

## CHEMISMUS HORNIN MACOŠSKÉHO A LÍŠEŇSKÉHO SOVRSTVÍ VE VELKOLOMU MOKRÁ (MORAVSKÝ KRAS)

CHEMISTRY OF ROCKS OF THE MACOCHA AND LÍŠEŇ FORMATIONS IN THE MOKRÁ QUARRY  
(MORAVIAN KARST)

JIŘÍ ZIMÁK, JINDŘICH ŠTELCL, KRISTÝNA DALAJKOVÁ,  
JAN DONOCIK & LENKA KOPECKÁ

### Abstract

Zimák, J., Štelcl, J., Dalajková, K., Donocik, J. & Kopecká L. (2016): Chemismus hornin macošského a líšeňského souvrství ve velkolomu Mokrá (Moravský kras). - Acta Mus. Moraviae, Sci. geol., 101, 1-2, 45-63 (with English summary).

### *Chemistry of rocks of the Macocha and Líšeň Formations in the Mokrá Quarry (Moravian Karst)*

The quality of cement clinker is related to the chemistry of the raw materials (typically limestone and clay or shale and other materials) used. The paper provides detailed information about chemistry of rocks of the Macocha and Líšeň Formations quarried as raw materials for cement production in Mokrá in the southern part of the Moravian Karst (north of the town of Brno). The Vilémovice Limestones is the only lithostratigraphic member of the Macocha Formation in the Mokrá Quarry. Massive Vilémovice limestones are very pure with only 1.5 wt. % SiO<sub>2</sub> and 0.4 wt. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on average. A nodular variety of Vilémovice limestones has increased contents of SiO<sub>2</sub> (3.3 wt. % on average), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.5 wt. %) and also alkalies, represented mainly potassium (0.3 wt. % K<sub>2</sub>O). Rocks of the Líšeň Formation are composed of a carbonate component (calcite) and a non-carbonate component (dominantly quartz and muscovite / illite), whose quantitative ratio is highly variable. Limestone of the Líšeň Formation (sometimes very pure) pass into calcareous shale due to increase in non-carbonate component and then into silty shale containing only a few percent of calcite. This corresponds to the wide variability of CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and alkalies (K > Na). The K<sub>2</sub>O content in shales of the lithostratigraphic member Hády-Říčka Limestones is in the range of 2.3 to 4.4 wt. % (3.3 wt. % K<sub>2</sub>O on average). In the article are presented and discussed the contents of a series of minor and trace elements (P, Ti, S, Fe, Mn, Sr, Rb, Zr, As, Cu, Zn, Pb and REE).

*Key words:* Moravian Karst, limestone, shale, rock chemistry, trace elements, cement raw materials.

Jiří Zimák: Department of Geology, Faculty of Science, Palacký University, 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc; e-mail: jiri.zimak@upol.cz

Jindřich Štelcl: Institute of Geological Sciences, Faculty of Science, Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic; Department of Biology, Faculty of Education, Masaryk University, Poříčí 7, 603 00 Brno, Czech Republic; e-mail: stelcl@sci.muni.cz

Kristýna Dalajková: Department of Geology, Faculty of Science, Palacký University, 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc; e-mail: kristyna.dalajkova@icloud.com

Jan Donocik: Austin Powder Service CZ s.r.o., Jasenice 712, 755 01 Vsetín, Czech Republic; e-mail: jan.donocik@austin.cz

Lenka Kopecká: URGÁ, s.r.o., Holická 31A, 772 00 Olomouc; e-mail: urga@urga.cz

## 1. ÚVOD

Ve velkolomu Mokrá (lomy Mokrá-západ, Mokrá-střed a Mokrá-východ) v jižní části Moravského krasu jsou těženy vápence a břidlice na výrobu cementu, vápna a také suchých omítkových a maltovinových směsí. Z litostratigrafického hlediska náleží tyto horniny ke čtyřem souvrstvím: macošskému, líšeňskému, březinskému a rozstáňskému (např. DVORÁK *et al.* 1987, REZ 2010, KALVODA *et al.* 2010). Macošské souvrství je ve velkolomu zastoupeno jen vilémovickými vápenci (frasnské stáří). Ty jsou těženy v lomech Mokrá-západ a Mokrá-střed, v nichž byly zastíženy v obou zde rozlišovaných vývojích (HLADIL 1987, REZ 2010): hostěnickém (vilémovické vápence se formovaly v prostředí útesu) a horákovském (prostředí mělké rampy). Líšeňské souvrství (famen – tournai), vystupující ve všech třech částech velkolomu Mokrá, je litostratigraficky členěno na křtinské vápence, které jsou v typických případech hlíznaté, a hádsko-říčské vápence, které mají charakter kalciturbiditů, v nichž se často střídají karbonátové vrstvy (desky nebo lavice) s vrstvami břidličnými (siliciklastickými). Březinské souvrství (tournai – visé) zastížené v lomech Mokrá-střed a Mokrá-západ je tvořeno převážně jílovými nebo siltovými břidlicemi s vložkami vápenců. Zatímco macošské souvrství je reprezentováno rífovními vápenci, je vznik sedimentů v časovém intervalu famen – visé spjat s ukládáním materiálu transportovaného hustotními proudy (hádsko-říčské vápence a „březinské břidlice“), méně často jde o hemipelagity (křtinské vápence) – viz např. KALVODA *et al.* (2010). Rozstáňské souvrství (visé) je typickým flyšovým souvrstvím, v lomu Mokrá-východ reprezentovaným jílovými a siltovými břidlicemi.

Tento článek hodnotí chemické složení hornin macošského a líšeňského souvrství ve velkolomu Mokrá. Přináší řadu údajů, které dokládají rozdílnost nebo naopak podobnost jednotlivých litostratigrafických členů, horninových typů a variet. Nutno poznamenat, že údaje o chemismu cementářských surovin mají zásadní význam pro technologii výroby slínku, a v konečném důsledku mohou ovlivnit kvalitu cementu.

## 2. VZORKY A METODY

Ve všech třech částech velkolomu Mokrá, hlavně však v západní a střední, byl odebrán soubor vzorků reprezentujících v současnosti těžené typy vápenců a břidlic, které stratigraficky náleží k macošskému nebo líšeňskému souvrství. Z některých úseků velkolomu Mokrá nebylo možno získat větší horninové vzorky, které by nebyly prostoupeny alespoň jemnými (vlasovými) žilkami, tvořenými dominantně kalcitem. Při odběru vzorků jsme se snažili, aby v nich nebyly přítomny mohutnější žilky (i když i tyto jsou nedílnou součástí těžené suroviny).

Část některých vzorků (cca 500 g) byla rozdrcena na malé kousky (o velikosti do cca 8 mm) a rozemleta v planetovém mlýnku. Rozemleté, zhomogenizované a zmenšené analytické vzorky byly využity ke stanovení chemismu metodou ICP-OES/MS a XRF.

K provedení analýz metodou ICP-OES/MS byla potřebná část rozemletého vzorku ručně rozetřena v achátové třecí misce na analytickou jemnost. Takto byl v 15 vzorcích v Acme Analytical Laboratories Ltd (Vancouver, Kanada) stanoven relativně velmi přesně obsah makroelementů a řady stopových prvků (analýzy byly provedeny v roce 2008, uvedené laboratoře jsou nyní začleněny do společnosti Bureau Veritas).

Největší objem analytických prací byl realizován pomocí XRF analyzátoru DELTA PREMIUM v laboratořích firmy URGA Olomouc. V režimu „GEOCHEM“ byl stanoven obsah poměrně širokého spektra prvků ve 195 rozemletých vzorcích. Před měřením byly 2–3 gramy „prášku“ umístěny do středu kruhové podložky (folie) z polyetylénu a pomocí válečku o průměru cca 25 mm byl vzorek tlakem ruky stlačen do „tablety“, která byla i s podložkou přemístěna na měřicí okénko přístroje umístěného ve stativu.

V případě 15 rozemletých vzorků analyzovaných jak metodou ICP-ES/MS v laboratořích Acme, tak pomocí XRF analyzátoru DELTA PREMIUM, byly zjištěny rozdíly v obsa-

zích stanovených oběma metodami. Na základě souboru těchto patnácti vzorků byly odvozeny polynomičké funkce, umožňující přepočít koncentrace zjištěné XRF analyzátořem na koncentraci stanovenou metodou ICP-ES/MS. Tyto přepočty bylo možno provést u těchto prvků: Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Zr a Pb. Obsahy ostatních prvků stanovených v modu „GEOCHEM“ byly převážně nižší než detekční limit nebo blízko nad ním. To platí i o hořčíku, jenž byl v souboru vzorků analyzovaných v Acme stanoven v koncentraci 0,58 až 3,25 hmot. % MgO. Podrobnější údaje o použité metodě uvádí ZIMÁK *et al.* (2016).

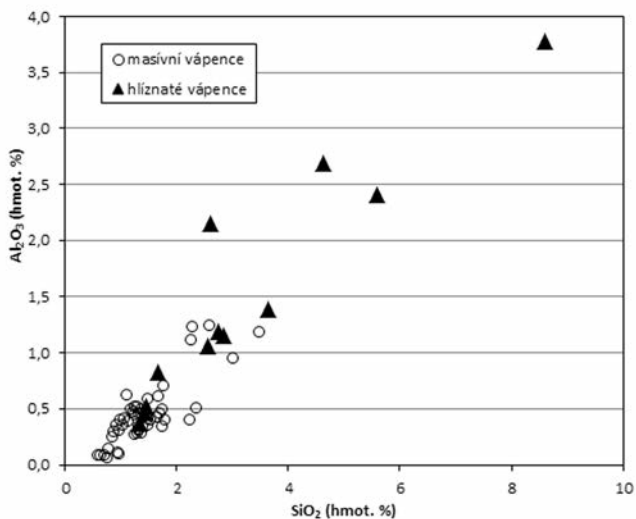
Další analytickou metodou byla energiově disperzní analýza (EDX), provedená na elektronovém skenovacím mikroskopu JEOL JSM-6490LV vybaveném EDX analyzátořem (Oxford Instruments) v Laboratoři elektronové mikroskopie a mikroanalýzy Ústavu geologických věd PřF MU Brno. Před provedením vlastních analýz byly z vybraných 22 horninových vzorků připraveny preparáty ve formě destiček o rozměrech minimálně cca 1×1,5 cm, které byly zality do syntetické pryskyřice. Povrch těchto preparátů byl jemně nabroušen (nebyl naleštěn) a vakuově napařen uhlíkem. Na různých místech na ploše destičky bylo analyzováno zpravidla pět plošek (v případě hlíznatých vápenců i více) o velikosti přibližně 1×0,7 mm, aby mohla být podchycena případná nehomogenita vzorku. Doba načítání spektra činila 75 sekund. Touto metodou byly poměrně přesně zjištěny obsahy Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn a Fe. Počet stanovitelných prvků je tedy menší než v případě XRF analýz realizovaných pomocí přístroje DELTA PREMIUM, avšak EDX analýza umožnila stanovit koncentrace relativně lehkých prvků (Na a Mg), posoudit distribuci jednotlivých chemických prvků v hornině alespoň v rámci plochy preparátu a též identifikovat některé fáze. Výsledky všech EDX analýz jednotlivých plošek uvádí ŠTELCL – ZIMÁK (2013); v tomto článku jsou analytické údaje sumarizovány v tab. 5, k jejímž sestavení byly použity průměrné hodnoty vypočtené pro každou destičku (vzorek).

### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

Výsledky všech provedených XRF a EDX analýz vilémovických vápenců macošského souvrství a vápenců a břidlic líšeňského souvrství z velkolomu Mokrá jsou sumarizovány v tab. 1 až 5, výsledky analýz hornin z obou souvrství metodou ICP-OES/MS jsou uvedeny v tab. 6 a 7.

V rámci hodnocených karbonátových hornin lze vilémovické vápence považovat za velmi čisté. Průměrný obsah CaO v souboru 95 vzorků vilémovických vápenců analyzovaných metodou XRF je 52,4 hmot. %. Prakticky všechen vápník je v hornině přítomen jako součást karbonátu (kalcit), zcela nepatrné množství vápníku může být vázáno na kyselý plagioklas (albit), zjištěný v těchto vápencích jen zcela výjimečně. Malý podíl nekarbonátové složky se v chemismu vilémovických vápenců projevuje zejména přítomností SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (viz data v tab. 1, 5 a 6).

Vilémovické vápence obou rozlišovaných vývojů se chemismem nijak zřetelně neliší. Z údajů v tab. 2 je zřejmé, že vápence horákovského vývoje mají zcela nepatrně vyšší podíl nekarbonátové složky. V obou vývojích jsou vedle dominantních masivních vápenců přítomny i hlíznaté vápence. V hlíznatých varietách vilémovických vápenců (tab. 2) jsou zvýšené obsahy SiO<sub>2</sub> (v průměru 3,3 hmot. %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,5 hmot. %) a také alkálií (0,3 hmot. % K<sub>2</sub>O). Variabilita obsahů SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v obou texturních varietách je zřejmá z obr. 1, do něhož nebyly zařazeny vápence s obsahy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pod mezí stanovitelnosti (ve všech případech šlo o masivní typy). Vilémovické vápence s hlíznatou texturou vznikly patrně tlakovým rozpouštěním během silné deformace (to uvádí již REZ 2010). Jejich prostorové sepětí s dislokacemi by tomu nasvědčovalo. Údaje o chemismu nejsou v rozporu s touto genetickou interpretací, avšak jen na základě chemismu nelze vyloučit jiné možnosti vzniku karbonátových hlízek oddělených hmotou se značným podílem nekarbonátové složky (mohou představovat jak primární stavbu sedimentu, tak mohou být i výsledkem diagenetických procesů).



Obr. 1. Korelace  $\text{SiO}_2$  versus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (hmot. %) ve vilémovických vápencích.

Fig. 1.  $\text{SiO}_2$  versus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (wt. %) correlation in the Vilémovice Limestones. Explanations: masivní vápence = massive limestones, hliznaté vápence = nodular limestones.

Tabulka 1. Obsahy vybraných prvků ve vilémovických vápencích (celkové železo uvedeno jako  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , XRF-analyzátor DELTA-PREMIUM).

Table 1. The contents of selected elements in the Vilémovice Limestones (total iron is presented as  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , XRF analyzer DELTA PREMIUM).

| vilémovické<br>vápence            | vápenc - hostěnický vývoj (n = 56) |        |        | vápenc - horákovský vývoj<br>(n = 39) |        |        |
|-----------------------------------|------------------------------------|--------|--------|---------------------------------------|--------|--------|
|                                   | rozpětí                            | median | průměr | rozpětí                               | median | průměr |
| CaO (hmot. %)                     | 49,9–57,0                          | 51,7   | 52,3   | 48,9–57,2                             | 52,0   | 52,5   |
| $\text{SiO}_2$ (hmot. %)          | 0,4–5,6                            | 1,2    | 1,4    | 0,4–8,6                               | 1,2    | 1,6    |
| $\text{TiO}_2$ (hmot. %)          | <0,07–0,11                         | <0,07  | <0,07  | <0,07–0,19                            | <0,07  | <0,07  |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ (hmot. %) | <0,06–2,40                         | 0,31   | 0,38   | <0,06–3,78                            | 0,32   | 0,51   |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (hmot. %) | 0,05–0,39                          | 0,09   | 0,13   | 0,05–0,39                             | 0,09   | 0,13   |
| MnO (hmot. %)                     | <0,01–0,02                         | <0,01  | <0,01  | <0,01–0,03                            | <0,01  | <0,01  |
| $\text{K}_2\text{O}$ (hmot. %)    | <0,03–0,46                         | <0,03  | 0,05   | <0,03–1,05                            | <0,03  | 0,10   |
| $\text{P}_2\text{O}_5$ (hmot. %)  | <0,07                              | <0,07  | <0,07  | <0,07–1,41                            | <0,07  | 0,10   |
| S (hmot. %)                       | <0,03                              | <0,03  | <0,03  | <0,03                                 | <0,03  | <0,03  |
| Rb (ppm)                          | <3–20                              | <3     | 4      | <3–38                                 | 3      | 6      |
| Sr (ppm)                          | 77–302                             | 166    | 164    | 82–301                                | 169    | 167    |
| Zr (ppm)                          | <3–21                              | 7      | 6      | <3–34                                 | 5      | 7      |
| Cu (ppm)                          | <10                                | <10    | <10    | <10                                   | <10    | <10    |
| Pb (ppm)                          | <2–10                              | <2     | 2      | <2–141                                | 2      | 12     |
| Zn (ppm)                          | <10                                | <10    | <10    | <10                                   | <10    | <10    |
| As (ppm)                          | <1–5                               | <1     | 1      | <1–15                                 | <1     | 2      |

Tabulka 2. Obsahy vybraných prvků ve vilémovických vápencích: srovnání masivních a hlíznatých typů (celkové železo uvedeno jako Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, XRF-analýzátor DELTA-PREMIUM).

Table 2. The contents of selected elements in the Vilémovice Limestones: a comparison between massive limestones and nodular limestones (total iron is presented as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, XRF analyzer DELTA PREMIUM).

| vilémovické<br>vápence                   | masivní vápenec (n = 83) |        |        | hlíznatý vápenec (n = 12) |        |        |
|--|--------------------------|--------|--------|---------------------------|--------|--------|
|  | rozpětí                  | median | průměr | rozpětí                   | median | průměr |
| SiO <sub>2</sub> (hmot. %)               | 0,4–3,5                  | 1,1    | 1,2    | 1,3–8,6                   | 2,7    | 3,3    |
| TiO <sub>2</sub> (hmot. %)               | <0,07–0,10               | <0,07  | <0,07  | <0,07–0,19                | <0,07  | <0,07  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hmot. %) | <0,06–1,25               | 0,26   | 0,28   | 0,37–3,78                 | 1,17   | 1,50   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hmot. %) | 0,05–0,39                | 0,09   | 0,11   | 0,13–0,39                 | 0,27   | 0,27   |
| K <sub>2</sub> O (hmot. %)               | <0,03–0,34               | <0,03  | 0,04   | <0,03–1,05                | 0,21   | 0,30   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (hmot. %)  | <0,07                    | <0,07  | <0,07  | <0,07–1,41                | <0,07  | 0,24   |
| Rb (ppm)                                 | <3–13                    | <3     | 4      | 3–38                      | 10     | 13     |
| Sr (ppm)                                 | 77–302                   | 170    | 169    | 105–176                   | 146    | 144    |
| Zr (ppm)                                 | <3–15                    | 5      | 5      | 6–34                      | 12     | 15     |
| Pb (ppm)                                 | <2–141                   | <2     | 7      | <2–7                      | 2      | 3      |
| As (ppm)                                 | <1–3                     | <1     | <1     | <1–15                     | <1     | 4      |

Tabulka 3. Obsahy vybraných prvků v horninách lišeňského souvrství: křtinské vápence (celkové železo uvedeno jako Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, XRF-analýzátor DELTA-PREMIUM).

Table 3. The contents of selected elements in rocks of the Lišeň Formation: the Křtiny Limestones (total iron is presented as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, XRF analyzer DELTA PREMIUM).

| křtinské<br>vápence                      | vápence (n = 24) |        |        | břidlice (n = 8) |        |        |
|--|------------------|--------|--------|------------------|--------|--------|
|  | rozpětí          | median | průměr | rozpětí          | median | průměr |
| CaO (hmot. %)                            | 28,6–57,7        | 49,3   | 48,2   | 2,6–26,7         | 19,9   | 18,2   |
| SiO <sub>2</sub> (hmot. %)               | 1,0–29,6         | 8,1    | 9,9    | 36,7–54,9        | 47,8   | 48,2   |
| TiO <sub>2</sub> (hmot. %)               | <0,07–0,31       | <0,07  | 0,09   | <0,07–0,81       | 0,52   | 0,42   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hmot. %) | 0,18–5,80        | 1,59   | 1,93   | 0,37–16,10       | 10,81  | 8,81   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hmot. %) | 0,10–3,27        | 0,55   | 0,78   | 0,40–4,74        | 2,15   | 2,46   |
| MnO (hmot. %)                            | <0,01–0,20       | 0,03   | 0,04   | <0,01–0,04       | 0,02   | 0,02   |
| K <sub>2</sub> O (hmot. %)               | <0,03–1,79       | 0,14   | 0,48   | <0,03–4,30       | 2,26   | 2,02   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (hmot. %)  | <0,07–0,78       | <0,07  | 0,08   | <0,07–0,18       | <0,07  | 0,08   |
| S (hmot. %)                              | <0,03–0,58       | <0,03  | 0,07   | <0,03–1,78       | <0,03  | 0,28   |
| Rb (ppm)                                 | 5–55             | 11     | 20     | 5–186            | 115    | 93     |
| Sr (ppm)                                 | 187–920          | 340    | 405    | 86–469           | 247    | 267    |
| Zr (ppm)                                 | <3–93            | 25     | 33     | 16–254           | 157    | 136    |
| Cu (ppm)                                 | <10–21           | <10    | <10    | <10–116          | 29     | 41     |
| Pb (ppm)                                 | <2–38            | 4      | 6      | <2–38            | 9      | 11     |
| Zn (ppm)                                 | <10–42           | 10     | 14     | <10–449          | 82     | 110    |
| As (ppm)                                 | <1–21            | 2      | 4      | <1–41            | 7      | 13     |

Tabulka 4. Obsahy vybraných prvků v horninách líšeňského souvrství: hádsko-říčské vápence (celkové železo uvedeno jako Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, XRF-analyzátor DELTA-PREMIUM).

