

جيوكيميائية الفوسفورايت والصخور المصاحبة لها ضمن تكوين عكاشات (الباليوسين الأوسط) في منجم عكاشات، الصحراء الغربية العراقية. الجزء الثاني: العناصر الأثرية

سالم محمود الدباغ
قسم علوم الأرض – كلية العلوم
جامعة الموصل

قتيبة توفيق اليوزبكي
مركز بحوث السدود والموارد المائية
جامعة الموصل

(تاريخ الاستلام 2019/7/18 ، تاريخ القبول 2019/11/28)

الملخص

يعد تكوين عكاشات من التكاوين المهمة نظرا لأحتوائه على وحدة الهري التي تتكون من صخور الفوسفورايت الغنية بخامس أكسيد الفسفور والصخور الفوسفاتية. تتكون هذه الصخور بشكل رئيس من معادن الأبتايت والكالسايت، فضلا عن معادن أخرى بنسب ضئيلة مثل الباليكورسكايت والكوارتز والدولومايت والجبسوم الثانوي. وتعد غالبيتها من المعادن المضيفة لأغلب العناصر الأثرية الموجودة في صخور التكوين، إذ ترتبط بعضها بطور الأبتايت مثل (Zr و Y و Sr و U) أكثر من بقية الأطوار، بينما ترتبط عناصر أخرى على الأغلب مع المعادن الطينية (في حالة وجوده ضمن مكونات الصخور) مثل (Ti و Rb و Ga)، بينما تتوزع العناصر الأثرية الأخرى بين الأطوار المعدنية والمادة العضوية. تكون استضافة العناصر الأثرية إما بصيغة الإحلال في مواقع الكالسيوم الأول والثاني أو موقع الفوسفات رباعي الأوجه في الفرانكولايت أو موقع الكالسيوم في الكالسايت أو الإحلال في المعادن الطينية المصاحبة. كما يمكن لكثير من العناصر أن تمتاز على أسطح المعادن الطينية أو المادة العضوية أو داخل القناة البلورية للفرانكولايت.

الكلمات الدالة: جيوكيميائية الفوسفورايت، تكوين عكاشات، الباليوسين الأوسط، منجم عكاشات، العناصر الأثرية.

The Geochemistry of Phosphorite and Associated Rocks of Akashat Formation (Middle Paleocene) in Akashat Mine, Iraqi Western Desert. Part II: Trace Elements

Kotayba, T. Al-Youzbakey*

*Dams and Water Resources Research Center
University of Mosul

Salim, M. Al-Dabbagh**

** Department of Geology
College of Sciences
University of Mosul

ABSTRACT

Akashat Formation is an important formation due to its content of the Hirri member, which includes phosphorites and phosphatic limestones, which are rich in P_2O_5 . These rocks are mainly composed of apatite and calcite. In addition to other minor and trace minerals like palygorskite, quartz, dolomite and secondary gypsum. All these minerals are hosted the most trace elements in the Akashat rocks. U, Sr, Y and Zr are related to apatite more than other minerals. While Ga, Rb and Ti are almost

correlated with the clay minerals. The rest trace elements are distributed among other minerals and organic matter. The hosting of trace elements by a mineral takes place in many cases as substituted in Ca(I), Ca(II) and phosphate tetrahedron in francolite, Ca site in calcite, in clay mineral phases, or adsorbed on clay mineral faces, organic matters and in the crystal channel of francolite.

Key words: Phosphorite Geochemistry, Akashat Formation, Middle Paleocene, Akashat Mine, Trace Elements

المقدمة

يضم تكوين عكاشات ثلاث وحدات طباقية هي وحدة الطريفوي (الباليوسين الأسفل) ووحدة الهري (الباليوسين الأوسط) ووحدة دويمة (الباليوسين الأعلى). وتمثل وحدة الهري الصخور الفوسفاتية في منطقة عكاشات المستغلة اقتصاديا في صناعة الأسمدة الفوسفاتية في الشركة العامة للفوسفات في القائم، غربي العراق. تتكون الصخور الفوسفاتية من نوعين رئيسيين، هما الفوسفورايت والصخور الجيرية الفوسفاتية، وتدرج هذه الصخور الواحدة تجاه الأخرى وفق محتواها من الحبيبات الفوسفاتية، ونوع المادة السمنتية (كلسية أو فوسفاتية) (اليوزيكي، 2004).

أشارت العديد من التحاليل المعدنية الى ان الفرانكولايت يمثل المعدن الرئيس في فوسفورايت تكوين عكاشات، ويمثل الكالسايت المعدن الثانوي المصاحب له، في حين تنعكس النسبة في الصخور الجيرية الفوسفاتية (محمد، 1985؛ أبا حسين، 1987؛ Al-Bassam *et al.*, 1990 واليوزيكي والدباغ، 2018). اما بقية المعادن وهي الباليكورسكايت والدولومايت والكوارتز والجبسوم الثانوي، (التي عادة ما تكون مصاحبة للأبتايت في الرواسب البحرية (Benmre *et al.*, 1983))، فتوجد بنسب ضئيلة ومتباينة بين الفوسفورايت والصخور الجيرية الفوسفاتية وكذلك بين سحناتها (اليوزيكي، 2004 واليوزيكي والدباغ، 2019)، لذلك تتوزع الأكاسيد الرئيسة والعناصر الأثرية بشكل رئيس بين الفرانكولايت والكالسايت والمعادن الطينية.

يمثل أوكسيد الكالسيوم وخامس أوكسيد الفسفور والفلور المكونات الرئيسة لمعدن الفرانكولايت، وترتبط العناصر الأثرية بالفرانكولايت على الأغلب بصيغة إحلال في مواقع هذه الأيونات (McClellan, 1980 and Nathan, 1984) أو ممتزة عليها (Altschuler, 1980)، إذ يساعد المحتوى القليل من المعادن الطينية على زيادة إمتزاز العناصر الأثرية على الأبتايت (Prevot-Lucas and Lucas, 1980). ويوضح الجدول (1) بعض الأيونات الرئيسة والأثرية التي تحل في مواقع الأيونات المكونة لمعدن الفرانكولايت.

جدول 1: الأيونات القابلة للأحلال في مواقع بلورة الفلورأبتايت (عن McClellan, 1980).

الأيونات التي تشغل المواقع	الأيونات التي تحل محلها
Ca ²⁺ P ⁵⁺ F ⁻ O ²⁻	Na ⁺ , Sr ²⁺ , Mn ²⁺ , K ⁺ , U ⁴⁺ , Ba ²⁺ , Mg ²⁺ , Y ³⁺ & REE ^{2+, 3+} C ⁴⁺ , S ⁶⁺ , Si ⁴⁺ , As ⁵⁺ , V ⁵⁺ , Cr ⁶⁺ , Al ³⁺ OH ⁻ , Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ F ⁻ , OH ⁻

إن معدل التناسق في الموقعين Ca(I) و Ca(II) في بلورة الفرانكولايت هو تناسق ثماني، وحدود هذا التناسق تنحصر بين $0.732 \leq R^+/R^- \leq 1.0$ (Hurlbut and Klein, 1977)، لذلك فإن نصف قطر R^+ سينحصر بين $1.02 \leq R^+ \leq 1.4$. وعلى ضوء ذلك فإن الأيونات التي ستشغل الموقع الأول هي ذات نصف قطر أيوني أكبر من Ca^{2+} (0.99 أنكستروم)، أما التي ستشغل الموقع الثاني فهي أصغر من 0.99 أنكستروم؛ بسبب تناسقه السباعي. وبسبب صعوبة الإحلال في هذا الموقع خلال العمليات التحويرية المبكرة والمتأخرة، لأنه محاط بتسعة أوكسجين التابعة لمجموعة الفوسفات، فإن محتوى هذا الموقع سيمثل الأيونات الكبيرة الموروثة خلال مرحلة تكوين الفرانكولايت مثل Sr^{2+} (Slansky, 1986). ولهذا السبب يبدو أن الموقع الثاني للكالسيوم، هو أكثر تعرضاً للإحلال من الموقع الأول؛ بسبب التناسق السباعي من جهة ووجوده حول القناة البلورية للأبتايت (اليوزبكي والدباغ، 2018)، مما يسهل عملية التبادل الأيوني من جهة أخرى (Lanifranco et al., 2004).

