má nepravidelný tvar a jde o charakteristiku o nízké intenzitě. Dále byl touto procedurou identifikován další pás v oblasti okolo 1270 cm^{-1} , tento pás není znám z uhlíkatého materiálu. Stupeň strukturního uspořádání se dá určit podle poměru ploch (R2) jednotlivých maxim ve spektru. Poměr ploch jednotlivých pozorovaných pásů ($R2=D/(D+G+D')$) je 0,39 a podle tohoto výpočtu se jedná o materiál s vyšším stupněm strukturního uspořádání. Poměr intenzit R1 ($R1=D/G$) je 0,55.

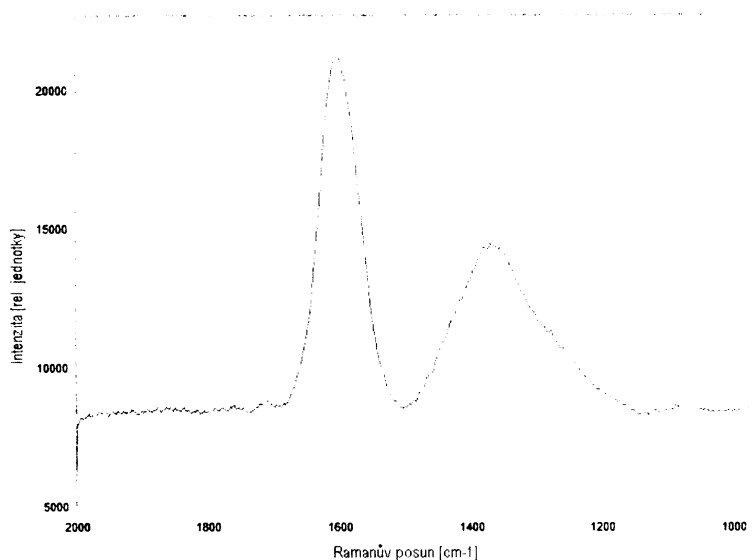


Obr. 23: Ramanovo spektrum uhlíkaté částice z rašeliny z hloubky 24-18 cm, které je rozdělené třemi Gaussovými křivkami, kterými byly lokalizovány tři pásy D', G a D.

- Uhlíkaté částice z hloubky 18-10 cm (vzorek 2C-Y)

V tabulce číslo 3 jsou uvedena získaná Ramanova spektra uhlíkatých částic z mladších vzorků rašeliny, která vykazují velmi podobné hodnoty. Spektrum přechodů prvního řádu se skládá ze dvou pásů, ve spektru přechodů druhého řádu nebyly žádné výrazné pásy. První pás má maxima v oblasti okolo 1370 cm^{-1} a odpovídá hodnotám pro D pás, tedy pro pás poukazující na strukturní neuspořádanost uhlíku. Druhá maxima okolo 1600 cm^{-1} odpovídají hodnotám publikovaným pro G pás.

Na obrázku číslo 24 je Ramanovo spektrum atmosférické uhlíkaté částice extrahované z rašelinné hmoty. Výrazné maximum v oblasti 1601 cm^{-1} se shoduje s G pásem. V oblasti kolem 1370 cm^{-1} , je maximum méně intenzivního a širokého píku, který koresponduje s D pásem. Toto spektrum odpovídá amorfnímu uspořádání uhlíkaté hmoty. Ostatní charakteristiky nebyly ve zkoumaném vzorku zjištěny. Poměr intenzit maxim pásů D a G (I_D/I_G)(R1) je 0,68, což je 68%. D pík je tím výraznější, čím je vyšší neuspořádanost grafitické struktury, proto je tento poměr nástrojem pro přesné vyhodnocení poruch v grafitové mřížce. Poměr ploch jednotlivých pásů R2 je 0,58.



Obr. 24: Ramanovo spektrum uhlíkaté částice získané z rašeliny z hloubky 18-10

Všechny získané hodnoty pro G pás se pohybují v rozmezí 1600 až 1603 cm^{-1} a průměrně má tento pás maximum v oblasti 1602 cm^{-1} . Hodnoty pro D pás mají maxima v rozmezí 1357 až 1377 cm^{-1} . Průměrná hodnota maxim pro D pás je 1369 cm^{-1} . Pouze při jednom měření se objevily charakteristiky kulminující na hodnotách 1830 a 1876 cm^{-1} . Tyto maxima se nepodařilo správně identifikovat a jde s největší pravděpodobností o neznámou příměs ve vzorku. Poměry intenzit (R1) dvou výrazných maxim se pohybují v rozmezí 0,68 – 0,92. Parametr R2 je v rozmezí 0,58-0,70.

Tab. 3: Ramanova mikrospektrometrie. Výsledky studia uhľikátých častíc získaných separací z rašeliny.

Uhľikáté častice z hĺbky 24-18 cm (vzorek 2C-X)

GRAMS		Maxima	Intenzita		Šírka	Plocha	Poměr intenzit R1=D/G	Prostorový koef. R2=D/(G+D+D')	WIRE		Šírka	Plocha	Poměr intenzit R1=D/G	Prostorový koef. R2=D/(G+D+D')
			Maxima	Intenzita					Maxima	Intenzita				
1	D'	1623	16980	20	356291				1 617	159 030	68	47 692 900		
	G	1597	30537	80	2595830	0,20	0,09	Nepodařilo se získat data				Ne lze	0,70	
	D	1374	6259	45	300074			1 368	114 050	72	111 021 000	vypočítat		
2	D'	1620	29857	21	653206				1 615	704 544	64	294 092 000		
	G	1594	57080	81	4918306	0,46	0,29	Nepodařilo se získat data				Ne lze	0,66	
	D	1367	26115	80	2226168			1 369	532 603	44	567 118 000	vypočítat		
3	D'	1620	10730	21	244311				1 616	67 180	66	18 561 000		
	G	1597	16480	83	1461579	0,55	0,39	Nepodařilo se získat data				Ne lze	0,66	
	D	1363	9075	114	1100179			1 357	45 125	115	36 148 400	vypočítat		

Uhľikáté častice z hĺbky 18-10 cm (vzorek 2C-Y)

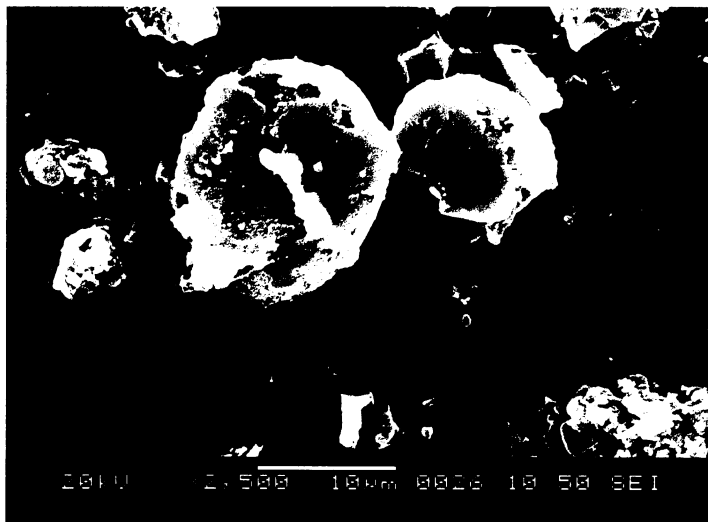
GRAMS		Maxima	Intenzita		Šírka	Plocha	Poměr intenzit R1=D/G	Prostorový koef. R2=D/(G+D+D')	WIRE		Šírka	Plocha	Poměr intenzit R1=D/G	Prostorový koef. R2=D/(G+D+D')
			Maxima	Intenzita					Maxima	Intenzita				
1	G	1602	15532	76	1253431	0,48	0,45	1603	57827	75	18758700	0,74	0,70	
	D	1373	7467	129	1023079			1377	42968	99	43676900			
2	G	1599	7678	70	575123	0,44	0,47	1601	29682	66	9530200	0,74	0,68	
	D	1349	3345	145	515714			1355	22047	2	20557500			
3	G	1602	5321	88	498062	0,75	0,55	1603	20853	81	7452010	0,92	0,61	
	D	1356	4010	143	611540			1375	19236	2	11744000			
4	G	1600	12922	70	968007	0,44	0,50	1601	25537	68	6295780	0,68	0,58	
	D	1357	5646	161	967625			1370	17386	2	8765240			

5.1.2. Chemická analýza a elektronová mikroskopie uhlíkatých částic

Za pomoci skenování elektronové mikroskopie se podařilo získat snímky jenom několika málo uhlíkatých částic. Výsledné obrázky však lze považovat za uhlíkaté částice jenom na základě jejich morfologie. Energiově disperzním analyzátozem rentgenových paprsků, který je vybavený rastrovacím elektronovým mikroskopem (REM EDA), bylo měřeno chemické složení uhlíkatých částic. Alespoň částečně uspokojivé výsledky byly získány z tohoto měření pouze z hloubky 18-10 cm, tedy ze vzorku 2C-Y. U vzorku 2C-X jsou uvedena spektra naměřená energeticky disperzním spektrometrem, kterým byl vybaven transmisní elektronový mikroskop.

- Uhlíkaté částice z hloubky 24-18 cm (vzorek 2C-X)

Pomocí skenování elektronové mikroskopie bylo nalezeno několik částic o velikosti přibližně 3 – 20 μm , které mají výrazný sférický tvar. Na obrázku 25 jsou dvě částice zobrazeny. Svým tvarem se výrazně odlišují od okolní hmoty.



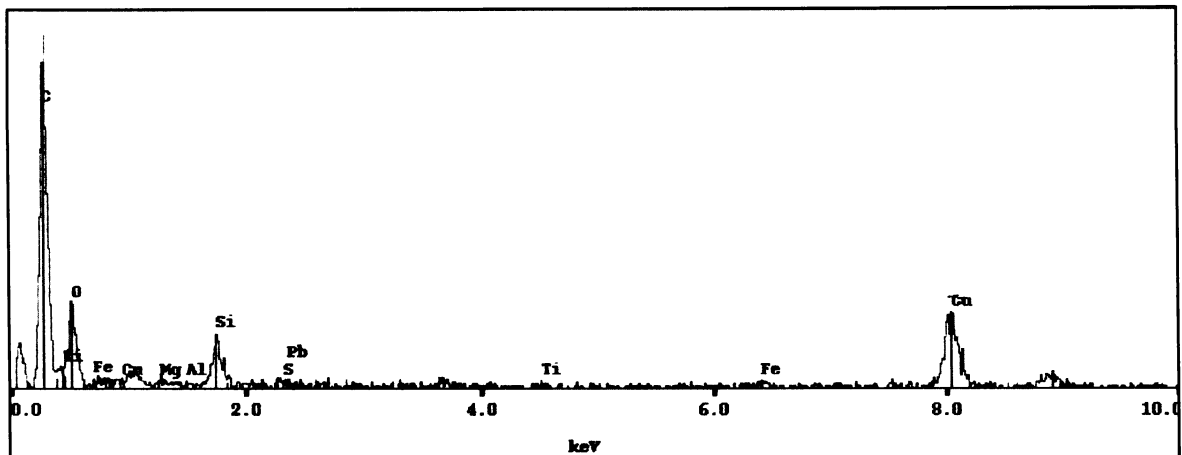
Obr. 25: Skenovací elektronová mikroskopie. Sférická uhlíkatá částice, která vznikla spalováním fosilních paliv.

REM-EDA měření se nepodařilo získat žádný snímek uhlíkaté částice z tohoto vzorku a ani kvalitní analýzu. Je to způsobeno nečistotami, které ve vzorku zůstaly i po separaci kyselinami. Jediná uspokojivá analýza je z TEM snímkování.

Chemické analýzy částic zobrazených na obrázku číslo 15 a 16 na straně 33 a 34 v kapitole číslo 5.1.1 znázorňují spektra na obrázcích číslo 26 a 27. Nejde o kvantitativní analýzy! Podle výšky píku lze určit jenom přibližné množství daného prvku v měřeném vzorku.

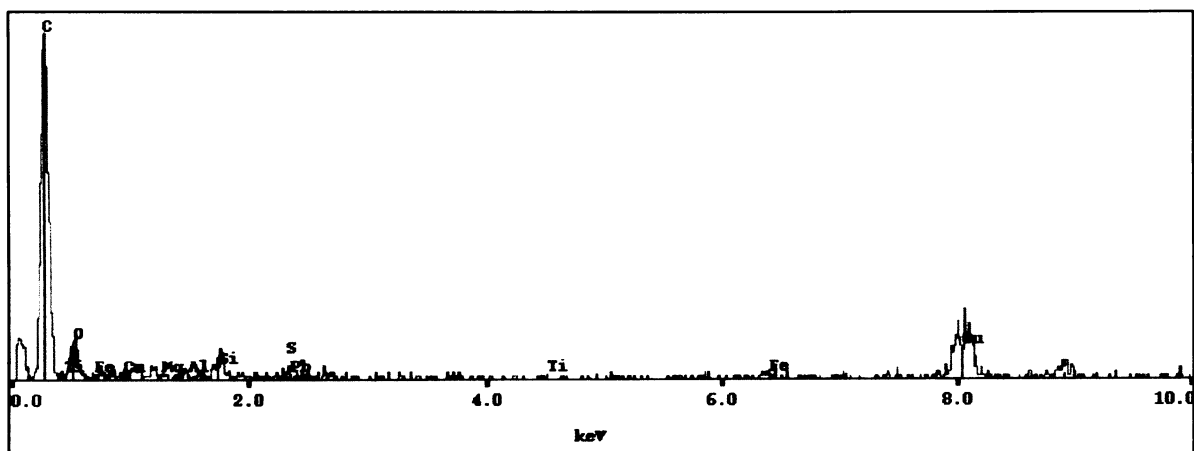
Amorfní částice obsahovala (snímek z TEM je na straně 33, obrázek číslo 15A), podle spektra 26, výrazné množství O a Si. Je však nutné říci, že jde pouze o bodové analýzy, které nemají téměř žádný kvantitativní charakter a slouží pouze k orientačnímu zhodnocení uhlíkatých částic. Vzorek byl,

pro potřeby transmisní elektronové mikroskopie, nanesen na Cu mřížku. Proto je v grafu patrný zvýšený obsah mědi.



Obr. 26: Spektrum z energiově disperzního analyzátoru amorfni uhlíkaté částice, jejíž snímek z TEM je na obrázku 15A na straně 33.

Spektrum částice typu black carbon, jejíž obrázek číslo 16A v kapitole 5.1.1 je uveden na obrázku 27. Z grafu je zřejmé, že daná částice obsahovala převážně uhlík, dále nepatrné množství O, Si a S. Píky pro tyto prvky mají mnohem menší intenzitu, než v částicích amorfních. Na základě tohoto měření lze jenom těžko hledat spojitost mezi obsahem jednotlivých prvků a strukturou uhlíkaté částice!



Obr 27: Spektrum z energiově disperzního analyzátoru částice black carbon, jejíž snímek z TEM je na obrázku 16A na straně 34.

- Uhlíkaté částice z hloubky 18-10 cm (vzorek 2C-Y)

Skenování elektronovou mikroskopií se podařilo získat snímky pouze nepravidelných a nesférických částíček, které jsou svojí morfologií velmi podobné dřevěnému uhlí. To ovšem není možné nijak potvrdit a identifikace proběhla pouze vizuálně. Na základě měření REM-EDA bylo možno orientačně určit chemické složení částic a tím i částečně identifikovat zkoumaný materiál. Z výsledků bodových analýz vyplývá, že částice jsou složeny z převážně z uhlíku (92,2 %) a kyslíku (5 %). Dále se zde vyskytuje Si (0,3 %), Cu (1 %), Zn (0,7 %), Pb (0,2 %).

SHRNUTÍ:

Uhlíkaté částice se podařilo vyextrahovat z jednoho profilu ze dvou odlišných hloubek. Stáří prvního vzorku s označením 2C-X z hloubky 24-18 cm bylo určeno na roky 1894 ± 17 až 1933 ± 13 . V této vrstvě byly nalezeny dva různé strukturní typy uhlíkatých částic: amorfní uhlíkaté částice a částice typu black carbon s koncentrickým uspořádáním vrstev. Ramanova spektra prvního řádu obsahovala, při všech měření, stejné pásy. Ve spektru byla nalezena výrazná maxima v oblasti okolo 1616 cm^{-1} (odpovídá pásu D') a okolo 1370 cm^{-1} (D). Přítomnost D' a D pásu ve spektru naznačuje přítomnost strukturně neuspořádaného uhlíku. Samozřejmě zde nechybělo maximum v oblasti okolo 1580 cm^{-1} (G), který je typický pro grafitické materiály. Za pomoci skenovací elektronové mikroskopie (SEM) bylo pořízeno jen několik snímků částic sférického tvaru, které lze označit za uhlíkaté částice. Využitím REM-EDA se nepodařilo získat žádný snímek uhlíkaté částice a tedy ani žádnou uspokojivou bodovou prvkovou analýzu. Jediné informace o prvkovém složení jsou získány pomocí energiově disperzního analyzátoru rentgenových paprsků, který byl připojen na transmisní elektronový mikroskop. Oba strukturní typy částic obsahovaly, mimo uhlíku, ještě O, Si a S.

Druhý vzorek (označen 2C-Y) z hloubky 18-10 cm odpovídá létům 1959 ± 10 až 1987 ± 3 . Bylo v něm nalezeno více strukturních typů uhlíku a tedy i více typů uhlíkatých částic. Vykytovaly se zde hojně nejen částice amorfní a částice carbon black, ale byly identifikovány také částice s paralelním uspořádáním vrstev. Ve vrstvě byly celkově tyto typy uhlíkatých částic: amorfní uhlíkaté částice, částice black carbon, částice bez koncentricky uspořádaných vrstev a částečně grafitizovaný uhlík. Všechna získaná Ramanova spektra prvního řádu mají dvě výrazné charakteristiky: G pás s maximy okolo 1600 cm^{-1} a D pás kulminující na hodnotách okolo 1370 cm^{-1} . Pomocí REM-EDA a SEM se nepodařilo získat žádné kvalitní snímky uhlíkatých částic. Naměřené bodové analýzy ukazují hlavně obsah uhlíku okolo 92,2 % a kyslíku okolo 5 %.

5.2. Výsledky studia uhlíkatého materiálu atmosférických aerosolů

Vzorky atmosférických aerosolů byly odebrány pomocí impaktorů v Praze Suchdol 16.4. 2003. Pro účely strukturního výzkumu byly určeny vzorky označené IT 0604 o průměru 164-249 nm a IT 0606 o velikosti 436 - 858 nm.

