

LIMONITOVÁ MINERALIZACE V NĚMČICKÉM KRASU

The limonite mineralization in NĚmčice Karst

David Buriánek, Vít Baldík, Roman Novotný

Česká geologická služba, Leitnerova 22, 658 59 Brno; e-mail: david.burianek@geology.cz

(24–23 Protivanov)

Key words: Devonian limestones, limonite mineralization, metasomatism, fractures, faults

Abstract

Limonite occurrences are hosted by the Devonian limestones belonging to NĚmčice-Vratíkov belt. This belt can be interpreted as NNW–SSE trending tectonic slice between the granodiorites Brno massif and Lower Carboniferous Culm sediments. Mineralization is localized along faults in limestone and filling small caves belonging to the NĚmčice Karst. According to mineralogical and textural features are studied ores interpreted as product of limestones interaction with acid solutions generated during weathering of pyrite-rich Creatacerous sediments. Two main stages evolution can be recognized. During first stage circulate iron rich solutions along pre-existing narrow fractures and faults. Under reduction conditions crystallize pyrite and replaced of the host rock and fossils. During second oxidation stage was empty caves partially filling by limonite sometimes with small intercalations clastic sediments. During this stage limonite ore was partial silicificated and calcificated.

Úvod

Podél sv. okraje brněnského masivu se táhne od NĚmčic až k Vratíkovi poměrně úzký pruh devonských vápenců, které jsou postiženy intenzivní deformací. Tato deformace usnadnila zkrasování vápenců. V katastru obce NĚmčice jsou již poměrně dlouho známy podzemní prostory vzniklé kombinací starého důlního díla a krasových prostor. V tomto NĚmčickém krasu se v 19. století těžila železná ruda. Geneze tohoto zrudnění v dutinách devonských vápenců nebyla prozatím vyřešena. Většina názorů na tuto problematiku vychází z terénních pozorování (např. Sekanina 1950). Studium chemického složení rud přineslo nové poznatky důležité pro vytvoření modelu vzniku limonitového zrudnění.

Geologická pozice

Vápence v okolí NĚmčic náleží k úzkému vápencovému pásu v šířce někdy jen několika metrů, který se táhne při hranici mezi granodiority brněnského masivu a protivanovským souvrstvím dražanského kulmu (břidlice a droby). NĚmčicko-vratíkovský pruh (Chlupáč et al. 2002) představuje tektonické šupiny vápenců zavrásněné mezi brněnský masiv a dražanský kulm.

NĚmčické vápence bývají řazeny k ludmírovskému vývoji devonu. Pro tento vývoj je charakteristická nepřítomnost vulkanických hornin. Ludmírovský vývoj je považován za přechod mezi pánevním a platformním vývojem devonské sedimentace. Vrstevní sled začíná bazálními klastiky. V nadloží se ukládalo stínavsko-chabičovské souvrství reprezentované hlavně břidlicemi. Poté následovala karbonátová sedimentace s ekvivalenty macošského souvrství (vápence s korálovou a stromatoporoidovou faunou) a ekvivalenty líšeňského souvrství (hlubokovodní kalciturbidity a hemipelagické vápence). Po karbonátové

sedimentaci následují břidlice ponikevského souvrství (Kalvoda et al. 2002).

Rudy vyplňují krasové dutiny v tektonicky porušených devonských vápencích. Zrudnění je vázáno hlavně na tektonické poruchové pásmo sj. směru, které upadá pod strmými úhly (75–85°) k východu. Také krasové dutiny jsou protáhlé ve stejném směru a predisponované tektonicky. Původní vztah mezi krasovými dutinami a limonitovou mineralizací je dnes z velké části setřen v důsledku důlní činnosti. Místa jsou však dodnes ve většině krasových prostor patrné zbytky limonitových výplní nebo krust. Poté co byly dutiny částečně, nebo zcela vyplněny limonitem, probíhala v některých částech NĚmčického krasu sedimentace jílovitých a písčitých sedimentů. Zbylé volné prostory byly vyplněny krápníkovou výzdobou tvořenou bílým až průhledným kalcitem. Některé sintrové tvary jsou na okrajích zakončeny krystalovaným kalcitem.

