

Výskyt a genéza fosfatických konkrécií v spodnotriasových kremencoch Malých Karpát

MARTIN KOVÁČIK, IVAN HOLICKÝ a JÁN MADARÁS¹

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dol. 1, 817 04 Bratislava; mato.kovacik@geology.sk

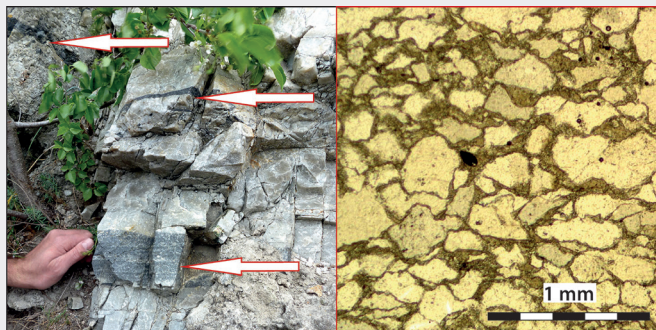
¹Ústav vied o Zemi SAV, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava

The occurrence and genesis of the phosphatic nodules in the Lower Triassic quartzites of the Malé Karpaty Mts. (Central Western Carpathians)

Abstract: Small dark grey phosphorus-rich concretions, or locally also the relics of stratiform bodies (up to 12 cm thick), were identified in the Malé Karpaty Mts. (Tatric Unit of the Western Carpathians, SW Slovakia) within the cover basal quartzites. The dark brown phosphate cement, of presumably biogenic (planctonic) origin, is composed of the cryptocrystalline to fine-grained aggregate of fluorapatite, which fills the space between the quartz clasts. The apatite content in studied rock reaches ca 10–12 vol.%, and in the flat black nodules even more. Development of tiny apatite crystals, as well as the Sr-enriched phases (up to 4.6 wt.% SrO) were probably related to diagenetic or anchimetamorphic processes. In comparison to the common quartzites, as well as to surrounding crystalline rocks, apatite-bearing quartzite shows a noticeable increase in the content of P, Ca, F, Sr, As, U, MREE and partly HREE. Origin of the phosphate concretions may be related to the local marine impact in the overall continental sedimentation environment of the Lower Triassic quartzites. A discussion raises a question of possible syn-sedimentary genesis of a special type of tourmaline pebbles, occurring in the same rock-unit from nearby locality.

Key words: phosphate nodules, Lower Triassic quartzites, fluorapatite, geochemistry, MREE enrichment, Malé Karpaty Mts., Tatric unit, Western Carpathians

Graphical abstract



Highlights

- Findings of dark phosphate lenses embedded in the Lower Triassic quartzites of the Western Carpathians.
- Quartz grains are cemented by partly recrystallised fluorapatite matrix, possibly originated due to a local marine ingression.
- Whole-rock geochemistry shows increase in P, Ca, F, Sr, U, MREE... content with negative Ce- and positive Eu-anomaly.

Úvod

V oblasti devínskeho hradného brala v južnej časti Malých Karpát (Bratislava, miestna časť Devín) bola v rámci monotónneho obalového bazálneho súvrstvia svetlých kremencov odobraná vzorka z tmavých synsedimentárnych kvarcitických šošoviek, o ktorých sa preukázalo, že ide o fosfatické horniny (Kováčik et al., 2016). Minoritný litologický typ sa podľa všetkého považoval za súčasť „zriedkavých drobných polôh tmavosivých až čiernych kvarcitov“, spomínaných v práci Kahana et al. (1973). Považujeme za pravdepodobné, že prinajmenšom v sutinovom kremencovom materiáli možno nájsť podobné fosfatické horniny aj na iných miestach. Tmavé kremité

horniny, ktoré svojou fádnu podobou málokoho upútajú, môžu byť poľahky zamieňané so zvetranými kremencami, kremencami s dispergovanými oxidmi Fe či organickou hmotou, prípadne jemnozrnnými turmalínovcami.

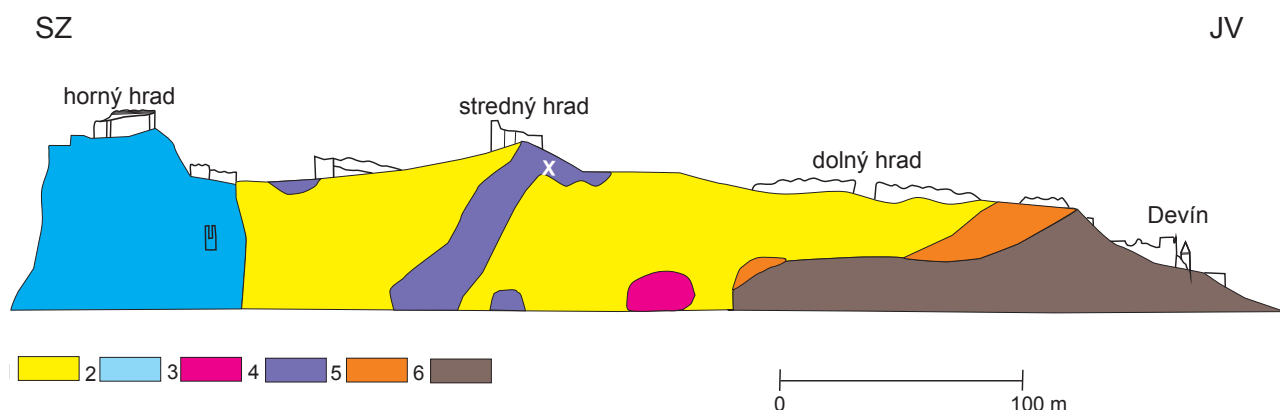
Geologické a polohopisné pomery

Kremence spodnotriasového veku (Koutek a Zoubek, 1936; Mišík a Jablonský, 1978) predstavujú charakteristický bazálny mezozoický centrálnokarpatský litologický člen, označovaný ako lúžňanské súvrstvie (Fejdiová, 1980). Kremence sú dobre vyvinuté v tektonickej jednotke tatrika a veporika, v mnohých prípadoch aj hronika. Súvrstvie dosahuje hrúbku do 150 m a v tatriku jeho

hrúbka generálne narastá z juhu na sever (Marschalko, 1978). Z mineralogického hľadiska ide o zrelé sedimenty, všeobecne s nízkym, maximálne stredným stupňom opracovania klastov. Názory na sedimentačné prostredie spodnotriasového kremencového súvrstvia sa pohybujú medzi tradičnými predstavami o morských plážových pieskoch (napr. Andrusov, 1959; Fejdiová, 1977) a terigénnych výplavových usadeninách, miestami so znakmi po eolickom opracovaní (Mišík a Jablonský, 1978, 2000). Výrazná mechanická dezintegrácia granitoidných hornín, nepríliš zaoblené monominerálne klasty a podobné znaky pozorované v petrografickej štruktúre nasvedčujú tomu, že počas sedimentácie kremencov boli aridné klimatické pomery (Mišík a Jablonský, 2000). Na základe meraní šikmého zvrstvenia sa predpokladá, že smer materiálového transportu bol zo SZ až Z. Takto sa odvodzuje, že určitý podiel zdrojového materiálu pochádza spoza vindelického chrbta, najskôr z oblasti vynoreného Českého masívu (Andrusov, 1959; Mišík a Jablonský, 1978). Tieto predstavy umocnili aj nálezy exotických turmalinických obliakov (Mišík a Jablonský, l. c.; Bačík a Uher, 2007). Z litologického, vekového aj tektonického hľadiska ekvivalentné kremence označované ako „semmerinské“ taktiež reprezentujú bazálne mezozoické súvrstvie spodného austroalpinika Východných Álp (Tollmann, 1985).