5.2.1. Strukturní analýza uhlíkatého materiálu atmosférických aerosolů

TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (TEM)

- Vzorek s označením IT 0604 (částice o aerodynamickém průměru 164-249 nm) H6-H8

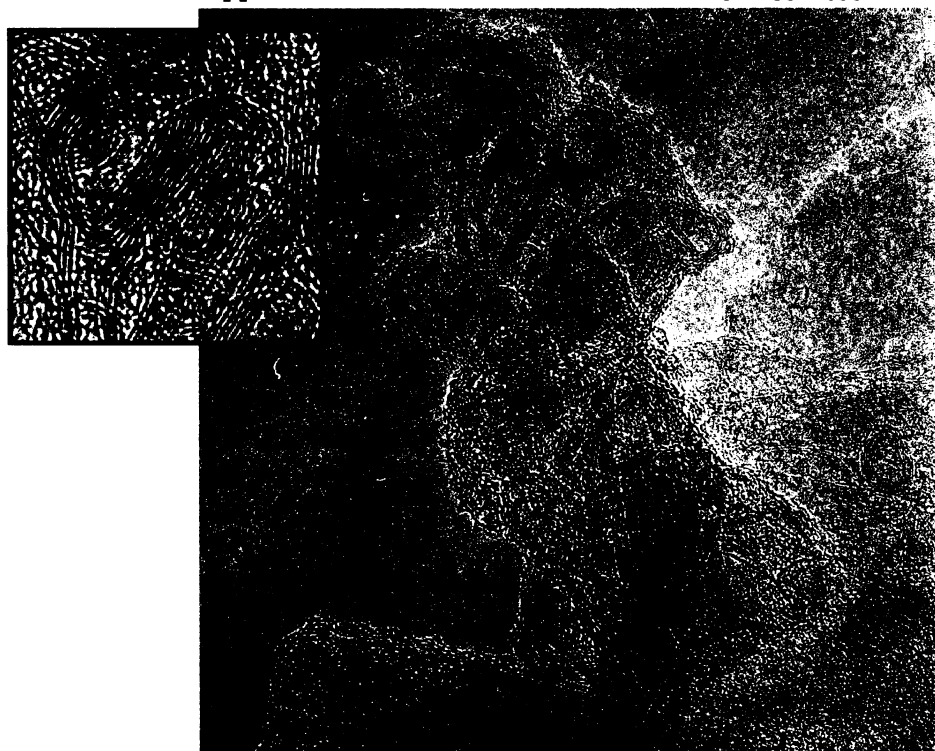
Snímky z transmisní elektronové mikroskopie dokládají, že se v těchto vzorcích vyskytuje částečně grafitizovaný uhlík. Na obrázcích 28 a 29 je právě takový typ uspořádání uhlíku. Zobrazení většího objemu vzorku přináší snímek 28A, pořízený nižším zvětšením (60 kX), oproti obrázku 28B, který přináší detail předchozího a byl získán 400 kX zvětšením. Snímek 28B ukazuje jednu zvětšenou část snímku 28A s detailem subgrafitické struktury. Vidět jsou zde zřetelné rovnoběžné vrstvy. Toto uspořádání připomíná strukturu koksů získaných pyrolýzou negrafitizujících prekurzorů a/nebo částice ovlivněné katalytickými procesy. Na obrázku 29 je další uhlíkatá částice se stejným strukturním

uspořádáním. V rámečku je detail části snímku. Přestože v některých objemech lze pozorovat paralelní uspořádání grafenových rovin, tyto vytvářejí porézní mikrotexturu a v žádném případě nelze hovořit o grafitu.



A

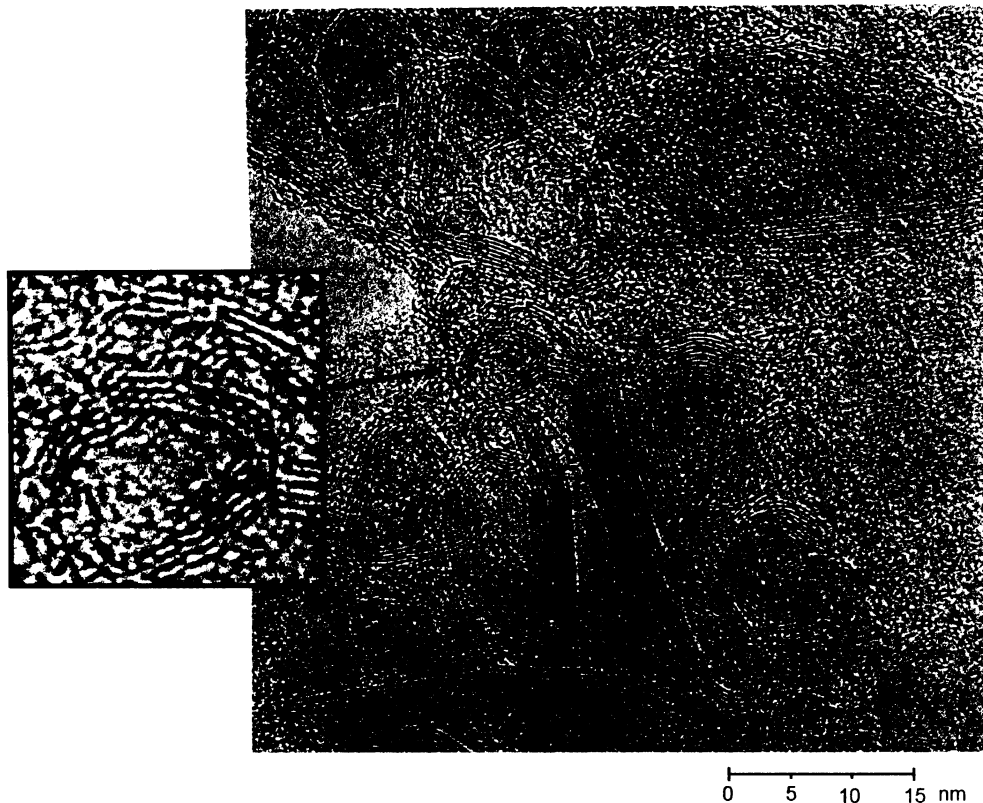
0 50 100 nm



B

0 10 20 nm

Obr.28: Transmisní elektronová mikroskopie. Obrázek A ukazuje celkový materiál vzorků atmosférických aerosolů. Černým rámečkem je označeno místo zvětšení pro snímek B. Detail ze snímku B ukazuje, že tento materiál má subgrafitickou strukturu.



Obr. 29: Transmisní elektronová mikroskopie. Atmosférická uhlíkatá částice se subgrafitickým uspořádáním. V detailu snímku jsou viditelné paralelně uspořádané grafenové vrstvy.

- Vzorek s označením IT 0606 (částice o aerodynamickém průměru 436 - 858 nm) H2-H4

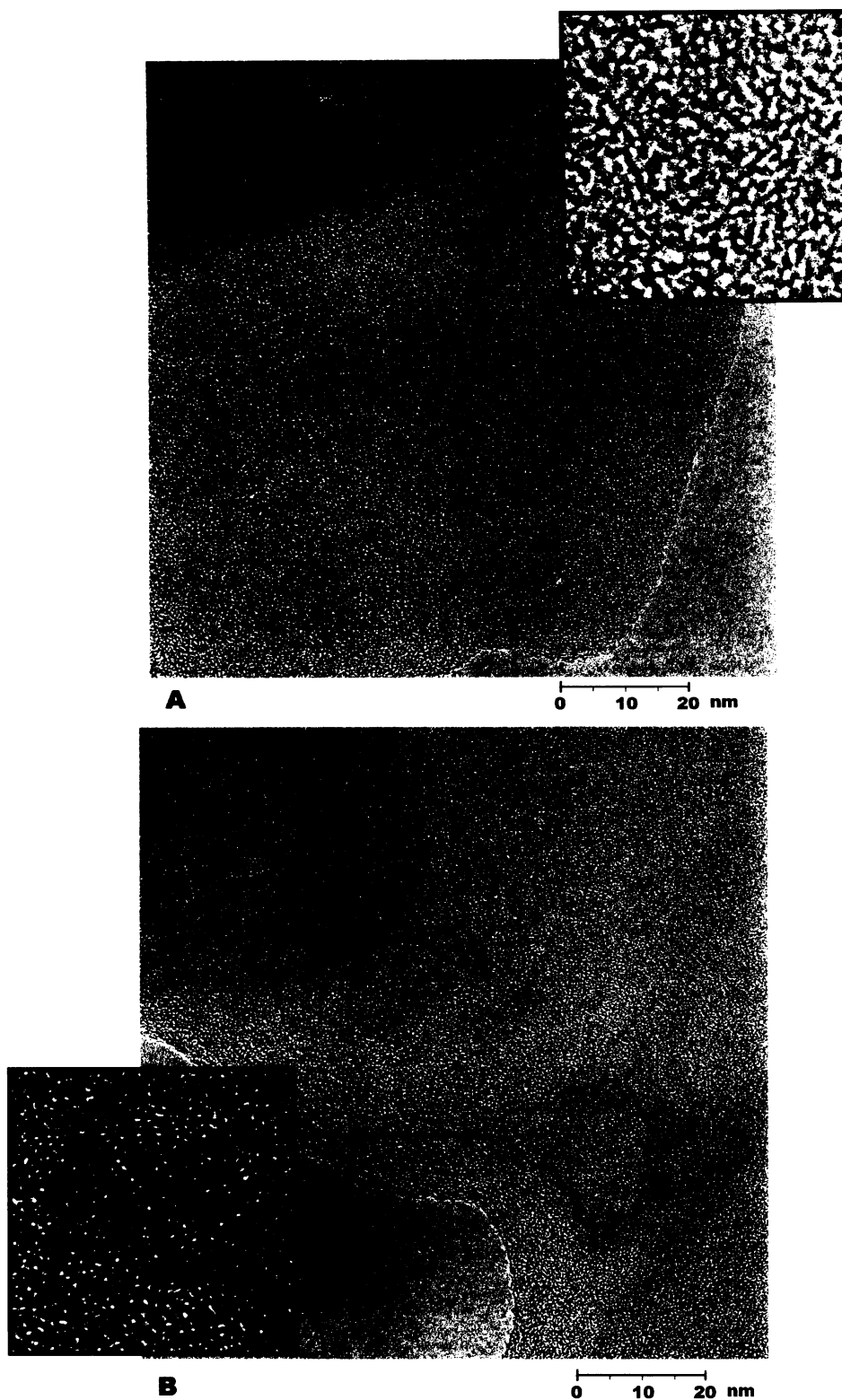
Ve vzorku IT 0606 bylo více typů strukturního uspořádání uhlíku než v předcházejícím (tedy ve vzorku s menším aerodynamickým průměrem). Stejně jako v předchozím vzorku zde byl identifikován amorfni uhlík a uhlík se subgrafitickým uspořádáním. Mimo to byly nalezeny ještě částice typu black carbon s typickou slupkovitou mikrotextrou (obrázky 31 a 32) o průměru cca 20 až 40 nm a částice, které prošly nižším stupněm grafitizace. Nalezeny zde byly tedy formy od amorfniho uhlíkatého materiálu až po subgrafitický materiál.

Přehled přítomných strukturních typů uhlíkatých částic v tomto vzorku:

- Amorfni uhlíkaté částice
- Částice black carbon
- Částice se subgrafitickým uspořádáním
- Katalytické grafitické částice

a) Amorfní uhlíkaté částice

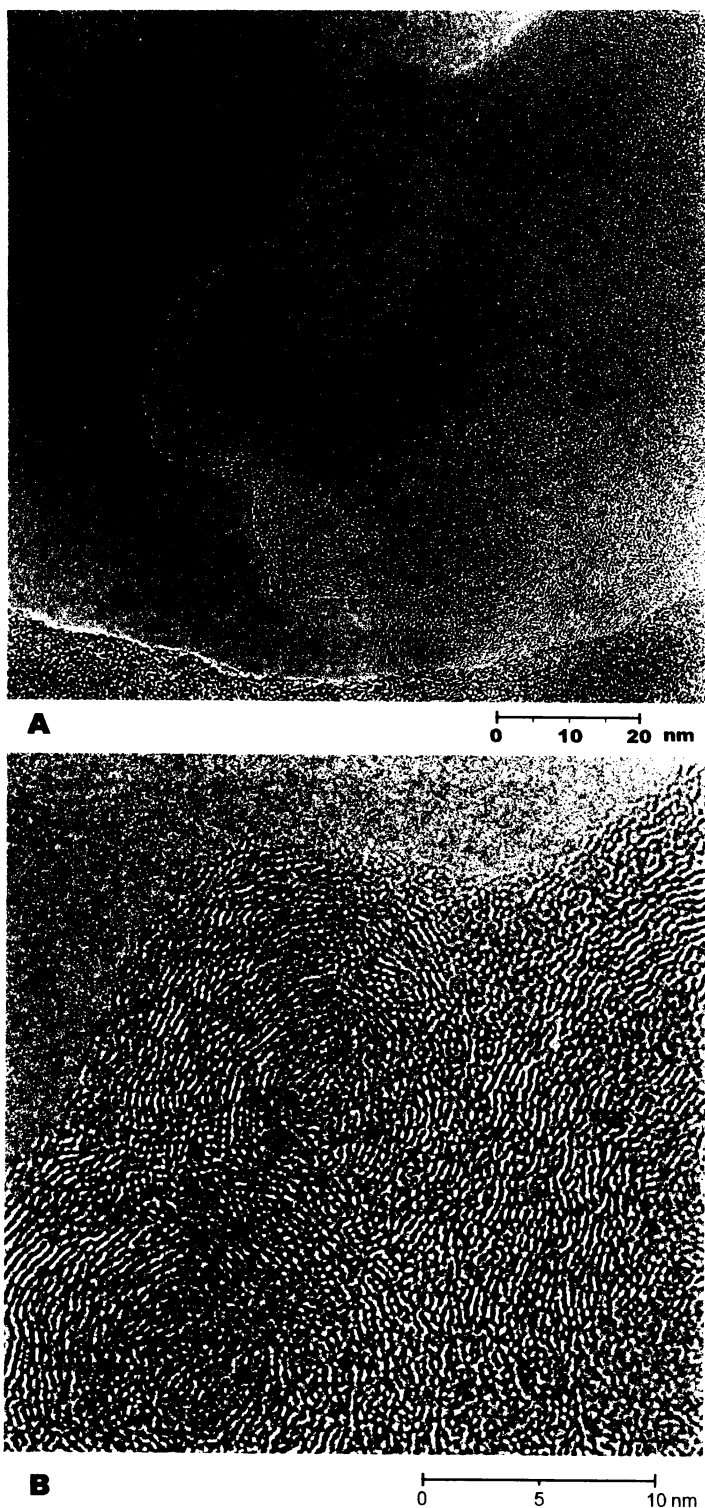
Strukturně neuspořádaný uhlík se vyskytoval v tomto, stejně jako v předešlém vzorku, velmi často. Pouze několik málo částic bylo tvořeno pouze čistě amorfním uhlíkem. Taková částice je na obrázku 30A. Častěji však byl ve zcela amorfní částici pozorován náznak propojování základních strukturálních jednotek. Toto strukturální uspořádání ukazuje obrázek 30B. V detailu obrázku je zvětšené jedno místo vyššího strukturálního uspořádání.



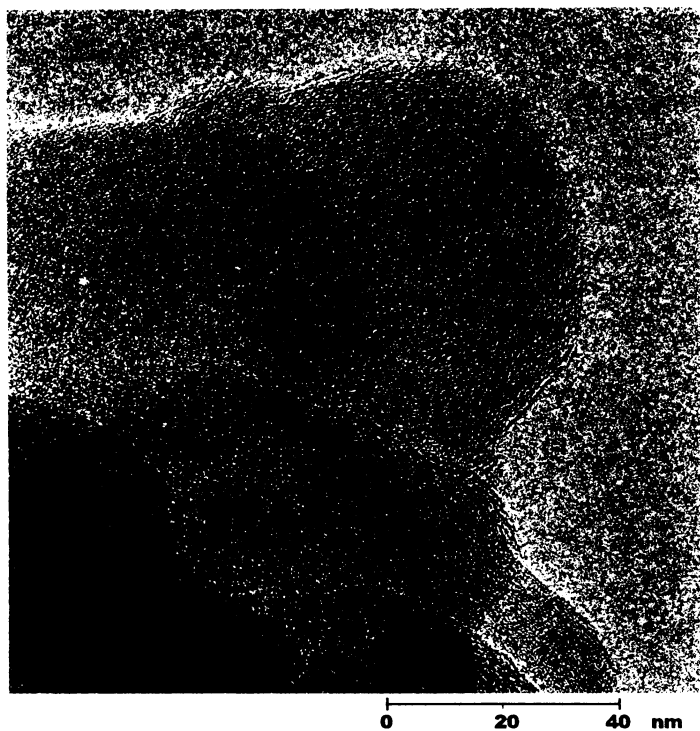
Obr. 30: Transmisní elektronová mikroskopie. Na snímku A je čistě amorfní uhlíkatá částice. V detailu snímku B je vidět náznak propojování základních strukturálních jednotek, které se lokálně vyskytovalo v mnoha na první pohled amorfních částicích.

b) Částice black carbon

Na obrázcích 31 a 32 jsou částice black carbon, kterými byl vzorek převážně tvořen. Uhlíkaté částice se vyznačovaly typickou „slupkovitou“ strukturou s částečně propojenými základními strukturálními jednotkami a vyskytovaly se v agregátech. Takový agregát jednotlivých uhlíkatých částic je na snímku 31A. Na snímku 31B je detail těchto částic. Snímek 32 zobrazuje jiný agregát částic typu black carbon.