إن حدود التناسق في موقع الفسفور في الشكل الرباعي (تناسق رباعي) هي $0.225 \leq R^+/R^- \leq 0.414$ ، لذا فإن نصف قطر الأيون الموجب ينحصر بين $0.31 \leq R^+ \leq 0.57$ ، وسيشغل هذا الموقع بسهولة من العناصر التي لها جذور رباعية مشابهة لجذر PO_4 مثل AsO_4 ذات أنصاف أقطار ضمن المدى أعلاه، وكذلك بعض الأيونات مثل VO_4 و CrO_4 (Kostov, 1968) المقاربة إنصاف أقطارها الأيونية للحد الأعلى من المدى. فضلاً عن إحلال جذور الكربونات بشكل شائع محل الفوسفات (Tribble, et al., 1995 and Fountain and McClellan, 2000). وبالرغم من أن الدراسات المعدنية أشارت إلى وجود طور معدني فوسفاتي، واحد وهو الفرانكولايت (اليوزبكي، 2004)، إلا أن هذه الجذور من الممكن أن تحل محل الفوسفات بسهولة، ولا سيما أن نسبة الإحلال في هذا الموقع قد تصل إلى 30%، كما هو الحال في إحلال الكربونات (McClellan, 1980 and Calder and Darwin, 1989). أما القناة البلورية وسط الفرانكولايت التي يشغلها موقعان للفلور، فإن وفرة هذا العنصر ستتحكم بإحلال الأيونات السالبة (Harlov et al., 2003). ترتبط بعض العناصر مع الفرانكولايت بهيئة أيونات ممتصة داخل القناة البلورية (Benmre et al., 1983 and Nathan, 1984)، أو ممتزة على السطح الخارجي للمعدن؛ نتيجة الشحنة الجزيئية المتبقية على السطح بفعل الأيونات الداخلة في القناة، أو ممتزة على المادة العضوية الموجودة على سطح الحبيبة أو مغلفة لها (Slansky, 1986). يتكون معدن الكالسايت من الكالسيوم وجذور الكربونات، ومن الممكن أن يحصل استبدال للكالسيوم بعناصر Sr و Mn و Y و Ni بشكل أثري؛ نتيجة النشاط العضوي أو أثناء العمليات التحويرية (Milliman, 1974). أما موقع الكربونات فيمكن أن يرتبط به جذر UO_2^{2-} مكوناً ما يسمى بالأيون المعقد من $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ (Krauskopf, 1985).

يتكون التركيب البلوري للمعادن الطينية بشكل عام من ارتباط طبقات رباعيات الأوجه (tetrahedron Layers)، التي تشغلها السليكا وطبقات ثماني الأوجه (octahedron)، التي يشغلها Al و Mg، وتحل بعض العناصر مثل Ti محل Si في رباعي الأوجه و V و Ga و Cr محل Al في ثماني الأوجه. يمتاز معدن

الباليكورسكايت بسبب طبيعته البلورية ذات الأفضية بامتزاز كثير من العناصر مثل Cu و Ni و Zn و Co داخل هذه الأفضية أو على سطح حبيباته (Murray, 2002 واليوزيكي، 2004).

طرائق التحليل

تم تحليل 117 أنموذجا لصخور خامات مقالع عكاشات مضافا إليها 5 نماذج عظام وأنموذج أسنان. أجريت التحاليل الكيميائية للعناصر الأثرية (Ti، V، Cr، Mn، Co، Ni، Cu، Zn، Ga، As، Rb، Sr، Y، Zr، Pb، U) باستخدام تقنية الأشعة السينية الوميضية (X-ray fluorescence, XRF) في وحدة الأشعة السينية في قسم علوم الأرض، كلية العلوم، جامعة الموصل في عام 2002، وقد تم التحليل وفق الظروف المعتمدة في الوحدة (مثل نوع انبوبة الأشعة السينية والبلورة المحللة ومقدار التيار وفرق الجهد الكهربائي المستخدمين والموجه) التي تعتمد على نوع العنصر المراد تحليله. وتم حساب تراكيز العناصر الاثرية وفق نماذج قياسية عالمية (ASK-1, SY-2, SY-3, MRG-1, BCR-1, BX-N: International standards) والمنشورة في جدول التحاليل الكيميائية القياسية العالمية (Sen Gupta, 1977).

استخدم البرنامج الحاسوبي SPSS لغرض حساب معاملات الارتباط عند مستوى المعنوية 0.95، وبلغت القيم المعنوية الدنيا المطلقة $r=0.28$ بغض النظر عن طبيعة القيم طردية كانت (+ve) او عكسية (-ve).

النتائج والمناقشة

جيوكيميائية العناصر الأثرية Geochemistry of trace elements

الزركونيوم Zr واليتريوم Y والسترونتيوم Sr واليورانيوم U:

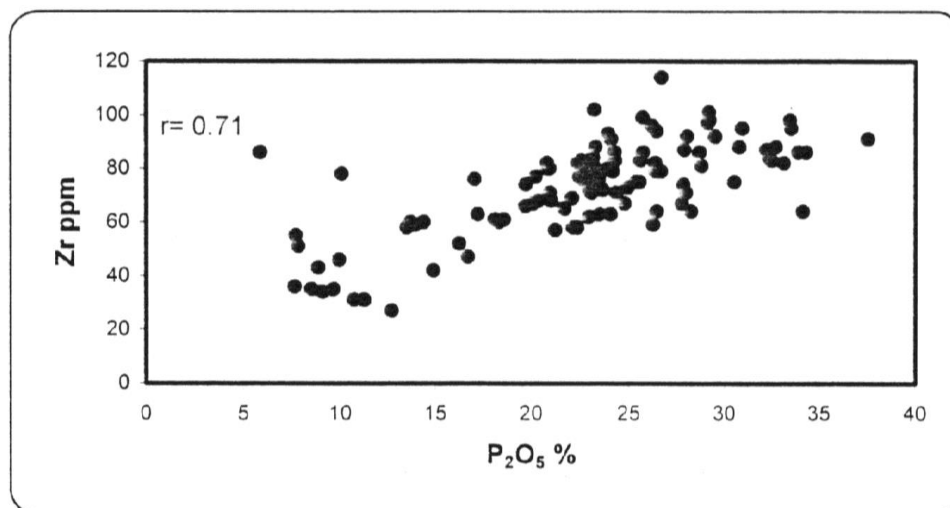
ترتبط هذه العناصر بشكل رئيس مع الطور الفوسفاتي؛ إذ توجد عادة في الأبتايت أكثر من الكالسايت (Barbarand et al., 2003; Dawson and Hinton, 2003). ويوضح الجدولين (2 و 3) ارتفاع معدلات تراكيز Zr و Y و Sr و U في الفوسفورايت مقارنة بالصخور الجيرية الفوسفاتية. إذ تنحصر بين 73 – 88 ج.م.م و 43 – 53 ج.م.م و 1175 – 1437 ج.م.م و 39 – 54 ج.م.م على التوالي في الفوسفورايت. في حين تنحصر في الصخور الجيرية الفوسفاتية بين 40 – 61 ج.م.م و 18 – 25 ج.م.م و 659 – 840 ج.م.م و 21 – 31 ج.م.م على التوالي. وكذلك الحال في نماذج الاسنان والعظام؛ إذ تكون معدلات تراكيز هذه العناصر مقارنة (أكثر قليلا) لمعدلاتها في الفوسفورايت، جدول (4). ويظهر ذلك واضحا عن طريق معاملات الارتباط الطردية القوية لهذه العناصر مع مكونات الفرانكولايت (F, P_2O_5) في نماذج الخامات، جدول (5).

وبشكل عام يلاحظ إن معدل تركيز عنصر Zr في هذه الصخور أقل من معدل تركيزه في صخور الطفل، والبالغة 160 ج.م.م (Rose et al., 1981)؛ بسبب وجوده في الطفل بطور الزركون الذي ينقل عادة على انه معدن موروث مقاوم لظروف التجوية مع الجزء الطيني. يبلغ نصف قطر ايون Zr^{4+} (0.79) أنكستروم، ولا يسمح حجم هذا الايون ان يدخل موقع الفسفور ($0.57 \leq R^+ \leq 0.31$)، كما لم تشر الأدبيات إلى وجود جذر ZrO_4 ضمن المعادن الفوسفاتية. ولكن تتفق الدراسة الحالية مع رأي (LeGeros, 1999) في نمو بعض أطوار الفوسفات، وعلى الأخص طور $Xenotime, YPO_4$ على حبيبات الزركون الفتاتية المنقولة الناعمة الحجم.