Údaje o tomto zrudnění vychází především ze studia volných prostor NĚmčického krasu, které jsou pro veřejnost uzavřeny a dnes se využívají jako zdroj pitné vody pro okolní vesnice. Prostory byly zpřístupněny v důsledku propojení krasových dutin a důlních chodeb během 19. století. Těžba probíhala ve štolách sj. směru, které byly propojeny východozápadně orientovanými překopy (obr. 1). Šířka štol většinou nepřesahuje 2 m, avšak výška může dosáhnout i několika metrů. Tvar štol souvisí se způsobem těžby a tvarem rudních těles (Šrot – Turek 1952). Další studované vzorky pocházejí ze starých odvalů u hájenky Palenec.

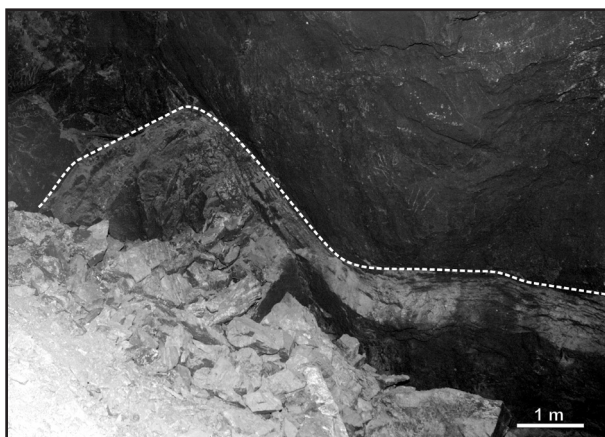
Deformační vývoj

Ve štolách a přilehlém okolí jsou vápence intenzivně tektonicky postiženy. Polyfázová deformace a intenzita rozpukání vápenců výrazně ovlivnily charakter mineralizace.



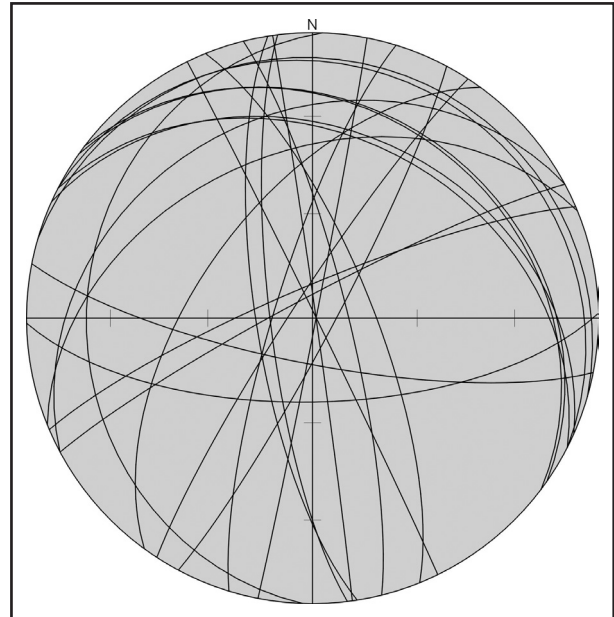
Obr. 1: Štoly severojižního směru, které jsou propojeny východozápadně orientovanými překopy.
Fig.1: Galleries (N-S direction) with W-E cross cuts.

V okolí Valchova byly dokonce objeveny tenké šupiny devonských vápenců zavrásněné do biotitických granodioritů (Buriánek – Melichar 1997). V samotných štolách vápence indikují nejméně dvě výrazné deformační etapy. Vápence jsou postiženy starším a mladším typem kliváže. Během starší (D1) etapy byly vápence tektonicky inkorporovány do granodioritu v podobě šupin, které se ukláněly směrem k východu. Následně ohnutí vápenců do dnešní podoby probíhalo po plochách mladší kliváže, upadající k západu (D2). Podle asymetrických struktur docházelo po plochách kliváže k pohybu nadloží ve směru k SSV. Díky tomuto poměrně složitému deformačnímu vývoji má němčicko-vratíkovský pruh vrásou až násunovou stavbu (Melichar – Kalvoda 1997). Intenzita deformace a sklon ploch kliváže, případně vrstevnatosti, mohou být v různých částech pruhu rozdílné. Vrstevnatost ve štolách je zastřena kliváží. Jen vzácně je patrná a probíhá kose vůči kliváží. Rudonosné roztoky přednostně zatlačovaly vápence výrazně postižené kliváží. Vápence na stěně a stropě vstupního dómu jsou navíc zvrásněny (osa vrásy 105/39, obr. 2). K ohnutí vápenců došlo po plochách kliváže v důsledku mladší deformační fáze.