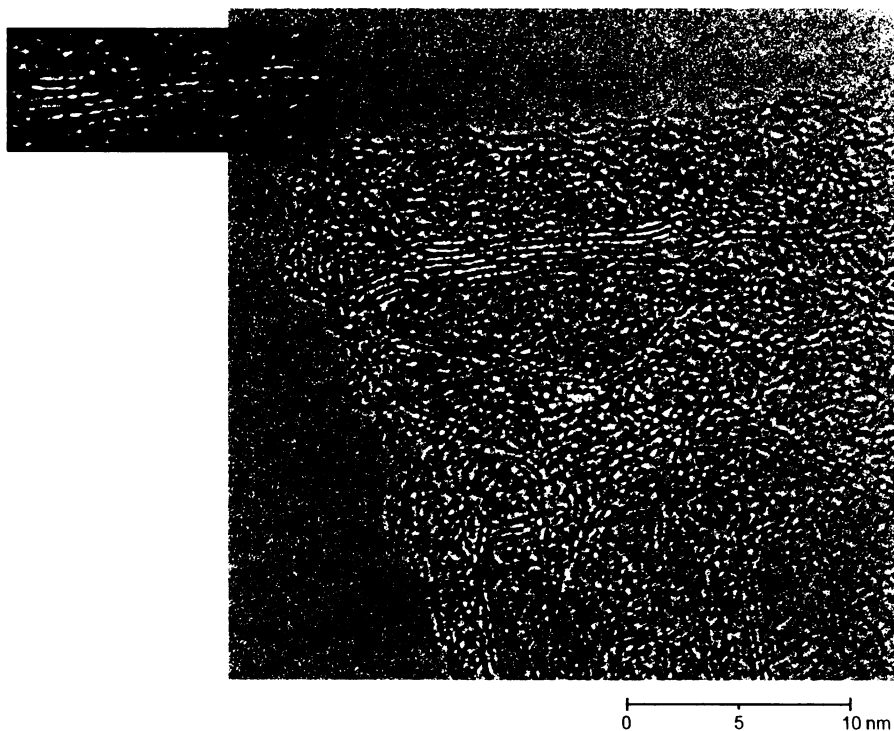
Obr. 31: Transmisní elektronová mikroskopie. Snímky atmosférických uhlíkatých částic black carbon. Na snímku A je agregát částic black carbon a na snímku B je detail těchto částic.



Obr. 32: Transmisní elektronová mikroskopie. Agregát uhlíkatých částic typu black carbon

c) Částice se subgrafitickým uspořádáním

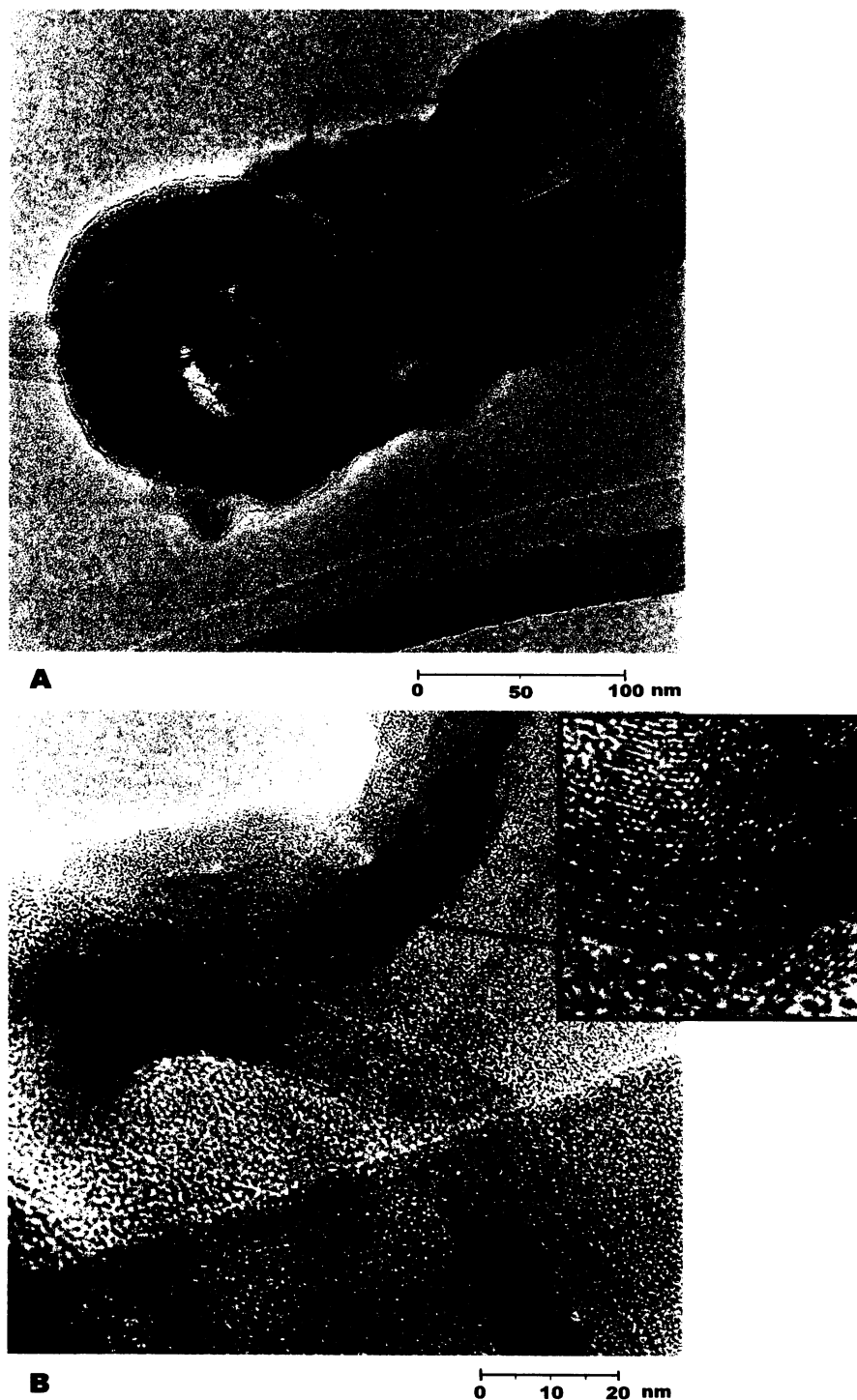
Dalším typem strukturního uspořádání jsou částice s paralelním uspořádáním subgrafitické vrstvy. Takový typ částic je na obrázku 33. Ve výřezu jsou velmi dobře vidět paralelně uspořádané grafitické vrstvy. V žádném případě však nebylo dosaženo triperiodického strukturního uspořádání. Zjištěný přibližný rozsah molekulární orientace se pohyboval v rozmezí cca 16,5 – 34,4 Å.



Obr. 33: Transmisní elektronová mikroskopie. Snímek atmosférické uhlíkaté částice se zřetelnými subgrafitickými vrstvami.

d) Katalytické grafitické částice

Posledním typem jsou uhlíkaté částice, které jsou tvořeny akumulacemi dlouhých soustav rovin s dokonale paralelním uspořádáním. Jde o nejlépe strukturně uspořádané částice, které se ve vzorcích našly. Na snímcích 34 a 35 jsou částice s tímto strukturním uspořádáním. Snímky 34 A a B ukazují jednu uhlíkatou částici v různém zvětšení. Na obrázku 35 je jiná atmosférická uhlíkatá částice. V detailu snímku jsou vidět jednotlivé paralelně uspořádané vrstvy typické pro grafit. Vzdálenost mezi grafenovými vrstvami je cca 0,33 nm. Což vypovídá o přítomnosti uhlíku ve formě grafitu. Tyto mikrotextury opět jednoznačně připomínají uspořádání uhlíku vzniklého katalytickými nebo vysokoteplotními procesy.



Obr. 34: Transmisní elektronová mikroskopie. Atmosférické uhlíkaté částice, které mají strukturu velmi podobnou grafitu. Obrázek A ukazuje celkový pohled na uhlíkatou částici při malém zvětšení (120 kX) a snímek B potom větší zvětšení části obrázku A s detailem.



Obr. 35: Transmisní elektronová mikroskopie. Na snímku je atmosférická uhlíkatá částice s paralelně uspořádanými grafenovými vrstvami.

RAMANOVA MIKROSPEKTROSKOPIE

Díky velmi malému průměru jednotlivých uhlíkatých částic ze vzorků IT 0604 (částice o průměru 164-249 nm) i IT 0606 (částice o průměru 436 - 858 nm) se nepodařilo získat uspokojivá Ramanova spektra, která by pomohla lépe objasnit strukturu těchto částic. Ani Ramanova spektra z pater impaktoru s větším průměrem neukazovala žádné výrazné pásy, které by pomohly upřesnit strukturu těchto uhlíkatých částic.

5.2.2. Chemická analýza a elektronová mikroskopie uhlíkatého materiálu atmosférických aerosolů

Výzkum atmosférických aerosolů pomocí skenovací elektronové mikroskopie ukazuje, že daný materiál je poměrně jemný a dost stejnorodý. Pro alespoň uspokojivé výsledky bylo nutné jenom velmi tenké a rovnoměrné pokovení, což se ne vždy podařilo. Dalším, mnohem větším problémem, byla rozlišovací schopnost přístroje. Nejlepší výsledky jsou u objektů velkých řádově v desítkách μm , ale uhlíkaté částice mohou být, a v tomto případě skutečně byly, mnohem menší.

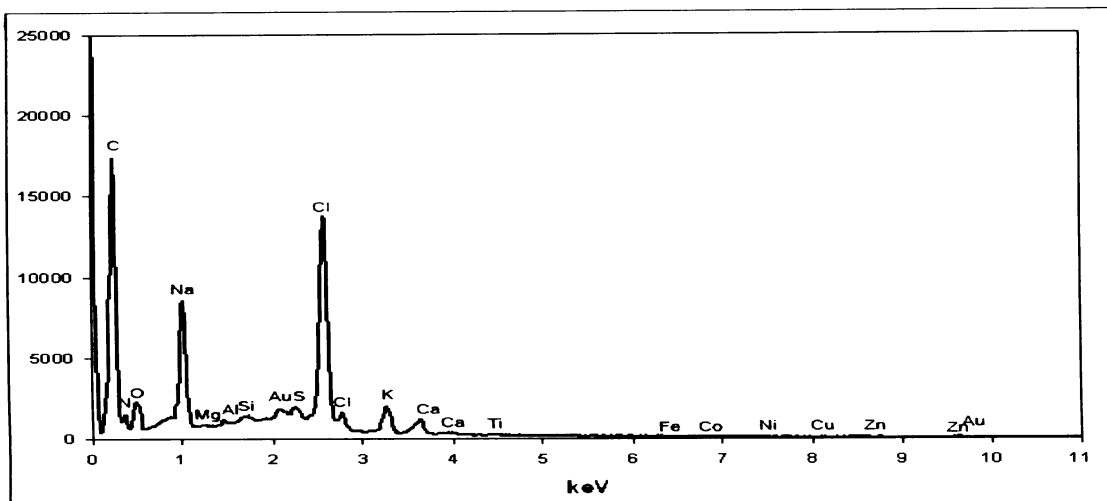
Mimo již zmíněné samostatné skenovací elektronové mikroskopie bylo využito ke zkoumání vzorku energiově disperzního analyzátoru rentgenova paprsku, připojeného k rastrovacímu elektronovému mikroskopu (REM-EDA). Díky tomu bylo možné určit alespoň orientační chemické složení částic. Na rozdíl od rašelinných vzorků jsou v tomto případě výsledky o něco uspokojivější.

- Vzorek s označením IT 0604 (částice o průměru 164-249 nm) H6-H8

Tabulka číslo 4 ukazuje výsledky bodové chemické analýzy jednotlivých částic, které byly nalezeny v tomto vzorku. Z výsledků je patrné, že chemické složení uhlíkatých částic je velmi proměnlivé. Ve vzorku se vyskytovaly jak částice, které byly téměř z 98 % složeny z uhlíku, tak i částice, kde byla koncentrace uhlíku nižší než 50 %. Průměrná procentuální koncentrace uhlíku je 72 % a kyslíku 19 %. Dále uhlíkaté částice obsahují prvky například Na, Mg, S, Cl a Ca. Částice, které mají velmi malý podíl jiných prvků než je uhlík, byly při svém vzniku vystaveny vyšším teplotám a mají i vyšší stupeň strukturního uspořádání, než částice obsahující volatilní prvky. Celá bodová analýza byla normalizována na 100 %. Spektrum jedné uhlíkaté částice je na obrázku 36.

Tab. 4: Výsledky bodové analýzy uhlíkatých částic atmosférických aerosolů.

Prvek	Atomová %				
	1	2	3	4	5
C	88,9	47,1	66,2	61,3	97,4
O	0,0	44,2	26,1	26,5	0
Na	3,9	0	0	0	0,6
Mg	0	0,4	1,7	0,6	0,3
Al	0,1	0,7	0,1	0,4	0,2
Si	0,2	1,0	0	0,2	0,1
S	0,4	0,8	0,8	0,1	0,2
Cl	4,8	0,1	0,0	0,0	0,7
K	0,6	0,1	0,8	0,0	0,2
Ca	0,4	5,1	3,5	11,2	0,1
Fe	0	0,1	0	0	0
Zn	0,1	0,1	0	0	0
Se	0	0,1	0,1	0,2	0,1



Obr. 36: Spektrum uhlíkaté částice získané pomocí energiově disperzního analyzátoru. Procentuální koncentrace k tomuto grafu jsou v tabulce 4 ve sloupci 1.

Tyto výsledky jsou, vzhledem k velmi malému průměru jednotlivých částic, nerovnoměrnému povrchu a také přítomnosti volatilních prvků v částicích, jenom orientační. V důsledku malého průměru uhlíkatých částic, nebyly získány žádné snímky, na kterých by bylo možné určit jejich morfologii.

- Vzorek s označením IT 0606 (částice o průměru 436 - 858 nm) H2-H4

Stejně jako ve vzorku IT 0604 byly i v tomto vzorku nalezeny uhlíkaté částice, které měly různé chemické složení. Jenom s tím rozdílem, že u žádného měření koncentrace uhlíku neklesla pod 60%. Bodové analýzy jednotlivých uhlíkatých částic jsou v tabulce 5. Ve dvou případech jde o téměř 100 % uhlíkový materiál, v případě částice ve sloupci 1 se vyskytuje ještě hojně O, Na, Cl, Al, ... Průměrná procentuální koncentrace uhlíku je 91 % a kyslíku 5,6 %.

Tab. 5: Výsledky bodové analýzy uhlíkatých částic ze vzorku atmosférického aerosolu (normalizováno na 100 %).

Prvek	Atomová %		
	1	2	3
C	75,9	98,5	99,2
O	16,7	0	0
Na	3,9	0	0
Mg	0,3	0	0,3
Al	0,7	0	0
Si	0,2	0	0
S	0,2	0	0,2
Cl	1,8	0,1	0,2
K	0,3	0,1	0,1
Se	0,1	0	0,1

Přestože v tomto vzorku byl průměr uhlíkatých částic větší, bylo velmi problematické získat alespoň nějaká uspokojivá data. Rovněž se nepodařilo získat snímky k určení morfologie těchto uhlíkatých částic.

SHRNUTÍ:

Atmosférické uhlíkaté částice byly získány z filtrů čtvrtého a šestého patra impaktoru. Atmosférické uhlíkaté částice ve vzorku z čtvrtého patra s označením IT 0604 s aerodynamickým průměrem 164-249 nm obsahují, podle snímků pořízených pomocí TEM, částice se subgrafitickým uspořádáním. Bodové chemické analýzy uskutečněné pomocí REM-EDA zjistily velké proměnlivosti v prvkovém složení jednotlivých částic. Velká variabilita je i v koncentraci uhlíku, kde se mění od 47,1 % až po 97,4 %. S tím se mění i procentuální koncentrace ostatních prvků. Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie neukázaly žádné výrazné morfologické tvary ve vzorku, které jsou známé pro uhlíkaté částice a nejsou zde publikovány. Je to způsobeno zejména malým průměrem zkoumaných částic a nízkou rozlišovací schopností přístroje.

Vzorek šestého patra impaktoru s aerodynamickým průměrem 436-858 nm s označením IT 0606 byl, co se strukturních typů týká, mnohem pestřejší. Ve vzorku byly tyto strukturní typy atmosférických uhlíkatých částic: amorfní uhlíkaté částice, částice black carbon, částice se subgrafitickým uspořádáním a katalytické grafitické částice. Stejně jako v předešlém vzorku se i zde nepodařilo získat kvalitní snímky ze skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Chemická bodová analýza za pomoci REM-EDA měření ukázala vyšší koncentrace uhlíku než ve vzorku IT 0604. V několika případech šlo o téměř 100 % uhlíkatý materiál. Častěji však byly v částicích hojné další příměsi kyslíku, sodíku, chloru, hliníku apod.

5.3. Výsledky studia vzorků dřevěného uhlí

5.3.1. Strukturní analýza dřevěného uhlí

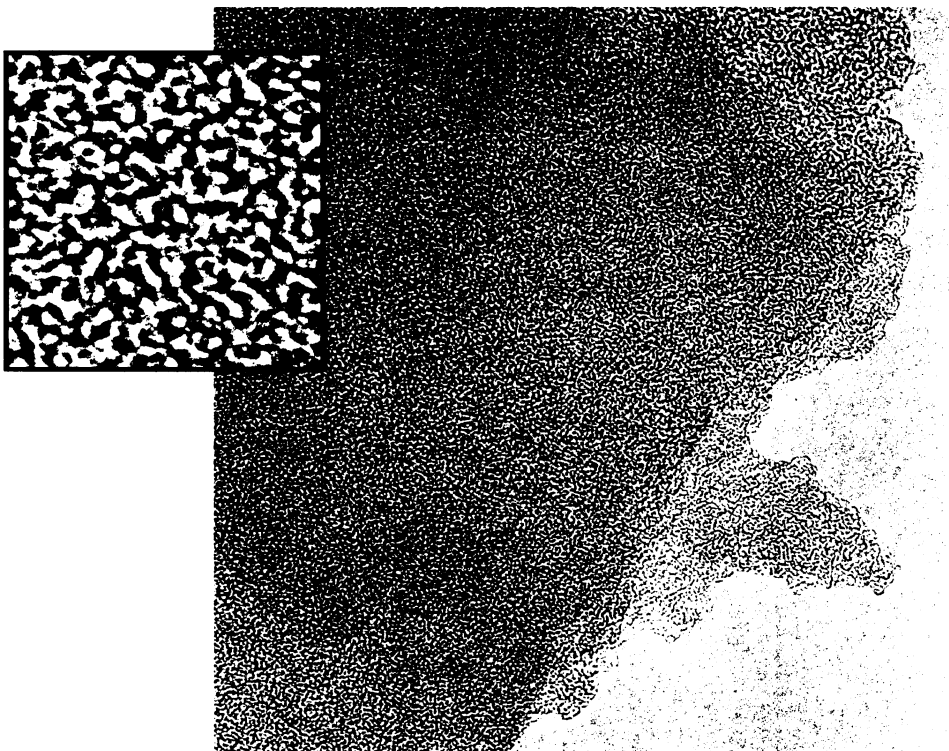
TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (TEM)

Na obrázku 37 jsou snímky z transmisní elektronové mikroskopie dřevěného uhlí. Nikde není patrný jediný náznak propojení základních strukturních jednotek. V detailu snímku 37B jsou právě tyto nepropojené jednotlivé základní strukturní jednotky, vidět. Na žádném snímku není patrný vyšší stupeň strukturního uspořádání, vždy je tento uhlíkatý materiál amorfní.