Table 4. The contents of selected elements in rocks of the Líšeň Formation: the Hády-Řičky Limestones (total iron is presented as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, XRF analyzer DELTA PREMIUM).

| hádsko-říčské<br>vápence                 | vápence (n = 47) |        |        | břidlice (n = 21) |        |        |
|--|------------------|--------|--------|-------------------|--------|--------|
|  | rozpětí          | median | průměr | rozpětí           | median | průměr |
| CaO (hmot. %)                            | 28,8–57,6        | 48,4   | 47,4   | 3,1–26,2          | 16,0   | 16,7   |
| SiO <sub>2</sub> (hmot. %)               | 0,9–34,0         | 6,7    | 9,7    | 31,0–51,6         | 44,0   | 43,9   |
| TiO <sub>2</sub> (hmot. %)               | <0,07–0,45       | <0,07  | 0,09   | 0,44–0,93         | 0,67   | 0,67   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hmot. %) | <0,06–8,76       | 1,23   | 1,82   | 8,16–18,70        | 12,04  | 12,40  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hmot. %) | 0,15–3,87        | 0,69   | 0,83   | 1,52–7,43         | 3,84   | 4,27   |
| MnO (hmot. %)                            | <0,01–0,46       | 0,03   | 0,05   | 0,01–0,17         | 0,03   | 0,04   |
| K <sub>2</sub> O (hmot. %)               | <0,03–3,08       | 0,14   | 0,41   | 2,35–4,40         | 3,41   | 3,33   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (hmot. %)  | <0,07–4,01       | <0,07  | 0,16   | <0,07–0,99        | <0,07  | 0,09   |
| S (hmot. %)                              | <0,03–0,66       | <0,03  | 0,07   | <0,03–1,46        | <0,03  | 0,11   |
| Rb (ppm)                                 | <3–108           | 11     | 19     | 102–196           | 156    | 150    |
| Sr (ppm)                                 | 207–879          | 441    | 497    | 116–314           | 212    | 217    |
| Zr (ppm)                                 | <3–153           | 20     | 29     | 101–294           | 192    | 188    |
| Cu (ppm)                                 | <10–113          | 7      | 13     | <10–144           | 38     | 46     |
| Pb (ppm)                                 | <2–34            | 3      | 5      | 7–69              | 13     | 24     |
| Zn (ppm)                                 | <10–151          | <10    | 19     | 39–423            | 105    | 143    |
| As (ppm)                                 | <1–134           | 2      | 6      | 5–79              | 9      | 13     |

Tabulka 5. Obsah analyzovaných složek ve vápencích macošského a líšeňského souvrství (v hmot. %, celkové železo uvedeno jako Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, EDX-analýza).

Table 5. The contents of the analyzed components in limestones of the Macocha and Líšeň Formations (in wt. %, total iron is presented as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, EDX-analyses).

| člen                           | vilémovické vápence |       |                  |       | křtínské vápence |       |                  |       | hádsko-říčské v. |       |
|--------------------------------|---------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|
|                                | masivní vápence     |       | hlíznatý vápence |       | vápence          |       | rohovcové partie |       | vápence          |       |
| hornina                        | min.                | max.  | min.             | max.  | min.             | max.  | min.             | max.  | min.             | max.  |
| CaO                            | 52,55               | 55,48 | 46,63            | 50,90 | 43,77            | 54,98 | 8,37             | 17,63 | 48,12            | 54,24 |
| SiO <sub>2</sub>               | 0,9                 | 4,6   | 4,9              | 8,9   | 1,3              | 11,6  | 66,0             | 82,4  | 2,3              | 12,1  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0                   | 0     | 0,12             | 0,18  | 0                | 0,06  | 0                | 0     | 0                | 0     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0                   | 0,25  | 2,91             | 4,32  | 0                | 4,53  | 0,11             | 2,55  | 0,07             | 1,96  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0                   | 0,93  | 0,31             | 0,31  | 0                | 1,91  | 0                | 1,10  | 0                | 1,22  |
| MgO                            | 0                   | 0,52  | 0,29             | 0,58  | 0,48             | 1,19  | 0                | 0,91  | 0,64             | 0,85  |
| MnO                            | 0                   | 0     | 0                | 0     | 0                | 0     | 0                | 0     | 0                | 0     |
| K <sub>2</sub> O               | 0                   | 0     | 0,61             | 1,26  | 0                | 1,50  | 0                | 0,59  | 0                | 0,49  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0                   | 0     | 0                | 0     | 0                | 0,25  | 0                | 0,08  | 0                | 0,16  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0                   | 0     | 0                | 1,27  | 0                | 1,02  | 0                | 0     | 0                | 0,15  |
| SO <sub>3</sub>                | 0                   | 0     | 0                | 0     | 0                | 1,29  | 0                | 0,77  | 0                | 1,45  |

Tabulka 6. Obsahy hlavních a vybraných stopových prvků v horninách.

Table 6. Contents of main and selected trace elements in rocks.

| vzorek                                   | M200                | M279  | M577             | M581  | M932  | M921A   |
|--|---------------------|-------|------------------|-------|-------|---------|
| litostratigr. člen                       | vilémovické vápence |       | křtinské vápence |       |       | h-ř. v. |
| hornina                                  | vápeneč             |       |                  |       |       |         |
| SiO <sub>2</sub> (hmot. %)               | 0,33                | 0,65  | 7,91             | 13,52 | 13,77 | 14,01   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hmot. %) | 0,16                | 0,31  | 1,85             | 4,23  | 3,51  | 3,32    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hmot. %) | 0,08                | 0,11  | 0,52             | 0,99  | 1,15  | 1,60    |
| MgO (hmot. %)                            | 0,43                | 0,45  | 0,69             | 1,32  | 1,53  | 0,77    |
| CaO (hmot. %)                            | 56,49               | 55,57 | 48,19            | 41,86 | 42,43 | 42,68   |
| Na <sub>2</sub> O (hmot. %)              | 0                   | 0     | 0,01             | 0,02  | 0,04  | 0,05    |
| K <sub>2</sub> O (hmot. %)               | 0,05                | 0,09  | 0,61             | 1,24  | 0,91  | 0,90    |
| TiO <sub>2</sub> (hmot. %)               | <0,01               | 0,01  | 0,09             | 0,20  | 0,18  | 0,19    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (hmot. %)  | 0,01                | 0,03  | 0,04             | 0,04  | 0,02  | 0,06    |
| MnO (hmot. %)                            | <0,01               | <0,01 | 0,02             | 0,02  | 0,07  | 0,03    |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hmot. %) | <0,002              | 0,003 | <0,002           | 0,004 | 0,005 | 0,003   |
| LOI (hmot. %)                            | 42,4                | 42,7  | 40,0             | 36,5  | 36,3  | 36,3    |
| C (hmot. %)                              | 12,03               | 12,25 | 11,11            | 9,73  | 9,68  | 9,87    |
| S (hmot. %)                              | <0,02               | 0,04  | <0,02            | 0,16  | 0,10  | <0,02   |
| suma                                     | 99,96               | 99,96 | 99,92            | 99,89 | 99,88 | 99,89   |
| Ba (ppm)                                 | 8                   | 9     | 21               | 44    | 69    | 74      |
| Be (ppm)                                 | <1                  | <1    | <1               | 1     | <1    | <1      |
| Co (ppm)                                 | <0,2                | 0,7   | 0,9              | 2,3   | 3,2   | 2,3     |
| Cs (ppm)                                 | <0,1                | 0,1   | 1,8              | 2,3   | 1,8   | 1,7     |
| Ga (ppm)                                 | <0,5                | <0,5  | 3,1              | 5,8   | 5,0   | 4,2     |
| Hf (ppm)                                 | 0,1                 | 0,2   | 1,4              | 2,6   | 1,9   | 1,1     |
| Nb (ppm)                                 | 0,3                 | 0,4   | 8,1              | 19,0  | 8,5   | 3,9     |
| Rb (ppm)                                 | 1,7                 | 3,5   | 22,3             | 47,4  | 42,0  | 36,3    |
| Sc (ppm)                                 | <1                  | <1    | 2                | 4     | 5     | 3       |
| Sn (ppm)                                 | <1                  | <1    | <1               | <1    | <1    | <1      |
| Sr (ppm)                                 | 190,9               | 229,2 | 294,4            | 309,6 | 425,9 | 444,7   |
| Ta (ppm)                                 | <0,1                | <0,1  | 0,4              | 1,0   | 0,3   | 0,3     |
| Th (ppm)                                 | <0,2                | 0,6   | 2,5              | 4,3   | 3,0   | 3,1     |
| U (ppm)                                  | 0,9                 | 0,9   | 0,3              | 0,7   | 0,7   | 1,1     |
| V (ppm)                                  | <8                  | 14    | 23               | 19    | 32    | 37      |
| W (ppm)                                  | <0,5                | <0,5  | <0,5             | <0,5  | <0,5  | 0,5     |
| Zr (ppm)                                 | 3,0                 | 5,6   | 40,6             | 90,1  | 53,0  | 40,6    |
| Y (ppm)                                  | 0,7                 | 1,8   | 21,1             | 22,8  | 26,0  | 21,2    |
| Mo (ppm)                                 | <0,1                | 0,2   | <0,1             | <0,1  | 0,1   | 0,2     |
| Cu (ppm)                                 | 0,5                 | 0,5   | 5,3              | 11,9  | 7,4   | 6,8     |
| Pb (ppm)                                 | 3,4                 | 2,9   | 10,5             | 3,9   | 5,9   | 6,7     |
| Zn (ppm)                                 | 1                   | 3     | 11               | 7     | 27    | 17      |
| Ni (ppm)                                 | 2,1                 | 3,0   | 0,8              | 5,4   | 12,1  | 8,8     |
| As (ppm)                                 | 0,6                 | <0,5  | 5,5              | 1,5   | 1,5   | 4,7     |
| Cd (ppm)                                 | <0,1                | 0,1   | 0,1              | <0,1  | 0,1   | 0,1     |
| Sb (ppm)                                 | <0,1                | 0,1   | <0,1             | <0,1  | <0,1  | <0,1    |
| Bi (ppm)                                 | <0,1                | <0,1  | <0,1             | <0,1  | <0,1  | <0,1    |
| Ag (ppm)                                 | <0,1                | <0,1  | <0,1             | <0,1  | <0,1  | <0,1    |
| Au (ppb)                                 | 1,8                 | <0,5  | 4,0              | 2,7   | 0,7   | 44,3    |
| Hg (ppm)                                 | 0,01                | 0,23  | 0,05             | 0,09  | 0,02  | 0,10    |
| Tl (ppm)                                 | <0,1                | <0,1  | <0,1             | <0,1  | <0,1  | <0,1    |
| Se (ppm)                                 | <0,5                | <0,5  | 0,7              | <0,5  | <0,5  | <0,5    |

Tabulka 6. (pokračování) Obsahy hlavních a vybraných stopových prvků v horninách.