Malokarpatské obalové kremence, okrem nepatrných výnimiek permských usadenín, spočívajú na kryštaliniku – väčšinou na hercýnskych granitoidných horninách (Koutek a Zoubek, l. c.; Mahel' a Cambel, 1972; Polák et al., 2011), z ktorých je derivovaná aj dominantná materiálová náplň kremencov (Mišík a Jablonský, l. c.). Nad sútokom rieky Moravy a Dunaja sa týči devínske hradné bralo so

zrúcaninou horného hradu (situačná skica južnej expozície na obr. 1). Buduje ho súvrstvie strednojurských brekcií (tzv. plešská brekcia; Michalík, 1984). Komplikovanými geologickými pomermi nadväzuje na spodnojurské a strednotriasové karbonáty (Mišík, 1986). V strednojurských brekciách boli zhodou okolností tiež opísané „čierne vyvetrávajúce úlomky fosfatickej horniny“ (Mišík, 1976). V podloží obrannej priekopy horného hradu, na rozhraní karbonátov a spodnotriasových kremencov, boli indikované zvyšky žltohnedých ílovcov, priradovaných ku „kampilským“ bridliciam (Michalík a Vlčko, 2011). Juho-východným smerom vystupuje pruh skúmaných svetlých spodnotriasových kremencov, slúžiaci v osi hrebeňa ako oporné základy tzv. garajovského paláca (obr. 2) v komplexe stredného hradu. Na úpätí hradného brala schádzajú kremence pod Slovanskou cestou priamo do Dunaja. Obe strany kremencového pruhu sú pokryté kvartérnou (hlinito)-kamenitou sutinou (Kahan et al., 1973), čiastočne premiesanou s antropogénnym materiálom, nezriedka archeologického významu. V Malých Karpatoch ojedinelé relikty permských klastických usadenín ako priameho litostratigrafického podložia kremencov sa nachádzajú v nadloží staropaleozoických malokarpatských fylitov, práve v oblasti východného zakončenia devínskeho hradného areálu (obr. 1). Uvedené obalové členy náležia k tzv. devínskej sukcesii bratislavského príkrovu (Plašienka et al., 1991). Primárna geologická stavba tejto oblasti bola značne narušená neoidnou zlomovou tektonikou, ktorá sa okrem nestabilných poruchových zón prejavuje tektonickou segmentáciou primárnej stavby alebo chýbaním časti vrstvomého sledu, ako ilustrujú detailné geologické skice hradného brala (Kahan et al., 1973; Mišík, 1976).



Obr. 1. Devínske hradné bralo – schematický pohľad od Dunaja (podľa Kahana et al., 1973): 1 – kvartérna a antropogénna sutina, 2 – karbonatické horniny jurského a strednotriasového veku, 3 – teleso strednotriasového dolomitu, 4 – spodnotriasové kremence, krížik lokalizuje nález fosfatických polôh, 5 – permské klastické sedimenty, 6 – spodnopaleozoické fylity.

Fig. 1. The Devin Castle cliff – a schematic view from the Danube river (acc. to Kahan et al., 1973): 1 – Quarternary and anthropogenic debris, 2 – carbonates of the Middle Jurassic and Middle Triassic age, 3 – boulder of Middle Triassic dolomite, 4 – Lower Triassic quartzite, 5 – Permian clastic sediments 6 – Lower Paleozoic phyllite.



Obr. 2. Bralný východ spodnotriasových kremencov v strednej časti hradného areálu pod zvyškami garajovského paláca (foto J. Madarás).

Fig. 2. Cliff exposures of the Lower Triassic quartzites in the middle part of the castle complex resting under residues of the Garaj Palace of the castle (photo J. Madarás).

Analytické metódy

Z úlomkov tmavých kvarcitických hornín boli vyhotovené leštené výbrusy na petrografický opis, na štúdium pomocou spätne odrazených elektrónov (BSE snímky) a analýzu apatitu na elektrónovom mikroanalýzátore. Zvyšok vzorky bol použitý na kompletnú horninovú analýzu.

Vybrané domény apatitovej hmoty sa merali na elektrónovom mikroanalýzátore CAMECA SX 100 (ŠGÚDŠ Bratislava). Kvôli optimalizácii podmienok merania bol použitý dvojpodmienkový program. Okrem optimalizácie počtu pulzov sa tak do istej miery eliminuje termická dekompozícia meraného apatitu. V prvej sekvencii sa meracím prúdom lúča 20 nA merali nasledujúce prvky s príslušnými spektrálnymi čiarami a vybranými štandardmi: F – Ka (CaF_2), Na – Ka (Ab), Si – Ka (Wo), Al – Ka (Al_2O_3), Mg – Ka (Fo), K – Ka (Or), P – Ka (Ap), Ca – Ka (Ap), Fe – Ka (Fa), Mn – Ka (Rdn), Ti – Ka (TiO_2) a Cl – Ka (NaCl). Intenzita F – Ka bola opravená o interferenciu s Ce a Mn, no vzhľadom na ich obsah v apatite je zanedbateľná.

V druhej sekvencii s meracím prúdom 80 nA sa merali ťažšie vzbuditeľné prvky („ťažké“ stopové prvky a REE v tab. 1) s príslušnými štandardmi: Y – La (YPO_4), La – La (LaPO_4), Ce – La (CePO_4), Pr – La (PrPO_4), Nd – La (NdPO_4), Sm – La (SmPO_4), Eu – La (EuPO_4), Gd – La (GdPO_4), Tb – La (TbPO_4), Dy – La (DyPO_4), Ho – La (HoPO_4), Er – La (ErPO_4), Tm – La (TmPO_4), Yb – La (YbPO_4), Lu – La (LuPO_4), Sr – La (SrTiO_3), Pb – Ma (PbCO_3), Th – Ma (ThO_2) a U – Mb (UO_2). Interferencie na prvkoch F, Sm, Eu, Gd, Er, Tm, Lu, Pb a U boli korigo-

vané podľa používaného interferenčného modelu. Všetky analýzy sa robili pri urýchľovacom napätí 15 kV a priemerne elektrónového lúča 7 μm .

Celohorninová chemická analýza (tab. 2) fosfatického kremenca (GAL ŠGÚDŠ, Spišská Nová Ves 2013; údaje o analytických metódach poskytla RNDr. J. Nováková) uvádza obsah oxidov, halogenidov a síry v hm. %, stopové prvky v $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (ppm). Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, Mn, Na, K a P boli stanovené na energiovo-disperznom röntgenovo-fluorescenčnom spektrometri po vytavení vzorky, $\text{CaO}_{\text{karb.}}$ – AES-ICP po rozklade vzorky HCl, CO_2 bol stanovený vysokoteplotnou oxidáciou uhlíka, ktorý sa deteguje na nedisperznom infračervenom detektore, F elektrometricky sintráciou s NaOH, FeO titračne, H_2O^- a H_2O^+ gravimetricky a $S_{\text{celk.}}$ gravimetricky ako BaSO_4 z pevnej vzorky po vyzrážaní s BaCl.

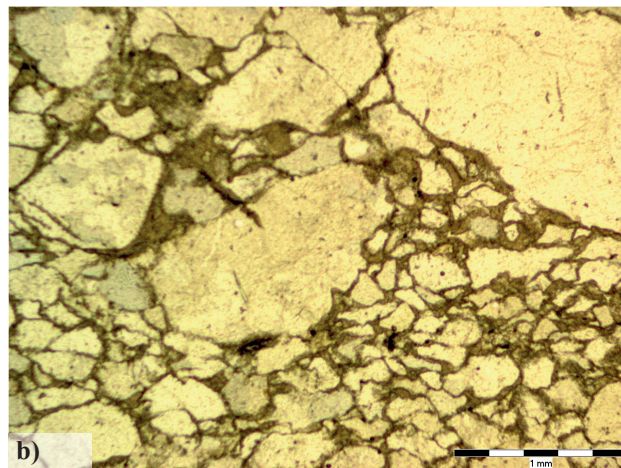
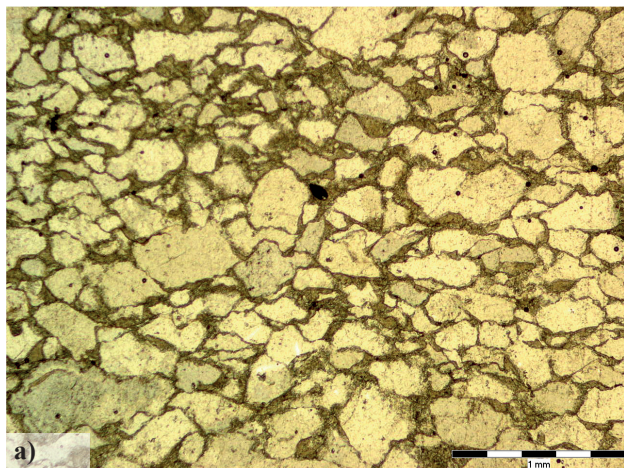
As, Ba, Cr, Cu, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, U, Th, V, Y, Zn, Zr a Cl boli stanovené metódou energiovo-disperznej röntgenovo-fluorescenčnej spektrometrie, Be metódou AES-ICP po rozklade vzorky zmesou kyselín (HF , HNO_3 a HClO_4), Cd, Co a Li metódou AAS po rozklade zmesou kyselín (HF , HNO_3 a HClO_4), B metódou AES-ICP po rozklade pevnej vzorky sintráciou s Na_2O_2 a Hg metódou AAS na jednoúčelovom analyzátore AMA – 254.