A

0 10 20 nm



B

0 10 20 nm

Obr.37: Transmisní elektronová mikroskopie. Oba snímky ukazují amorfni uspořádaní dřevěného uhlí. V detailu snímku B jsou vidět vzájemně nepojené základní strukturální jednotky.

5.3.2. Chemická analýza a elektronová mikroskopie dřevěného uhlí

Ke zjištění morfologie úlomků dřevěného uhlí byla využita nejprve skenovací elektronová mikroskopie (SEM). Na snímku 34 lze pozorovat, že na úlomcích dřevěného uhlí je patrná textura dřeva (obr. číslo 34).

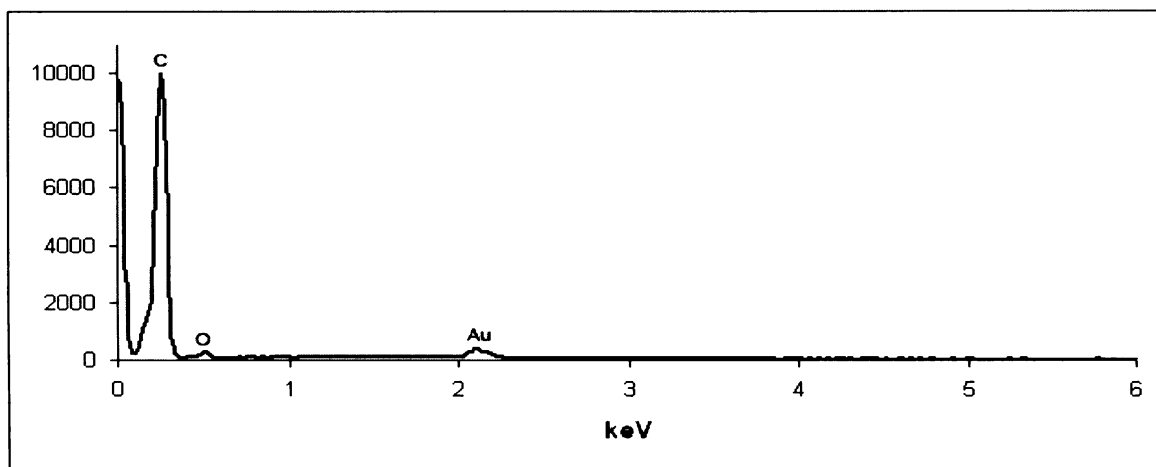


Obr. 34: Skenovací elektronová mikroskopie. Snímek úlomku dřevěného uhlí s dobře viditelnou texturou dřeva.

Pomocí energiově disperzního analyzátoru byla provedena povrchová bodová chemická analýza dřevěného uhlí. Díky nerovnostem povrchu zkoumaného materiálu není možné výsledky považovat za kvantitativní. V tabulce číslo 6 jsou analýzy dvou úlomků dřevěného uhlí. Z výsledků je zřejmé, že se tento materiál skládá z uhlíku (téměř z 99 %) a ostatní prvky jsou zde zastoupeny ve stopovém množství (prvky Mg, Al, K, Ca, Se).

Tab. 6: Výsledky bodové analýzy dvou úlomků dřevěného uhlí

Prvek	Atomová %	
	1	2
C	98,7	99,3
Mg	0,5	0,4
Al	0,3	0,1
K	0,3	0,1
Ca	0,0	0,1
Se	0,2	0,1



Obr. 35: Spektrum úlomku dřevěného uhlí z energiově disperzního analyzátoru.

6. DISKUSE

Na základě dat získaných transmisí elektronovou mikroskopií (TEM), Ramanovou mikrospektrometrií, skenovací elektronovou mikroskopií (SEM) a energiově disperzním spektrometrem rentgenových paprsků připojeným k rastrovacímu elektronovému mikroskopu (REM-EDS) byla získána data, která podávají informace o morfologii, chemickém složení a vnitřní struktuře atmosférických uhlíkatých částic. Zkoumány byly uhlíkaté částice získané z vrstev rašeliny odebrané v oblasti Brd a z filtrů impaktorů o vybraném aerodynamickém průměru z pracoviště Ústavu chemických procesů AV ČR v Praze 6, Suchdol.

6.1. Uhlíkaté částice z rašelinného profilu

6.1.1. Separace uhlíkatých částic z rašeliny

Separace uhlíkatých částic, která probíhala v několika etapách za pomoci činidel NaOH, HF a HCl, se ukázala být poměrně neúčinná. Ve vzorcích i nadále zůstávalo mnoho nerozložených zbytků rašeliny, které později komplikovaly další výzkum částic. Podobný problém uvádí Dvořáková (1999), která testovala několik metod rozkladu za použití silných činidel jako KOH, HNO₃, HF, H₂SO₄.

6.1.2. Strukturní analýza uhlíkatých částic

- Uhlíkaté částice z hloubky 24-18 cm (vzorek 2C-X)

TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (TEM)

Transmisí elektronovou mikroskopií byly v tomto vzorku zjištěny dva odlišné typy strukturního uspořádání uhlíkatých částic. Byly identifikovány částice zcela amorfni a částice typu black carbon. Amorfni uhlíkaté částice, které byly na snímcích stejné jako dřevěné uhlí zkoumané v rámci této práce, převládaly. Pro zobrazení **amorfních uhlíkatých částic** transmisí elektronovou mikroskopií jsou typické vzájemně nepropojené základní strukturní jednotky. Obdobné nepropojení základních strukturních jednotek uhlíkaté hmoty dřevěného uhlí uvádí i Cohen-Ofri a kol. (2007).

Druhým strukturním typem uhlíkatých částic v této vrstvě byly částice typu **black carbon**. Jeho důkazem ve vzorku je přítomnost koncentricky uspořádaných a částečně propojených základních strukturních jednotek. Velikost primární částice se pohybuje v rozmezí 40-70 nm. Tento typ uhlíkatých částic popisují například Fernandes a kol. (2003), Pierson (1992). Snímky z transmisí elektronové mikroskopie primárních uhlíkatých částic s koncentricky uspořádanými „grafitickými“ vrstvami o velikosti 30-50 nm uvádí také Clauge a kol. (1999). Tyto primární uhlíkaté částice mají shodné strukturní uspořádání jako saze z dieselových motorů, tak i částice popisované v literatuře jako black carbon (Clauge a kol., 1999; Chen a kol., 2006). Jsou však průměrně o 10-20 nm větší. Snímky z transmisí elektronové mikroskopie neukazují ve vzorcích rašeliny náznaky tvorby agregátů. Tvorba

agregátů je rovněž typická pro saze z dieselových motorů i pro částice black carbon (Clauge a kol., 1999; Chen a kol., 2005). Ve vzorku rašeliny nebyly nalezeny agregáty, pravděpodobně z důvodu malé koncentrace těchto částic ve vzorku.

RAMANOVA MIKROSPEKTROMETRIE

Dalším nástrojem použitým v této diplomové práci k učení struktury uhlíkatých částic je Ramanova mirospektrometrie. V mnoha pracích jsou uváděna Ramanova spektra atmosférických uhlíkatých částic, jejichž pásy odpovídají amorfní nebo jenom slabě uspořádané uhlíkaté hmotě (Hlásenský, 2002; Blaha, 1978). Ramanova spektra prvního řádu rovněž naznačují přítomnost uhlíku v amorfní formě. Tato spektra ukazují u všech provedených měření tři výrazné Ramanovské pásy v oblastech okolo 1620, 1580 a 1360 cm^{-1} . Tyto tři pásy byly pozorovány také ve spektrech mikrokrystalického grafitu (Nemanich, Solin, 1979). Ramanovský pás v oblasti 1360 cm^{-1} popisuje mnoho autorů. Jedná se o pás s označením D (disorder), který je typický pro méně uspořádaný uhlík. Intenzita tohoto pásu roste se snižující se strukturní uspořádaností (Sadeszky a kol., 2005).

Složitější je identifikace a oddělení charakteristik v oblasti mezi 1570 až 1625 cm^{-1} . Ramanovský pás v oblasti okolo 1580 cm^{-1} (pás označen jako G) má mnohem menší intenzitu než maximum v oblasti 1616 cm^{-1} (D'), přičemž obě charakteristiky jsou velmi blízko sebe. V literatuře je pás D' popisován, stejně jako pás D v oblasti okolo 1360 cm^{-1} , jako pás typický pro velmi málo strukturně uspořádaný materiál (Lespade a kol., 1982; Cuesta a kol., 1994). Kromě toho se pás D' vyskytuje rovněž ve spektru pyrolytického grafitu, které bylo získáno dopadem laserových paprsků kolmo na osu C (Katagiri a kol., 1988; Compagnini a kol., 1997). Žádný z těchto autorů však nepopisuje spektrum, kde by intenzita pásu s maximem okolo 1620 cm^{-1} byla vyšší než intenzita pásů pro grafit (G). Nesnadno oddělitelné pásy G a D' ve spektrech částic výfukových plynů z dieselového motoru uvádí Sze a kol. (2001). Ve spektrech je velmi výrazný Ramanovský pás v oblasti 1620 cm^{-1} a méně zřetelný G pás s nižší intenzitou. Na základě výpočtu parametru R2 (tzn. poměr ploch pásů, $D/(G+D+D')$) bylo dosaženo velmi rozdílných výsledků a lze je využít k určení stupně strukturního uspořádání jenom částečně.

- Uhlíkaté částice z hloubky 18-10 cm (vzorek 2C-Y)

TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (TEM)

Svrchní vrstva rašeliny byla pestřejší na typy uhlíkatých částic s různým strukturním uspořádáním. Snímky z transmisní elektronové mikroskopie odhalily částice amorfní, částice black carbon, částice bez koncentricky uspořádaných vrstev a částečně grafitizovaný uhlík. Podobné strukturní variace jsou popsány i v literatuře (například Chen a kol., 2005; Pósfai a kol., 2003,...).

Některé **amorfní uhlíkaté částice** ukazují, oproti částicím z hlubší vrstvy, náznaky „učesání“ základních strukturních jednotek a jejich částečnou propojenost. Cohen-Ofri a kol. (2007) uvádí, že ve dřevěném uhlí mohou vznikat i částečně uspořádané fáze, se zcela viditelnými vrstvami, které jsou uspořádané po dvou až třech.

Částice typu **black carbon**, nalezené a určené pomocí transmisní elektronové mikroskopie ve vzorku rašeliny z mladšího období, odpovídají v mnoha hlediscích těmto částicím publikovaným v literatuře. Mají koncentricky uspořádané vrstvy, které jsou typické pro subgrafitickou strukturu výfukových plynů (Pósfai a kol., 2004). Velikost primární částice je 15-35 nm a jsou tedy mnohem menší než v předchozím vzorku. Tyto částice black carbon tvořily, oproti vzorkům z hlubších vrstev rašeliny,

menší agregáty. Tato skutečnost odpovídá jak chování sazí z diesellových motorů, tak i částic black carbon (Jäger a kol. 1999; Pósfai a kol. 2004; Chen a kol., 2005; Clauge a kol., 1999). Vzhledem ke stáří vrstvy rašeliny (je z rozmezí let 1959 ± 10 až 1987 ± 3) jde velmi pravděpodobně o částice vzniklé spalovacími procesy v diesellových motorech, nebo pochází z vysokoteplotního spalování uhlí. Tomuto období odpovídá rozvoj automobilové dopravy a nárůst ve spalování fosilních paliv.

K dalším neméně zajímavým strukturním typům uhlíkatých částic nalezených ve vzorku patří **částice bez koncentricky uspořádaných vrstev**. Uhlíkaté částice s lokálně vyšším uspořádáním základních strukturních jednotek jsou popsány v kapitole 2.6.4. Stejný strukturní typ může vznikat spalováním uhlí a méně často i ropných produktů (Chen a kol., 2005, Chen a kol., 2004).

Částečně grafitizovaný uhlík je posledním strukturním uspořádáním uhlíkaté hmoty, které bylo ve vzorcích rašeliny z této vrstvy. Paralelní uspořádání jednotlivých vrstev naznačuje vznik katalytickými nebo vysokoteplotními procesy. Zdrojem takto vysoce strukturně uspořádaných uhlíkatých částic mohou být uhlíkové součásti v brzdných systémech letadel (Murr a kol. 2003).

RAMANOVA MIKROSPEKTROMETRIE

Studium Ramanových spekter opět dokládá polohy pásů, které jsou charakteristické pro strukturně málo uspořádaný uhlík. Získaná Ramanova spektra v této vrstvě rašeliny korespondují se spektry uvedenými v literatuře pro amorfní uhlík. Spektrum prvního řádu se skládalo, při všech měřeních, ze dvou hlavních pásů odpovídajících uhlíku. Velmi výrazný pás s nejvyšší intenzitou se vyskytoval v oblasti okolo 1600 cm^{-1} (G pás), je to pás charakteristický pro ideální grafitickou strukturu. Katagari a kol. (1988) uvádí, že maximum G pásu pyrolytického grafitu je okolo 1580 cm^{-1} . Výrazný posun maxim G pásu o 20 cm^{-1} odpovídá pravděpodobně narušení subparalelního uspořádání grafenových vrstev. Pokud je materiál velmi málo strukturně uspořádaný, dojde ke sloučení G a D pásů do jednoho s maximem okolo 1600 cm^{-1} (Escribano a kol., 2001). To je zjevně příčinou výrazného posunu G pásu ve vzorku uhlíkatých částic z rašeliny.

Pás s označením D (pás poukazující na neuspořádanost uhlíku) má maximum v oblasti okolo 1370 cm^{-1} . Tento pás je posunutý o 18 cm^{-1} oproti hodnotě, kterou uvádí Jehlička a kol. (2002) u Ramanových spekter sférických uhlíkatých částic, kde D pás měl maxima v oblastech 1352 cm^{-1} . K výraznému posunu D linie dospěl při výzkumu sazí z diesellového motoru také Sze a kol. (2001), který zaznamenal maxima tohoto pásu okolo 1395 cm^{-1} , což může být způsobeno výraznou chemickou modifikací okrajů krystalů při spalování v diesellových motorech způsobem, který mění elektronové vibrační prostředí. Parametr R_2 (tzn. poměr ploch jednotlivých pásů; $R_2 = D/(G+D+D')$) je ve většině případů rovný, nebo vyšší než 0,5. To ukazuje na malé strukturní uspořádání uhlíkové hmoty.

6.1.3. Chemická analýza a elektronová mikroskopie uhlíkatých částic

Několik snímků uhlíkatých částic bylo získáno skenovací elektronovou mikroskopií (SEM). Identifikace na základě morfologie jednotlivých uhlíkatých částic však není možná ani v jedné vrstvě rašeliny. Malá rozlišovací schopnost přístroje (SEM), vysoká kontaminace vzorků nerozloženým materiálem a místy nerovnoměrné pokovení zlatem neumožňuje najít dostatek uhlíkatých částic. Silnější vrstvička pokovení také nedovoluje přesnější popis nerovnoměrností povrchu, porózy apod.

Elektronová mikroskopie a chemická analýza uhlíkatých částic byla u obou vzorků provedena energiově disperzním analyzátozem, vybaveným rastrovacím elektronovým mikroskopem (REM-

EDA). Výsledky bodových chemických analýz však nelze považovat za přesné kvantitativní zhodnocení chemismu uhlíkatých částic. Výsledky bodových analýz nás informují pouze o složení malé části vzorku a nedávají informace o celkovém chemismu. Mimo to uhlíkaté částice nemají plochý povrch, jako je tomu u leštěných vzorků různých minerálů, což značně stěžuje analýzu. A v neposlední řadě jsou větší chybou zatíženy prvky lehčí s nižším protonovým číslem, které se v uhlíkatých částicích převážně vyskytovaly. Stejně jako v případě vzorků uhlíkatých částic z brdských rašelinišť, také Hlásenský (2002) určil pouze semikvantitativní složení sférických uhlíkatých částic.

- Uhlíkaté částice z hloubky 24-18 cm (vzorek 2C-X)

Skenovací elektronovou mikroskopií v této vrstvě rašeliny bylo nalezeno několik sférických částic o průměru cca 3 - 15 μm s hladkým povrchem bez pórozity. Podobné tvary uvádí ve své práci Hlásenský (2002). Tyto částice se však výrazně liší od sférických uhlíkatých částic s vysoce porézním povrchem, které vznikají vysokoteplotním spalováním nafty (Rose a Juggins, 1993) a nelze na základě morfologie určit jejich zdroj.

Ze spekter energiově disperzního spektrometru, kterým byl vybaven transmisní elektronový mikroskop je patrný výrazný rozdíl mezi chemickým složením amorfních částic a částic black carbon. Amorfni uhlíkaté částice mají vyšší koncentraci kyslíku, síry a křemíku. Pík pro uhlík je naopak výraznější u částic black carbon. Přítomnost těchto prvků plně koresponduje s daty uvedenými v literatuře (např. Stoffyn-Egli a kol., 1997; Rose, 1994). Nižší koncentrace kyslíku, síry a křemíku v částicích black carbon, je dána částečným propojením základních strukturních jednotek a tedy jejich vyšším strukturním uspořádáním.

- Uhlíkaté částice z hloubky 18-10 cm (vzorek 2C-Y)

Skenovací elektronovou mikroskopií se nepodařilo získat snímky, které by přiblížily morfologii uhlíkatých částic z této vrstvy rašeliny. Rovněž také rastrovacím elektronovým mikroskopem, kterým je vybaven energiově disperzní analyzátor, se nepodařilo získat kvalitní snímky, ale pouze bodové analýzy. Ve shodě s částicemi z hlubší vrstvy, i zde je výrazná koncentrace kyslíku. Tyto výsledky korelují s výsledky Hlásenského (2002).

6.1.4. Atmosférické uhlíkaté částice jako historický záznam využívání fosilních paliv?

Ve zkoumaném rašelinném profilu je zaznamenán výrazný rozdíl ve strukturním uspořádání jednotlivých uhlíkatých částic v různých hloubkách. Vzorky starší a hlouběji uložené rašeliny jsou z let 1894 ± 17 až 1933 ± 13 . Nižší celkový počet uhlíkatých částic a jejich menší strukturní diverzita než ve vzorku mladší rašeliny mohou poukazovat na méně masivní využívání fosilních paliv v okolí odběrného místa v době sedimentace uhlíkatých částic. V této vrstvě převládaly zejména amorfni uhlíkaté částice, což potvrzují i Ramanova spektra. Cohen-Ofri a kol. (2007) uvádí, že takto nepropojené základní strukturní jednotky se vyskytují v dřevěném uhlí. Přestože skenovací elektronová mikroskopie a REM-EDA nepotvrdily výskyt morfologických tvarů podobných dřevěnému uhlí, lze na základě znalosti minulosti využívání tohoto území označit jako zdroj těchto uhlíkatých částic právě spalování dřeva a dřevěného uhlí. Brdské lesy po dlouhou dobu sloužily jako zdroj materiálu pro výrobu dřevěného uhlí a toto uhlí se zde také ještě ve dvacátých letech 20. století,

v milířích vyrábělo a kamenné uhlí se využívalo k topení v parních strojích jenom výjimečně (Vurm, 2001). Nelze opomenout, že pro morfologii dřevěného uhlí je typický výrazný úlomkovitý tvar (Fernandes a kol., 2003).