Obr. 2: Vstupní dóm s vrásou – osa vrásy 105/39.
Fig. 2: Entrance hall with fold – fold axis 105/39.

Hlavní poruchové pásmo, na něž je vázána mineralizace v Němčickém krasu, je orientováno v sj. směru



Obr. 3: Obloukový diagram puklin (Lambertova projekce na spodní polokouli).
Fig. 3: Diagram orientation of the joints (lower hemisphere of Lambert's projection).

a upadá k V (výrazný je například zlom 83/75 s lineací 180/28). Tyto směry kopírují i časté kalcitové žilky. Hlavní trendy směrů puklin můžeme vidět na obr. 3.

Rudní roztoky však také pronikaly podél celé řady mladších puklin, které mají odlišný směr než hlavní poruchové pásmo (např. 140/70, 336/18).

Některé zlomy jsou mladší než limonitová mineralizace. Zajímavým místem je „Dóm U Kaple“, kterým probíhá tektonická porucha (4/86) částečně vyhojená sintrem. Tento zlom porušuje sintrové náteky v horní části volného prostoru.

Metodika

Pro studium byly zvoleny vzorky rudniny ze starých odvalů a vzorky odebrané přímo v jedné ze šachet. Vzorky byly zvoleny tak, aby reprezentovaly odlišné genetické typy zrudnění.

Analýzy minerálů byly provedeny na elektronové mikrosondě Cameca SX100 v Brně (Laboratoř elektronové mikroskopie a mikroanalýzy, společné pracoviště Ústavu geologických věd PřF MU a České geologické služby) ve vlnově disperzním módu. Analýzy minerálů byly provedeny při urychlovacím napětí 15 kV, proudu svazku 10 nA. Hlavní prvky byly načítány na 10–20 s. Zkratky minerálů byly použity podle Kretze (1983).

Popis zrudnění

Zrudnění lze na základě jeho petrografie rozdělit na masivní a porézní. Vztahy mezi oběma typy limonitových rud se nepodařilo zjistit. Na základě dostupných údajů se zdá, že převažoval porézní limonit a méně často se vyskytovaly akumulace masivní rudy. Sekanina (1950) popsal dokonce i lebníkovité agregáty goethitu.

První typ zrudnění reprezentují vzorky ze starých odvalů u hájenky Palenec. Většinou se jedná o celistvou