Prvky vzácnych zemín (REE), Hf a La boli stanovené metódou AES-ICP po rozklade vzorky sintráciou s Na_2O_2 . Po rozpustení zrazeniny R_2O_3 v HCl sa stanovili Nd, Eu, Yb, Sm, Ce a La a po následnom vyzrážaní prvkov vzácnych zemín kyselinou oxálovou a po rozpustení oxidov určených prvkov v HCl sa stanovili Gd, Er, Lu, Ho, Tm, Dy, Pr, Tb, Nd, Eu, Yb a Sm.



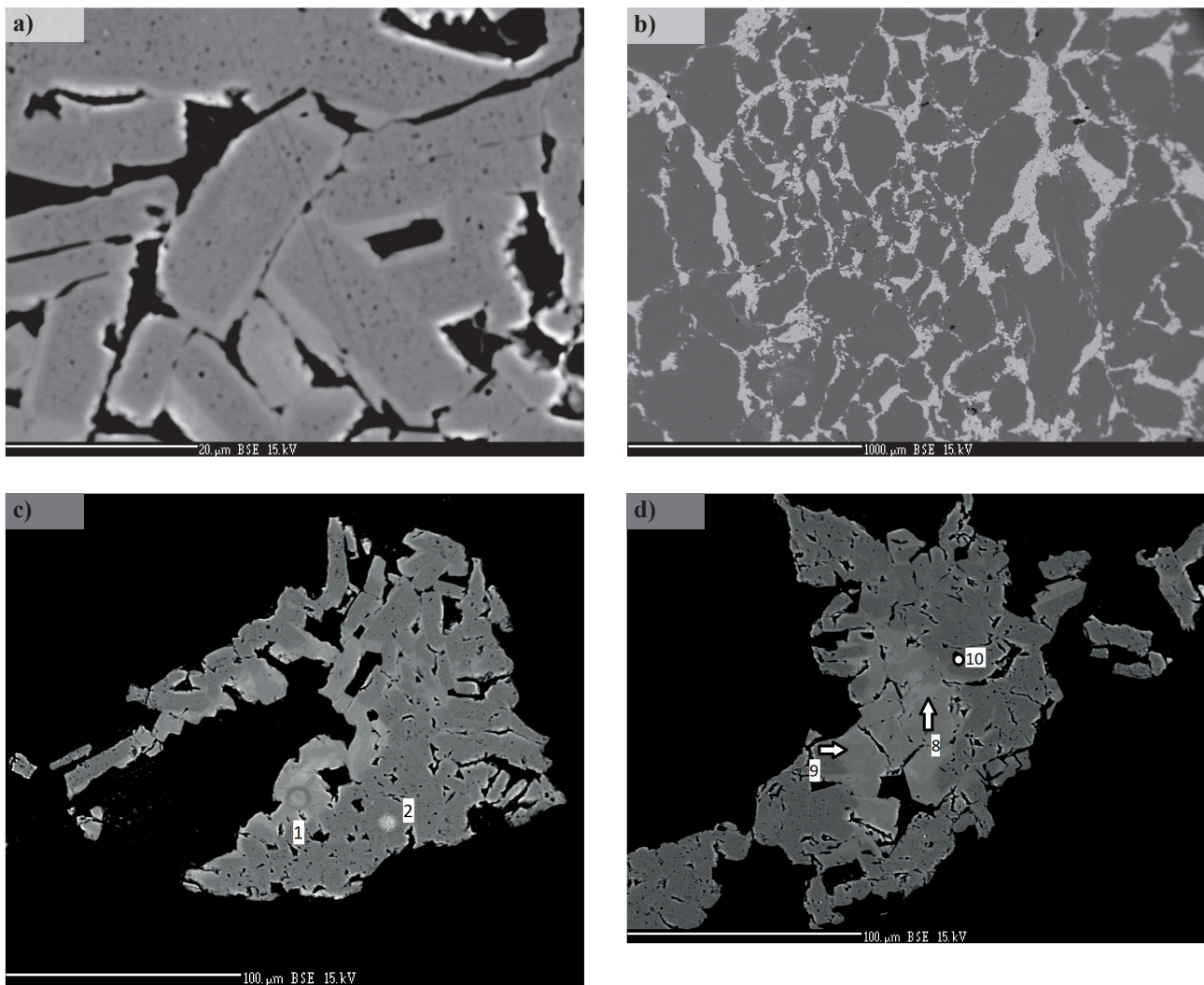
Obr. 3. Tmavé fosfatické polohy v svetlých spodnotriasových kremencoch (foto M. Kováčik): a) šípky smerujú k syngedimentárnym fosfatickým konkréciám konformným s vrstvositosťou, b) detail najväčšej, asi 12 cm hrubej polohy klastického kremenca tmeleného fosfatickou hmotou, c) roj drobných diskovitých fosfatických nodúl rozptýlený paralelne s vrstvositosťou (nad čiernym značkovačom).

Fig. 3. Dark phosphatic bodies in light Lower Triassic quartzites (photo M. Kováčik): a) the arrows point toward the syngedimentary phosphatic nodules, conformable with the bedding, b) detail of the largest, about 12 cm thick clastic quartzite bed filled with phosphatic cement; c) scattered swarm of tiny disc-shaped phosphatic nodules (above the black pen marker), occurring along the bedding plane.



Obr. 4. Mikroštruktúra kremenca – priestor medzi svetlými kremennými zrnami vyplnený hnedo sfarbeným fosfátovým tmelom zloženým z fluórapatitu (polarizované svetlo // N): a) prevládajúci strednozrnný pieskovec, b) zrnitosťne nehomogénna doména s prímiesou 1 – 3 mm klastov kremeňa (foto M. Kováčik).

Fig. 4. The microstructure of quartzite – interstitial spaces between light quartz grains filled by brown-coloured phosphate cement of fluorapatite composition (polarized light // N): a) the prevailing middle-grained sandstone, b) inhomogeneous grain-size distribution domain participated with portion of 1 – 3 mm large quartz clasts (photo M. Kováčik).



Obr. 5. Snímky späťne rozptýlených elektrónov (BSE) zhotovené na mikroanalyzátore CAMECA SX 100 (ŠGÚDŠ), čísla analýz zodpovedajú tab. 1: a) svietiaci apatitový tmel medzi tmavými (čiernymi) klastami kremeňa – mikroštruktúra ako v polarizovanom svetle na obr. 4, b) zrno 1 – analýza 1 – svetlá zóna obohatená o Sr, analýza 2 – základná sivá fáza, c) tri kompozične odlišné fázy fluórapatitu na základe intenzity jasu, d) detail fluórapatitového tmelu rekryštalizovaného na drobnozrnný agregát s kryštalickými okrajmi obohatenými o Sr (foto I. Holický).

Fig. 5. Back-scattered electron (BSE) images produced applying the microanalyser device CAMECA SX 100 (State Geological Inst. of Dionýz Štúr); numbers of analyses correspond with Tab. 1: a) light apatite cement between dark clasts of quartz - microstructure as in the polarized light in Fig. 4, b) interstitial domain 1 – analysis 1 – light Sr-enriched zone, analysis 2 – documents basic grey phase, c) three compositionally distinct fluorapatite phases according to the BSE images-brightness, d) details of fluorapatite cement recrystallized into fine-grained aggregate with Sr-enriched crystal margins (Photo I. Holický).