Také vznik částic typu black carbon, které se v této vrstvě v menším počtu také vyskytovaly, lze rovněž vysvětlit spalováním dřevní hmoty. Vznik částic black carbon spalováním dřeva (například při lesích požárech) nebo fosilních paliv potvrzuje Schmidt (2004).

Ve vrstvě rašeliny z rozmezí let 1959 ± 10 až 1987 ± 3 je výrazně více uhlíkatých částic než v hlubší vrstvě a jsou strukturně pestřejší. Ve vzorku jsou jak částice, které mohou vznikat vysokoteplotním spalováním uhlí, tak i částice odpovídající spalování ropných produktů (částice black carbon a částice bez koncentricky uspořádaných vrstev). V neposlední řadě jsou přítomny částice s velmi vysokým stupněm strukturního uspořádání, které vznikají katalytickými a vysokoteplotními procesy. Přítomnost uhlíkatých částic s vyšším stupněm strukturního uspořádání, než v hlubší vrstvě rašeliny dokládají i Ramanova spektra.

Na vyšší počet a celkový charakter uhlíkatých částic z této vrstvy má výrazný vliv rozvoj automobilové dopravy a hlavně spalování kamenného uhlí, které bylo v této době nejvyužívanějším energetickým zdrojem. Nelze opomenout ani možnost dálkového přenosu exhalací z podkrušnohorských tepelných elektráren (Cílek a kol., 2005).

K podobným výsledkům došel Rose (1995) při studiu uhlíkatých částic ve vrstvách sedimentů švédských jezer. Prokázal souvislost mezi množstvím uhlíkatých částic v jednotlivých datovaných vrstvách a antropogenním využíváním území. Na základě chemické analýzy určil také typ zdrojového fosilního paliva (Rose, 1995). Určení typu zdrojového fosilního paliva na základě chemického složení částic v této práci není, díky orientačním analýzám a malému počtu nalezených uhlíkatých částic v obou vzorcích, možné. Tento malý počet částic je způsoben relativní uzavřeností Brd. Díky uzavřenému vojenskému prostoru Jince je toto území poněkud chráněno před emisemi z blízkých zdrojů kontaminantů.

6.2. Uhlíkatý materiál atmosférických aerosolů

Atmosférické uhlíkaté částice byly získány ze čtvrtého a šestého patra impaktoru. Vlastní odběr byl proveden v Praze 6 ze čtyřadvacetihodinové expozice ze dne 16.4. 2003 až 17.4. 2003.

6.2.1. Strukturní analýza uhlíkatého materiálu atmosférických uhlíkatých částic

Atmosférické aerosoly vykazovaly velkou pestrost v množství stupňů strukturního uspořádání. Vyskytovaly se zde v malém množství jak amorfní uhlíkaté částice, tak katalytické grafitické částice s velmi vysokým stupněm strukturního uspořádání.

- Vzorek s označením IT 0604 (částice o aerodynamickém průměru 164-249 nm) H6-H8

TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (TEM)

Ve vzorku čtvrtého patra impaktoru byl identifikován jediný strukturní typ uhlíkatých částic. Všechny snímky dokládají, že uhlíkatý materiál je tvořen paralelně uspořádanými grafitickými vrstvami. Tento

vysoký stupeň strukturního uspořádání jednoznačně naznačuje, že jde o materiál vzniklý vysokoteplotními procesy. Jäger a kol. (1998) uvádějí, že pyrolýzou celulózy při teplotě nad 1000°C vznikne vysoce strukturně uspořádaný uhlíkatý materiál se zřetelným lokálním uspořádáním grafenových vrstev. Takto vzniklé strukturní uspořádání je identické s uspořádáním uhlíkatých částic ve vzorku. Mimo to existuje ještě výrazná podobnost mezi strukturou těchto částic a strukturou koksů připravených pyrolýzou p-terfenylu při teplotě kolem 2500 °C (Buseck a kol., 1987).

- Vzorek s označením IT 0606 (částice o aerodynamickém průměru 436 - 858 nm) H2-H4

TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (TEM)

Ve druhém vzorku bylo zjištěno více typů strukturního uspořádání uhlíku. Podstatně více částic, než ve vzorku předchozím (ve vzorku s označením IT 0604), bylo méně strukturně uspořádaných. Hojně byly **částice amorfni** a **částice typu black carbon**. Částice s amorfni strukturou jsou již diskutovány výše.

Chen a kol. (2005) popisují na základě snímků získaných HRTEM typ částic v této práci označených jako **částice black carbon**, jako výfukové saze, kde dominuje ultrajemná frakce (tzn. menší než 0,1 µm). Tyto částice byly pozorovány ve spalovacích produktech nafty a uhlí, průměr jednotlivé částice se pohybuje okolo 30-50 nm a dohromady tvoří řetízkoité agregáty (Chen a kol., 2005; Chen a kol., 2006). Podobně Wentzel a kol. (2003) popisují saze z diesellových motorů na základě TEM snímků jako aglomeráty primárních částic skládajících se z nanokrystalů grafitu s cibulovitou (slupkovitou) strukturou s průměrem okolo 22,6 ± 6,0 nm. Částice, které byly nalezeny ve vzorku studovaném v rámci diplomové práce, mají rovněž průměr 20-30 nm a tvoří větší agregáty, což koresponduje s údaji uvedenými pro produkty spalování nafty a uhlí.

Pósfai a kol. (2003) uvádí, že stejný typ uhlíkatých částic, označených v této práci jako částice black carbon, byl nalezen také v emisích po hoření biomasy v jižní Africe. Z toho vyplývá, že jednoznačné určení jediného zdroje těchto částic s použitím pouze strukturních údajů o uhlíkaté fázi, není snadné.

K dalším zajímavým strukturním typům patří **částice se subgrafitickým uspořádáním**. Částice, které nemají koncentricky uspořádané vrstvy, popisují Chen a kol. (2005). Struktura jimi pozorovaných částic se však výrazně liší od více strukturně uspořádané uhlíkaté hmoty ve vzorcích atmosférických aerosolů studovaných v této práci.

Nejvyšší stupeň strukturního uspořádání mají **katalytické uhlíkaté částice** s typickým navrstvením velkých planárních vrstev. Vzdálenost mezi těmito vrstvami je cca 0,334 nm. Na základě porovnání výsledků se závěry výzkumů karbonifikace a grafitizace byla teplota vzniku těchto částic zřejmě vyšší než 2100°C (Oberlin A. a Oberlin M. (1983); Oberlin, 1984). Murr a kol. (2003) uvádí, že zdrojem grafitických uhlíkatých částic mohou být uhlíkaté fragmenty brzdových destiček, které jsou používány při konstrukci brzd letadel. Z důvodů velmi intenzivního leteckého provozu nad místem odběru jsou pravděpodobným zdrojem uhlíkatých částic fragmenty z brzdových systémů letadel nebo uhlíkaté fáze vznikající v motorech letadel.

6.2.2. Chemická analýza a elektronová mikroskopie uhlíkatého materiálu atmosférických uhlíkatých částic

Morfologie a chemické složení atmosférických uhlíkatých částic byla určována pomocí rastrovací elektronové mikroskopie s energiově disperzním analyzátozem (REM-EDA). I přes snahu získat co nejlepší snímky a co možná nejpřesnější chemické složení nebylo dosaženo dostatečně reprezentativních výsledků. Díky velmi malému průměru obou vzorků atmosférických aerosolů a nízké rozlišovací schopnosti skenovacího elektronového mikroskopu, nebyly získány uspokojivé snímky, které by podaly detailnější informace o morfologii částic.

- Vzorek s označením IT 0604 (částice o aerodynamickém průměru 164-249 nm) H6-H8

Výsledky bodových analýz jednotlivých uhlíkatých částic v tomto vzorku ukazují, že jejich složení je velmi proměnlivé. Množství uhlíku kolísá od 47 % až po 97,5 % a v závislosti na tom se mění i koncentrace ostatních přítomných prvků, jako je například O, Na, Mg, Al, S, Ca. Dvořáková (1999) uvádí, že sféroidní uhlíkaté částice extrahované z rašeliny z Pančavské louky jsou tvořeny ze 42 % uhlíkem a z 57 % kyslíkem. Takto nízkých hodnot pro uhlík nebylo u žádné uhlíkaté částice v tomto vzorku dosaženo. Celkově je však nutné si při hodnocení těchto výsledků uvědomit chyby, kterými byla jednotlivá měření zatížena.

- Vzorek s označením IT 0606 (částice o aerodynamickém průměru 436 - 858 nm) H2-H4

Podobné hodnoty byly zjištěny i u uhlíkatých částic vzorku IT 0606. Koncentrace uhlíku se zde však pohybovala od 61 % do téměř 98,5 %. Rose a kol. (1994) pomocí energiově disperzní spektroskopie určil povrchový chemismus uhlíkatých částic a s využitím statistických technik separoval uhlíkaté částice ze spalování ropných produktů od produktů spalování uhlí. Tento postup však v tomto případě není možný, díky malému množství zkoumaného materiálu a částečně odlišnému zaměření celé práce.

6.3. Dřevěné uhlí

Studium dřevěného uhlí bylo prováděno zejména za účelem porovnání s uhlíkatými částicemi z rašeliny a ze vzorků atmosférických aerosolů.

Všechny snímky z transmisního elektronového mikroskopu ukazují nepropojené základní strukturní jednotky, jde o materiál amorfni. Cohen-Ofri a kol. (2007) také uvádí, že uhlíkatá hmota dřevěného uhlí je charakteristická izolovanými základními strukturními jednotkami. Stejně výsledky byly získány u několika částic získaných z rašeliny a také v malém množství z uhlíkaté hmoty atmosférických aerosolů.

Snímky získané skenovací elektronovou mikroskopií dokládají charakteristickou morfologii, která se výrazně podobá zbytkům po hoření vegetace při požárech (Fernandes a kol. 2003).

Prvkové složení odpovídá vysoce uhlíkatému materiálu (téměř 99 at. % uhlíku, dále přítomnost Mg, Al, K, Ca, Se).

7. ZÁVĚR

Náplní a hlavním cílem celé této práce byla charakterizace několika typů atmosférických uhlíkatých částic na základě jejich struktury. Tyto atmosférické uhlíkaté částice byly získány separací ze svrchních vrstev vrchovištní rašeliny z vrcholových partií Brd a ze vzorků atmosférických aerosolů získaných pomocí impaktorů.

Z vrchovištních rašelinišť se podařilo získat malé množství atmosférických uhlíkatých částic. Přestože byla použita velmi silná činidla, ve vzorcích zůstalo mnoho nerozloženého materiálu. Přes tuto skutečnost byla ve zkoumaném profilu pozorována variabilita v počtu a ve strukturní rozmanitosti částic v jednotlivých vrstvách.

V hloubce 24-18 cm (z rozmezí let cca 1894 – 1933) byly zjištěny pouze dva strukturní typy uhlíkatých částic. Amorfnní uhlíkaté částice, které jsou typické pro dřevěné uhlí a zbytky po spalování biomasy a částice typu black carbon. Částice black carbon vznikají jak spalováním biomasy, tak i fosilních paliv. Spektrum z energiově disperzního analyzátoru obou typů částic dokládá, že se jedná o uhlíkové částice.

Větší pestrost ve strukturním uspořádání uhlíkaté hmoty byla zjištěna v hloubce rašeliny 18-10 cm (z rozmezí let cca 1959 – 1987). Přítomny byly opět amorfnní uhlíkaté částice a částice black carbon. Částice black carbon, oproti rašelině z hlubší vrstvy, vytvářely agregáty a jejich struktura více odpovídá částicím vzniklým vysokoteplotním spalováním uhlí, nebo spalováním nafty v diesellových motorech. K dalším uhlíkatým částicím, které prokazatelně vznikly antropogenní činností, patří částice bez koncentricky uspořádaných vrstev a částečně grafitizované částice. Vyšší stupeň strukturního uspořádání uhlíku, než v předchozím vzorku dokládají i Ramanova spektra, s pásy v oblastech okolo 1600 cm^{-1} a 1370 cm^{-1} . Spektrum z energiově disperzního spektrometru opět ukazuje, že částice jsou složeny z uhlíku.

V další části diplomové práce byly zkoumány vzorky atmosférických aerosolů získaných impaktorem. Uhlíkatý materiál ve vzorku částic o průměru 164-249 nm měl subgrafitickou strukturu se zřetelnými rovnoběžnými vrstvami. Z výsledků provedených analýz vyplývá, že složení tohoto materiálu je velmi proměnlivé. Při některých měření byla koncentrace uhlíku menší než 50 at.% a některé uhlíkaté částice byly až z 98 at.% složeny z uhlíku. Dále obsahují stopové množství Na, Mg, S a Ca.

Ve vzorku s větším aerodynamickým průměrem (částice o aerodynamickém průměru 436 - 858 nm), bylo více druhů strukturního uspořádání uhlíkaté hmoty, které jsou typické pro různé spalovací procesy s využitím fosilních paliv. Přítomny zde byly amorfnní uhlíkaté částice, které jsou typické například pro dřevěné uhlí. K dalším patří částice black carbon, jejichž „slupkovitá“ mikrotextura s částečným laterálním propojením základních strukturních jednotek je typické pro produkty spalování nafty. Dalším typem jsou částice se subgrafitickým uspořádáním vrstev a posledním typem katalytické uhlíkaté částice. Katalytické uhlíkaté částice, které jsou charakteristické navrstvením velkých planárních vrstev a mohou vznikat pravděpodobně obrušováním uhlíkových součástí brzdových systémů letadel. Z výsledků bodových analýz jasně vyplývá, že tyto částice jsou složeny z uhlíku a dále obsahují stopové množství Na, Mg, Al, Si,...

Diplomová práce dokládá vhodnost propojení TEM a Ramanovy mikrospektrometrie pro studium atmosférických uhlíkatých částic odebíraných impaktory či izolovaných z přírodních „archivů“, v tomto případě z rašelin.

8. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

Bednář, J., Zikmunda, O., 1985. Fyzika mezní vrstvy atmosféry. Academia, Praha, 245 str.

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*, 59: 2267-2276.

Bérubé K.A., Jones T.P., Williamson B.J., Winters C., Morgan A.J., Richards R.J., 1999. Physicochemical characterisation of diesel exhaust particles: Factors for assessing biological activity. *Atmospheric environment*, 33: 1599-1614.

Blaha J.J., Rosasco G.J., Etz E.S., 1978. Raman microprobe characterization of residual carbonaceous material associated with urban airborne particulates. *Applied Spectroscopy*, 32(3): 292-297.

Buseck P.R., Bo-Jun H., Keller L.P., 1987. Electron microscope Investigation of structures of annealed carbons. *Energy and fuels*, 1(1):105-110.

Cílek V. a kol (2005): Střední Brdy. Příbram. 376 str.

Clague A.D.H., Donnet J.B., Wang T.K., Peng J.C.M., 1999. A comparison of diesel engine soot with carbon black. *Carbon*, 37: 1553–1565.

Cohen-Ofri I., Popovitz-Biro R., and Werner S., 2007. Structural Characterization of Modern and Fossilized Charcoal Produced in Natural Fires as Determined by Using Electron Energy Loss Spectroscopy. *Chem. Eur. J.*, 13: 2306 – 2310.

Compagnini, G., Puglisi, O., Foti, G., 1997. Raman spectra of virgin and damaged graphite edge planes. *Carbon*, 35 (12): 1793-1797.

Dasch J.M., 1982. Particulate and gaseous emissions from wood-burning fireplaces. *Environ. Sci. Technol.*, 16(10): 639-645.

Dohnal Z., Kunst M., Mejstřík V., Raučina Š., Vydra V., 1965. Československá rašeliniště a statiniště. Nakladatelství ČSAV Praha, 336 str.

Dvořáková, P., 1999. Sféroïdní uhlíkaté částice v recentních rašeliništích. Diplomová práce ÚŽP PŘFUK. 80 str., 9 příloh.

Dye A.L., Rhead M.M., Trier C.J., 2000. The quantitative morphology of roadside and background urban aerosol in Plymouth, UK. *Atmospheric environment*, 34: 3139-3148.

Escribano R., Sloan J.J., Siddique N., Sze N., Dudev T., 2001. Raman spectroscopy of carbon-containing particles. *Vibrational Spectroscopy*, 26: 179-186.

Fernandes M.B., Brooks P., 2003. Characterization of carbonaceous combustion residues: II. Nonpolar organic compounds. *Chemosphere*, 53: 447–458.

Fernandes M.B., Skjemstad J.O., Johnson B.B., Wells J.D., Peter Brooks P., 2003. Characterization of carbonaceous combustion residues. I. Morphological, elemental and spectroscopic features. *Chemosphere*, 51: 785–795.

Forbes M.S, Raison R.J., Skjemstad J.O., 2006. Formation, transformation and transport of black carbon (charcoal) in terrestrial and aquatic ecosystems. *Sci. of the Total Environ.*, 370: 190-206.

Griffin J.J., Goldberg E.D., 1979. Morphologies and origin of elemental carbon in the environment. *Science* 206:563-565.

Hess, W.M., Herd, C.R, Sebok, E.B., Swartz, 1994. Microscopy of carbon black. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 47(5): 328-340.

Hlásenský, I., 2002. Recentní vrchovištní rašeliniště jako archiv záznamů historických úrovní atmosférické depozice. *Disertační práce UGMNZ, PřF UK Praha*, 176 str.

Hůnová, I., Janoušková, S., 2004. Úvod do problematiky znečištění venkovního ovzduší. *Nakladatelství Karolinum, Praha*, 144 str.

Chen Y., Shah N., Huggins F.E., Huffman G.P., 2004. Investigation of the microcharacteristics of PM_{2,5} in residua oil fly ash by analytical transmission electron microscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 38 (24): 6553-6560.

Chen Y., Shah N., Braun A., Huggins F.E., Huffman G.P., 2005. Electron microscopy investigation of carbonaceous particulate matter generated by combustion of fossil duele. *Energy & Fuels*, 19(4): 1644-1651.

Chen Y., Shah N., Huggins F.E., Huffman G.P., 2006. Microanalysis of ambient particles from Lexington, KY, by electron microscopy. *Atmospheric Environment* 40 : 651–663.