Table 6. (continue) Contents of main and selected trace elements in rocks.

| vzorek                                   | M933A                 | M933B | M920A  | M144   | M920B            | M921B |
|--|-----------------------|-------|--------|--------|------------------|-------|
| litostratigr. člen                       | hádsko-říčské vápence |       |        |        |                  |       |
| hornina                                  | vápeneč               |       |        |        | siltová břidlice |       |
| SiO <sub>2</sub> (hmot. %)               | 0,97                  | 10,11 | 7,43   | 7,39   | 36,34            | 47,86 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hmot. %) | 0,15                  | 2,18  | 1,63   | 1,60   | 9,70             | 12,75 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hmot. %) | 0,14                  | 1,33  | 0,69   | 0,67   | 3,19             | 4,90  |
| MgO (hmot. %)                            | 0,66                  | 0,72  | 0,64   | 1,24   | 1,52             | 1,85  |
| CaO (hmot. %)                            | 53,31                 | 41,81 | 48,10  | 48,07  | 23,50            | 12,78 |
| Na <sub>2</sub> O (hmot. %)              | 0,02                  | 0,04  | 0,03   | 0,01   | 0,06             | 0,08  |
| K <sub>2</sub> O (hmot. %)               | 0,04                  | 0,62  | 0,46   | 0,54   | 2,69             | 3,39  |
| TiO <sub>2</sub> (hmot. %)               | <0,01                 | 0,11  | 0,09   | 0,08   | 0,52             | 0,69  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (hmot. %)  | 0,01                  | 0,09  | 0,02   | 0,01   | 0,18             | 0,16  |
| MnO (hmot. %)                            | 0,03                  | 0,05  | 0,02   | 0,03   | 0,03             | 0,05  |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hmot. %) | <0,002                | 0,004 | <0,002 | <0,002 | 0,009            | 0,012 |
| LOI (hmot. %)                            | 44,6                  | 42,8  | 40,8   | 40,3   | 22,1             | 15,3  |
| C (hmot. %)                              | 12,07                 | 15,98 | 10,98  | 11,21  | 5,57             | 3,03  |
| S (hmot. %)                              | 0,09                  | 0,33  | <0,02  | 0,07   | <0,02            | <0,02 |
| suma                                     | 99,90                 | 99,83 | 99,88  | 99,91  | 99,87            | 99,85 |
| Ba (ppm)                                 | 7                     | 48    | 36     | 21     | 197              | 254   |
| Be (ppm)                                 | <1                    | 1     | <1     | <1     | 3                | 2     |
| Co (ppm)                                 | <0,2                  | 3,3   | 0,9    | 2,3    | 4,5              | 10,6  |
| Cs (ppm)                                 | 0,2                   | 1,3   | 0,9    | 0,8    | 5,7              | 6,6   |
| Ga (ppm)                                 | <0,5                  | 4,6   | 1,9    | 2,4    | 12,3             | 16,3  |
| Hf (ppm)                                 | 0,2                   | 0,9   | 0,6    | 0,8    | 3,2              | 4,0   |
| Nb (ppm)                                 | 0,9                   | 8,6   | 2,1    | 5,7    | 11,1             | 13,8  |
| Rb (ppm)                                 | 1,9                   | 26,6  | 17,6   | 22,2   | 106,2            | 135,6 |
| Sc (ppm)                                 | <1                    | 3     | 2      | 2      | 11               | 14    |
| Sn (ppm)                                 | <1                    | <1    | <1     | <1     | 2                | 3     |
| Sr (ppm)                                 | 645,2                 | 761,1 | 726,5  | 410,8  | 262,6            | 182,3 |
| Ta (ppm)                                 | <0,1                  | 0,3   | 0,2    | 0,3    | 0,8              | 0,9   |
| Th (ppm)                                 | 0,3                   | 2,7   | 1,4    | 1,6    | 8,1              | 9,5   |
| U (ppm)                                  | 2,2                   | 6,8   | 0,6    | 0,4    | 2,5              | 3,0   |
| V (ppm)                                  | 16                    | 99    | 20     | 10     | 94               | 128   |
| W (ppm)                                  | <0,5                  | <0,5  | 0,9    | <0,5   | 1,0              | 1,7   |
| Zr (ppm)                                 | 4,9                   | 44,5  | 20,8   | 30,8   | 105,5            | 132,3 |
| Y (ppm)                                  | 9,3                   | 24,1  | 13,2   | 20,8   | 36,8             | 29,3  |
| Mo (ppm)                                 | 0,6                   | 53,2  | <0,1   | 2,1    | 0,2              | 0,4   |
| Cu (ppm)                                 | 1,5                   | 18,5  | 3,3    | 7,6    | 28,0             | 26,9  |
| Pb (ppm)                                 | 1,1                   | 24,5  | 2,3    | 2,5    | 14,8             | 20,7  |
| Zn (ppm)                                 | 7                     | 78    | 9      | 15     | 48               | 69    |
| Ni (ppm)                                 | 2,8                   | 21,3  | 3,7    | 7,0    | 25,5             | 41,4  |
| As (ppm)                                 | 0,8                   | 18,0  | 1,4    | 5,2    | 4,6              | 10,0  |
| Cd (ppm)                                 | <0,1                  | 0,8   | <0,1   | 0,1    | 0,2              | 0,2   |
| Sb (ppm)                                 | 0,1                   | 1,0   | <0,1   | 0,1    | 0,2              | 0,2   |
| Bi (ppm)                                 | <0,1                  | <0,1  | <0,1   | <0,1   | 0,2              | 0,2   |
| Ag (ppm)                                 | <0,1                  | 0,5   | <0,1   | <0,1   | <0,1             | <0,1  |
| Au (ppb)                                 | <0,5                  | <0,5  | 16,1   | 2,2    | 1,3              | 6,4   |
| Hg (ppm)                                 | 0,02                  | 0,10  | 0,05   | 0,04   | 0,18             | 0,31  |
| Tl (ppm)                                 | <0,1                  | <0,1  | <0,1   | <0,1   | <0,1             | 0,2   |
| Se (ppm)                                 | 0,8                   | 1,7   | 0,5    | <0,5   | 1,9              | 2,1   |



Tabulka 7. Obsahy vzácných zemin v horninách.

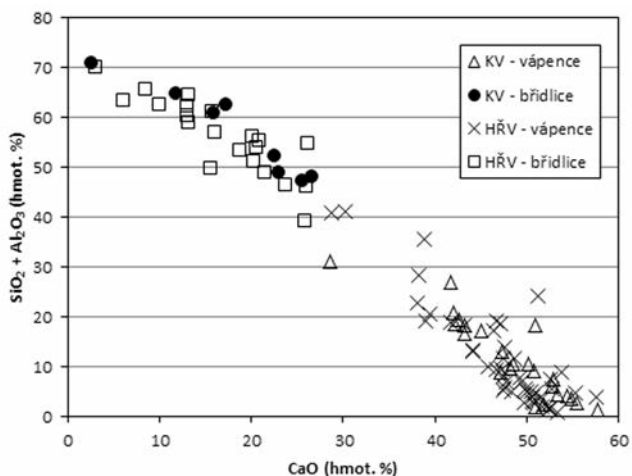
Table 7. REE contents in rocks.

| vzorek             | M200                | M279 | M577             | M581 | M932 | M921A   |
|--------------------|---------------------|------|------------------|------|------|---------|
| litostratigr. člen | vilémovické vápence |      | křtinské vápence |      |      | h-ř. v. |
| hornina            | vápeneč             |      |                  |      |      |         |
| La (ppm)           | 0,7                 | 1,5  | 19,9             | 27,7 | 24,0 | 17,0    |
| Ce (ppm)           | 1,1                 | 2,1  | 21,6             | 31,4 | 25,4 | 26,4    |
| Pr (ppm)           | 0,14                | 0,33 | 4,39             | 6,11 | 5,48 | 3,83    |
| Nd (ppm)           | 0,6                 | 1,3  | 18,3             | 23,4 | 24,5 | 16,2    |
| Sm (ppm)           | 0,10                | 0,28 | 3,49             | 4,28 | 4,55 | 3,16    |
| Eu (ppm)           | 0,02                | 0,06 | 0,78             | 0,87 | 0,91 | 0,84    |
| Gd (ppm)           | 0,10                | 0,26 | 3,58             | 4,00 | 4,37 | 3,17    |
| Tb (ppm)           | 0,02                | 0,05 | 0,56             | 0,6  | 0,71 | 0,52    |
| Dy (ppm)           | 0,10                | 0,25 | 2,69             | 3,16 | 3,56 | 2,77    |
| Ho (ppm)           | <0,02               | 0,06 | 0,61             | 0,62 | 0,75 | 0,58    |
| Er (ppm)           | 0,06                | 0,16 | 1,56             | 1,79 | 1,77 | 1,71    |
| Tm (ppm)           | <0,01               | 0,02 | 0,22             | 0,26 | 0,26 | 0,23    |
| Yb (ppm)           | 0,06                | 0,11 | 1,17             | 1,61 | 1,51 | 1,49    |
| Lu (ppm)           | <0,01               | 0,02 | 0,17             | 0,22 | 0,21 | 0,23    |

| vzorek             | M933A                 | M933B | M920A | M144 | M920B            | M921B |
|--------------------|-----------------------|-------|-------|------|------------------|-------|
| litostratigr. člen | hádsko-říčské vápence |       |       |      |                  |       |
| hornina            | vápeneč               |       |       |      | siltová břidlice |       |
| La (ppm)           | 6,5                   | 21,2  | 8,5   | 17,8 | 31,3             | 30,5  |
| Ce (ppm)           | 5,5                   | 28,8  | 12,0  | 18,3 | 51,1             | 56,7  |
| Pr (ppm)           | 1,28                  | 4,58  | 1,95  | 3,80 | 8,40             | 7,91  |
| Nd (ppm)           | 4,8                   | 18,5  | 8,4   | 15,9 | 35,9             | 31,7  |
| Sm (ppm)           | 1,04                  | 3,36  | 1,61  | 3,10 | 7,10             | 6,12  |
| Eu (ppm)           | 0,23                  | 0,74  | 0,43  | 0,76 | 1,40             | 1,30  |
| Gd (ppm)           | 1,19                  | 3,48  | 1,71  | 3,49 | 7,05             | 5,74  |
| Tb (ppm)           | 0,19                  | 0,55  | 0,28  | 0,53 | 1,07             | 0,94  |
| Dy (ppm)           | 0,92                  | 2,87  | 1,57  | 2,89 | 5,76             | 5,04  |
| Ho (ppm)           | 0,22                  | 0,61  | 0,34  | 0,54 | 1,13             | 0,99  |
| Er (ppm)           | 0,61                  | 1,71  | 0,89  | 1,39 | 3,17             | 2,85  |
| Tm (ppm)           | 0,09                  | 0,24  | 0,13  | 0,19 | 0,51             | 0,44  |
| Yb (ppm)           | 0,46                  | 1,33  | 0,75  | 1,31 | 3,16             | 2,87  |
| Lu (ppm)           | 0,07                  | 0,19  | 0,12  | 0,18 | 0,46             | 0,42  |