جدول 2: تراكيز العناصر الأثرية (ج.م.م) في الفوسفورايت والصخور الفوسفاتية للمقلع الأول.

العنصر	المقلع الأول الرئيس				المقلع الأول الثانوي			
	الفوسفورايت		الصخور الفوسفاتية		الفوسفورايت		الصخور الفوسفاتية	
	المدى	المعدل	المدى	المعدل	المدى	المعدل	المدى	المعدل
As	206 - 1	30	28 - 13	20	37 - 2	23	29 - 5	18
Co	4 - 0	1.5	4 - 0	2	2 - 1	1.5	2 - 1	1.5
Cr	454-196	343	276-136	222	362-175	230	291-133	237
Cu	47 - 6	26	43 - 10	21	40 - 14	24	37 - 9	21
Ga	22 - 1	14	15 - 2	9	21 - 11	17	16 - 11	14
Mn	51 - 19	32	40 - 24	34	130 - 40	78	106 - 33	68
Ni	84 - 3	42	84 - 11	39	93 - 15	54	154 - 13	64
Pb	128 - 0	27	71 - 0	13	104 - 11	58	100 - 1	44
Rb	73 - 1	3	3 - 2	2.5	2.2 - 1.1	1.67	3 - 1	2
Sr	1686-949	1314	962-389	659	1836-1230	1437	1385-332	840
Ti	394 - 131	230	333-147	243	397 - 167	224	857 - 153	353
U	96-30	46	49-13	24	64 - 27	39	38 - 9	23
V	202 - 21	103	104 - 0	46	170 - 17	74	88 - 51	72
Y	104 - 24	53	36 - 0	18	108 - 23	43	38 - 1	25
Zn	791 - 143	535	779-293	529	845 - 251	514	1295 - 353	617
Zr	102 - 60	83	63 - 35	52	114 - 72	88	86 - 36	61

تشير العلاقة الموضحة في الشكل (1) بين P_2O_5 و Zr إلى وجود طور فوسفاتي يغلف حبيبات الزركون، أو ربما تعزى إلى تكوين طور ZrP (Yamanaka and Kaizumi, 1975). وبسبب انخفاض تركيز كل من Zr و Y لم تظهر هذه الأطوار أثناء التحاليل المعدنية بالأشعة السينية الحائدة لمعدن الفرانكولايت في فوسفورايت تكوين عكاشات (شكل 2).

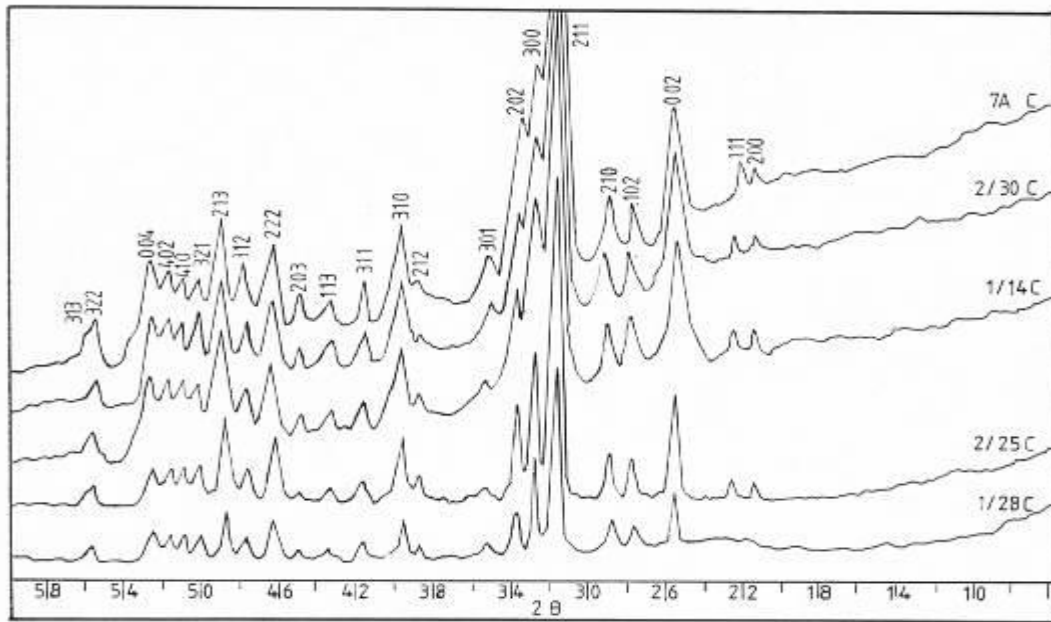


الشكل 1: ارتباط Zr مع الفرانكولايت بشكل رئيسي.

جدول 3: تراكيز العناصر الأثرية (ج.م.م) في الفوسفورايت والصخور الفوسفاتية للمقلع الثاني.

العنصر	المقلع الثاني 1994				المقلع الثاني 2001			
	الصخور الفوسفاتية		الفوسفورايت		الصخور الفوسفاتية		الفوسفورايت	
	المعدل	المدى	المعدل	المدى	المعدل	المدى	المعدل	المدى
As	6	16 - 0	16	29 - 0	12	20 - 0	13	31 - 0
Co	1	3 - 0	1	2 - 1	1	2 - 1	1	2 - 0
Cr	248	294 - 185	295	351 - 234	218	257 - 187	335	434 - 243
Cu	24	25 - 22	24	30 - 14	17	23 - 1	21	34 - 0
Ga	13	18 - 8	15	23 - 7	15	19 - 12	15	20 - 10
Mn	73	100 - 57	102	267 - 58	30	38 - 25	35	56 - 25
Ni	25	33 - 13	31	61 - 5	26	44 - 1	28	95 - 0
Pb	71	75 - 65	78	111 - 29	31	56 - 0	36	95 - 0
Rb	2	3 - 2	2	3 - 1	3	4 - 2	3	4 - 1
Sr	767	970 - 445	1175	1445 - 850	662	1333 - 54	1226	1671 - 771
Ti	172	211 - 136	179	238 - 150	151	192 - 97	196	302 - 139
U	21	32 - 11	41	107 - 28	31	40 - 12	54	57 - 31
V	49	93 - 19	59	103 - 0	21	88 - 0	85	152 - 6
Y	22	40 - 0	43	101 - 14	22	46 - 2	50	92 - 14
Zn	448	632 - 355	447	679 - 344	392	682 - 188	503	789 - 220
Zr	53	66 - 35	76	97 - 58	40	76 - 27	73	98 - 57

يعد اليتريوم من العناصر الفقيرة في فوسفورايت الباليوسين مقارنة بفوسفورايت الدول المجاورة (Al- Bassam *et al.*, 1990). يحل اليتريوم محل الكالسيوم في الكالسايت والفرانكولايت؛ بسبب التشابه بين أنصاف أقطارهما؛ إذ تبلغ 0.99 أنكستروم و0.92 أنكستروم لكل من Ca^{2+} و Y^{3+} على التوالي، كما يسمح حجم Y^{3+} إشغال الموقعين Ca(I) و Ca (II) في بلورة الفرانكولايت، ويعتقد أن Y يشغل الموقع Ca(I) الذي يعكس مرحلة تكوين الفرانكولايت من المياه البينية في المناطق العميقة أكثر من إشغال الموقع Ca (II) الذي يعكس عملية الإحلال والتبادل الأيوني أثناء المراحل التحويرية؛ وذلك لقرب هذا الموقع من سطح القناة الداخلي (Altschuler, 1980).