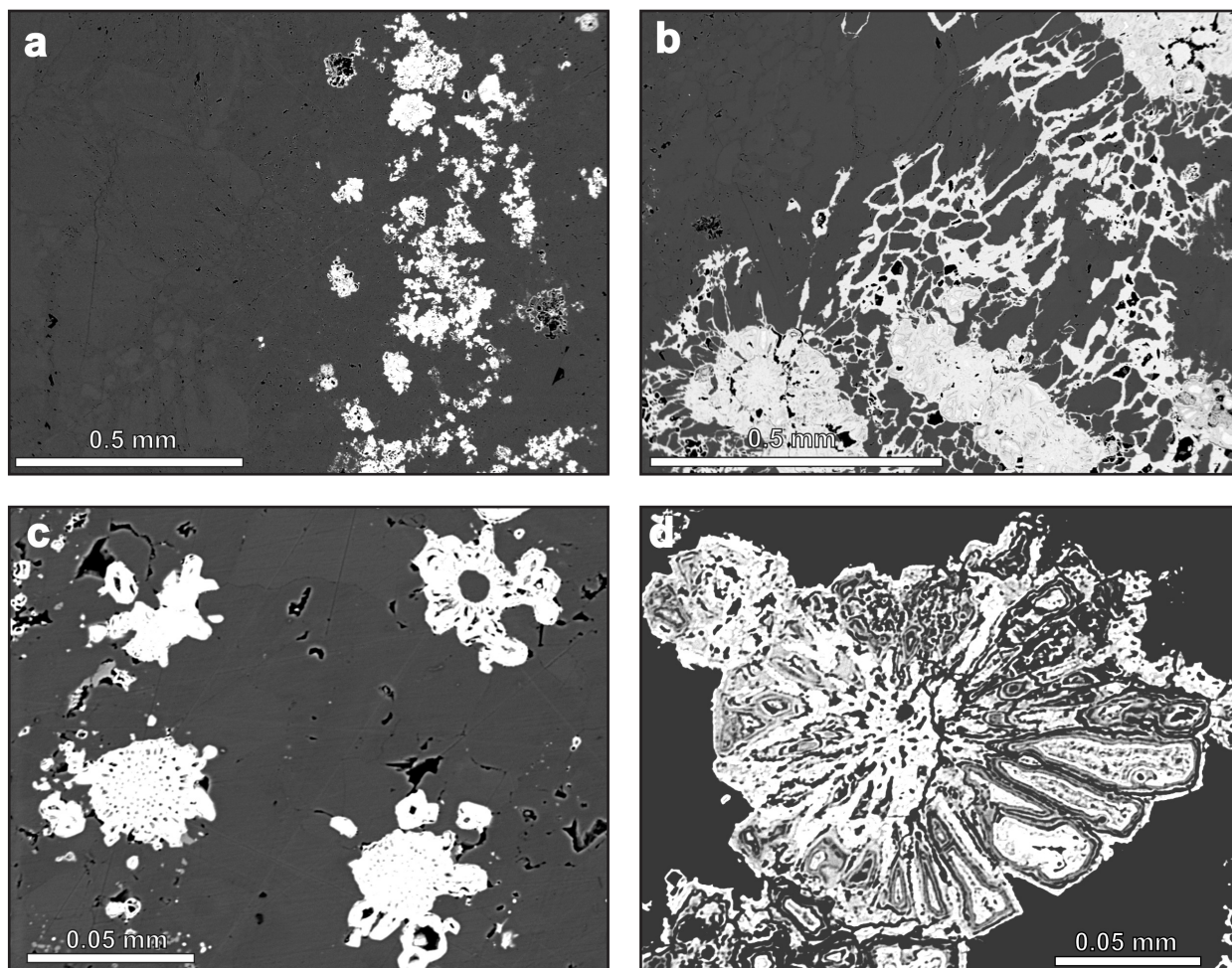
rudu mnohdy s lasturnatým lomem. Často je v rudách patrné zvrstvení, přičemž jednotlivé vrstvy bývají různě odolné proti zvětrávání. Tyto vlastnosti jsou dány intenzivní silicifikací vzorků. Někdy jsou patrné porézní polohy a místy rudy obsahují klastickou příměs. Klasy jsou poměrně vzácné a bývají uloženy v bazální limonitové matrix. Velikost klastů se pohybuje od jemného písku až po drobný šterk. Valounky o rozměrech maximálně několik mm jsou tvořeny jílovitými břidlicemi (patrně stínavsko-chabíčovského souvrství) a mléčně bílým křemenem. Porézní varianty jsou vzácné, což může být dáno tím, že snadněji podléhají mechanickému rozpadu a navíc byly zřejmě i hlavním předmětem těžby.