Horniny líšeňského souvrství jsou zastoupeny jak vápenci, tak siliciklastickými sedimenty, v následujícím textu, tabulkách a obrázcích zjednodušeně a petrograficky nepřesně označovanými jako břidlice. Z mineralogicko-chemického pohledu jsou horniny líšeňského souvrství tvořeny dvěma hlavními složkami, karbonátovou a nekarbonátovou, jejichž kvantitativní poměr je velmi variabilní. Z údajů v tab. 3, 4 a 6 je zřejmé, že na jedné straně horninové řady jsou velmi čisté vápence, na straně druhé břidlice obsahující jen několik % karbonátové složky. Variabilitu obsahů obou hlavních složek dokumentuje obr. 2, v němž je zastoupení nekarbonátové složky zjednodušeně vyjádřeno soumou  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Obzvláště v horninových komplexech, v nichž se střídají relativně málo mocné vrstvy (zpravidla desky) vápenců s deskami (někdy jen laminami) břidlic, jde často o vápence s vysokým podílem nekarbonátové složky a o silně vápnité břidlice. Rozhraní mezi vápencovou vrstvou a břidlicí v jejím stratigrafickém nadloží je zdánlivě ostré (při makroskopickém hodnocení

v terénu), avšak ze studia distribuce Ca (příp. Si a dalších prvků) v preparátech zachycujících toto rozhraní je zřejmé, že jde o víceméně plynulý přechod mezi oběma horninovými typy. Přečodná zóna je často tvořena střídáním jemných laminek, kdy v některých domínuje kalcit, v jiných převažuje nekarbonátová složka. Nutno poznamenat, že v lišeňském souvrství není břidličnatost jen charakteristickým znakem samotných břidlic, ale že ji často vykazují i desky vápenců s vysokým podílem nekarbonátové složky, které se střídají s břidličnými deskami (typické je to pro tzv. „svrchní říčské vápence“ ve střední části velkolomu). Makroskopické rozlišení vápenců a vápnatých břidlic může být proto problematické; několik horninových vzorků považovaných autory tohoto článku za vápnaté břidlice bylo po provedení XRF analýz překlasifikováno na vápence (k záměně vápnaté břidlice za vápence nedošlo ani v jediném případě).



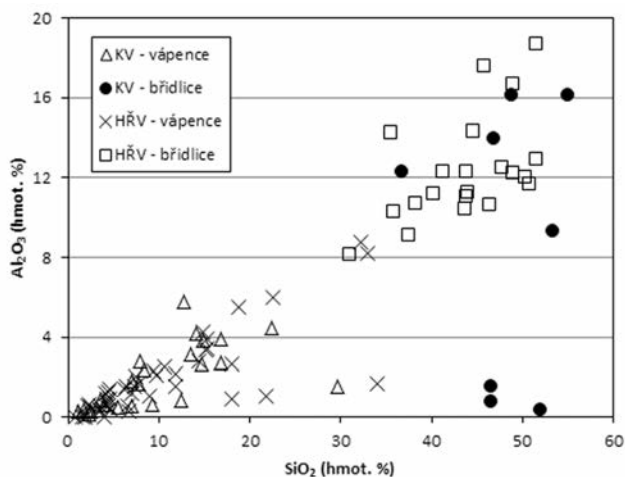
Obr. 2. Korelace CaO versus  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  (hmot. %) v horninách lišeňského souvrství. Vysvětlivky k obr. 2 až 6 a 8: KV = křtinské vápence, HŘV = hádko-říčské vápence.

Fig. 2. CaO versus  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  (wt. %) correlation in the rocks of the Lišeň Formation. Explanations to Figs. 2 to 6 and 8: KV - vápence = limestones of the Křtiny Limestones (a lithostratigraphic member of the Lišeň Fm.), KV - břidlice = shales of the Křtiny Limestones, HŘV - vápence = limestones of the Hády-Řička Limestones (a lithostratigraphic member of the Lišeň Fm.), KV - břidlice = shales of the Hády-Řička Limestones.

Z tab. 3 a 4 je zřejmé, že významnou komponentou hornin lišeňského souvrství je  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , jehož průměrný obsah ve vápencích a břidlicích je zhruba pětinný ve srovnání s obsahem  $\text{SiO}_2$ . Poměr mezi  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v horninových vzorcích je patrný z obr. 3, v němž se jednotlivé analýzy seskupují do dvou větví. V diagonálně probíhající větvi je výrazná pozitivní korelace  $\text{SiO}_2$  versus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Poměr mezi oběma oxidy je obvykle 1 : 3. I když je množství nekarbonátové složky v horninách této větve velmi variabilní, poměr mezi křemenem a alumosilikáty (dominantně fylosilikáty) není příliš proměnlivý (to platí přinejmenším v případě vzorků s vyšším podílem nekarbonátové složky). Druhá větev na obr. 3 probíhá ve směru horizontální osy. Pro horniny této větve je charakteristický nízký obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (do 2 hmot. %) a variabilní, často velmi vysoký obsah  $\text{SiO}_2$ . Karbonátové horniny mají povahu vápenců s rohovci (v rámci hádko-říčských vápenců i křtinských vápenců). Součástí této větve jsou i tři vzorky vápnatých břidlic, které lithostratigraficky náleží ke křtinským vápencům (viz obr. 3). Složení těchto tří hornin je v blízkosti klasifikačního rozhraní vápnatá břidlice/vápenec, jejich nekarbonátové složka je tvořena dominantně křeme-

nem, jenž se často koncentruje do neprůběžných rohových pásků. Obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lze v zásadě využít k vyjádření podílu terigenního materiálu v hornině. Původ  $\text{SiO}_2$  ve vápencích a břidlicích je určité z větší části terigenní, část  $\text{SiO}_2$  je však alespoň v některých studovaných vzorcích prokazatelně produktem biomineralizace (to dokládá např. přítomnost radiolarií).

Vzhledem k tomu, že dominantními chemickými komponentami nekarbonátové složky jsou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{SiO}_2$ , musí existovat extrémně těsná negativní korelace mezi  $\text{CaO}$  a sumou obou oxidů. Pro celý soubor analyzovaných hornin z obou souvrství ji vyjadřuje rovnice  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = -1,4357 \cdot \text{CaO} + 80,265$  (koeficient determinace  $R^2 = 0,96$ ), do níž jsou obsahy oxidů dosazovány v hmot. %.



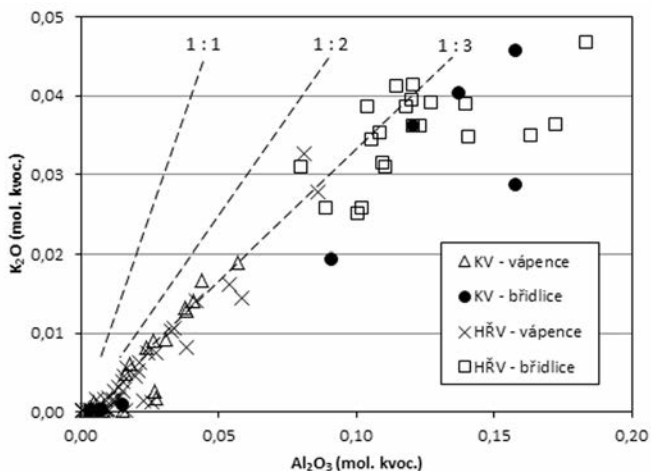
Obr. 3. Korelace  $\text{SiO}_2$  versus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (hmot. %) v horninách lišeňského souvrství.

Fig. 3.  $\text{SiO}_2$  versus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (wt. %) correlation in the rocks of the Lišenský souvrství.

Z hlediska hodnocení kvality cementářských surovin jsou významnou složkou alkálie, z nichž v horninách z velkolomu Mokrá výrazně převažuje draslík nad sodíkem – viz data v tab. 5 a 6 a též ŠTELCL – ZIMÁK (2012) a ŠTELCL *et al.* (2012, 2013). V rámci vápenců byly zvýšené obsahy alkálií zaznamenány v hlíznatých varietách, a to bez ohledu na jejich litostratigrafické zařazení. Obsahy draslíku stanovené metodou XRF v jednotlivých horninových typech jsou uvedeny v tab. 1 až 4 (sodík je touto metodou nestanovitelný). Pozitivní korelace mezi hliníkem a draslíkem je zřejmá z obr. 4, v němž jsou obsahy obou prvků vyjádřeny formou molekulárních kvocientů  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{K}_2\text{O}$  (molekulární kvocient oxidu = obsah oxidu v hmot. % dělený molekulární hmotností oxidu). Z kvantitativního poměru mezi draslíkem a hliníkem (a s přihlédnutím k celkovému chemismu horniny) lze usuzovat, že tyto prvky jsou dominantně vázány na muskovit (v ideálním případě je atomární poměr  $\text{K} : \text{Al} = 1 : 3$ ) nebo na illit (který má nižší obsah K, a hodnota uvedeného poměru může být až  $1 : 5$ ). Přítomnost slidy charakteru muskovitu/illitu byla v horninách ověřena metodou EDX. Pokud by byl draslík a hliník v hornině vázán na draselný živec, pak by molekulárními kvocienty  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{K}_2\text{O}$  musely být v poměru  $1 : 1$  (nebo velmi blízkém). Živce byly v horninách z velkolomu Mokrá zjištěny jen zcela ojediněle, ve všech případech šlo o albit (obvykle autigenní), jenž je hlavním nositelem sodíku jak ve vápencích, tak v břidlicích. Přítomnost malého množství velmi drobných zrn klastických živců (alkalických nebo sodno-vápenatých) ve studovaných horninách však nelze vyloučit.