Jäger C., Mutschke H., Henning Th., 1998. Optical properties of carbonaceous dust analogues. *Astron. Astrophys.*, 332: 291-299.

Jäger C., Henning Th., Schlögl R., Spillecke O., 1999. Spectral properties of carbon black. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 258: 161-179.

Jehlicka J., Bény C., Rouzaud J.-N., 1997. Raman microspectrometry of accumulated non-graphitized solid bitumens. *J. of Raman Spectroscopy*, 28: 717-724.

Jehlička J., Hlásenský I., Pokorný J., 2002. Raman microspectrometry of carbonaceous particles: from their sources to the deposition in peat bogs. *Acta Universitatis Carolinae-Geologica*, 46(1): 38-39.

Katagiri G., Ishida H., Ishitani A., 1998. Raman spectra of graphite edge planes. *Carbon*, 26(4): 565-571.

Katrinak K.A., Rez P., Buseck P.R., 1992. Structural variations individual carbonaceous particles from an urban aerosol. *Environ. Sci. Technol.*, 26 (10): 1967-1976.

Kittelson, D.B., 1998. Engines and nanoparticles: A review. *J. Aerosol Sci.*, 29 (5/6): 575-588.

Kocbach A., Johansen B.V., Schwarze P.E., Namork E., 2005. Analytical electron microscopy of combustion particles: a comparison of vehicle exhaust and residential wood smoke. *Sci. of the Total Environ.*, 346: 231-243.

Kuhlbusch T.A.J., 1995. Method for determining black carbon in residues of vegetation fires. *Environ. Sci. Technol.*, 29(10): 2695-2702.

Lellák, J., Kubíček, F., 1991. *Hydrobiologie*. Karolinum Praha, 257 str.

Lespade P., Al-Jishi R., Dresselhaus M.S., 1982. Model for Raman scattering from incompletely graphitized carbons. *Carbon*, 20(5): 472-431.

Lighty J.S., Veranth J.M., Sarofim A.F., 2000. Combustions aerosols: Factors governing their size and composition and implication to human health. *J. Air & Waste Manager Assoc.*, 50:1565-1618.

Martins, V.J., Hobbs, P.V., Weiss, R.E., 1998. Sphericity and morphology of smoke particles from biomass burning in Brazil. *J. Geophys. Res.*, 103 (D24).

Mertes, S., Dippel, B., Schwarzenböck, A., 2004. Quantification of graphitic carbon in atmospheric aerosol particles by Raman spectroscopy and first application for the determination of mass absorption efficiencies. *Aerosol Science*, 35: 347-361.

Murr L.E., Bang J.J., (2003). Electron microscope comparisons of fine and ultra-fine carbonaceous and non-carbonaceous, airborne particulates. *Atmospheric environment*, 37: 4795-4806.

Nemanich R. J., Solin S. A., 1979. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. *Physical review B*, 20(2): 392-401.

Oberlin A., 1984. Carbonization and grafitization. *Carbon*, 22 (6): 521-541.

Oberlin A., Oberlin M., 1983. Graphitizability of carbonaceous materials as studied by TEM and X-ray diffraction. *Journal of Microscopy*, 132 (3): 353-363.

Paoletti L., De Berardis B., Diociaiuti M., 2002. Physico-chemical characterisation of the inhalable particulate matter (PM₁₀) in an urban area: an analysis of the seasonal trend. *Sci. of the Total Environ.*, 292: 265-275.

Pierson H. O., 1993. *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*. Noyes publication, New Jersey, 399 str.

Pilous, Z., 1971. *Flora ČSSR. Bryophyta mechorosty, Sphagnodae - Mechy rašeliníkové*. Academia, Praha, 412 str.

Pósfai M., Gelencsér A., Simonics R., Arató K., Li J., Hobbs P.V., Buseck P. R., 2004. Atmospheric tar balls: Particles from biomass and biofuel burning. *J. Geophys. Res.*, 108(D06213), doi:10.1029/2003JD004169.

Pósfai M., Simonics, R., Li, L., Hobbs, P.V., Buseck, P. R., 2003. Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 1. Compositions and size distributions of carbonaceous particles. *J. Geophys. Res.*, 108 (D13).

Punning J.M., Alliksaar T., 1997. The trapping of fly-ash particles in the surface layers of Sphagnum-dominated peat. *Water, Air and Soil Pollution*, 94: 59-69.

Renberg I., Korsman T., Anderson N. J., 1993. A temporal perspective of lake acidification in Sweden. *Ambio*, 22(5): 264-271.

Renberg I., Wik M., 1985: Soot particle counting in recent lake sediments. An indirect dating method. *Ecological Bulletins*, 37: 53-57.

Rose, N.L., 1994. Characterization of carbonaceous particles from lake sediments. *Hydrobiologia*, 274: 127-132.

Rose N.L., Juggins S., 1994. A spatial relationship between carbonaceous particles in lake sediments and sulphur deposition. *Atmospheric Environment*, 28 (2): 177-183.

Rose N., Juggins S., Watt J., Battarbee R., 1994. Fuel-type characterization of spheroidal carbonaceous particles using surface chemistry. *Ambio*, 23(4-5): 296-299.

Rose, N.L., 1995. Carbonaceous particle record in lake sediments from the Arctic and other remote areas of the Northern Hemisphere. *Sci. of the Total Environ.*, 160/161: 487-496.

Rose, N.L., Alliksaar, T., Bowman J.J., Fott, J., Harlock, S., Punning, J.M., Clair-Gribble, K., ST., Vukic, J., Watt, J., 1998. The FLAME project: General discussion and conclusions. *Air and Soil Pollution*, 106: 329-351.

Rose N.L., Juggins S., Watt J., 1999. The characterization of carbonaceous fly-ash particles from major European fossil-fuel types and applications to environmental samples. *Atmospheric Environment*, 33:2699-2713.

Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Pöschl U., 2005. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 43: 1731-1742.

Seinfeld, J. H., Pankow, J.F., 2003. Organic atmospheric particulate material. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 54: 121-140.

Shi Z., Shao L., Jones T.P., Whittaker A.G., Lu S., Bérubé K.A., He T., Richards R.J., 2003. Characterization of airborne individual particles collected in an urban area, a satellite city and a clean air in Beijing, 2001. *Atmospheric Environment*, 37: 4097-4108.

Schmidt, M.W.I., 2004. Carbon budget in the black. *Nature*, 427: 306-307.

Stoffyn-Egli P., Potter T.M., Leonard J.D, Pocklington R., 1997. The identification of carbon particles with the analytical scanning electron microscope: methods and initial results. *Sci. of the Total Environ.*, 198: 211-223.

Sze S. K., Siddique N., Sloan J.J., Escribano R., 2001. Raman characterization of carbonaceous aerosols. *Atmospheric Environment*, 35: 561-568.

Tolaz R. a kol., 2007. Atlas podnebí Česka. CHMÚ Praha a Univerzita Palatského Olomouc, 255 str.

Turetsky, M.R., 2004. Decomposition and Organic Matter Quality in Continental Peatlands: The Ghost of Permafrost Past. *Ecosystems*, 7: 740–750.

Vander Wal R.L., Yezerets A., Currier N.W., Kim D.H., Wang C.M., 2007. HRTEM study of diesel soot collected from diesel particulate filters. *Carbon*, 47:70-77.

Vukič J (1996): Sféroïdní uhlíkaté partikule v sedimentech nádrží České republiky. Diplomová práce ÚŽP, PřF UK Praha, 95 str., 7 příloh.

Vurm, K., 2001: Dějiny příbramské hutě (1311-2000). Kovohutě Příbram a.s.

Wentzel M., Gorzawski H., Neumann K.-H., Saatho H., Weinbruch S., 2003. Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosols. *Aerosol Science* 34:1347-1370.

Wik M., Renberg I., 1986. Distribution in forest soils of carbonaceous particles from fossil fuel combustion. *Water, Air and Soil Pollut.* 33: 125-129.

Wik M., Renberg I., 1991. Recent atmospheric deposition in Sweden of carbonaceous particles from fossil-fuel combustion surveyed using lake sediments. *Ambio*, 20(7): 289-292.

Yang, H., Rose, N.L., Battarbee, R.W., 2001. Dating of recent catchment peats using spheroidal carbonaceous particle (SCP) concentration profiles with particular reference to Lochnagar, Scotland. *The Holocene*, 11 (5): 593-597.

Zuna, M., 2005. Záznam Pb znečištění příbramské metalurgie v rašelinném profilu. Diplomová práce, UGMNZ PřF UK, Praha, 119 str., 12 příloh.

Internetové zdroje:

http://www.brady.unas.cz/strbrdy_vvp.htm, 20. 6. 2007

<http://recetox.muni.cz/obr/File/prednasky/holoubek/chzp-iii/chzp-iii-atmosfera-02-aerosoly.pdf>, 17.4. 2007

<http://www.atmos.umd.edu/~pedro/soot2.jpg>, 20. 6. 2007

<http://www.chmi.cz/meteo/ok/okdata12.html#prumtv>, 12. 6. 2007

<http://www.praha-suchdol.cz/index.php?md=pages&fn=show&dt=117&sc=&ln=cz>, 15. 8. 2007

<http://tms.iriscrr.cz/tms/isr/html/isr/index.php>, 8. 8. 2007

<http://cas.icpf.cas.cz/index.php?lang=cz&page=aerosols>, 4.5. 2008

Použitý software:

Adobe Photoshop 9.0. 1990-2005 Adobe Systém Incorporated.

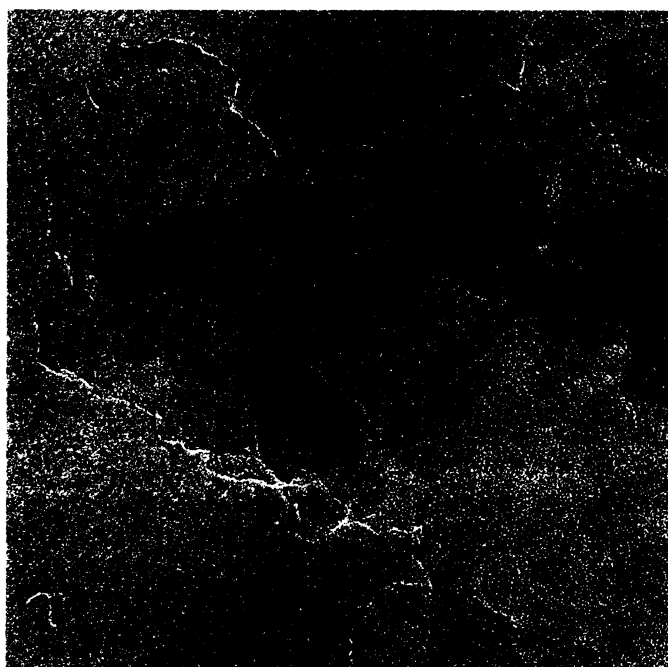
GRAMS/AI Spectroscopy Software. Thermo Electron Corporation.

Wire 2.0. Renishaw.

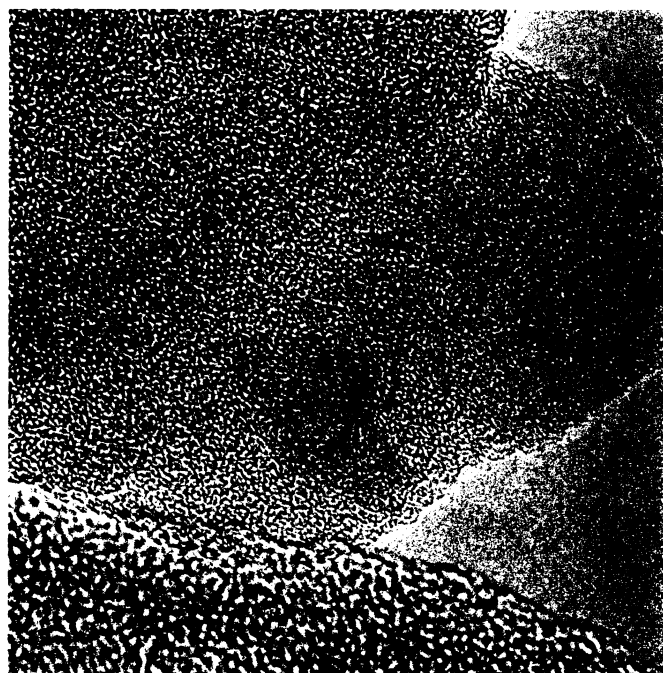
Příloha I, Martina Rozhoňová. Strukturní charakteristika vybraných typů atmosférických uhlíkatých částic.

Snímky z transmisní elektronové mikroskopie uhlíkatých částic z rašelinných vzorků z hloubky 24-18 cm (z rozmezí let cca 1894 – 1933).

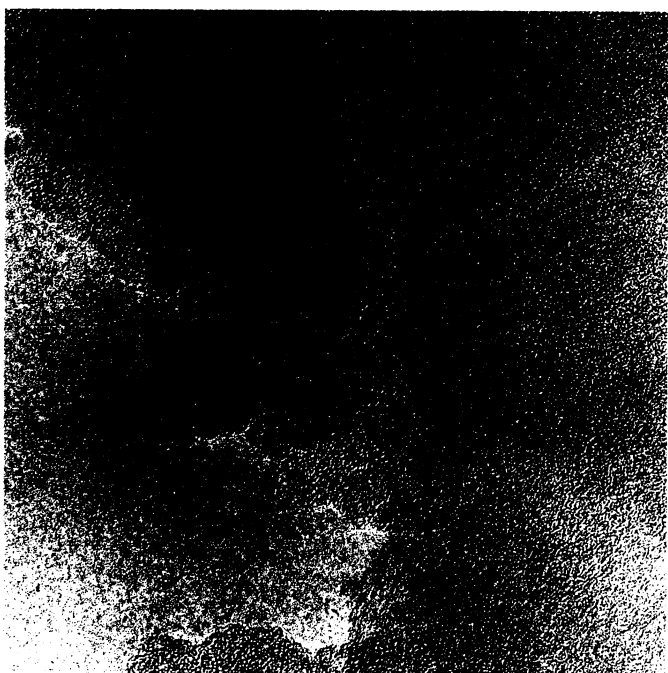
Amorfní uhlíkaté částice



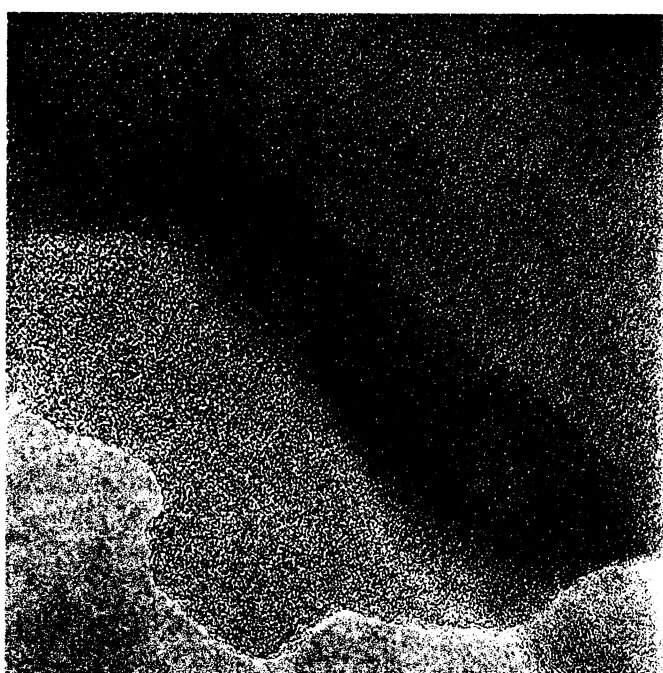
0 40 80 nm



0 5 10 15 nm



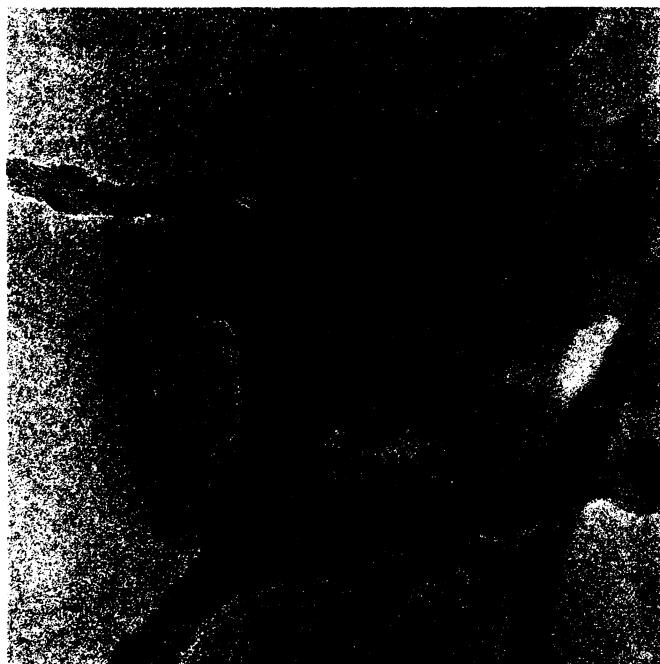
0 10 20 nm



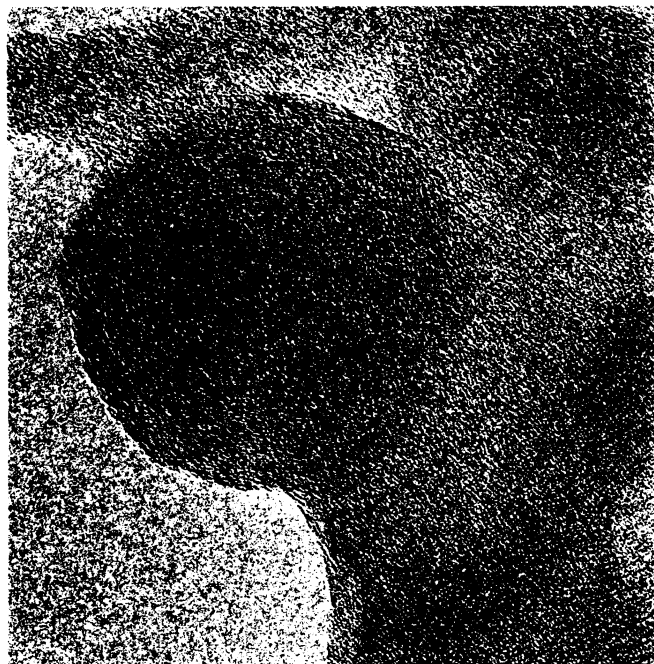
0 10 20 nm

Částice typu black carbon

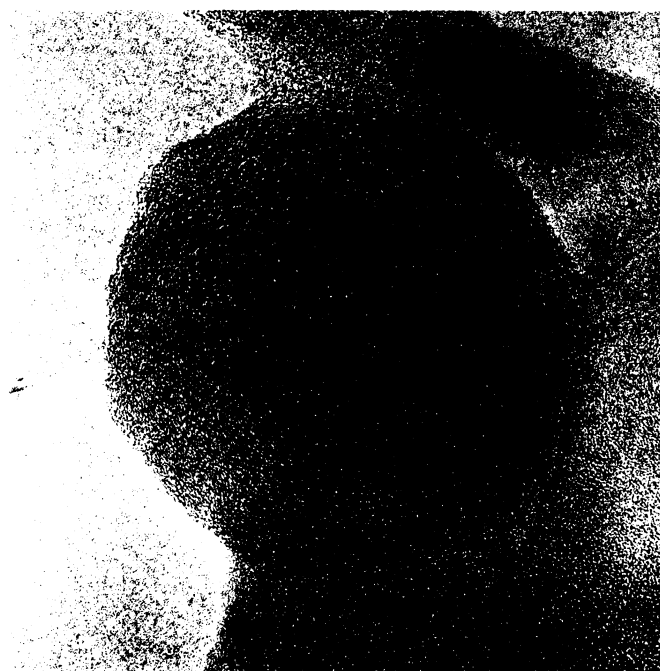
Vlevo je větší zvětšení, vpravo je detailnější záběr částic black carbon.