Studovaný vzorek byl tvořen masivním zvrstveným limonitem. Jednotlivé vrstvy obsahují směs limonitu, křemene a jílových minerálů. Chemické složení limonitu kolísá $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 77,9\text{--}83,9$ hmot. %, $\text{SiO}_2 = 1,2\text{--}1,4$ hmot. %, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,4\text{--}0,7$ hmot. %, $\text{MnO} = 0,1\text{--}0,2$ hmot. %. Vzorek limonitu je postižen silicifikací. Kolmo k vrstevnatosti se nacházejí až 1 cm dlouhé dendrity tvořené směsí oxidů a hydroxidů Mn (tab. 1). Složení těchto dendritů je $\text{MnO} = 68,2\text{--}50,8$ hmot. %, $\text{FeO} = 2,8\text{--}13,8$ hmot. %, $\text{SiO}_2 =$

$0,3\text{--}0,5$ hmot. %, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,0\text{--}0,4$ hmot. %. Tato směs oxidů a hydroxidů manganu bývá označována jako psilomelan. Zajímavý je obsah až 8 hmot. % BaO v některých analýzách.

Dnes se limonitová ruda nachází ve štolách jen jako zbytky výplní kapes ve vápencích. Navíc je část prostor zaplavená a tedy nepřístupná. Na základě starších literárních pramenů si můžeme udělat představu o charakteru zrudnění předtím, než bylo vytěženo. Šrot – Turek (1952) popsali zrudnění jako několik dm mocné paralelní polohy oddělené deskami vápenců bez zrudnění. Při těžbě byly rudní polohy odstraněny a zůstaly zachovány jen desky (žebra) vápence ve stropích důlních chodeb. Zrudnění často přednostně postihuje tektonicky výrazně deformované vápence s nižším obsahem jílových minerálů. Limonit většinou voštinovitě zabíhá do vápenců a hranice s vápencí je neostrá a nepravidelná. Pórovitý limonit je téměř vždy více či méně impregnován kalcitem. Kalcit tvoří povlaky a drobné krystalky ve většině dutin těchto limonitů. Mnoho dutin v limonitu i v okolním vápenci je protaženo souhlasně s foliací těchto vápenců.

Pro studium druhého typu rud (porézní limonit) byl zvolen kontakt mezi vápencí a limonitovým zrudněním



Obr. 4: Limonitové pseudomorfózy po pyritu nebo karbonátech ve vápencích: (a) hranice mezi vápencem a metasomatickou zónou, (b) síť mladších limonitových žilek kolem limonitových pseudomorfóz po pyritu nebo karbonátu ve vápenci, (c) agregáty pyritu pseudomorfované limonitem, (d) agregát karbonátů pseudomorfovaných limonitem.

Fig. 4: Limonite pseudomorphs after pyrite or carbonates in the limestones: (a) boundary between limestone and metasomatic zone, (b) net of the limonite veinlets around limonite pseudomorph pyrites or carbonates in the limestone, (c) aggregates pyrite are pseudomorphed by limonite, (d) aggregate carbonates are pseudomorphed by limonite.

minerál	kalcit	kalcit	limonit	limonit	psylomelan
číslo	64	75	68	70	20
CaO	55,49	56,29	0,90	1,02	0,13
FeO	0,07	0,26	72,66	73,04	2,84
MgO	0,18	0,21	0,07	0,04	0,00
SrO	0,08	0,02	0,00	0,00	0,00
SiO ₂	0,00	0,04	1,33	0,85	0,27
P ₂ O ₅	0,03	0,00	0,64	0,37	0,35
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	7,82
MnO	0,21	0,20	0,40	0,15	68,23
ZnO	0,03	0,03	0,00	0,07	0,00
SO ₂	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
Total	56,08	57,06	75,99	75,56	79,63

Tab. 1: Chemické složení vybraných minerálů (hmot. %).

Tab. 1: The chemical composition of selected minerals (wt. %).