Výsledky

V prostredí svetlých kremencov sa vzácne vyskytujú nodulárne konkrécie tmavosivých až čiernych fosfatických kremencov, ojedinele aj zvyšok vrstvy s laminovanou textúrou. Nepravidelne rozmiestnené tmavé šošovkovité útvary sú konformné s vrstvositosťou a dosahujú hrúbku od 0,5 až do 12 cm (obr. 3a, b). Hrúbka plochých oválnych nodúl nepresahuje 1 cm a dĺžka 10 cm (obr. 3c). Uložné pomery – smer sklonu vrstvositosti SZ/35° – vo

zvyčajne obťažne čitateľnej stavbe kremencov napomohli zistiť tieto kontrastné syngedimentárne litologické polohy.

Petrografický opis

Skúmanú horninu možno klasifikovať ako subarkózu (v zmysle klasifikácie Pettijohna et al., 1972), ktorá svojou štruktúrou ani klastickou minerálnou náplňou nevybočuje z rámca štandardných spodnotriasových kremencov. Je zložená približne z 80 modálnych % klastického kreme-

ňa, ktorý zrnitosťne nie je príliš vytriedený a vyznačuje sa prevažne ostrohranným obmedzením zfn. Jeho priemerná veľkosť sa pohybuje v rozmedzí okolo 0,3 – 0,7 mm, občas sa objavajú aj 2 – 3 mm klasty (obr. 4). Popri rôznych typoch kremeňa (polykrystalické agregáty, monokrystály, veľmi jemnozrnné silicity) ojedinele možno pozorovať klasty premeneného K-živca, sericitickú pseudomorfózu po plagioklase alebo drobný klast muskovitu. Netradičná je však intersticiálna hmota s apatitovým zložením (obr. 4, 5), ktorá dosahuje podľa orientačného modálneho stanovenia podporeného horninovou chemickou analýzou (tab. 1) zhruba 10 – 12 obj. %. Možno predpokladať, že tenké masívne nodulárne útvary (vrchné šípky na obr. 3a, c) nadobudli ešte vyššiu koncentráciu apatitu. Pozdĺž okraja fosfátového tmelu niekedy badať jemnozrnnú sericitickú hmotu, zvyčajnú pelitickú prímies v bežne rozšírených typoch kremencov. Olivovohnedý apatitový matrix je miestami matný, temer nepriehľadný. Primárne mohlo ísť o amorfný fosfátový tmel nazývaný kolofán (kolofanit). Na styku s kremennými zrnami vidno rekryštalizáciu tmelu na čirejšie idiomorfne kryštáliky apatitu s veľkosťou asi 0,05 mm, lokálne aj viac (obr. 5). Tmavú zakalenú podobu tmelu zrejme zapríčiňuje prímies dispergovanej submikroskopickéj organickej suspenzie.

Mikrosondová analýza apatitu

Na základe dominantného obsahu F reprezentatívne zloženie tmelu možno klasifikovať ako fluórapatit – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (tab.1). Stechiometricky nie celkom vyvážené, hoci viacnásobne reštandardizované a opakovane merané analýzy ukazujú na vývoj apatitu z amorfnej „kompozitnej“ sedimentárnej hmoty obsahujúcej istú prímies SiO_2 , Al_2O_3 , Sr, „nadbytok“ F atď. [Ideálny fluórapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ obsahuje 55,6 hm. % CaO, 42,22 % P_2O_5 a 3,77 % F, z čoho vychádza suma 101,59 %, ktorá sa po odčítaní kyslíkového ekvivalentu k obsahu F upraví na 100 % podľa <http://webmineral.com>.] Celkový obsah vzácnych zemín (REE) v analyzovaných apatitoch sa pohybuje okolo 0,7 – 1,1 hm. %. Svetlejšie zóny v jemnozrnnom kryštalickom agregáte apatitu prislúchajú k fáze fluórapatitu obohateného o Sr (obr. 5, tab. 1). Z BSE snímok sa javí, že v prípade výraznejšej rekryštalizácie fosfátovej hmoty sa Sr koncentruje skôr v mladších, okrajových zónach drobných kryštálov apatitu (obr. 5d). Takáto situácia však nemusí platiť generálne, najmä v prípade slabej rekryštalizácie tmelu (obr. 5c). Fáza s ad hoc nameraným maximálnym obsahom Sr (an. 8 v tab. 1, obr. 5c) obsahuje okolo 4,5 % molekuly stronadelfitu $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, izostruktúrneho analógu fluórapatitu (Pekov et al., 2010).

Sr a REE zastupujú v kryštálovej mriežke apatitu Ca, zatiaľ čo aniónový komponent kompenzuje najmä prímies Si, prípadne Al. Trojmocné vzácne zeminy sú v štruktúre apatitu stabilizované prostredníctvom Si^{4+} , tzv. britolitovej

substitúcie (napr. Pasero et al., 2010). Takúto závislosť sa z našich analýz s hodnotami obsahu REE blízky k detekčným limitom nepodarilo hodnoverne preukázať. Analýza č. 9 (tab. 1) má síce privysoký súčet, ale uvádzame ju kvôli najvyššiemu sumárnemu obsahu REE a okolnosti, že obsah P_2O_5 má najbližšie k ideálnemu apatitu. Nábojová kompenzácia sumy REE nárastom obsahu Si nie je v tejto analýze ani ďalších analýzach znateľná. V analýzach apatitu je pozoruhodné aj to, že s nárastom obsahu SiO_2 sa zvyšuje aj obsah Al_2O_3 , v hm. % dosahujúci asi polovicu množstva SiO_2 . Takýto vzťah tiež zrejme poukazuje na existenciu „nečistôt“ – na BSE snímkach nerozoznateľných submikroskopických fáz fosfatického tmelu.

Chemická analýza horniny

Neobvyklé zloženie fosfatickej polohy v spodnotriasovom kremenci podčiarkuje celohorninová analýza (tab. 2) udávajúca 4,1 hm. % P_2O_5 . Pri porovnaní s priemernými „sterilnými“ kremencami je popri zvýšenom obsahu fosforu nápadná aj vysoká koncentrácia CaO, ako aj 0,5 % obsah F. Nárast týchto komponentov v podstate kopíruje kvantitatívne zastúpenie apatitu v hornine. Z analýzy stopových prvkov vo fosfátovom kremenci vyplýva zvýšený obsah Sr, As a U. Naopak, súbežne s poklesom podielu horninotvorných oxidov (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 a K_2O) tu badať znížený obsah Ba, B, Rb, Zr a Li.

Diagramy *obsahu REE* normalizované podľa štandardu PAAS (postarchaická austrálska bridlica) a podľa chondritu C1 (obr. 6a, b) zreteľne dokumentujú odlišnosť skúmanej vzorky porovnávané s dvomi aktuálnymi analýzami obalových spodnotriasových kremencov z pohoria Žiar (Laurinc a Kováčik, 2015), pri ktorých nepredpokladáme zásadne odlišné geochemické črty oproti ostatným bazálnym kremencom centrálnych Západných Karpát. Vo fosfátonosnom kremenci je možné pozorovať zvýšenú koncentráciu vzácnych zemín hlavne v strednej časti spektra (MREE). Tento nárast nastáva už od Sm. V porovnaní s priemernými kremencami, ale aj inými západokarpatskými vrchnokôrovými horninami, skúmaná hornina vykazuje pozoruhodnú pozitívnu Eu-anomáliu. Relatívne vysoký obsah Eu spôsobuje vysoký podiel apatitu v hornine, čo vyplýva aj z minerálnej analýzy samotného apatitu (zhruba 0,1 hm. % Eu; tab. 1).

Interpretácia a diskusia

Geochémia

Chemické zloženie a štruktúra fosfátov sa pravdepodobne už v diagenetických či anchimetamorfných(?) procesoch ustálili vo forme fluórapatitu. Osobité črty tak v distribúcii REE, ako aj v zreteľných anomáliách sledovanej horniny (obr. 6) boli orientačne porovnané

Tab. 1

Zloženie apatitu v matrixe fosfatických šošoviek kremenca (elektrónový mikroanalýzátor CAMECA SX 100, ŠGÚDŠ Bratislava); v prvom riadku je uvedené č. analýzy/č. zrna. Total (F, Cl) – výsledná suma po odčítaní kyslíkového ekvivalentu k obsahu F.

Composition of the apatite matrix in phosphate quartzite lenses (electron microanalyser CAMECA SX 100, SGIDS Bratislava); in the first line there are marked analyses No./grain No. Total (F, Cl) – resulting sum after subtracting the oxygen content equivalent to F.