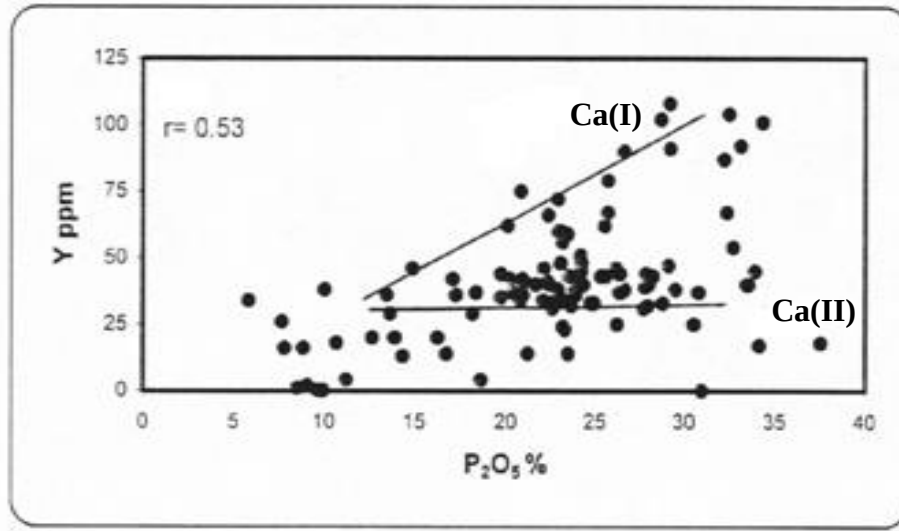


الشكل 2: مخطط الأشعة السينية الحائدة لمعدن الفرانكولايت في فوسفورايت تكوين عكاشات

جدول 4: تراكيز العناصر الأثرية (ppm) في نماذج الأسنان والعظام.

العناصر الأثرية	المدى	المعدل	العناصر الأثرية	المدى	المعدل
As	37 - 9	30	Rb	3 - 2	3
Co	3 - 1	2	Sr	1581 - 988	1381
Cr	158 - 122	132	Ti	107 - 76	91
Cu	28 - 18	22	U	197 - 30	88
Ga	17 - 10	14	V	98 - 29	48
Mn	42 - 30	37	Y	40 - 0	23
Ni	0 - 0	0	Zn	350 - 178	268
Pb	25 - 0	16	Zr	98 - 64	89

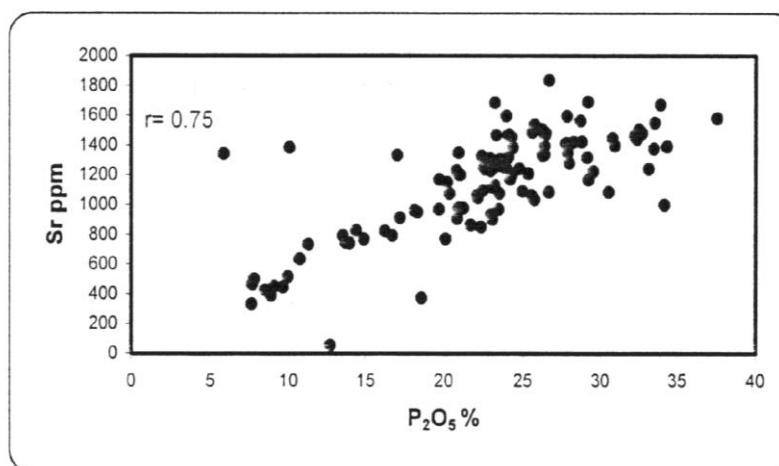
وعلى الرغم من علاقة الإحلال هذه، إلا إن معامل الارتباط بين CaO و Y في مجموعة الخامات يشير إلى علاقة غير معنوية، وربما يعزى ذلك إلى تباين محتوى الفرانكولايت والكالسايت من اليتريوم، كما يظهر من الجدولين (2 و 3) ارتفاع معدلات تراكيز Y في الفوسفورايت مقارنة مع الصخور الجيرية الفوسفاتية. أما علاقة Y مع P_2O_5 (شكل 3) فتظهر مبعثرة ولكن يمكن ملاحظة اتجاهين في هذه العلاقة، الأول: يعتقد بأنه يمثل إحلال اليتريوم في معدن الفرانكولايت، إذ يزداد الإحلال محل الكالسيوم في الموقع $Ca(I)$ مع زيادة P_2O_5 خلال مراحل التكوين المبكرة، والثاني: يمثل محتوى معدن الفرانكولايت من اليتريوم خلال العمليات التحويرية إذ يحل Y^{3+} في الموقع $Ca(II)$ ، والذي يحوي على تراكيز منخفضة من Y .



الشكل 3: علاقة اليتريوم مع معدن الفرانكولايت.

يعد عنصر Sr أكثر العناصر الأثرية اغتناءً في الفوسفورايت (1175 – 1437 ج.م.م مقارنة مع الصخور الجيرية (600) ج.م.م وصخور الطفل (300) ج.م.م (Rose et al., 1981). يلاحظ من الجدولين (2 و 3) ارتفاع تراكيز Sr في الفوسفورايت، كما أشار إلى ذلك (Al-Bassam, 1992). ويشير نصف قطره الأيوني الكبير والبالغ 1.12 أنكستروم إلى احتلال السترونتيوم الموقع $Ca(I)$ في بلورة الفرانكولايت (Slansky, 1986). ولا يعتقد أنه يشغل الموقع $Ca(II)$ لعدم ملائمة هذا الموقع لتقبل Sr^{2+} . وربما يشير هذا إلى أن العمليات التحويرية التي تحدث لاحقاً لا تؤثر على محتوى الفوسفورايت من Sr (اليوزبكي والدباغ، 2018). يعتقد بأن تكوين أو نشأة الفرانكولايت تتم عن طريق فسفة الأراكونايت (Jarvis, 1980) الموجود في الوحل الكربوناتي، وهو الطور المعدني الذي تتكون منه قشور وأصداف أغلب الأحياء البحرية (Prevot-Lucas and Lucas, 1980) هذا من جهة، واغتناء الأراكونايت بـ Sr بسبب نظامه البلوري المعيني القائم الذي يسمح بدخول Sr أكثر من دخوله في الكالسايت من جهة أخرى. وعند تعرض هذه القشور والأصداف إلى عملية التحلل، ستكون المياه في المسامات البينية التي يترسب فيها الفرانكولايت غنية بـ Sr (Bliskovsky et al., 1967 in McArthur, 1985)، أو يعزى إلى عملية الفسفة التي تتضمن تفاعل $H_2PO_4^-$ مع كربونات الكالسيوم (Navas and Al-Garra, 2018).

(2001)، ولا يتأثر محتوى Sr بهذه العملية (Prevot-Lucas and Lucas, 1980)، ولذلك فإن محتواه سيبقى موروثة في الفرانكولايت (اليوزيكي والدباغ، 2018) (الشكل 4).



الشكل 4: ارتباط Sr مع الفرانكولايت بشكل رئيس.

جدول 5: معاملات الارتباط في نماذج الخامات (N = 123)

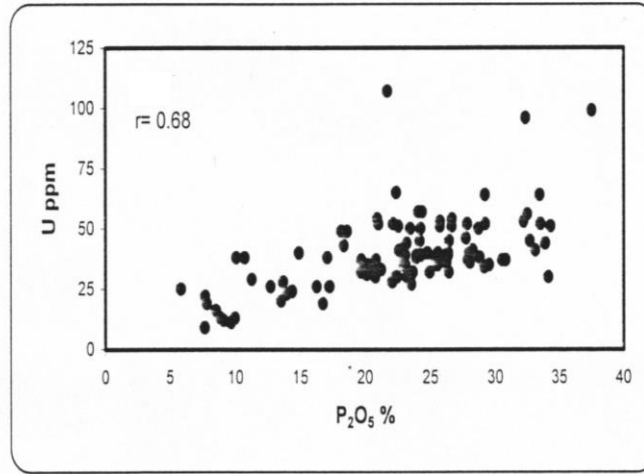
	Ti	Zr	Y	Sr	U	Zn	Cu	Ni	Mn	Cr	V	Pb
CaO	-	-0.38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SiO ₂	0.86	-	-	-	-	0.64	0.32	0.72	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	0.52	-	-	-	-	0.47	-	0.51	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	0.85	-	-	-	-	0.61	0.32	0.72	-	-	-	-
MgO	0.37	-	-0.28	-	-0.30	0.36	-	0.39	-	-	-	-
K ₂ O	0.79	-	-	-	-	0.62	0.30	0.59	-	0.36	-	-
Na ₂ O	-	-	-	-	-	0.29	-	-	-	-	-	-
SO ₃	-	0.77	0.42	0.85	0.56	-	0.29	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	-	0.71	0.53	0.75	0.68	-	-	-	-	0.33	0.30	-
F	-	0.65	0.51	0.64	0.52	-	-	-	-	-	-	-
Cl	0.29	-	-	-	-	-	-	0.34	-	-	-	-
CO ₂	-	-0.57	-	-0.63	-0.62	-	-	-	-	-	-	-
C	-	-	-	-	0.41	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O ⁺	-	0.38	0.28	0.34	0.29	-	-	-	-	0.46	-	-
Ti	1	-	-	-	-	0.70	0.31	0.76	-	0.44	-	-
Zr		1	0.55	0.84	0.53	-	-	-	-	0.36	0.35	-
Y			1	0.48	0.47	-	-	-	-	0.46	0.40	-
Sr				1	0.62	-	-	-	-	0.34	-	-
Rb						-	-	-	-0.40	-	-	-
Zn						1	0.53	0.83	-	0.49	-	-