(obr. 4a). Ve výbrusu je patrné zatlačování karbonátu limonitem podél intergranulár (obr. 4b). Zároveň jsou na hranici mezi limonitem a vápencem až několik mm mocné polohy tvořené pseudomorfózami po pyritu a po karbonátech bohatých železem (obr. 4c a 4d). Velmi vzácný bývá nález původního pyritu uvnitř některých pseudomorfóz (relikty jsou příliš drobné pro přesnou analýzu elektronovou mikroskopem). Někdy je kolem větších pseudomorfóz patrná síť limonitových žilek o mocnosti 5 až 20 μm lemující jednotlivá kalcitová zrna (obr. 4b). Chemické složení všech strukturních typů limonitů je velmi podobné (tab. 1). Obsahy Fe₂O₃ se pohybují v rozmezí 81 až 89 hmot. %. Obsahy ostatních příměsí jsou nízké (SiO₂ = 0,9–1,4 hmot. %, CaO = 0,4–1,1 hmot. %, P₂O₅ = 0,9–0,5 hmot. %, MnO = 0,2–0,6 hmot. %). Lokálně jsou zřejmé drobné dutiny lemované rekrystalovaným a chemicky poměrně čistým kalcitem (tab. 1). Uvnitř dutin se někdy vyskytují pseudomorfózy po karbonátech bohatých železem a vzácně také jemně zrnitý apatit. Vápence v okolí zrudnění jsou částečně rekrystalované. Rekrystalovaný kalcit je chemicky poměrně čistý (MgO = 0,01–0,18 hmot. %, MnO = 0,01–0,21 hmot. % a FeO = 0,03–0,07 hmot. %). Kalcity z vápenců nepostížených touto rekrystalizací vykazují mírně vyšší obsahy zmíněných oxidů MgO (0,01–0,40 hmot. %), MnO (0,04–0,20 hmot. %) a FeO (0,04–0,26 hmot. %).

Diskuze

Sekanina (1950) předpokládal, že ložisko vzniklo metasomatickou reakcí vápenců s železitémi roztoky bohatými kyslíkem. Při těchto reakcích vznikal limonit nebo karbonáty bohaté železem. Tyto rudy byly později postiženy silicifikací, která souvisí s intenzivním zvětráváním.

Nová studie potvrdila většinu starších pozorování (Šrot – Turek 1952, Sekanina 1950) a podporuje závěry publikované Sekaninou (1950). Vývoj této mineralizace však je poněkud komplikovanější, než jak ho tento autor popsal.

Limonit ve vápencích tvoří výplně dutin, nepravidelná hnízda a žilky. Zrudnění velmi často preferuje intenzivně deformované partie vápenců. Mnohdy je patrné, jak pórovitý limonit laločnatě zatlačuje vápenc, přičemž někdy limonit tvoří pseudomorfózy po železem bohatých karbonátech (siderit, ankerit?) a pyritu. Tyto pseudomorfózy jsou však zřetelné pouze u zrn uzavřených ve vápenci.

Pórovitý ani masivní limonit, který tvoří většinu zrudnění, žádné pseudomorfózy neobsahuje. Tento limonit často nese známky krystalizace z koloidních roztoků. Místy je patrné, že během vzniku limonitu docházelo k rekrystalizaci vápenců na kontaktu s rudními roztoky. Na mnoha místech je kalcit mladší než limonit. Chemicky poměrně čistý kalcit krystaluje v dutinách limonitu a velmi vzácně se společně s ním objevuje apatit. Někdy byly limonity druhotně postiženy silicifikací. Silicifikované limonity mohou obsahovat klasty křemene a břidlic. To vše naznačuje polyfázový vývoj této mineralizace.

První fáze

Během první fáze vznikal ve vápencích pyrit. Některé limonitové pseudomorfózy naznačují, že původní pyrit (obr. 4c) přednostně zatlačoval fosilie (amfipyry, korály?). Pyrit mohl vzniknout několika značně odlišnými procesy: (i) mohl být rozptýlen přímo ve vápenci, (ii) vznikl jako produkt hydrotermální mineralizace, (iii) vznikl reakcí vápenců s výrazně kyselými roztoky produkovanými v důsledku zvětrávání nadložních hornin.

(i) Pyrit bývá v devonských vápencích přítomen, avšak jen jako relativně vzácný akcesorický minerál. Vzniká v anoxickém prostředí během sedimentace karbonátů a při diagenézi rekrystaluje. Někdy dokonce tvoří pseudomorfózy po drobných fosiliích. Jeho zastoupení v karbonátech bývá velmi nízké, a proto je velmi nepravděpodobné, že by se nějak podstatně podílel na vzniku studovaných rud.