Na základě výsledků XRF a EDX analýz je ve studovaných horninách ve variabilním, převážně však v malém množství přítomen P, Ti, S a také Fe a Mn (tab. 1 až 5). První tři z těchto prvků jsou zcela evidentně vázány na nekarbonátové fáze. V případě P jde o EDX

analýzami určený minerál ze skupiny apatitu, v některých vzorcích přítomný i ve formě drobných hlízek. Na základě souboru studovaných hornin nelze vysledovat žádný vztah mezi obsahem P a typem horniny (včetně litostratigrafické příslušnosti). Již makroskopicky patrné fosfátové hlízky bývají přítomny ve vápencích náležejících k oběma zde rozlišovaným členům líšeňského souvrství (obsah až 4 hmot. %  $P_2O_5$ ), ale i ve vápencích macošského souvrství – ve vzorku hlíznatého vilémovického vápence horákovského vývoje bylo stanoveno 1,4 hmot. %  $P_2O_5$ .



Obr. 4. Korelace  $Al_2O_3$  versus  $K_2O$  (molekulární kvocienty) v horninách líšeňského souvrství.

Fig. 4.  $Al_2O_3$  versus  $K_2O$  (molecular quotients) correlation in the rocks of the Líšeň Formation.

Obsahy Ti ve vápencích jsou jen velmi nízké, ve většině vzorků jsou pod mezí stanovitelnosti (pod 0,07 hmot. %  $TiO_2$  pro XRF a EDX), maximální zjištěný obsah Ti odpovídá 0,45 hmot. %  $TiO_2$ . V břidlicích jsou koncentrace Ti zřetelně vyšší, průměrné obsahy  $TiO_2$  na základě výsledků XRF analýz dosahují 0,42 hmot. % (křtinské vápence) a 0,67 hmot. % (hádko-říčské vápence) – viz data v tab. 1 až 6. Vazba Ti ve studovaných horninách není zcela jasná, v břidlicích byla pomocí EDX prokázána fáze o složení  $TiO_2$  (v některých případech jde o klasty rutilu, přítomnost jiné modifikace však vyloučit nelze) a zjištěny byly i nepravidelné jemnozrnné agregáty, v nichž bylo vedle dominantního titanu stanoveno i železo (tyto agregáty lze označit jako „leukoxen“, provedení reprezentativních bodových EDX analýz nebylo vzhledem k jejich charakteru možné). Výjimečně byly v břidlicích zjištěny relikticky silně alterovaného biotitu, jenž by mohl být nositelem zcela nepodstatné části titanu. Existuje extrémně těsná pozitivní korelace mezi obsahem alumosilikátů a titanu, kterou vyjadřuje regrese  $TiO_2 = 0,0501 \cdot Al_2O_3 + 0,013$  ( $R^2 = 0,96$ ), stanovená na základě výsledků všech XRF analýz vápenců a břidlic macošského a líšeňského souvrství.

Obsah síry je jedním z důležitých parametrů pro technologické hodnocení kvality vápenců. Ve všech studovaných vzorcích vilémovických vápenců jsou obsahy síry pod 0,03 hmot. % S (tab. 1), tedy pod limitní hodnotou pro třídu jakosti I (ta je 0,08 hmot. %  $SO_3$ , což odpovídá cca 0,032 hmot. % S). Mírně zvýšené koncentrace síry byly zaznamenány v některých vzorcích z líšeňského souvrství (tab. 3 a 4), a to zejména břidlic s maximální hodnotou 1,78 hmot. % S (křtinské vápence) a 1,46 hmot. % (hádko-říčské vápence). Hlavním nositelem síry v námi studovaném souboru vzorků je  $FeS_2$  v podobě xenomorfních zrn nebo i hypautomorfních až automorfních individuí hexaedrického ty-

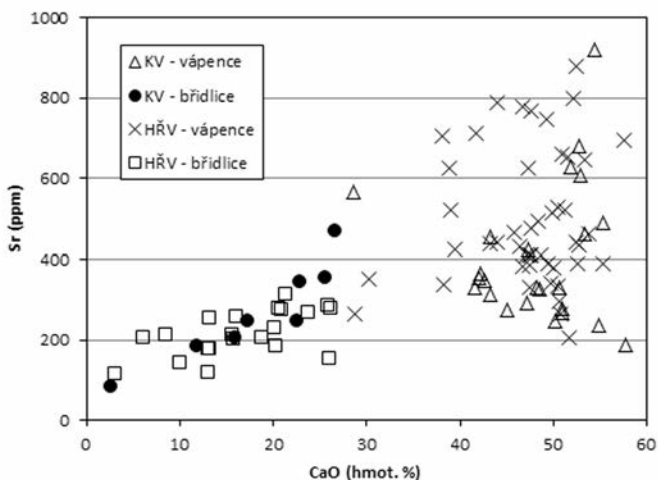
pu, a tedy jde o pyrit, nebo i víceméně kulovitých agregátů framboidálního pyritu. Distribuce pyritu v horninových vzorcích je velmi nepravidelná. V případě křtinských vápenců s nodulární texturou je pyrit hojnější v hmotě bohatší nekarbonátovou složkou, oddělující jednotlivé hlízký. Někdy je pyrit přítomen v bezprostředním okolí drobných kalcitových, případně křemen-kalcitových žilek (a bývá i jejich součástí). O zvýšených obsazích síry vázané na pyrit (a jej provázející sfalerit, chalkopyrit, galenit a baryt) v hydrotermálně alterovaných vilémovických vápencích v západní části velkolomu Mokrá se zmiňuje již DONOČIK a SLOBODNÍK (2011). Vzorky z dislokačních zón lze v rámci velkolomu Mokrá považovat za anomální, a proto nebyly výsledky analýz vzorků z nich pocházejících do tab. 1 až 7 zapracovány. Materiál z těchto zón při makroskopickém hodnocení často připomíná jílovitou hmotu šedé nebo šedozelené barvy (jde-li o alterované vilémovické vápence) nebo téměř černé barvy (v případě grafitizovaných dislokačních zón ve vápencích lišeňského souvrství), v níž jsou různé velké a různé hojné fragmenty vápence. Z chemického hlediska se alterace projevuje výrazným snížením obsahu CaO a zvýšením obsahu typických nekarbonátových složek jako např.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{K}_2\text{O}$ . Vzhledem k tomu, že v některých alteračních zónách se objevují žilky křemene, někdy provázeného chloritem, lze uvažovat i hydrotermálním přínosu určité části Si, případně i Al, Fe, Mg a některých dalších prvků. Chemické složení materiálu ve výplni dislokačních zón lze dokumentovat na vzorku silně alterované horniny z dislokace ve vilémovických vápencích. XRF analýzou jílovité hmoty s ojedinělými fragmenty vápence bylo například stanoveno 40,54 hmot. %  $\text{SiO}_2$ , 28,57 hmot. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 7,62 hmot. % CaO, 4,03 hmot. %  $\text{K}_2\text{O}$ , 1,88 hmot. %  $\text{TiO}_2$ , 2,75 hmot. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,48 hmot. % S, 54 ppm As, 25 ppm Cu, 129 ppm Zn a 11 ppm Pb. Obsahy čtyř posledních složek jsou anomálně vysoké (podrobněji níže) a jasně ukazují na jejich hydrotermální přínos.

Obsahy Fe v jednotlivých typech hornin jsou zřejmé z tab. 1 až 6. Vazba železa na pyrit již byla zmíněna, většina Fe je však vázána oxidy a oxid-hydroxidy, jejichž přítomnost byla prokázána metodou EDX, která však neumožnila jejich identifikaci. Při mikroskopickém studiu nábrusů byla ve vápenci výjimečně zjištěna drobná zrna silně martitizovaného magnetitu (brídlice takto studovány nebyly). Určitá část železa může být přítomna ve struktuře kalcitu. Nositelem železa mohou být i fylsilikáty (slídy a chlority).

Průměrné obsahy manganu v horninách obou souvrství jsou jen velmi nízké (tab. 1 až 6). Při studiu vápenců a brídlíc metodou EDX se nepodařilo zjistit přítomnost ani jediné fáze, která by obsahovala Mn v podstatném množství nebo alespoň jako významnou příměs. Lze však předpokládat vazbu manganu na kalcit (v případě hydrotermálního kalcitu z Mokré to bylo prokázáno SLOBODNÍKEM 2002), případně i na fosfáty typu apatitu. Vzorek vápence s nejvyšším obsahem manganu (0,46 hmot. % MnO) má současně i nejvyšší zjištěný obsah fosforu (4,01 hmot. %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), výrazná pozitivní korelace mezi manganem a fosforem však ve studovaném souboru hornin zjištěna nebyla.

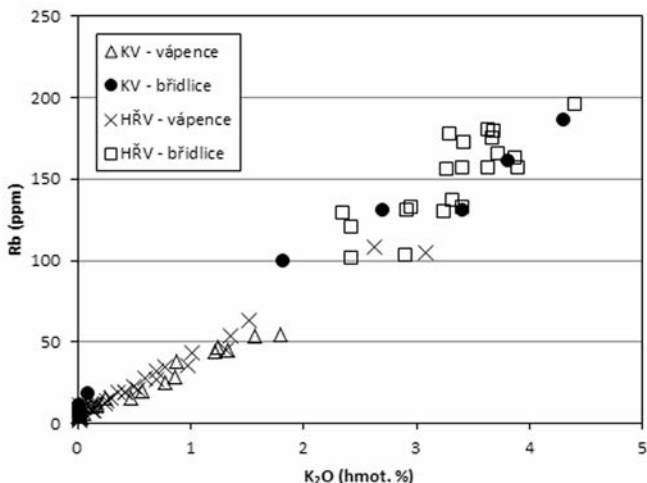
K typickým stopovým prvkům karbonátových hornin patří stroncium. Jeho koncentrace v horninách velkolomu Mokrá do jisté míry závisí na množství karbonátu (kalcitu). V brídlících obou souvrství jsou obsahy Sr relativně nízké v intervalu 86 až 469 ppm, ve vápencích v širokém v intervalu 77 až 879 ppm (tab. 1 až 4 a 6, obr. 5). Obr. 5 ukazuje, že čím vyšší je obsah karbonátu v hornině, tím variabilnější může být obsah stroncia.

Rubidium a zirkonium lze považovat za typické stopové prvky vázané na nekarbonátovou složku. Nejnížší obsahy obou prvků jsou proto ve vilémovických vápencích, vyšší ve vápencích lišeňského souvrství a relativně velmi vysoké v brídlících (tab. 1 až 4 a 6).



Obr. 5. Korelace CaO (hmot. %) versus Sr (ppm) v horninách líšeňského souvrství.

Fig. 5. CaO (wt. %) versus Sr (ppm) correlation in the rocks of the Lišeň Formation.