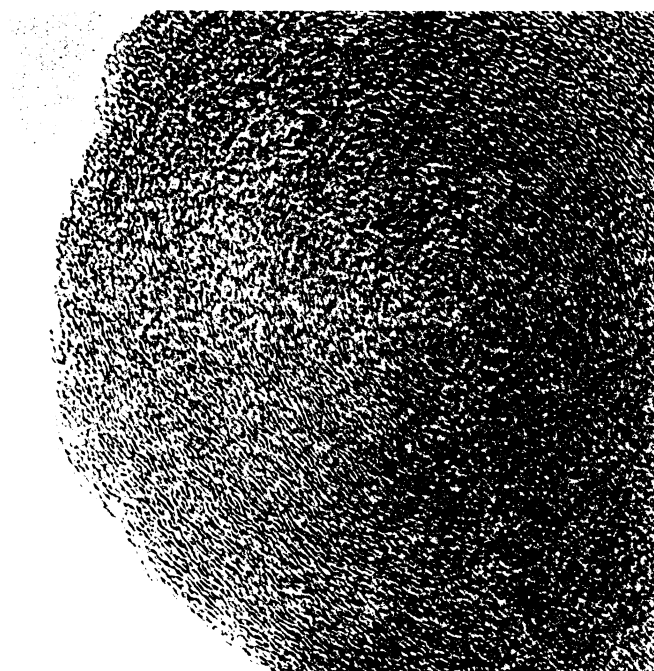
0 50 100 nm



0 20 40 nm



0 10 20 nm



0 5 10 15 nm

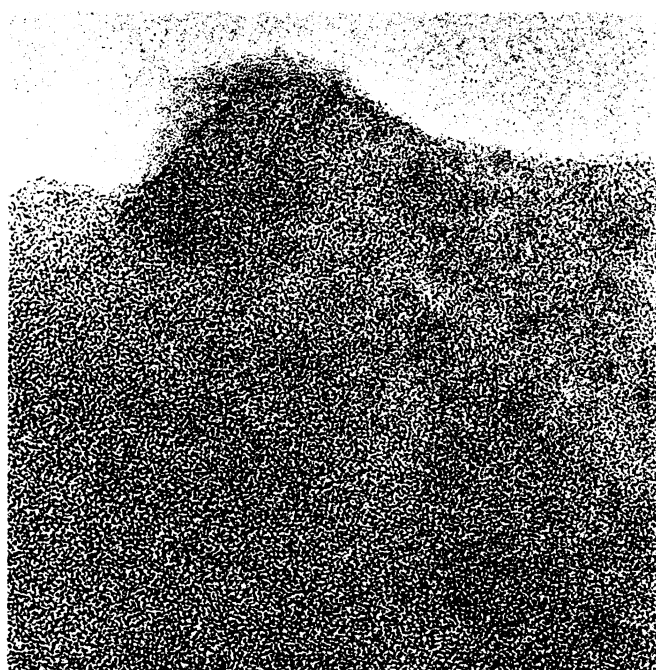
Příloha II, Martina Rozhoňová. Strukturní charakteristika vybraných typů atmosférických uhlíkatých částic.

Snímky z transmisní elektronové mikroskopie uhlíkatých částic z rašelinných vzorků z hloubky 18-10 cm (z rozmezí let cca 1959 - 1987)

Amorfní uhlíkaté částice

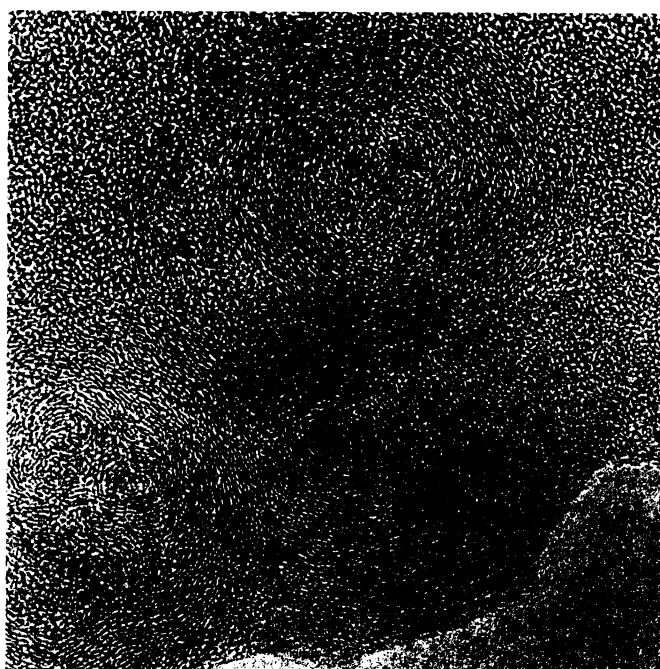


0 5 10 15 nm



0 5 10 15 nm

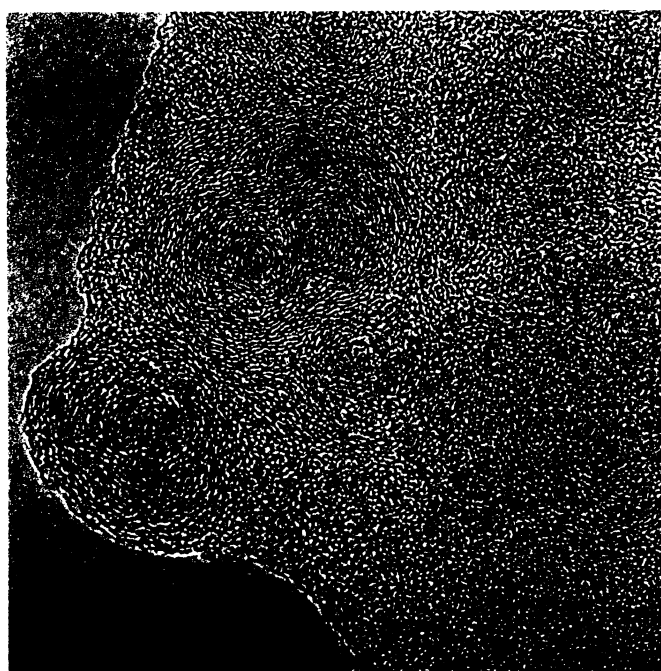
Částice typu black carbon



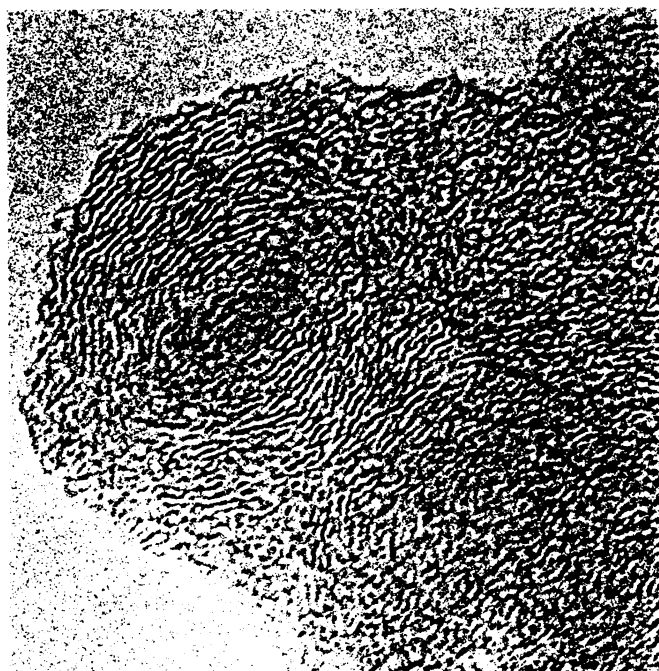
0 5 10 15 nm



0 5 10 15 nm



0 5 10 15 nm

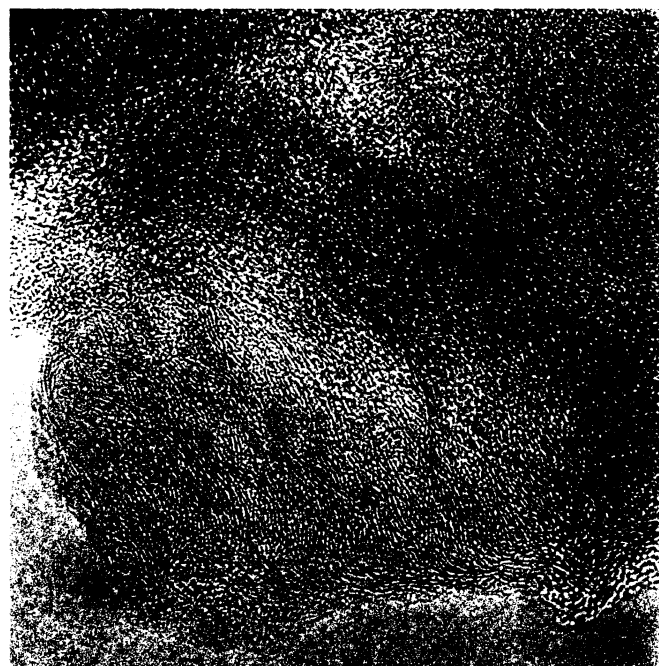


0 5 10 nm

Částice, které nemají koncentricky uspořádané vrstvy

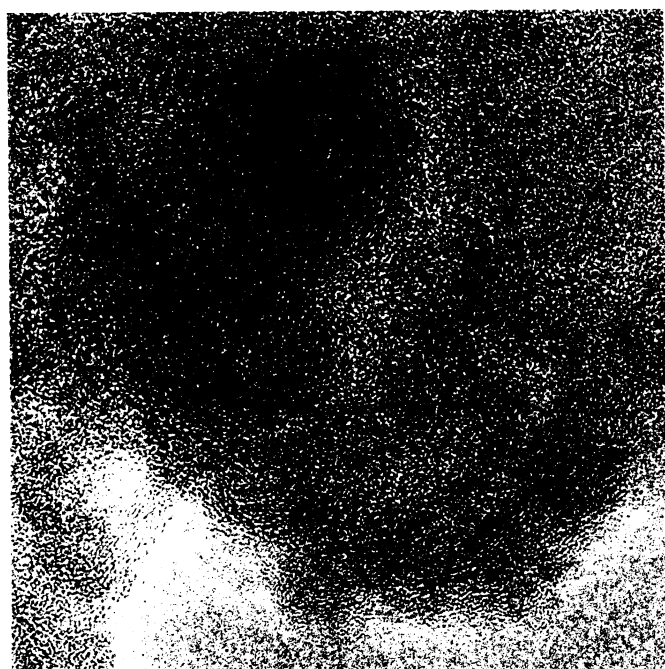


0 5 10 15 nm

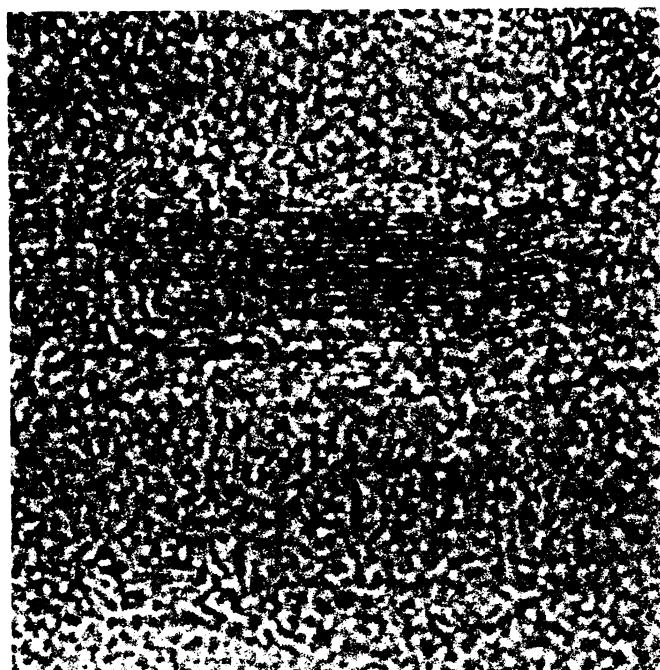


0 5 10 15 nm

Částečně grafitizovaný uhlík



0 5 10 15 nm

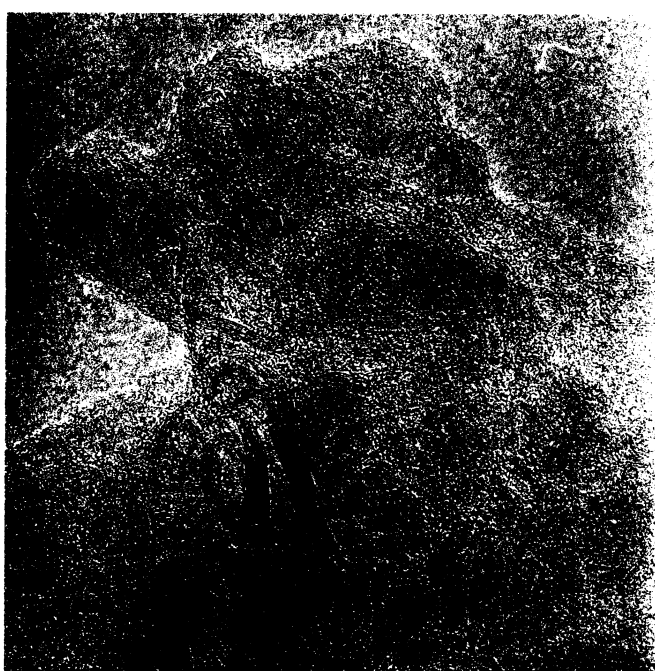
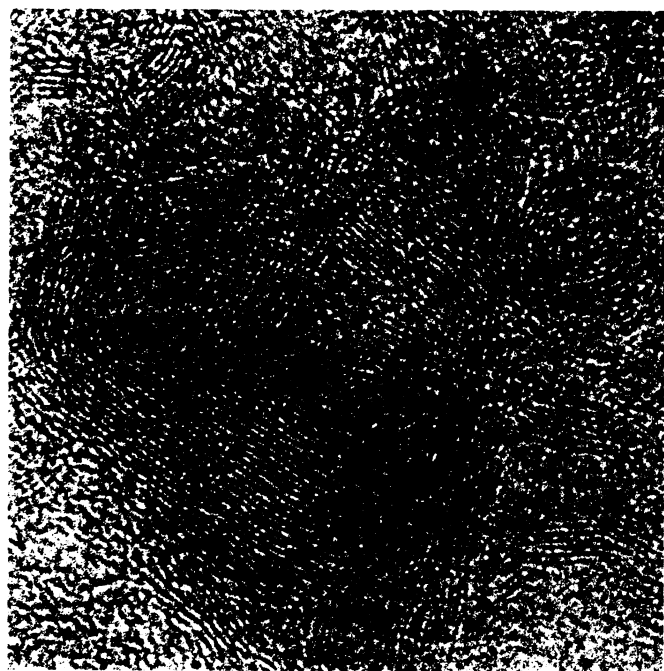
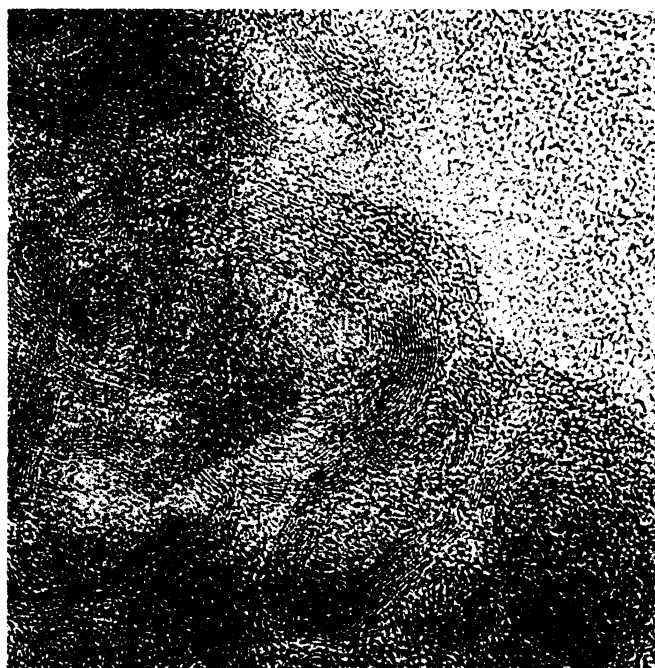


0 5 10 nm

Příloha III, Martina Rozhoňová. Strukturní charakteristika vybraných typů atmosférických uhlíkatých částic.

Snímky z transmisní elektronové mikroskopie uhlíkatých částic ze vzorků atmosférických aerosolů s označením IT 0604 (průměr 164-249 nm).