(ii) Možnost, že by pyrit vznikl jako produkt hydrotermální sulfidické mineralizace, se nabízí proto, že zrudnění je vázáno na výrazná poruchová pásma. V brněnském masivu nacházíme celou řadu drobných křemenných žil, které sulfidy obsahují. Navíc nedaleko od studované lokality byla ve vzorku deformovaných bazálních klastik devonu nalezena křemenná žilka s pyritem. Rozsah těchto mineralizací je ale nepatrný. Proto se patrně hydrotermální roztoky nemohly výrazně podílet na vzniku popisované mineralizace v devonských vápencích.

(iii) Tato možnost se zdá jako nejpravděpodobnější. Z geologické pozice Němčického krasu můžeme usuzovat, že během křídly byly vápencové výchozy překryty sedimenty cenomanu. Pro perucko-korycanské souvrství jsou charakteristické uhelné prachovce, které obsahují velké množství pyritu. Během terciéru byla většina sedimentů z této oblasti erodována, nejbližší se vyskytují v okolí Valchova. Dodnes v této oblasti nacházíme štoly, z nichž vytékají kyselá důlní vody, ze kterých se sráží limonit. Během intenzivního terciérního zvětrávání mohly být právě tyto sedimenty zdrojem výrazně kyselých roztoků, které pronikaly do tehdy formovaných krasových dutin a reagovaly s vápenci.

Působením chemických a biochemických reakcí během zvětrávání patrně docházelo k oxidaci sulfidů (pyrit, markazit) obsažených v uhelných lupcích. Vznikaly tak extrémně mineralizované vody s nízkým pH (Jambor et al. 2000). Tyto kyselá roztoky by snadno reagovaly s vápenci. Rozpouštění karbonátů v podmínkách Němčického krasu pravděpodobně poměrně rychle snížilo kyselost přicházející

jících roztoků. Roztoky pronikaly po úzkých poruchových zónách, kde panovalo redukční prostředí. To, že se většinou jednalo jen o pukliny o šířce několik cm až dm indikují tvary rudních těles, které jsou úzké a paralelní s hlavními zónami tektonického porušení. Roztoky obsahovaly vysokou koncentraci některých rozpuštěných iontů, zejména vápníku, železa a manganu (Blowes et al. 2004).

V puklinách a velmi úzkých podzemních prostorech zřejmě panovaly podmínky, které jsou typické pro podzemní vody (Eh kolem 0,0 až -0,3 V a pH mezi 5–10). V takových podmínkách a při vysoké aktivitě železa se z roztoků na kontaktu s vápencem mohl srážet pyrit a to dokonce současně se sideritem (Hem 1960). Nemůžeme vyloučit ani vznik různých síranů, jako je například jarosit.

Druhá fáze

Během druhé fáze se změnila Eh–pH podmínky podzemních vod. Původně redukční podmínky se změnila na oxidační patrně v důsledku zvětšení podzemních prostor pokračujícím krasověním. Agregáty železem bohatých karbonátů a pyritu byly zatlačeny oxidy a oxyhydroxidy železa. Kolem limonitových pseudomorfóz uzavřených ve vápenci vznikala často síť mikroskopických žilek limonitu, které zatlačovaly zrna kalcitů podél intergranulárních puklin. Během této fáze byly patrně rozloženy všechny sírany a sulfidy, které se případně vysrážely během první etapy.

Ve větších dutinách patrně panovaly oxidační podmínky a tak se železo z roztoků vylučovalo jako oxidy, hydroxidy a oxyhydroxidy železa. Nejčastěji uváděným produktem srážení je ferrihydrit ($\text{FeOOH} \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$ s variabilním zastoupením vody). Zvrstvení některých vzorků a existence keříčkovitých agregátů psilomelanu indikují, že část rud sedimentovala jako kal tvořený koloidy Fe a Mn. Klastická sedimentace byla v této fázi vývoje jen velmi slabá. Ojedinele se objevují valounky drobného šterku uzavřené v limonitech. Jen vzácně byly společně s roztoky bohatými železem přinášeny i jílové minerály a koloidy Al. První fáze silicifikace patrně proběhla již v tomto stadiu vývoje mineralizace. Podle přítomnosti silicifikovaných

brekcí považoval Sekanina (1950) silicifikaci za mladší proces, který následoval až po vzniku limonitů. Tyto závěry se nepodařilo ověřit.