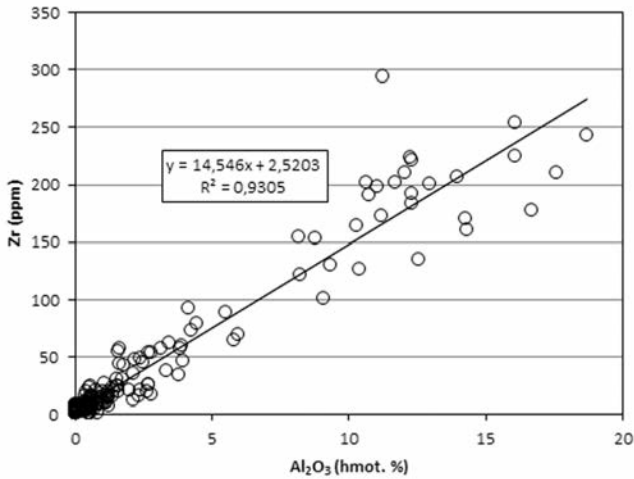


Obr. 6. Korelace K<sub>2</sub>O (hmot. %) versus Rb (ppm) v horninách líšeňského souvrství.

Fig. 6. K<sub>2</sub>O (wt. %) versus Rb (ppm) correlation in the rocks of the Lišeň Formation.

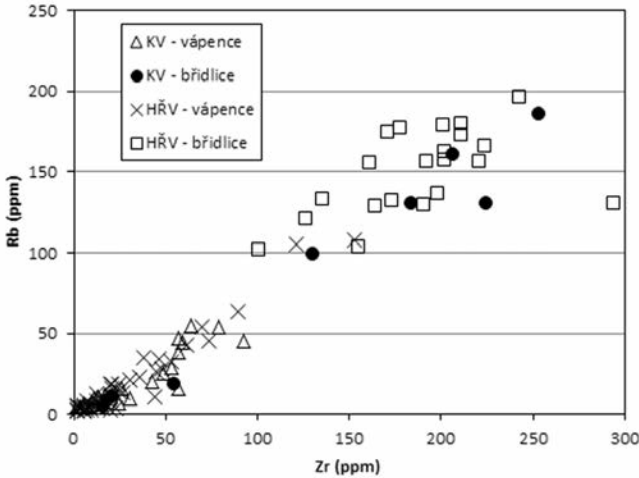
Koncentrace obou prvků pozitivně koreluje s obsahem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Vzájemné vztahy vyjadřují lineární regrese, v nichž jsou obsahy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v hmot. %, Rb a Zr v ppm:  $Rb = 11,514 \cdot Al_2O_3 - 0,37$  ( $R^2 = 0,97$ ) a  $Zr = 14,546 \cdot Al_2O_3 + 2,5203$  ( $R^2 = 0,93$ ). Vztah mezi Zr a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilustruje obr. 7. Pozitivní korelace mezi oběma stopovými prvky je zřejmá z obr. 8, jenž však byl sestaven jen na základě XRF analýz hornin líšeňského souvrství. Vztah mezi Zr a Rb pro horniny obou souvrství vyjadřuje rovnice  $Rb = 0,755 \cdot Zr - 0,8984$  ( $R^2 = 0,95$ ).

Již výše byly zmíněny anomálně vysoké obsahy As, Cu, Zn a Pb v hydrotermálně alterovaném vilémovickém vápenci v dislokační zóně. SLOBODNÍK (2002) při hodnocení geochemie hornin z velkolomu Mokrý uvádí jen jedinou analýzu se stopovými prvky (pravděpodobně ICP-OES/MS v Acme Analytical Laboratories Ltd), konkrétně vilémovického vápence s <0,5 ppm As, 1 ppm Cu, 8 ppm Zn a 277 ppm Pb, a to s poznámkou, že zatím bohužel není možné stanovit, nakolik jsou tyto obsahy běžné a zda nesouvisí právě jen



Obr. 7. Korelace  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (hmot. %) versus Zr (ppm) v horninách macošského a líšeňského souvrství.

Fig. 7.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (wt. %) versus Zr (ppm) correlation in the rocks of the Macocha and Líšeň Formations.



Obr. 8. Korelace Zr versus Rb (ppm) v horninách líšeňského souvrství.

Fig. 8. Zr versus Rb (ppm) correlation in the rocks of the Líšeň Formation.

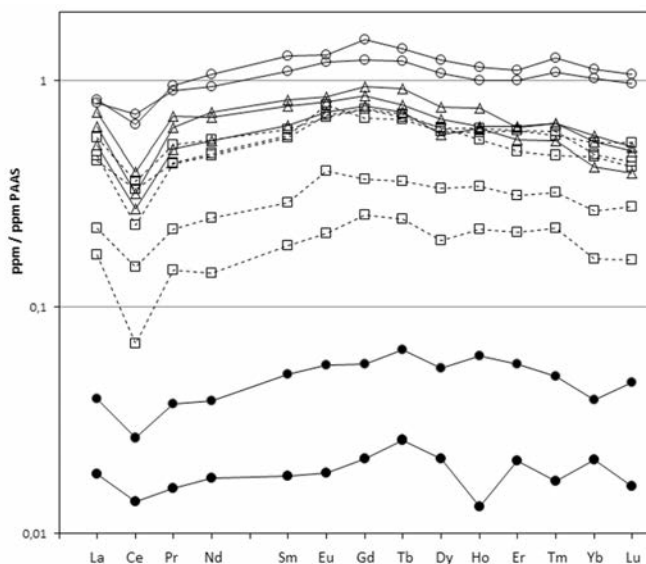
s odběrem vzorku na analýzu v blízkosti povariských hydrotermálních žil. Na základě našich poznatků jsou pro vilémovické vápence charakteristické velmi nízké koncentrace As, Cu, Zn a Pb (tab. 1 a 6): Ve třech vzorcích vilémovického vápence byly zjištěny zvýšené obsahy Pb (84, 126 a 141 ppm), které jsou patrně vázány na hydrotermální mineralizaci, v ostatních vzorcích jsou obsahy tohoto prvku nižší než 10 ppm. V horninách líšeňského souvrství jsou obsahy všech čtyř sledovaných prvků výrazně vyšší, a to zejména v břidlicích, v nichž je z této čtveřice dominantní zinek (tab. 3, 4 a 6). Je velmi pravděpodobné, že zdrojem těchto prvků v hydrotermálních roztocích a následně hydrotermálních mineralizacích je okolní horninové prostředí. Hydrotermální procesy by tedy vedly jen k přerozdělení uvedených prvků v rámci horninového komplexu.

Koncentrace REE ve dvanácti vzorcích hornin z obou souvrství jsou uvedeny v tab. 7 a po normalizaci na PAAS („post-Archean Australian shales“ – TAYLOR a MCLENNAN 1985) znázorněny na obr. 9. Z dat v tab. 7 a z obr. 9 je zcela zřejmý výrazný rozdíl mezi



vápenci macošského souvrství a horninami líšeňského souvrství. Ve vilémovických vápencích je suma REE velmi nízká, v obou vzorcích konkrétně 3,7 a 8,3 ppm. V horninách líšeňského souvrství jsou koncentrace REE o řád vyšší. Typické křtínské vápence s nodulární texturou obsahují 96 až 129 ppm REE. V litostratigrafickém členu hádko-říčské vápence bylo 32 až 112 ppm REE stanoveno ve vápencích, 100 a 129 ppm REE ve dvou analyzovaných vzorcích břidlic. Křivky normalizované na PAAS vykazují v případě všech 12 vzorků negativní  $Ce_{SN}$ -anomálie (sufix SN = „shale-normalized“). Hodnota této anomálie vyjádřená vztahem  $(Ce/Ce^*)_{SN} = Ce_{SN}/(0,5 La_{SN} + 0,5 Pr_{SN})$  (BAU a DULSKI 1996) je v celém souboru vzorků v intervalu 0,44 až 0,84. Negativní  $Ce_{SN}$ -anomálie lze spojovat s oxidačními podmínkami v mořském prostředí, za nichž se cer (jako  $Ce^{4+}$ ) stává součástí manganových kongrecí nebo se váže na organickou hmotu sedimentu, a proto je mořská voda relativně očištěna o Ce, stejně jako fáze, které se z ní srážejí (např. MCLENNAN 1989), existují však i jiná vysvětlení  $Ce_{SN}$ -anomálií (viz např. DELLA PORTA *et al.* 2015). K nejnižší probíhající křivce na obr. 9 nutno poznamenat, že koncentrace REE jsou v tomto vzorku extrémně nízké (vzorek vilémovického vápence M200 s 3,7 ppm REE), v případě Ho, Tm a Lu pod detekčním limitem (tab. 7). Při výpočtu  $Ho_{SN}$ ,  $Tm_{SN}$  a  $Lu_{SN}$  byly koncentrace  $<0,02$  ppm a  $<0,01$  ppm nahrazeny hodnotami 0,013 ppm (Ho) a 0,007 ppm (Tm a Lu), a proto průběh křivky v úseku Dy až Lu nemusí zcela odpovídat realitě.

V geochemických pracích zabývajících se karbonátovými sedimenty lze najít konstatování, že v horninových vzorcích se zvýšeným obsahem fosforu bývají i zvýšené koncentrace REE a že těmito prvky jsou obohaceny obzvláště biogenní fosfáty (např. LÉCUYER *et al.* 1998, AZMY *et al.* 2015). V případě souboru 12 vzorků z Mokré sice existuje velmi těsná pozitivní korelace mezi P a REE ( $R^2 = 0,65$ ), avšak po vyloučení obou vzorků břidlic s vysokými obsahy P a REE je tato korelace výrazně volnější ( $R^2 = 0,25$ ). V případě rela-



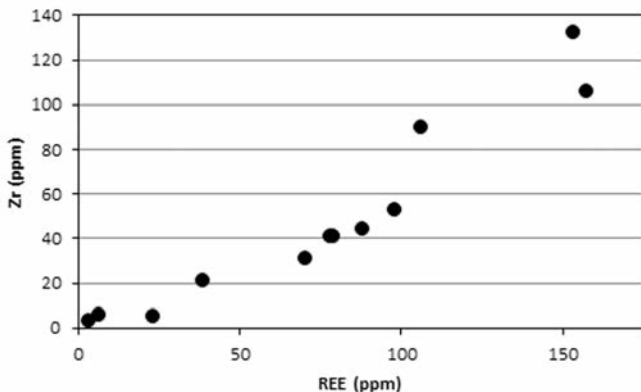
Obr. 9. Obsahy REE normalizované na PASS. Vysvětlivky: plné kroužky = masivní vilémovické vápence, prázdné trojúhelníčky = hliznaté křtínské vápence, prázdné čtverečky = vápence litostratigrafického členu hádko-říčské vápence, prázdné kroužky = břidlice litostratigrafického členu hádko-říčské vápence.