Cu							1	0.46	-	0.35	0.30	-
Ni								1	-	0.39	-	-
Mn									1	-	-	0.46
Cr										1	0.43	-
V											1	-
Ga												0.33
Pb												1

يتوزع U بين عدة أطوار: في الفرانكولايت (Altschuler *et al.*, 1958 and Jerden, 2003)، والكالسيت بصيغة إحلال (Dawson and Hinton, 2003) او يمتز على المعادن الطينية والمادة العضوية (Bremner, 1980). إلا إن أكثر تركيز للـ U يكون في الفرانكولايت؛ إذ يعد الأخير أحد مصادر اليورانيوم، فضلا عن وجوده في مجموعة معادن الكارنوتايت مثل اوتونايت Autunite وتيويامونايت tyuyamunite وميتاتويامونايت Metatyuyamunite، وهي أطوار ثانوية تتكون نتيجة تجوية المعادن الفوسفاتية المحتوية على U (Dall Aglio, 1995 and EPA, 1981; Kostov, 1968; Rose *et al.*, 1974; *et al.*). وقد وجدت مثل هذه الأطوار في فوسفورايت عكاشات (محمد، 1985 وأبا حسين، 1987). كما لوحظ ايضا في المشاهدات الحقلية في الدراسة الحالية وجود صبغة صفراء براقة على سطوح التشققات والتكسرات في الصخور الجيرية الفوسفاتية والفوسفورايت التي تمثل أحد معادن الكارنوتايت.

ومازال الأساس النظري للإحلال البلوري لليورانيوم غير واضح لحد الان (Nath *et al.*, 2000 and Rakovan *et al.*, 2002)، إذ يوجد U في الأبتايت بحالتي تأكسد اليورانوس U^{4+} واليورانييل U^{6+} ، ويشغل مواقع الكالسيوم والفوسفات (Altschuler *et al.*, 1958). يبلغ نصف قطر U^{4+} (0.97) انكستروم، ويرتبط بحالتي تناسق ثمانية وسداسية ولذلك من الممكن ان يحتل موقع Ca (I) وهو بذلك يخالف شروط الإحلال في تقارب الشحنة بين أيوني الإحلال (فرق شحنة واحدة فقط)، إلا ان حالة التناسق للموقع هي التي تسمح بحصول مثل هذا الإحلال. أما اليورانيل فان حالة التناسق ونصف القطر الأيوني والشحنة لا تسمح بإشغال الموقع الأول Ca(I)، ولكن أشار بعض الباحثين وجود U^{6+} في الفرانكولايت في هذا الموقع الأول بعدد تناسقي سداسي يختلف عن عدد التناسق التساعي لهذا الموقع (Rakovan *et al.*, 2002). ولعل الرأي الذي طرحه (Altschuler *et al.*, 1958) حول تغيير حالة الأكسدة لليورانوس U^{4+} إلى يورانيل U^{6+} نتيجة عملية الأكسدة الداخلية بسبب جسيمات α الناتجة من التحلل الإشعاعي لليورانيوم هو أكثر الآراء قبولا في تفسير وجود U^{6+} في الموقع Ca (I). أما بالنسبة للإحلال في موقع Ca (II) فقد أشار (Altschuler *et al.*, 1958) إلى إمكانية إحلال U^{4+} بصيغة UF_4 إذ يحل U^{4+} محل Ca، ويدخل الفلور إلى القناة، ولا تتفق الدراسة الحالية مع هذا الرأي؛ لان التركيب البلوري للقناة لا يسمح لايونات F الإضافية الأربعة ان تشغل المستوى الأفقي، الذي يقع فيه Ca(II) ولا حتى المسافة العمودية على طول القناة لوجود مواقع مشغولة بالفلور. ان نصف قطر أيون اليورانيل يشابه حجم الموقع الذي يشغله Ca(II)، ولكن فرق الشحنة الكبير ($4+$) بينهما لا تسمح بمثل هذا الإحلال، لذلك فان وجود U^{6+} يكون عادة بشكل إمتزاز على الأسطح الداخلية (داخل القناة) في بلورة الفرانكولايت. ويعتقد ان هذه الحالة تشكل نسبة (لا بأس بها) من وجود U في الفرانكولايت ولاسيما ان اغلب U البحري يوجد بحالة U^{6+} (Altschuler, 1980).

يتبين من مقارنة أنصاف أقطار U^{4+} و U^{6+} البالغة 0.97 و 0.8 أنكستروم على التوالي مع نصف قطر الفسفور 0.37 أنكستروم أن موقع رباعيات الفوسفات لا تسمح لمثل هذه الحجوم أن تشغل موقع P بصيغة U^{4+} أو U^{6+} محل P^{5+} . على الرغم من أن بعض الأطوار الفوسفاتية الغنية بـ U تحوي على جذر $(UO_2)^{+2}$ ، إلا إنها تتبع أنظمة بلورية (أغلبها أحادية الميل) تختلف عن النظام السداسي للأبتايت، ولذلك يتوقع أن حالة إحلال $(UO_2)^{+2}$ في الفرانكولايت محل Ca (II) حالة نادرة الحدوث، لاسيما أن نصف قطر القناة أكبر قليلاً من نصف قطر الفلور، ولا يسمح بدخول أيونات أكبر من 1.36 أنكستروم (Altschuler, 1980)، كما هو الحال مع نصف قطر مجموعة $(UO_2)^{+2}$ ، ويبدو أنها كبيرة أيضاً على إشغال الموقع Ca(I). ومجموع هذه الحالات تعكس العلاقة الطردية بين P_2O_5 و U، شكل (5).



الشكل 5: ارتباط U مع الفرانكولايت بشكل رئيسي.

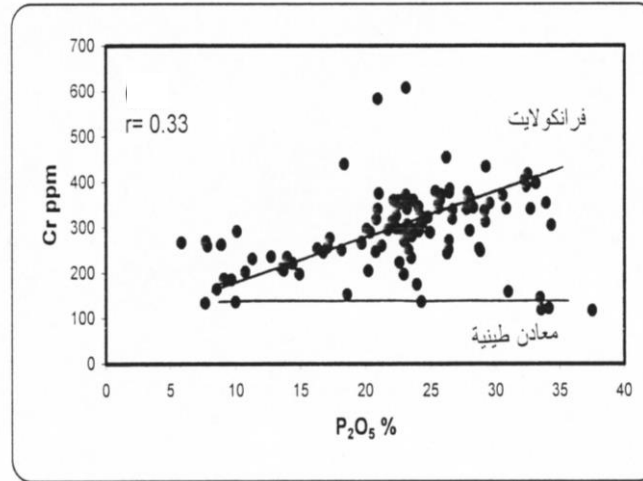
تلعب المادة العضوية دوراً كبيراً في ترسيب U في الأبتايت، إذ يحصل اختزال لليورانيل إلى اليورانوس، مما يسمح بالإحلال في الموقع Ca (I)، كما أن نمو البكتريا على المادة العضوية تعمل على التقاط U وتثبيتته وتركيزه بشكل ممتز على سطح هذه الحبيبات، كما أشار (Al-Dabbagh, 1989) عن طريق تحليل مسارات الانفلاق (fission track) لليورانيوم في فوسفورايت الباليوسين (عكاشات) أن بعضها تتركز حول الحبيبات الفوسفاتية، وهي تعكس تجمع U على المادة العضوية المغلفة لهذه الحبيبات.