	An. 1/1	An. 2/1	An. 4/2	An. 5/3	An. 6/4	An. 7/4	An. 8/5	An. 9/5	An. 10/5
P ₂ O ₅	41,66	39,62	39,85	39,81	41,49	39,65	41,13	42,08	39,69
CaO	53,60	53,99	53,99	53,82	53,84	53,64	52,01	53,67	54,67
SrO	2,56	0,30	0,15	0,20	2,84	0,13	4,63	2,73	0,22
F	4,36	4,06	4,38	4,09	4,28	4,30	4,31	4,23	4,68
Cl	0,00	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01
SiO ₂	0,01	1,16	1,05	0,87	0,02	0,82	0,05	0,04	0,74
TiO ₂	0,01	0,01	0,07	0,06	0,02	0,00	0,00	0,04	0,01
Al ₂ O ₃	0,00	0,53	0,58	0,43	0,01	0,42	0,02	0,01	0,39
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	0,00	0,19	0,20	0,21	0,00	0,18	0,00	0,00	0,15
MnO	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,05	0,02	0,02	0,03
Na ₂ O	0,00	0,04	0,05	0,14	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,02	0,13	0,13	0,17	0,00	0,11	0,00	0,00	0,09
La ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce ₂ O ₃	0,06	0,03	0,05	0,07	0,07	0,01	0,07	0,07	0,04
Pr ₂ O ₃	0,09	0,12	0,11	0,10	0,09	0,08	0,09	0,08	0,07
Nd ₂ O ₃	0,03	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,06	0,08	0,00
Sm ₂ O ₃	0,02	0,01	0,04	0,03	0,00	0,01	0,04	0,09	0,07
Eu ₂ O ₃	0,09	0,13	0,08	0,07	0,07	0,09	0,10	0,11	0,10
Gd ₂ O ₃	0,07	0,07	0,05	0,03	0,08	0,05	0,08	0,13	0,08
Tb ₂ O ₃	0,02	0,08	0,02	0,04	0,01	0,01	0,05	0,01	0,00
Dy ₂ O ₃	0,03	0,00	0,00	0,04	0,04	0,00	0,01	0,04	0,00
Ho ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Er ₂ O ₃	0,17	0,17	0,16	0,14	0,17	0,17	0,17	0,19	0,18
Tm ₂ O ₃	0,03	0,03	0,02	0,07	0,05	0,06	0,00	0,00	0,01
Yb ₂ O ₃	0,10	0,09	0,04	0,01	0,07	0,06	0,08	0,08	0,07
Lu ₂ O ₃	0,09	0,04	0,06	0,15	0,15	0,08	0,08	0,12	0,05
Y ₂ O ₃	0,04	0,01	0,02	0,00	0,08	0,01	0,09	0,15	0,02
PbO	0,03	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00
ThO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01
UO ₂	0,02	0,01	0,02	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,00
Total	103,10	100,86	101,18	100,61	103,47	100,01	103,10	103,99	101,41
–O = F	1,84	1,71	1,85	1,72	1,80	1,81	1,82	1,78	1,97
–O = Cl	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total (F, Cl)	101,26	99,15	99,33	98,87	101,66	98,20	101,28	102,20	99,43

Tab. 2

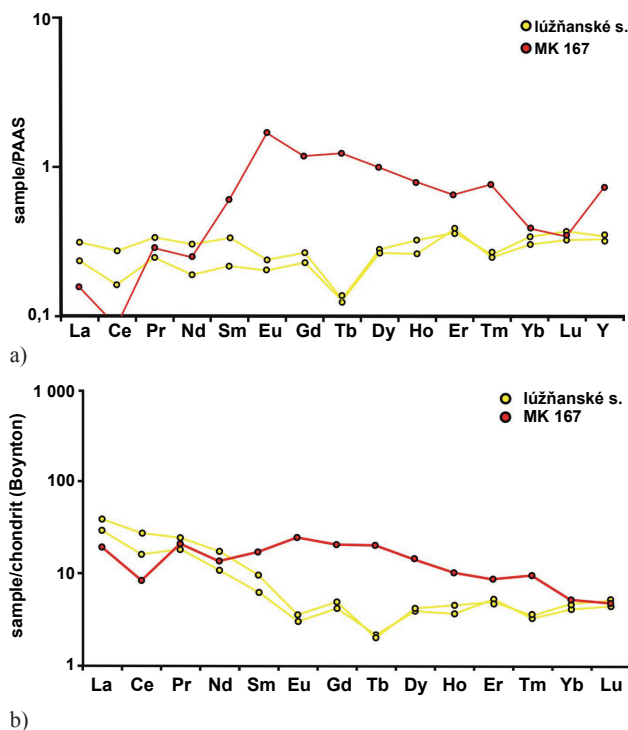
Celohorninová chemická analýza fosfátového kremenca (analyzované v geoanalytických laboratóriách ŠGUDŠ, Spišská Nová Ves).

Whole-rock chemical analysis of phosphate quartzite (analysed in Geoanalytical laboratories SGIDS, Spišská Nová Ves).

	hm. %		ppm	La	6
SiO ₂	86,6	Li	8	Hf	< 3
TiO ₂	0,03	Be	0,4	Hg	0,12
Al ₂ O ₃	1,17	B	13	Pb	8
Fe ₂ O ₃	0,23	V	11	Th	< 3
FeO	0,20	Cr	47	U	24
MnO	< 0,01	Co	< 3	Ce	7
MgO	0,10	Ni	7	Pr	2,56
CaO	6,92	Cu	< 5	Nd	8,37
CaO	< 0,3	Zn	7	Sm	3,38
Na ₂ O	< 0,2	As	9,8	Eu	1,82
K ₂ O	0,31	Rb	11	Gd	5,41
P ₂ O ₅	4,11	Sr	733	Tb	0,96

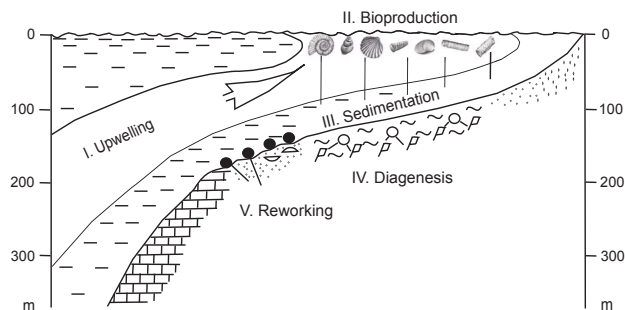
s rôznorodými analýzami fosfátových hornín. Pre sedimentárne biogénne fosfáty je príznačný nárast MREE, ktoré sa v procese diagenézy viažu na novotvorený apatit (Cruse et al., 2000; Takebe a Yamamoto, 2002). Vo väčšine fosfatických ložísk badať istú zhodu v zastúpení REE a taktiež bola zaznamenaná záporná Ce-anomália (Emsbo et al., 2015). Pozornosť upútala napr. distribúcia REE v proterozoických fosfatických horninách Indického štítu (Khan et al., 2012), kde sa prejavila kladná Eu- a záporná Ce-anomália, obdobná, ako znázorňuje obr. 6. Aj keď konkrétna príčina danej špecifickej črty nie je vyjasnená, môže to naznačovať určitú uniformitu špecifických geochemických procesov, bez ohľadu na vekové, paleogeografické a iné činitele.

Z hľadiska chemického potenciálu predpokladaného kryštallického zdrojového materiálu možno v zvetrávaní procese považovať vápnik za bežne dostupný prvok. Ten sa však v bazálnych kremencoch vzhľadom na predpokladané dynamické prostredie riečnych systémov a semiaridnú klímu (Mišík a Jablonský, 2000) koncentruje zrejme len v minimálnej miere. Pravdepodobne priaznivým okolnostiam – zvýšenej koncentrácii P₂O₅ a paušálnej dostupnosti CaO odnášaného zo zvetrávajúcej kontinentálnej kôry – možno vďačiť za vývoj fosfátového tmelu. Na základe minerálnej náplne kremencov a chemického



Obr. 6. Distribúcia REE fosfátového kremenca (vzorka MK 167) v porovnaní so spodnotriasovými kremencami (lúžňanské súvrstvie) pohoria Žiar (Laurinc a Kováčik, 2015): a) normalizované podľa štandardu PAAS (McLennan, 1989), b) normalizované podľa chondritu (Boynton, 1985).