Fig. 9. PASS-normalized REE patterns. Explanations: full circles = massive Vilémovice limestones, open triangles = nodular Křtiny limestones, open squares = limestones of the lithostratigraphic member Hádko-Řičky Limestones, open circles = shales of the lithostratigraphic member Hádko-Řičky Limestones.



tivně nízkých koncentrací REE ve vápencích obou souvrství je vazba REE na biogenní a autigenní fosfáty velmi pravděpodobná, nelze však vyloučit, že určitý podíl REE může být přítomen ve struktuře kalcitu. Zajímavým zjištěním je extrémně těsná pozitivní korelace ( $R^2 = 0,90$ ) mezi Zr a REE (obr. 10), umožňují usuzovat na podstatný přínos REE do sedimentačního prostředí v podobě klastických fosfátů, případně i jiných fází. Nasvědčovaly by tomu i méně výrazné negativní  $Ce_{SN}$ -anomálie v obou vzorcích břidlic líšeňského souvrství, jejichž  $(Ce/Ce^*)_{SN}$  je 0,73 a 0,84 (v 10 vzorcích vápenců z obou souvrství jde o hodnoty v rozpětí 0,44 až 0,81). Obr. 9 může vyvolat dojem, že  $Ce_{SN}$ -anomálie ve vzorcích břidlic v podstatě neexistuje, jde však jen o efekt způsobený logaritmickou stupnicí na vertikální ose v kombinaci s normalizovanými obsahy sledovaných prvků.

Výsledky studia chemismu vápenců a vápnatých břidlic umožňují relativně přesně stanovit kvantitativní poměr mezi jejich karbonátovou a nekarbonátovou složkou na základě obsahu některých makroelementů (Ca, Si, Al a také K). Na rostoucí podíl siliciklastického materiálu v hornině ukazují i zvýšené koncentrace některých stopových prvků, reprezentovaných hlavně Rb, Ti a Zr (viz výše). Koncentrace určitých stopových prvků mohou podle údajů v literatuře (např. TRIBOVILLARD *et al.* 2006, AZMY *et al.* 2009, 2015) vypovídat o redox podmínkách v sedimentačním prostředí (indikátorem může být např. U, V nebo Mo) nebo o paleoproduktivě (P, Sr), zpravidla však v kombinaci s údaji o obsazích TOC a s výsledky izotopové geochemie. Řešení této problematiky však již nebylo cílem našeho výzkumu.



Obr. 10. Korelace  $\Sigma$ REE versus Zr (ppm) v horninách líšeňského souvrství (na základě dat v tab. 6 a 7).

Fig. 10.  $\Sigma$ REE versus Zr (ppm) correlation in the rocks of the Macocha and Líšeň Formations (based on data in Tables 6 and 7).

#### 4. ZÁVĚR

1. Vilémovické vápence lze v rámci karbonátových hornin těžených ve velkolomu Mokrý považovat za velmi čisté. Jen nepatrný podíl nekarbonátové složky se v chemismu vilémovických vápenců projevuje nízkými obsahy  $SiO_2$  (v průměru 1,5 hmot. %) a  $Al_2O_3$  (0,4 hmot. %). Vilémovické vápence horákovského vývoje mají o něco vyšší podíl nekarbonátové složky než vápence hostěnického vývoje. Zjištěné rozdíly však nejsou zásadní, a z hlediska provozu ve velkolomu se rozlišování obou vývojų jeví jako zbytečné. V hlíznatých varietách vilémovických vápenců jsou zvýšené obsahy  $SiO_2$  (v průměru 3,3 hmot. %),  $Al_2O_3$  (1,5 hmot. %) a také alkálií, zastoupených hlavně draslíkem (0,3 hmot. %  $K_2O$ ).

2. Horniny líšeňského souvrství jsou tvořeny karbonátovou složkou (kalcit) a nekarbonátovou složkou (dominantně křemen a muskovit/illit), jejichž kvantitativní poměr je velmi variabilní. Petrograficky jde o vápence (někdy i velmi čisté), přecházející přibýváním nekarbonátové složky do vápnatých břidlic až do siltových břidlic obsahujících jen několik % kalcitu. Tomu odpovídá široká variabilita obsahů CaO,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  i alkálií ( $K > Na$ , obsahy  $K_2O$  v břidlicích stratigrafického členu hádsko-říčské vápence jsou v rozpětí 2,3 až 4,4 hmot. %, průměr 3,3 hmot.  $K_2O$ ).

3. K prvkům přítomným ve vilémovických vápencích a horninách líšeňského souvrství ve stopovém množství až v koncentracích 0,X - X hmot. % patří P, Ti, S (tyto jsou součástí nekarbonátové složky) a také Fe (vazba na nekarbonátové fáze, zčásti je nutno uvažovat o jeho přítomnosti ve struktuře kalcitu) a Mn (způsob vazby není doložen).

4. Typickou stopovou příměsí vázanou na karbonátovou složku hornin (kalcit) je Sr. Nekarbonátová složka je nositelem stopových koncentrací Rb a Zr, pozitivně korelujících s obsahem Al v hornině ( $R^2 = 0,97$  a  $0,93$ ).

5. Z hlediska hodnocení kvality surovin ve velkolomu Mokrá jsou významné i koncentrace As, Cu, Zn a Pb, které mohou být v břidlicích líšeňského souvrství relativně vysoké (v případě As a Zn výrazně „nadklarkové“). Zvýšené koncentrace uvedených prvků jsou často spjaty s hydrotermální mineralizací charakteru drobných žilek i mohutných žil, a lze je považovat za typický projev hydrotermální alterace karbonátových hornin na dislokačních zónách. Zdrojem As, Cu, Zn a Pb v hydrotermálních mineralizacích je pravděpodobně okolní horninové prostředí.

#### LITERATURA

- AZMY, K., KENDALL, B., BRAND, U., STOUGE, S., GORDON, G. W., 2015: Redox conditions across the Cambrian-Ordovician boundary: Elemental and isotopic signatures retained in the GSSP carbonates. - *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 440, 440-454.
- AZMY, K., SYLVESTER, P., OLIVEIRA, T. F., 2009: Oceanic redox conditions in the Late Mesoproterozoic recorded in the upper Vazante Group carbonates of São Francisco Basin, Brazil: Evidence from stable isotopes and REEs. - *Precambrian Research*, 168, 259-270.
- BAU, M., DULSKI, P. (1996): Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formation, Transvaal Supergroup, South Africa. - *Precambrian Research*, 79, 37-55.
- DELLA PORTA, G., WEBB, G. E., McDONALD, I., 2015: REE patterns of microbial carbonate and cements from Sinemurian (Lower Jurassic) siliceous sponge mounds (Djebel Bou Dahar, High Atlas, Morocco). - *Chemical Geology*, 400, 65-86.
- DONOCIK, R., SLOBODNÍK, M., 2011: Obsah síry v cementářských vápencích ložiska Mokrá a její zdroj. - *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku*, 18, 2, 102-105.
- DVOŘÁK, J., FRIÁKOVÁ, O., HLADIL, J., KALVODA, J., KUKAL, Z., 1987: Geology of the Palaeozoic rocks in the vicinity of the Mokrá Cement Factory quarries, Moravian Karst. - *Sborník geologických věd, řada G*, 42, 41-88. Praha.
- HLADIL, J., 1987: Vysvětlivky k základní geologické mapě ČSSR. List 24-413 Mokrá-Horákov. - Česká geologická služba.
- KALVODA, J., DEVUYST, F.-X., BÁBEK, O., DVOŘÁK, L., RAK, S., REZ, J., 2010: High-resolution biostratigraphy of the Tournaisian-Visean (Carboniferous) boundary interval, Mokrá quarry, Czech Republic. - *Geobios*, 43, 317-331.
- LÉCUYER, C., GRANDJEAN, P., BARRAT, J.-A., NOLVAK, J., EMIG, C., PARIS, F., ROBARDET, M., 1998:  $\delta^{18}\text{O}$  and REE contents of phosphatic brachiopods: a comparison between modern and lower Paleozoic populations. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 2429-2436.
- MCLENNAN, S. M., 1989: Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin, B. R., McKay, G. A. (eds.): *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. - *Reviews in Mineralogy*, Vol. 21, 169-200. Mineralogical Society of America, Washington, D. C.
- REZ, J., 2010: Strukturně-geologický vývoj jižní části Moravského krasu. - MS. Disertační práce. Přírodovědecká fakulta MU Brno.
- SLOBODNÍK, M., 2002: Geochemie karbonátových hornin a hydrotermálních procesů v macošském a líšeňském souvrství (význam pro studium geologických procesů v DP Mokrá i dalších oblastech Moravského krasu). I. Geochemické vztahy mezi vilémovickými vápenci a hydrotermálními fluidy. - MS. ČMC, Mokrá u Brna.
- ŠTELCL, J., ZIMÁK, J., 2012: Obsahy alkálií v paleozoických sedimentech v prostoru mezideponie ve východní části velkolomu Mokrá. - MS. Přírodovědecká fakulta MU Brno a Přírodovědecká fakulta UP Olomouc.
- ŠTELCL, J., ZIMÁK, J., 2013: Stanovení a predikce chemické stability vápencových druhů na ložisku Mokrá. - MS. Přírodovědecká fakulta MU Brno a Přírodovědecká fakulta UP Olomouc.
- ŠTELCL, J., ZIMÁK, J., DONOCIK, R., 2012: Alkálie v karbonátových horninách macošského a líšeňského souvrství ve velkolomu Mokrá (Moravský kras). - *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku*, 19, 1-2, 205-207. Brno.

- ŠTELCL, J., ZIMÁK, J., DONOČIK, R., 2013: Distribuce alkálií v karbonátových horninách líšeňského souvrství v prostoru mezideponie ve východní části velkolomu Mokrá (Moravský kras). - *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku*, 20, 213-216. Brno.
- TAYLOR, S. R., MCLENNAN, S. M., 1985: *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford. 312 s.
- TRIBOVILLARD, N., ALGEO, T. J., LYONS, T., RIBOULLEAU, A., 2006: Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. - *Chemical Geology*, 232, 12-32.
- ZIMÁK, J., DALAJKOVÁ, K., DONOČIK, R., KRIST, P., REIF, D., ŠTELCL, J., KOPECKÁ, L., 2016: Využitelnost terénních rentgenfluorescenčních analyzátorů ke stanovení chemismu cementářských surovin - na příkladu velkolomu Mokrá. - *Zprávy o geologických výzkumech*, 49, 79-82.