يتوزع U في الأطوار المصاحبة للفرانكولايت أيضاً، إذ يحل محل Ca في الكالسايت، ويمتاز على أسطح المعادن الطينية، وعادة يكون امتزازه بهيئة $(UO_2)^{+2}$ (Rakovan et al., 2002). ويوضح الجدول (4) تراكيز U في نماذج الاسنان والعظام، إذ يبلغ معدل تركيزه 88 ج.م.م، ويعزى ذلك إلى قدرة العظام على التقاط U من المياه (Al-Dabbagh, 1989)، وتثبيته بشكل ممتز على سطح المعدن الفوسفاتي.

الكروم Cr والفناديوم V:

يتوزع هذان العنصران بين الفرانكولايت والمعادن الطينية، ولكنهما يرتبطان بالفرانكولايت في حالة غياب أو قلة تركيز المعادن الطينية. ويلاحظ ذلك من الجدولين (2 و 3) إذ توجد زيادة نسبية لتراكيزهما في الفوسفورايت مقارنة بالصخور الجيرية الفوسفاتية، كما توضح معاملات الارتباط في نماذج الخامات ($Cr-P_2O_5$ = 0.33 و $V-P_2O_5$ = 0.30) ارتباطهما مع الفرانكولايت أكثر من مجموعة عناصر المعادن الطينية، (الشكل

(6). ويحصل إمتزاز لهما على المادة العضوية المحيطة بالحبيبات الفوسفاتية (Prevot-Lucas and Lucas, 1980 and Slansky, 1986)، أو يحل كل منهما بصيغة CrO_4 و VO_4 محل PO_4 في الأبتايت. وبسبب تباين النظام البلوري لمجموعة معادن VO_4 (أحادي الميل - معيني قائم) (Kostov, 1968)، فإن نسبة إحلال VO_4 محل PO_4 ليست كبيرة، لذلك نجد تراكيز V بشكل عام منخفضة في الفوسفورايت مقارنة مع صخور الطفل ($V = 120$ ج.م.م) (Rose et al., 1981).



الشكل 6: علاقة Cr مع الفوسفات في الفرانكولايت.

إن أنصاف أقطار $Cr^{3+} = 0.63$ انكستروم و $3V^{+} = 0.74$ انكستروم تسمح لها بإشغال الموقع Ca (II) والإمتزاز على الأسطح الداخلية للقناة البلورية. يوجد V و Cr أيضا في المعادن الطينية بشكل إحلال محل الألمنيوم والحديد في الطبقة الثمانية (octahedron) (Krauskopf, 1985)، كما يحصل لها إمتزاز على أسطح المعادن الطينية، إذ تكون عملية الإمتزاز للأيونات الموجبة العالية الشحنة أفضل من الصغيرة الشحنة. ويلحظ من الجدول (4) إن معدل تركيز Cr و V في نماذج الاسنان والعظام والبالغة 132 ج.م.م و 48 ج.م.م على التوالي يشير إلى وجودهما في التركيب البلوري للفرانكولايت.

التيتانيوم Ti والراديوم Rb والكالسيوم Ga:

ترتبط هذه العناصر بالطور المعدني الطيني إذ يحل Ti محل Si و Rb محل K و Ga محل Al في التركيب البلوري للمعدن الطيني (Millott, 1970). ويلحظ من الجدولين (2 و 3) عدم وجود تباين كبير في محتوى الفوسفورايت والصخور الجيرية الفوسفاتية في هذه العناصر، وبشكل خاص ضمن المقطع الواحد، مما يدل أيضا على ارتباطها بالمعادن الطينية. ويلحظ من الجدول (5) علاقة قوية بين التيتانيوم والسليكا تشير إلى إحلال Ti محل Si، وعدم وجود أطوار معدنية منفصلة للتيتانيوم مرافقة للمعادن الطينية (عدا نماذج قليلة جدا). أما بالنسبة لعنصر Rb فإن تراكيزه المنخفضة جدا تعود إلى انخفاض تركيز اوكسيد البوتاسيوم في النماذج الذي عادة ما يرتبط به، ويحل محله في اغلب المعادن ومنها المعادن الطينية.

الخارصين Zn والنحاس Cu والنيكل Ni:

توجد هذه العناصر عادة بصورة ممتزة على أسطح المعادن الطينية (Van Olphen and Veniale, 1981) والمادة العضوية (Altschuler, 1980)، التي تكون مصاحبة للفوسفورايت. ويلحظ تقارب معدلات تراكيزها بين الفوسفورايت والصخور الجيرية الفوسفاتية في المقطع الواحد بشكل خاص، وكذلك بين بقية المقاطع والموضحة في (الجدولين 2 و 3). وقد أشارت معاملات الارتباط في نماذج الخامات إلى العلاقات الطردية مع السليكا والألومينا (جدول 5). يبين الجدول (4) معدل تركيز Zn و Cu في نماذج الاسنان والعظام إذ يبلغ 268 ج.م.م و 22 ج.م.م على التوالي، وهي تعكس استضافة الفرانكولايت للعنصرين كليهما.

المنغنيز Mn:

يتوزع Mn بين الأطوار المعدنية المكونة للفوسفورايت والصخور الجيرية الفوسفاتية (Stephan and Richter, 2000)، فهو يحل محل الكالسيوم في الموقع (II) Ca في الفرانكولايت؛ إذ يبلغ نصف قطر Mn^{2+} 0.8 أنكستروم، ويحل محل Ca في الكالسايت، ويمتاز على المعادن الطينية والمادة العضوية ويوجد في أكاسيد الحديد الحرة (Barbarand et al., 2003 and Dawson and Hinton, 2003)، ولذلك لا تظهر علاقات ارتباط لهذا العنصر بشكل واضح مع أي عنصر من العناصر الأخرى، كما أن معدلات تركيزه في الفوسفورايت والصخور الجيرية الفوسفاتية متقاربة، في حين تتباين من موقع إلى آخر، الجدولين (2 و 3) وربما يعزى هذا التشابه في الموقع الواحد واختلافه عن المواقع الأخرى إلى تباين محتوى الصخور من أطوار الفرانكولايت والكاربونات والمعادن الطينية والمواد العضوية وأكاسيد الحديد الحرة.

الرصاص Pb والزرنيخ As:

يوجد هذان العنصران في الفوسفورايت أكثر نسبيا من الصخور الجيرية الفوسفاتية، ويتباين محتواهما من مقطع إلى آخر، الجدولين (2 و 3)، وربما يعود إلى تباين تركيز المادة العضوية، التي تمتزها وتباين توزيعهما في الأطوار المعدنية. وعلى الرغم من الألفة الجالكوفيلية لهما فإن تباين هذا التوزيع لم يظهر علاقة ارتباط بينهما. يعد Pb من العناصر التي لها القابلية على الإحلال محل Ca؛ إذ يبلغ نصف قطر Pb^{2+} 1.2 أنكستروم، ولكنه يفضل طور الأبتايت أكثر من الكالسايت (Dawson and Hinton, 2003)، ولذلك يتوقع أن بعضا من الرصاص ممكن أن يشغل الموقع Ca(I) في الفرانكولايت. كما أن المادة العضوية لها القابلية على إمتزاز Pb وتثبيتته بواسطة البكتريا التي تنمو على المادة العضوية المغلفة للحبيبات الفوسفاتية (Appanna and Hamel, 1999).