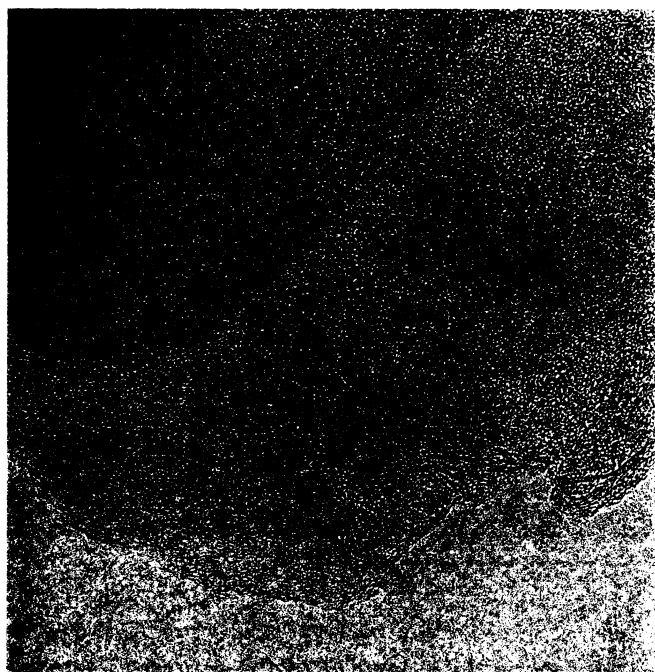
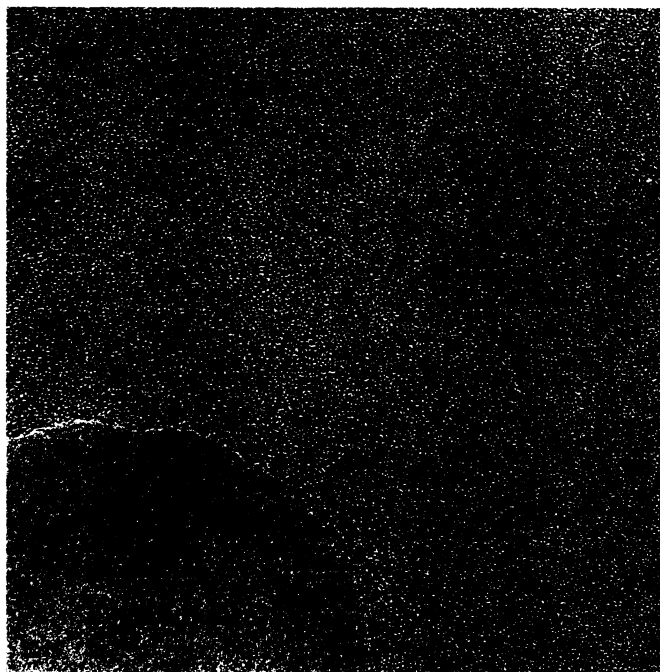
Částice se subgrafitickým uspořádáním



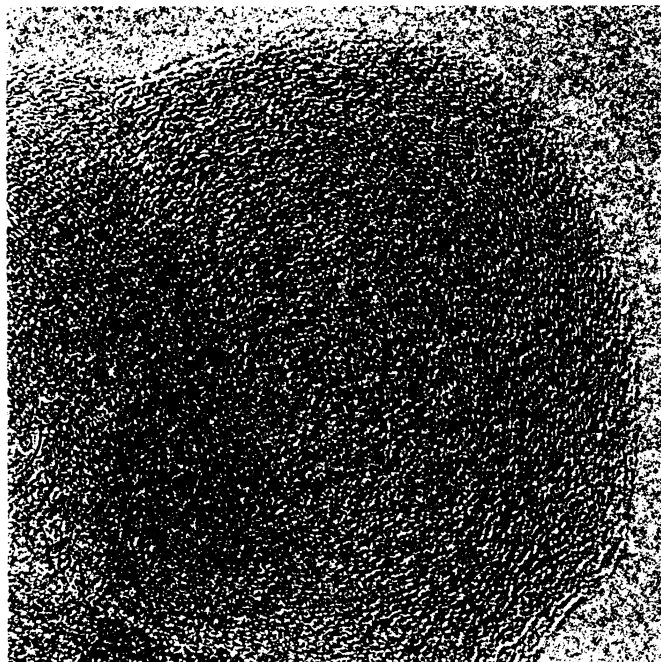
Příloha IV, Martina Rozhoňová. Strukturní charakteristika vybraných typů atmosférických uhlíkatých částic.

Snímky z transmisní elektronové mikroskopie uhlíkatých částic ze vzorků atmosférických aerosolů s označením IT 0606 (průměr 436 - 858 nm).

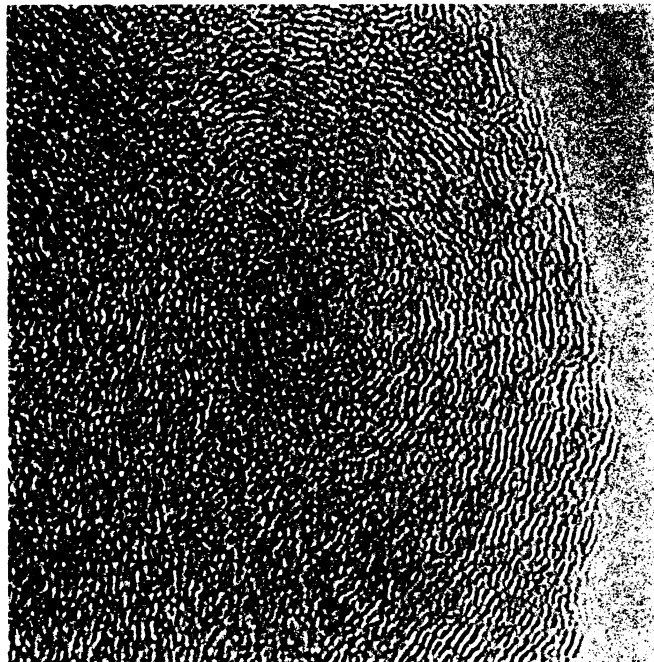
Amorfní uhlíkaté částice



Částice black carbon

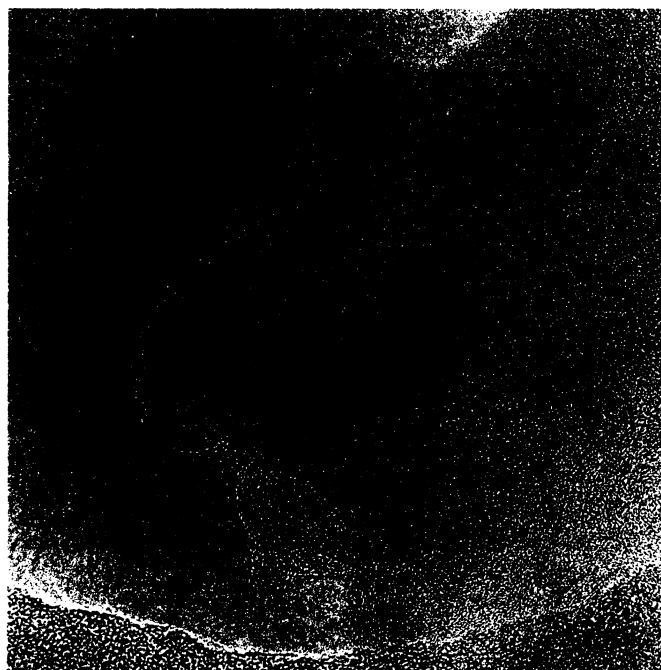


0 10 20 nm

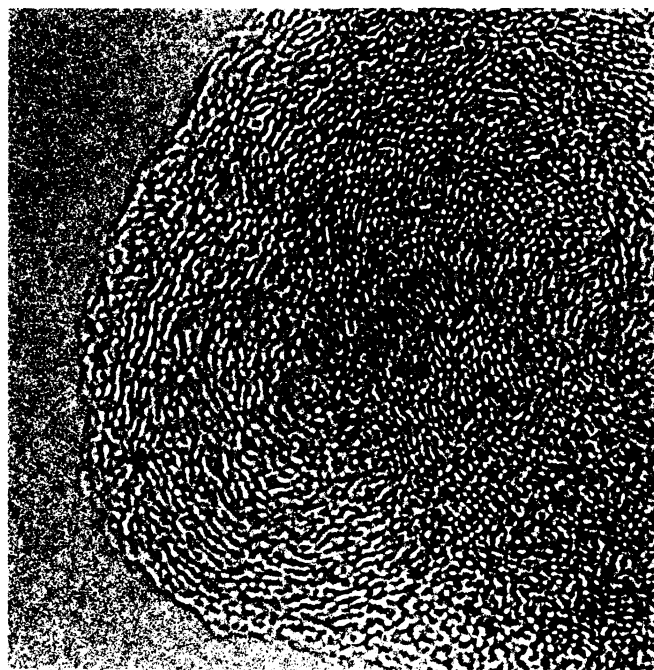


0 5 10 nm

Další částice typu black carbon s detailem na snímku vpravo.



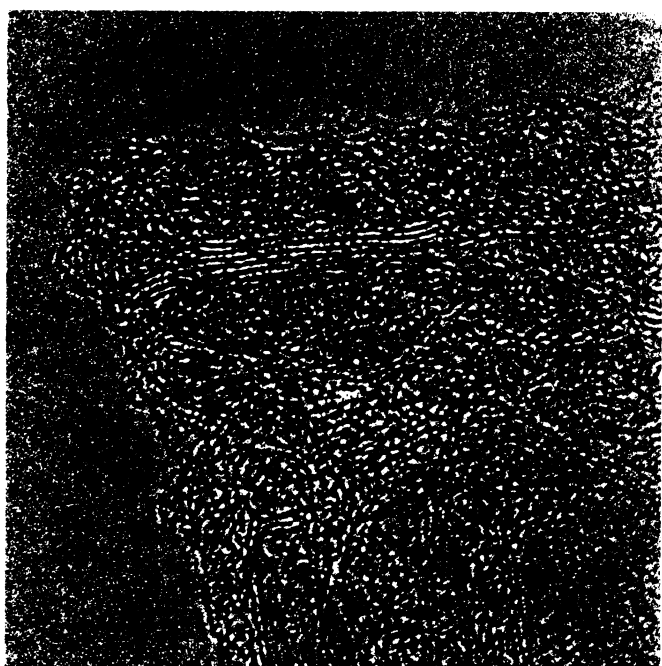
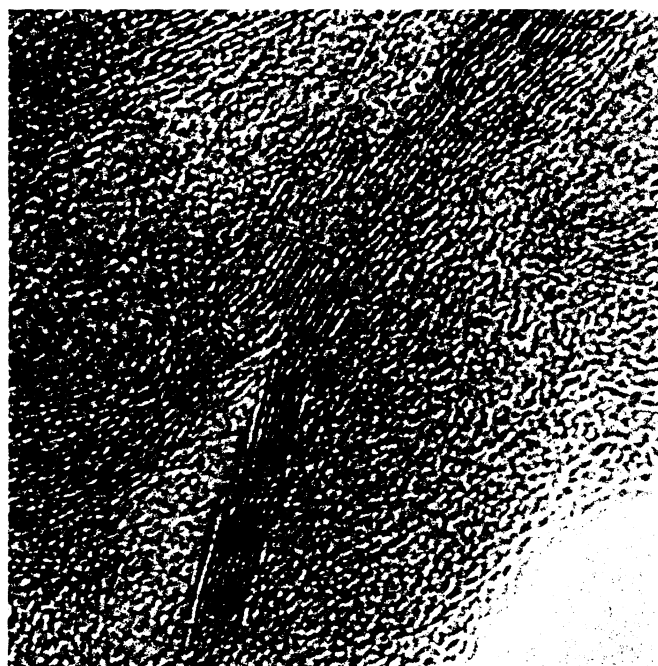
0 10 20 nm



0 5 10 nm

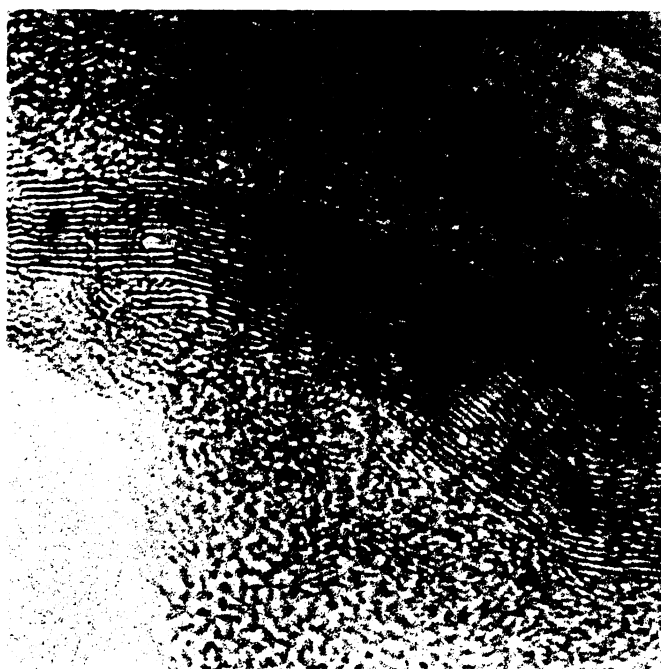
Částice se subgrafitickým uspořádáním

První dva snímky jsou dvě části jedné atmosférické uhlíkaté částice.



Katalytické grafitické částice

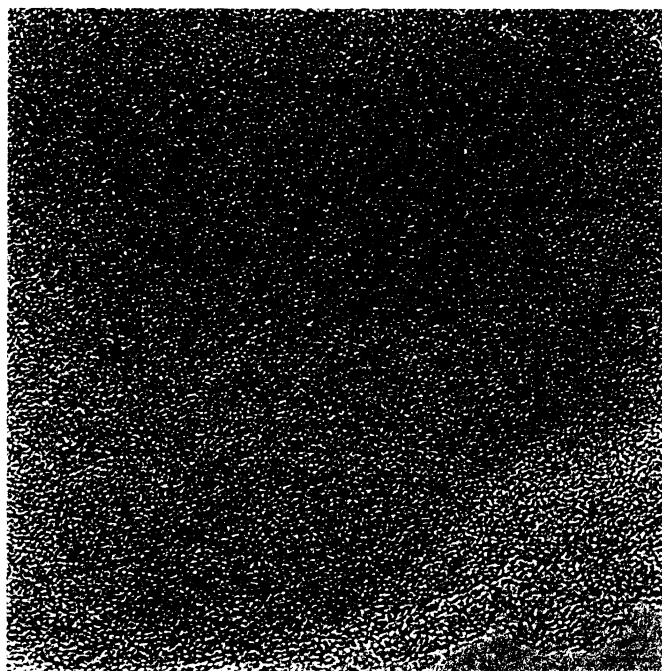
První dva snímky jsou dvě části jedné atmosférické uhlíkaté částice.



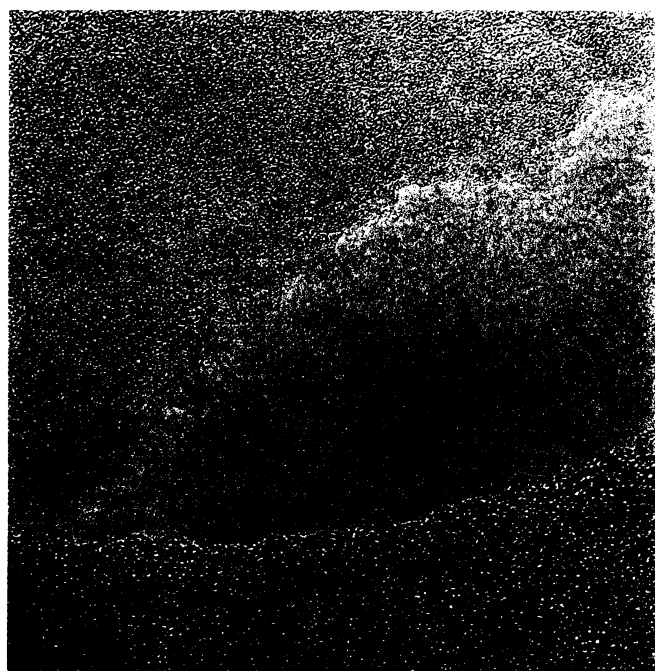


0 50 100 nm

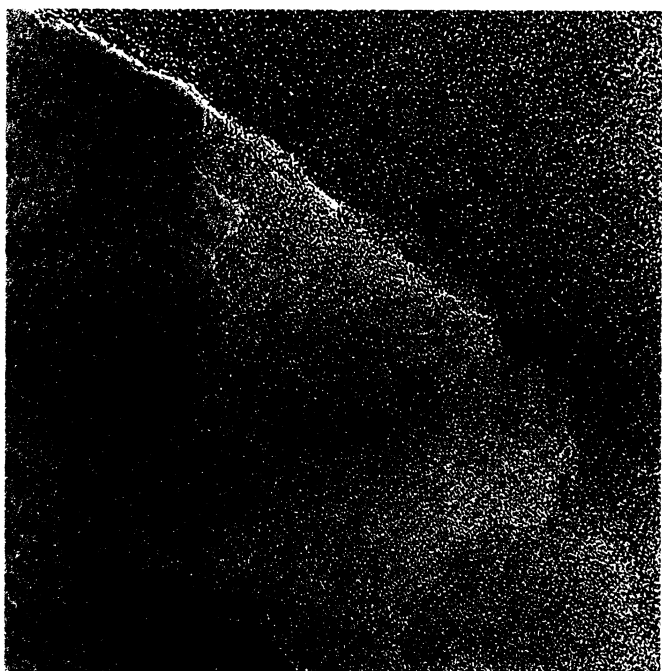
Snímky z transmisní elektronové mikroskopie dřevěného uhlí.



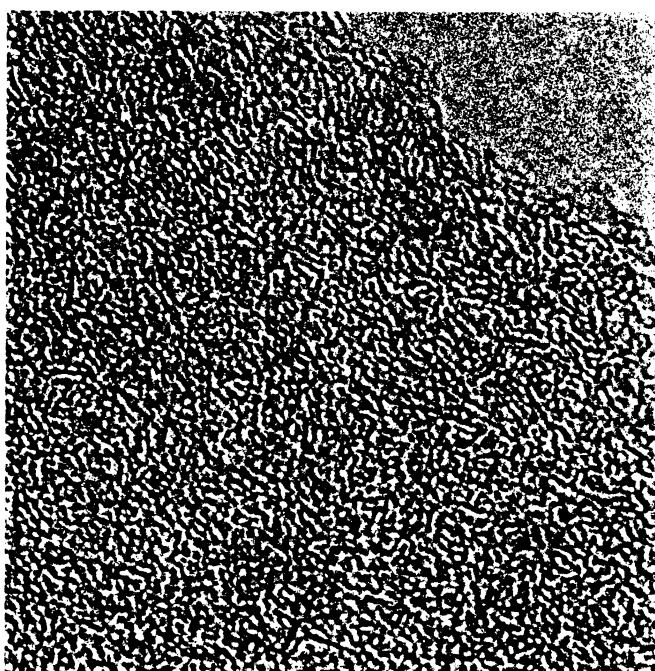
0 5 10 15 nm



0 10 20 nm



0 10 20 nm



0 5 10 nm