Fig. 6. REE distribution in phosphatic quartzite (sample MK 167) in comparison with the Lower Triassic quartzites (Lúžna Fm.) of the Žiar Mts. (Laurinc and Kováčik, 2015): a) normalized to PAAS standard (McLennan, 1989), b) normalized to chondrite (Boynton, 1985).



Obr. 7. Modelová schéma recentného vývoja fosforitov v oblasti šelfu (Baturin, 1989).

Fig. 7. Model of formation of present-day phosphorites on the shelf (Baturin, 1989).

zloženia skúmanej horniny sa dajú odvodzovať nekarbonátové podmienky sedimentácie. Podporuje to aj nestanoviteľné množstvo CaO_{karb}, ako aj relatívne veľmi nízky obsah MgO (tab. 2). Iná je otázka obohatenia o Sr, ktoré teoreticky môže pochádzať z kalcitových či aragonitových

schránok organizmov (napr. Polanski a Smulikowski, 1978). Odhliadnuc od konkrétneho prekursora Sr, na základe prevažujúcich údajov možno v danom sedimente prijať predstavu o jeho biogénnom pôvode. Systematicky vyšší obsah F v apatite (tab. 1) sa prejavuje aj v celohorninovej analýze (0,5 hm. %) a naznačuje, že „prebytočný“ F nemusí byť pevnou štruktúrne-chemickou súčasťou pravdepodobne nedokonalnej kryštálovej mriežky skúmaného apatitu. Všeobecne je možné predpokladať vývoj fluórapatitovej hmoty z tzv. kolofánu (kolofanitu), ktorý nezriedka obsahuje viac F v porovnaní s ideálnym vzorcom fluórapatitu (= 3,7 % F). Podobne fosfáty, tvorené pravdepodobne priamo vyzrážaným autigénnym apatitom, ktoré vznikajú v súčasnosti na západnom pobreží Južnej Ameriky, majú tiež zvýšený obsah fluóru (Burnett, 1977).

Genéza

Vznik fosfátových sedimentov závisí od kombinácie množstva činiteľov, ku ktorým sa zaraďujú chemické, biologické, klimatické a sedimentačné procesy, cirkulácia morských prúdov atď. Z názorového spektra na genézu sedimentárnych fosfátových hornín, odhliadnuc od špeciálnych prípadov, prevažná väčšina sa zhoduje na ich morskom pôvode (Baturin, 1989). Koncentráciu fosforu možno odvodzovať z bohatej prítomnosti planktonického materiálu v plytkomorskom prostredí, ktorý čerpá fosfor do svojich schránok zo vzostupných chladnejších morských prúdov (Kazakov, 1937; Bušinskij, 1958). Typickú akumuláciu fosforitov na kontinentálnom okraji Južnej Afriky a Južnej Ameriky charakterizuje tropické a subtropické pásmo, blízkosť pobrežia a pomalá sedimentácia. Vývoj subrecentných fosfátových nodúl chápe Baturin (1989) najmä ako dôsledok dynamiky litorálneho mora (obr. 7), kde neustále premývanie diatomitového bahna obohateného o fosfor umožňuje ložiskovú koncentráciu fosfátov v rozličných formách konkrécií a laminovaných vrstiev.

Roztrúsené šošovky fosfátov môžu v menšej miere vznikať aj v prostredí estuárií (Pevear, 1966) – dolnej časti riek vtekajúcich pobrežnou plošinou do kontinentálneho šelfu. Nachádzajú sa od hranice prílivu až po príbrežné morské fácie, pričom zo strany otvoreného mora je priťahovaný fosfor, ktorý v deltách riek spotrebúvajú trávy a benthické riasy. Epikontinentálne pobrežné možnosti vzniku fosfátov (napr. Hendrix a Byers, 2000; Ruttenberg a Berner, 1993), všeobecne označované ako „nevýstupné“ („*non-upwelling*“, porovnaj obr. 7), môžu byť z paleoenvironmentálneho pohľadu v študovanom prípade dobre prijateľné.

Skúmané spodnotriasové fosfátové kremence sa najskôr usadzovali na okraji vyzretej kontinentálnej kôry v teplých klimatických podmienkach. Významnou mierou to dokumentuje uvedené princípy geologického aktualiz-

mu, ktoré v otázkach genézy predrecentných fosfatických sedimentov bývajú široko akceptované (napr. Brookfield et al., 2009). Pri generálnom rešpektovaní kontinentálnych podmienok sedimentácie hostiteľských kremencových usadenín (Mišík a Jablonský, 1978, 2000) predpokladáme, že fosfatické kremenné šošovky sa vyvíjali v dosahu účinku mora. Možno si predstaviť epizodickú morskú ingresiu, existenciu lokalizovaného morského zálivu, deltu rieky prechádzajúcu do plytkomorského prostredia a pod. Aj keď to miestne tektonické pomery nedovoľujú bezprostredne stanoviť, nepriamo možno usudzovať, že tvorba fosfatických šošoviek je viazaná na vyššie časti kremencového súvrstvia. V oblastiach s lepšie zachovaným vývinom spodného triasu typické kremencové horizonty nezriedka pozvoľna prechádzajú do litologickej náplne charakterizovanej pestrými pieskovecami a ílovcami s lokálnymi polohami rauvakov a sadrovcov, považovaných za produkty plytkomorských hypersalinických fácií (napr. Mišík, 1978). Táto vrchná časť spodnotriasového súvrstvia sa tradične zaraďuje k tzv. verfenským vrstvám, prípadne predstavuje najvyšší, tretí člen lúžňanského súvrstvia (sensu Fejdiová, 1980). Vo Vnútných Západných Karpatoch boli v mezozoiku charakterizované dve obdobia spojené s vývojom fosfátov – obdobie spodného liasu a albu až cenomanu (Michalík a Mišík, 1987). Na základe opisovaného nálezu k nim možno aspoň čiastočne priradiť aj obdobie spodnotriasovej klastickej sedimentácie.

Turmalinické obliaky – kompilačná úvaha

V súvislosti s navrhovanou predstavou o plytkomorskej genéze fosfatických kremencových konkrécií sa natíska otázka pôvodu, prípadne separácie jednotlivých typov exotických turmalinických obliakov. V rámci rôznorodých kryštalochemických typov turmalínov (Bačík a Uher, 2007) upútala pozornosť skupina s kompozičným trendom skoryl – „oxydravit“ – povondrait s predpokladaným vulkanicko-exhalačným pôvodom za prínosu marinných, prípadne evaporitických fluid (Bačík a Uher, l. c., 2007a). Takýto turmalín bol opísaný z úlomkov lúžňanského súvrstvia na južnej strane vrcholu Devínskej Kobyly (514 m n. m.). Považujeme za oprávnené uvažovať, že ide o typ turmalínu vykryštalizovaného v sadrovcovom klobúku, aké vznikajú druhotnou premenou evaporitov (Slack et al., 1993; Žáček et al., 1998; Henry et al., 1999). Turmalíny obdobného pôvodu môžu vznikať pri teplote nižšej ako 150 °C (Henry a Dutrow, 2012), boli opísané aj turmalíny vznikajúce v autigénnych podmienkach (Gautier, 1979).

Takto by z ľahko rozpustných hypotetických sadrovcových, prípadne aj ďalších evaporitických usadenín v areáli klastických spodnotriasových sedimentov mali šancu zachovať sa len ich rekryštalizované produkty v podobe kremenných turmalinitov. Možno vysloviť domnienku, že v dôsledku neskoršej synsedimentárnej redepozície sa

daný typ turmalinitov môže sporadicky objavovať v podobe odolných obliakov. V obalových spodnotriasových kremencoch pohoria Tribeč opísané turmalinické horizonty, ponímané ako produkty bezodtokových jazier v semiaridných podmienkach (Vozárová et al., 2003), svojím spôsobom neodporujú ani predstave o primárnej lagunárnej genéze.