يبلغ نصف القطر الأيوني (AS^{5+}) 0.46 أنكستروم الذي يقارب نصف قطر P^{5+} ، كما إن حالة التناسق الرباعية للزرنيخ تكون رباعيات الأوجه، التي لها القابلية للإحلال محل رباعيات الفوسفات لتشابه الخواص العنصرية والبلورية لجذر AsO_4^{3-} مع PO_4^{3-} (Elbaz- Poulichet et al., 2000). ويبدو إن هذا الإحلال لا يرتبط مع الفرانكولايت فقط، بل يرتبط مع طور معدني منفصل؛ كما يتضح ذلك من معاملات الارتباط الثنائية غير المعنوية (0.09)، وبسبب انخفاض تركيز هذا الطور لم يتم تحسسه أثناء التحاليل المعدنية. وتسهم المادة العضوية أيضا في إمتزاز وتثبيت As (Altschuler, 1980)، ويعكس هذا الإمتزاز الدالة الحمضية للبيئة

الترسيبية بحدود $pH < 7$ إذ يمتز جذر AsO_4^{3+} على المادة العضوية والفرانكولايت (Gao and Mucci, 2003)، ولذلك يتباين تركيز As من مقطع لآخر تبعاً لتباين تأثير العوامل المذكورة أعلاه. يشير الجدول (4) إلى أن معدل التركيز المنخفض للرصاص (16 ج.م.م) في نماذج الاسنان، ربما يعزى إلى تأثير المادة العضوية فقط. أن معدل تركيز As (30 ج.م.م) في نماذج الاسنان الذي يقارب تركيزه في الفوسفورايت يعزى إلى وجوده بطور معدني منفصل فضلاً عن امتزازه على المادة العضوية.

الاستنتاجات

إن توزيع العناصر الأثرية في الفوسفورايت لا تتحكم فيه عملية الإحلال في التركيب البلوري للفرانكولايت فقط، بل كذلك وجود الأطوار المعدنية الأخرى المصاحبة ووجود المادة العضوية التي تشير إلى النشاط الإحيائي؛ إذ تلعب دوراً مهماً أثناء عملية نشأة الفوسفورايت؛ لأنها تعد بمنزلة مصيدة أولى للعناصر الأثرية، وتعمل على تثبيتها، ثم تؤثر العمليات البايوكيميائية فيها فتركز بعضاً منها في الفوسفورايت.

تتوزع العناصر ضمن الأطوار المعدنية المكونة للفوسفورايت والحجر الجيري الفوسفاتي. وبالرغم من انخفاض نسبة كل من المعادن الطينية والمادة العضوية؛ إلا أنها تؤثر في هذا التوزيع. تمثل عناصر P و F و S مع Ca معدن الفرانكولايت الذي تحل فيه عناصر Sr و U و Y وبعض من Na و Cr و V، في حين تمثل عناصر Si و Al و Mg و Fe و K معادن الباليكورسكايت والسبيولايت والمونتموريللونات، وترتبط بها بعض العناصر بصيغة الإحلال مثل Ti و Ga وبعض Cr و V، أو بصيغة الامتزاز مثل Zn و Cu و Ni و Co. وتتوزع عناصر Mn و Pb بين الكالسايت والابتايت والمادة العضوية. ويرتبط معظم Na مع Cl في طور الهالايت.

يحل Sr في الفرانكولاين في الموقع Ca (I) ولا يعتقد أنه يشغل الموقع Ca (II) لعدم ملائمة العدد التناسقي لهذا الموقع لتقبل Sr^{2+} . يعكس محتوى الفرانكولايت من Sr تأثير المياه البينية في رواسب قاع المحيط في المناطق العميقة (التي حصل لها اغتناء بـ Sr نتيجة تحلل قشور وأصداف الكائنات البحرية) في المراحل الأولية لتكوين الفرانكولايت.

يعتقد أن Y يشغل الموقع Ca (I) أكثر من الموقع Ca (II) في بلورة الفرانكولايت، ولذلك يعكس مرحلة تكوين الفرانكولايت من المياه البينية في رواسب القاع في المناطق العميقة. كما يمكن أن يكون بطور Xenotime, YPO_4 على حبيبات الزركون الفتاتية المنقولة الناعمة الحجم والذي يعكس بيئة الجرف القاري. تعكس علاقة Zr مع P_2O_5 إلى وجود طور فوسفاتي يغلف حبيبات الزركون، التي تعكس أيضاً بيئة الجرف القاري، أو ربما تعزى إلى تكوين طور ZrP.

إن أكثر تركيز للـ U يكون في الفرانكولايت، إذ يحل محل Ca في كلا الموقعين خلال مراحل تكوين الفرانكولايت بصيغة أيون اليورانوس U^{4+} . ويعتقد أن إحلال U بصيغة اليورانيل U^{6+} نادر الحدوث وأن وجوده في مواقع Ca هي بسبب النشاط الإشعاعي لليورانوس في هذه المواقع، أو يمتز على السطح الداخلي للقناة البلورية. فضلاً عن وجوده في مجموعة معادن الكارنوتايت مثل اوتونايت وتيويامونايت وميتاتويامونايت، وهي أطوار ثانوية تتكون نتيجة تجوية المعادن الفوسفاتية المحتوية على U. ويوجد U أيضاً في نماذج الاسنان والعظام،

بسبب قدرتها على التقاط U من المياه، وتثبيتته بشكل ممتز على سطح المعدن الفوسفاتي. كما يحل محل Ca في معدن الكالساييت.

عادة ما يوجد الكروميوم والفناديوم في المعادن الطينية، ويمكن ان يحل كل منهما بصيغة VO_4 و CrO_4 محل PO_4 في الفرانكولايت أثناء الفعاليات التحويرية التي تحدث في بيئة الجرف القاري في حالة انخفاض نسبة المعادن الطينية المصاحبة للفرانكولايت.

ترتبط عناصر Ti و Rb و Ga بأطوار المعادن الطينية والتي تحل محل عناصر Si و K و Al في التركيب البلوري للمعدن الطيني. ومن الممكن ان توجد أيضا بشكل ممتز على أسطح المعادن الطينية. ولذلك تعكس نسب هذه العناصر مقدار التجهيز بالمواد الفتاتية في بيئة الجرف القاري.

بعض العناصر الأثرية مثل Mn ممكن ان تتوزع بين أطوار الفرانكولايت والكالسايت حيث يحل محل Ca، ويمتاز على المعادن الطينية وفي أكسيد الحديد الحرة. يعكس احلال Mn في الموقع (II) Ca في الفرانكولايت تأثير العمليات التحويرية ومقدار التجهيز بالمواد الفتاتية.

تلعب المادة العضوية دورا كبيرا في امتزاز كثير من العناصر الأثرية (Ti و Rb و Ga و Cr و V و U و MN و Pb و As) وخاصة خلال المراحل التحويرية ونشاط الأحياء الدقيقة في تجميع الفوسفات على حبيبات الفرانكولايت أثناء مرحلة النمو المتزايد للحبيبات الفوسفاتية.

المصادر العربية

أبا حسين، اسماء علي عبد الرحمن، 1987. دراسة جيوكيميائية وبتروغرافية ومعدنية لوحداث الباليوسين الفوسفاتية في منطقة الكعرة - عكاشات. أطروحة دكتوراه غير منشورة، كلية العلوم، جامعة بغداد، 277 صفحة.

محمد، ابراهيم قاسم، 1985. بتروغرافية وجيوكيميائية الصخور الفوسفاتية لعصر الكريتاسي الأعلى، الباليوسين في منطقة الرطبة - H3 في الصحراء الغربية، العراق. رسالة ماجستير غير منشورة، كلية العلوم، جامعة بغداد، 266 صفحة.

اليوزبكي، قتيبة توفيق، 2004. الجوانب البتروغرافية والجيوكيميائية وتأثيرها على خطوط انتاج الأسمدة الوسفاتية ومطروحاتها، القائم - غربي العراق. أطروحة دكتوراه غير منشورة، كلية العلوم، جامعة الموصل، 278 ص.

اليوزبكي، قتيبة توفيق والدباغ، سالم محمود، 2018. تقدير الصيغة الكيميائية لمعدن الفرانكولايت في فوسفورايت تكوين عكاشات من معطيات الأشعة السينية الحائدة، المجلة العراقية الوطنية لعلوم الأرض، المجلد 18، العدد 2، ص 61-88.

اليوزبكي، قتيبة توفيق والدباغ، سالم محمود، 2019. جيوكيميائية الفوسفورايت والصخور المصاحبة لها ضمن تكوين عكاشات (الباليوسين الأوسط) في منجم عكاشات، الصحراء الغربية العراقية. الجزء الأول: الأكاسيد الرئيسية، المجلة العراقية الوطنية لعلوم الأرض، المجلد 19، العدد 1، ص 80-97.