Třetí fáze

Během této fáze již vodní toky transportovaly do prostoru Němčických jeskyní pouze klastický materiál, který zaplnil některé volné prostory. Jedná se zejména o červené a žluté jíly, které se střídají s písčitymi a šterkovými polohami.

Tato teorie velmi dobře vysvětluje všechna pozorování. Část studovaného zrudnění mohla začít vznikat již při předkrídovém zvětrávání. Pro tuto etapu vývoje však nemáme žádné důkazy.

Závěr

Do prostor Němčického krasu se dostávaly kyselé roztoky bohaté železem, které vznikly při zvětrávání perucko-korycanských vrstev. Tyto roztoky infiltrovaly podél tektonických poruch a reagovaly s okolním vápencem za vzniku limonitu a lokálně i železem bohatých karbonátů a pyritu. První fáze tohoto procesu probíhala v redukčním prostředí. Drobné krystalky železem bohatých karbonátů a pyritu byly později během druhé fáze vývoje pseudomorfovány limonitem. V této mladší etapě vývoje se redukční charakter rudních roztoků změnil na oxidační v důsledku přístupu vzduchu. Tato změna byla způsobena intenzivnějším zkrasověním vápenců. Ve volných kavernách docházelo k sedimentaci jemného limonitového kalu a místy byly limonity dokonce postiženy silicifikací. Jen vzácně byl během tvorby limonitů do krasových dutin přinášén klastický materiál.

Poděkování

Autoři děkují za pomoc při určení pseudomorfóz tvořených limonitem B. Fojtovi a za posouzení těžkých minerálů v sedimentech krasových výplní J. Otavovi. Práce byla vypracována s finanční podporou projektu ČGS, číslo 390003: „Geologické mapování brněnské aglomerace“.

Literatura

- Blowes, D. W. – Jambor, J. L. – Ptacek, C. J. – Weisener, C. G. (2004): *The Geochemistry of Acid Mine Drainage*. – Elsevier-Per-gamon, pp. 258. Oxford.
- Buriánek, D. – Melichar, R. (1997): Devonské vápence zvrásněné s granitoidy brněnského masivu v okolí Valchova. – Sborník II. semináře České tektonické skupiny, 50–51. Ostrava.
- Hem, J. D. (1960): Chemical equilibrium diagrams for ground-water systems. – Bull. International Assoc. Scientific Hydrology, 19, 45–53.
- Chlupáč, I. – Brzobohatý, R. – Kovanda, J. – Stráník, Z. (2002): *Geologická minulost České republiky*. – Academia, 436 str. Praha.
- Jambor, J. L. – Nordstrom, D. K. – Alpers, Ch. N. (2000): Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. – In: Alpers, Ch. N. – Jambor, J. L. – Nordstrom, D. K. – Ribbe, P. H. (eds): *Sulfate minerals – crystallography, geochemistry and environmental significance*. – Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 40, 303–350, Mineralogical Soc. of Am., Geochem. Soc., Washington.
- Kalvoda, J. – Melichar, R. – Bábek, O. – Leichmann, J. (2002): Late Proterozoic–Paleozoic Tectonostratigraphic Development and Paleogeography of Brunovistulian Terrane and Comparison with Other Terranes at the SE Margin of Baltica-Laurussia. – J. Czech. Geol. Soc., 47/3–4, 81–102.
- Kretz, R. (1983): Symbols for rock-forming minerals. – Amer. Mineralogist, 68, 277–279.
- Melichar, R. – Kalvoda, J. (1997): Strukturně-geologická charakteristika němčicko-vratíkovského pruhu. – Sborník II. semináře České tektonické skupiny, 51–52. Ostrava.
- Sekanina, M. (1950): K mineralogii němčických jeskyní. – Čs. kras, III, 204–211, Brno.
- Šrot, J. – Turek, M. (1952): Příspěvek k průzkumu němčických jeskyní. – Čs. kras, V, 241–247, Brno.