Záver

V obalových kremencoch južnej časti Malých Karpát boli identifikované tmavé fosfatické konkrécie, ktoré zrejme predstavujú ojedinelý výskyt v areáli západokarpatsko-spodnoaustroalpínskej spodnotriasovej klastickej sedimentácie. Vystupujú ako synsedimentárne vrstvitité zvyšky, niekedy s laminovanou textúrou alebo v podobe plochých nodulárnych útvarov. Kvantitatívne zastúpenie apatitu dosahuje okolo 10 – 12 obj. %, v drobných čiernych nodulách aj viac. Predpokladaný biogénny (planktonický) fosfátový tmel vyplňajúci priestor medzi ostrohrannými kremennými klastami vystupuje vo forme nedostatočne vykryštalizovaného jemnozrnného agregátu fluórapatitu, diagenetického či anchimetamorfného pôvodu. Fázy obohatené o Sr, zvýšený obsah F a jemne dispergovaná organická substancia indikujú morský pôvod fosfatických konkrécií, ktoré v čase iniciálnej sedimentogenézy mohla tvoriť kolofánová hmota.

Pri porovnaní s bežnými kremencami, ale aj okolitými horninami kryštalinika chemické zloženie apatitonosnej horniny vykazuje nápadný nárast obsahu P, Ca, F, Sr, As, U, MREE a sčasti aj HREE. Príznačná je aj negatívna Ce- a pozitívna Eu-anomália. Zvýšenie obsahu uvedených komponentov je kompenzované znížením podielu horninotvorných oxidov, čo sprevádza pokles Ba, B, Rb, Zr a Li. Vznik fosfatической horniny možno spájať s lokalizovaným morským prienikom do prostredia kontinentálnej klastickej sedimentácie spodnotriasových kremencov. Mezozoické obdobia spojené s vývojom fosfátov vo Vnútrotných Západných Karpatoch možno podľa daného nálezu rozšíriť aj o obdobie spodnotriasovej klastickej sedimentácie.

PodĎakovanie

Autori sú zaviazaní prof. RNDr. P. Uherovi, CSc., a Mgr. M. Olšovskému, PhD., za recenzentské posudky, ktoré prispeli ku skvalitneniu tejto práce.

Literatúra / References

- ANDRUSOV, D., 1959: Geológia Československých Karpát II. Bratislava, Vyd. Slov. Akad. Vied, 375 s.
- BAČÍK, P. a UHER, P., 2007: Minerály turmalínovej skupiny z redeponovaných turmalinitov v spodnotriasových kremencoch tatrica – chemické zloženie a petrogenetický význam. *Miner. Slov.*, 39, 185 – 196.
- BAČÍK, P. a UHER, P., 2007a: Turmalíny radu skoryl – dravit – povondrait: kryštalochémia a substitučné trendy. In: *Geochémia 2007. Bratislava, Št. Geol. Úst. D. Štúra*, 103 – 105.
- BATURIN, G. N., 1989: The origin of marine phosphorites. *Int. Geology Review*, 31, 327 – 342.
- BOYNTON, W. V., 1985: Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies. In: *Henderson, P. (Ed.): Rare Earth Element Geochemistry (Developments in Geochemistry 2)*. Amsterdam, Elsevier, 115 – 1522.
- BROOKFIELD, M. E., HEMMINGS, D. P. a VAN STRAATEN, P., 2009: Paleoenvironments and origin of the sedimentary phosphorites of the Napo Fm. (Late Cretaceous, Oriente Basin, Ecuador). *J. South Amer. Earth Sci.*, 28, 180 – 192.
- BURNETT, W. C., 1977: Geochemistry and origin of phosphorite deposits from Peru and Chile. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 88, 813 – 823.
- BUŠINSKIJ, G. I., 1958: Fosfatnye porody. In: *Ruchin, L. B. et al.: Spravočnoje rukovod. Po petrografii osadočnych porod. Tom. II, X*, 209 – 286.
- CRUSE, A., LYONS, T. a KIDDER, D., 2000: Rare-earth element behavior in phosphates and organic-rich host shales: An example from the Upper Carboniferous of Mid-continent North America. Marine authigenesis: From global to microbial. *SEPM Spec. Publ.*, 66, 445 – 453.
- EMSBO, P., MCLAUGHLIN, P., BREIT, G., DUBRAY, E. a KOENIG, A., 2015: Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits: Solution to the global REE crisis? *Gondwana Res.*, 27, 776 – 785.
- FEJDIOVÁ, O., 1977: Predtriasová kôra zvetrávania na lokalite Liptovská Lúžna (Nízke Tatry). *Miner. Slov.*, 9, 299 – 302.
- Fejdiová, O., 1980: Lúžňanské súvrstvie – formálna spodnotriasová litostratigrafická jednotka. *Geol. Práce, Spr.*, 74, 95 – 101.
- GAUTIER, D. L., 1979: Preliminary report of authigenic, euhedral tourmaline crystal in a productive gas reservoir of the Tiger Ridge Field, north-central Montana. *J. sed. Res.*, 49, 911 – 916.
- HENDRIX, M. S. A BYERS, C. W., 2000: Stratigraphy and sedimentology of Permian strata, Uinta Mts., Utah. In: Glenn, C. R., Prévôt-Lucas, L. a Lucas, J. (Eds.): *Allostratigraphic controls on the accumulation of economic phosphate. Marine Authigenesis: From Global to Microbial. Soc. Sed. Geol., Spec. Publ.*, 66, 349 – 367.
- HENRY, D. J., KIRKLAND, B. L. a KIRFLAND, D. W., 1999: Sector-zoned tourmaline from the cap rock of a salt dome. *Eur. J. Mineral.*, 11, 263 – 280.
- HENRY, D. J. a DUTROW, B. L., 2012: Tourmaline at diagenetic to low-grade metamorphic conditions: Its petrologic applicability. *Lithos*, 154, 16 – 32.
- KAHAN, M., ŠAJGALÍK, J. a MOCK, R., 1973: Die geologischen Verhältnisse des Areals der Burg Devin von dem Gesichtspunkt seiner Sanierung. *Acta geol. geogr. Univ. Comen.*, Geol., 26, 234 – 267.
- KAZAKOV, A. V., 1937: The phosphorite facies and the genesis of phosphorites. U.S.S.R. *Transactions Sci. Inst. Fertil. Insecto-fungicid.*, 142, 95 – 113.
- KHAN, K. F., DAR, SHAMIM A. a KHAN SAIF, A., 2012: Geochemistry of phosphate bearing sedimentary rocks in parts of Sonrai block, Lalitpur District, Uttar Pradesh, India. *Chem. d. Erde*, 72, 117 – 125.

- KOUTEK, J. a ZOUBEK, V., 1936: List Bratislava 4758. Vysvětlivky ke geol. mapě v M 1 : 75 000. *Knih. St. geol. Úst. Čs. Republ., 18, 150 s.*
- KOVÁČIK, M., HOLICKÝ, I. a MADARÁS, J., 2016: Fosfátové šošovky v malokarpatských spodnotriasových kremencoch – geochemické a sedimentologické aspekty. In: *Slaninka, I., Jurkovič, E. a Ďurža, O. (eds.): Geochémia 2016 – Zborník vedeckých príspevkov z konferencie. Bratislava, Št. Geol. Úst. D. Štúra, 82 – 85.*
- LAURINC, D. a KOVÁČIK, M., 2015: Petrografia a geochémia klasických sedimentov mezozoika. In: *Kováčik, M. (ed.): Výsvedlivky ku geologickej mape Žiaru 1 : 50 000. Bratislava, Št. Geol. Úst. D. Štúra, 420 s.*
- MAHEL, M. a CAMBEL, B., 1972: Geologická mapa Malých Karpát. M 1 : 50 000. Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra.
- MARSCHALKO, R., 1978: Vývoj sedimentárnych bazénov a paleotektonické rekonštrukcie Západných Karpát. In: *Vozár, J. et al. (eds.): Paleografický vývoj Západných Karpát. Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra, 49 – 70.*
- MCLENNAN, S. M., 1989: Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. *Rev. min., 21, Min. Soc. Amer., 169 – 200.*
- MICHALÍK, J., 1984: Some remarks and interpretation of geological development and structure of the NW part of the Malé Karpaty Mts. (Western Carpathians). *Geol. Zbor. Geol. carpath., 35, 489 – 504.*
- MICHALÍK, J. a MIŠÍK, M., 1987: Mezozoická paleografia a faciálny vývoj sedimentácie v Západných Karpatoch z hľadiska vývoja fosfátov a bauxitu. In: *Grecula, P., Együd, K. a Varga, I. (eds.): Symposium volume – 2nd Slávics Geological Days. Košice, 367 – 383.*
- MICHALÍK, J. a VLČKO, J., 2011: Genéza strednojurských brekcií v devínskej jednotke Malých Karpát. *Miner. Slov., 43, 129 – 136.*
- MIŠÍK, M., 1976: Geologické exkurzie po Slovensku. Bratislava, SPN, 359 s.
- MIŠÍK, M., 1978: Kontinentálne, brakické a hypersalinické fácie v mezozoiku centrálnych Západných Karpát a otázka vynorených oblastí. In: *Vozár, J. (ed.) et al.: Paleografický vývoj Západných Karpát. Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra, 35 – 48.*
- MIŠÍK, M., 1986: Sedimentologisches und fazielles Studium der Trias und Lias der Devín – Entwicklung (Malé Karpaty). *Acta geol. geogr. Univ. Comen., Geol., Bratislava, 41, 67 – 91.*
- MIŠÍK, M. a JABLONSKÝ, J., 1978: Spodnotriasové kremence a zlepenice Malých Karpát (rozbor valúnov, smery transportu, genéza). *Acta geol. geogr. Univ. Comen., Geol., 33, 5 – 36.*
- MIŠÍK, M. a JABLONSKÝ, J., 2000: Lower Triassic quartzites of the Western Carpathians: Transport directions, source of clastics. *Geol. Carpath., 51, 251 – 264.*
- PASERO KAMPE, A. R., FERRARIS, C., PEKOV, I. V. RAKOVAN, J. a WHITE, T. J., 2010: Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *Eur. J. Mineral., 22, 163 – 179.*
- PEKOV, I. V., BRITVIN, S. H., ZUBKOVA, N. V., PUSHCHAROVSKY, D. Y., PASERO, M. a MERLINO, S., 2010: Stronadelphite, $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, a new apatite-group mineral. *Eur. J. Mineral., 22, 869 – 874.*
- PETTIJOHN, F. J., POTTER, P. E. a SIEVER, R., 1972: Sands and sandstones, New York, Springer-Verlag, 618 s.
- PEVEAR, D. R., 1966: The estuarine formation of United States Atlantic coastal plain phosphotite. *Econ. Geol., 61, 251 – 256.*
- PLAŠIENKA, D., MICHALÍK, J., KOVÁČ, M., GROSS, P. a PUTIŠ, M., 1991: Paleotectonic evolution of the Malé Karpaty Mts. – an overview. *Geol. Carpath., 42, 195 – 208.*
- POLANSKI, A. a SMULIKOWSKI, K. 1978: Geochémia. Bratislava, SPN, 607 s.
- POLÁK, M. (Ed.), PLAŠIENKA, D., KOHÚT, M., PUTIŠ, M., BEZÁK, V., FILO, I., OLŠAVSKÝ, M., HAVRILA, M., BUČEK, S., MAGLAY, J., ELEČKO, M., FORDINÁL, K., NAGY, A., HRAŠKO, Ľ., NÉMETH, Z., IVANIČKA J. a BROSKA, I., 2011: Geologická mapa Malých Karpát v mierke 1 : 50 000. Bratislava, Št. Geol. Úst. D. Štúra.
- RUTTENBERG, K. C. a BERNER, R. A., 1993: Autigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments. *Geochim. cosmochim. Acta, 57, 991 – 1 008.*
- SLACK JOHN, F., PALMER MARTIN, R., STEVENS BRIAN, P. J. a BARNES ROBERT, G., 1993: Origin and significance of tourmaline-rich rocks in the Broken Hill District, Australia. *Econ. Geol., 88, 505 – 541.*
- TAKEBE, M. a YAMAMOTO, K., 2002: What is controlling the REE composition of Pacific deep sea sediments? *Goldschmidt Conference Abstracts, A762.*
- TOLLMANN, A., 1985: Geologie von Oesterreich. Band I. Wien, Deuticke, 766 s.
- VOZÁROVÁ, A., JANOŠOV, J. a ŠARINOVÁ, K., 2003: Tourmaline-enriched horizons in the Lower Triassic quartzose sediments from the Tribeč Mts., Tatric Unit, Western Carpathians (Slovakia). *Slovak Geol. Mag., 9, 65 – 75.*
- ŽÁČEK, V., PETROV, A. a HYRŠL, J., 1998: Chemistry and origin of povondraite-bearing rocks from Alto Chapare, Cochabamba, Bolivia. *J. Czech Geol. Soc., 43, 59 – 67.*
- [http://webmineral.com/data/Apatite-\(CaF\).shtml#.WJMvBFPhCUk](http://webmineral.com/data/Apatite-(CaF).shtml#.WJMvBFPhCUk)

The occurrence and genesis of the phosphatic nodules in the Lower Triassic quartzites of the Malé Karpaty Mts. (Central Western Carpathians)

Rare dark syngenetic phosphate nodules were identified inside the Lower Triassic quartzites in the area of Devín castle cliff (Figs. 1 and 2) in the southern part of the Malé Karpaty Mts. (Tatric Superunit, Western Carpathians, SW Slovakia). Irregularly distributed tiny occurrences of dark-grey to black phosphate quartzites, placed along the bedding planes, reach a thickness from 5 mm up to ca 120 mm (Fig. 3a, b). Phosphates have a nodular or laminated structure (Fig. 3) and they contain about 12 vol. % (locally even more) of slightly crystallized apatite of diagenetic or anchimetamorphic origin. Phosphate cement (Fig. 4) of presumed biogenic (planktonic) origin, fills the space between angular-shaped quartz clasts. It appears as a fine-grained aggregate composed of fluorapatite (Tab. 1) with Sr-enriched phases (up to 4.6 wt. % SrO) at places (Fig. 5). In comparison to the usual quartzites, as well as to surrounding crystalline rocks, the apatite-bearing rock exhibits a noticeable increase in the content of P, Ca, F, Sr, As, U, MREE and partly HREE. Reduction of the content of rock-forming oxides, accompanied by a decrease of Ba, B, Rb, Zr and Li (Tab. 2, Fig. 6), took simultaneously place. As in many of the world's sedimentary phosphorites, the REE pattern shows a MREE enrichment, pronounced negative Ce-anomaly and positive Eu-anomaly.

Investigated phosphate concretions were deposited on evolved continental crust margins in warm climatic conditions. All above in case of sedimentary phosphates, the versatility of several principles of the geological actualism was documented in significant extent (Buřinskij, 1958; Baturin, 1989; Burnett, 1977). By overall admitted continental sedimentation conditions of host quartzite clastics (Miřík and Jablonský, 1978, 2000), the phosphatic lenses might have evolved in the marine influence. There can be suggested the episodic sea ingression, existence of localized sea bay, estuary passing into a shallow-sea environment, etc.

Based on the indirect signs, it may be also inferred that the formation of phosphatic concretions is bound to the higher horizons of quartzite formation, which are continually passing into the Lower Triassic variegated sandstone and claystone ("Werfenian beds"), considered as products of typical hypersaline sedimentation (Miřík, 1978). Generally, there are two known periods associated with the development of phosphate sedimentation in the Inner Western Carpathians – the Early Liassic and the Albion – Cenomanian according to Michalík and Miřík (1987). Period of the Early Triassic clastic sedimentation could be possibly also included as based on the described findings. The phosphate-bearing quartzites in the Lower Triassic sequence, so far, represent unique occurrence in the Western Carpathians of the ("Lúžna Fm.") – Lower Austroalpine ("Semmering Quarzite") realm.

The distinctive tourmaline type with compositional trend schorl – "oxy-dravite" – povondraite (Bačik and Uher, 2007) in one group of pebbles scarcely distributed in Lower Triassic quartzites and their areal proximity to the studied phosphatic occurrence indicate that their origin is not to be necessary derived from an exotic source. It cannot be excluded, that a limited existence of lagoon facies with an evaporitic mineralization, which could be transformed during its sedimentogenesis to the tourmalinites (e.g. Slack et al., 1993; Henry and Dutrow, 2012), during the deposition of Lower Triassic quartzites. It can be assumed, that such a kind of quartzitic tourmalinites sporadically appear in the form of resistant pebbles, due to later syn-sedimentary redeposition.

Doručené / Received: 13. 2. 2017
Priaté na publikovanie / Accepted: 17. 5. 2017