المصادر الأجنبية

- Al-Bassam, K. S., 1992. Genesis of the Late Cretaceous-Early Tertiary Phosphorites in Iraq. Iraqi Geological Jour., Vol. 25, No. 3, pp. 80-103.
- Al-Bassam, K. S., Karim, S.A., Mahmoud, K. Yakta, S. A., Saeed, L. K. and Salman, M., 1990. Geological Survey of the Upper Cretaceous-Lower Tertiary Phosphorite-bearing Sequence, Western Desert, Iraq. Scale (1:25000). S.E. of Geological Survey and Mining. 208p.
- Al-Dabbagh, S.M., 1989. Critical Review of the Geochemistry of Uranium Associated with Akashat Phosphorite (Paleocene) in the Western Desert, Iraq. Classified Report, INO. 19p.
- Altschuler, Z.S., 1980. The Geochemistry of Trace Elements in Marine Phosphorite. Part I: Characteristic abundances and Enrichment. A Symposium of the 10th Inter. Cong. on Sed. By Bentor, 1980 (Edi.) The Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, 29, pp. 19-30.
- Altschuler, Z.S., Berman, S. and Cuttitta, F., 1967. Rare Earth in Phosphorites-Geochemistry and Potential Recovery. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 575-B, pp. 1-9.
- Altschuler, Z.S., Clarke, R. S. and Young, E.J., 1958. Geochemistry of Uranium in Apatite and Phosphorite. Shorter Contributions to General Geology. Geological Surv. Prof. Paper 314-D, pp. 45-87.
- Appanna, V.D. and Hamel, R.D., 1999. Metal Stress and Adatation in *Pseudomonas Flourescens*: New Prespectives. Recent Res. Devel. Microbiology, Vol. 3, pp. 615-663.
- Barbarand, J., Carter, A., Wood, I. and Hurford, T., 2003. Compositional and Structural Control of Fission –track Annealing in Apatite. Chemical Geology, Vol. 198, No. (1-2), pp. 107-137.
- Benmre, R. A., Coleman, M. L. and McArthur, J. M., 1983. Origin of Sedimentary Francolite from its Sulfur and Carbon Isotope Composition. Nature, No. 302, pp. 516-518.
- Bremner, J.M., 1980. Concretionary Phosphorite from SW Africa. The Journal of the Geological Society, Vol. 137, Part VI, 773-785.
- Calder, G.J. and Darwin, A., 1989. The Assessment and Use of Rock Phosphates as Fertiliser. Technote., Vol. 158, No. 9. (extend Abstract).
- Dall Aglio, M., Gragnani, R. and Locardi, E., 1974. Geochemical Factors Controlling the Formation of the secondary Minerals of Uranium. Proceeding of the Symposium "Formation of the Uranium Ore Deposits "Inter. Atom. Ener. Agea. Vienna, pp.33-46.

- Dawson, J.B. and Hinton, R.W., 2003. Trace Element Content and Partitioning in Calcite, Dolomite and Aptite in Carbonatite, Phalaborwa, South Africa. *Mineralogical Magazine*, Vol. 67, No. 5, pp. 921-930.
- Elbaz-Poulichet, F., Dupuy, C., Cruzado, A., Velasquez, Z., Achterberg, E.P. and Braungardt, C.B., 2000. Influence of Sorption Processes by Iron Oxides and Algae Fixation on Arsenic and Phosphate Cycle in an Acidic Estuary (Tinto River, Spain). *Jour. Intern. Assoc. Water Quality*, Vol. 34, No. 12, pp. 3222-3230.
- EPA, 1995. Technical Research Document, Extraction and Beneficiation of Ores and Minerals, Vol. 5 (Uranium). U.S. Environmental Protection Agency. 70p.
- Fountain, K.B. and McClellan, G.H., 2000. Mineralogical and Geochemical Evidence for the Origin of Phosphorite Nodules on the Upper West Florida Slope. *Marine Authigenesis: From Global to Microbial*, SEPM. Special Publication No.66, Society of Sedimentary Geology No.66., pp. 201-220.
- Gao, Y. and Mucci, A., 2003. Individual and Competitive Adsorption of Phosphate and Arsenate on Goethite in Artificial Seawater. *Chemical Geology*, Vol. 199, No. (1-2), pp. 91-109.
- Harlov, D.E., Forster, H.J. and Schmidt, C., 2003. High P-T Experimental Metasomatism of a Fluorapatite with Significant Britholite and Fluorellestadite Components: Implication for LREE Mobility during Granulite-facies metamorphism. *Mineralogical Magazine*, Vol. 67, No. 1, pp. 61-72.
- Hurlbut, C.S. and Klein, C., 1977. *Manual of Mineralogy* (after Dana, J.D.) 19th Edition. Tr. by Cornelius, *et al.*, John Wiley & Sons INC. New York. 532p.
- Jarvis, I., 1980. Geochemistry of Phosphatic Chalks and Hardgrounds from the Santonian to Early Campanian (Cretaceous) of Northern France. *The Journal of the Geological Society*, Vol. 137, Part VI, pp. 705-721.
- Jerden, J.L., Sinha, A.K. and Zelazny, L., 2003. Natural Immobilization of Uranium by Phosphate Mineralization in an Oxidizing Saprolite-soil Profile: Chemical Weathering of the Coles Hill Uranium Deposit, Virginia. *Chemical Geology*, Vol. 199 (1-2), pp.129-157.
- Kostov, I., 1968. *Mineralogy*. Trans. by Oliver & Boyd LTD. Printed by Robert & Sons LTD. London, 587p.
- Krauskopf, K.B., 1985. *Introduction to Geochemistry*. 2nd Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 617p.
- Lanfranco, A.M., Schofield, P.F., Murphy, P.J., Modson, M.E., Mosselmans, J.E. and Valsami-Jones, E., 2004. Characterization and Identification of Mixed-metal Phosphates in Soils: The Application of Raman Spectroscopy. *Mineralogical Magazine*, Vol. 67, No. 6, pp. 1299-1319. (Ext. Abstract).

- LeGeros, R.Z., 1999. Calcium Phosphate in Demineralization/Remineralization Processes. *Jour. Clin. Dent.*, Vol.10, pp.65-73.
- McArthur, J.M., 1985. Francolite Geochemistry-compositional Controls during Formation, Diagenesis, Metamorphism and Weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, No. 49, pp. 23-35.
- McClellan, G.H., 1980. Mineralogy of Carbonate-fluorapatite. *Jour. Geol. Soc.*, Vol.137, Part VI, pp.675-681.
- Milliman, J.D., 1974. Marine Carbonates. Recent sedimentary carbonates, Part I, Springer-Verlag, Berlin. 375P.
- Millot, G., 1970. *Geology of Clays*. Springer-Verlag, New York, 429p.
- Murray, H., 2002. Industrial Clays Case Study. Mining Minerals and Sustainable Development. Report No. 64, International Institute for Environment Development. IIED & WBCSD.
- Nath, B.N., Rao, B.R., Rao, K.M. and Rao, C.M., 2000. Rare-earth Elements and Uranium in Phosphatic Nodules from the Continental Margins of India. Marine Authigenesis: From Global to Microbial, SEPM. Special Publication No.66, Society of Sedimentary Geology No.66., pp.221-232.
- Nathan, Y., 1984. The Mineralogy and Geochemistry of Phosphorites. *Phosphate Minerals*, Springer Verlag, New York, pp.275-291.
- Navas, A. S. and Al-Garra, A. M., 2001. Genesis of Apatite in Phosphate Stromatolites. *European Journal of Mineralogy*, Vol. 13 (2).
- Prevot, L. and Lucas, J., 1980. Behavior of some Trace Elements in Phosphatic Sedimentary Formations. A Symposium of the 10th Inter. Cong. On Sed. By Bentor, 1980 (Edi.). The Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Vol. 29, pp.31-40.
- Rakovan, J., Reeder, R. J., Elzinga, E., Cherniak, D. J., Tait, C. D. and Morris, D. E., 2002. Crystal Chemistry of U (VI) in Apatite Determined by X-ray Absorption Spectroscopy. Denever Annual Meeting (October 27-30, 2002). The Geological Society of America Publishing, Paper No. 138-4.
- Rose, A.W., Haekes, H.E. and Webb, J.S., 1981. *Geochemistry in Mineral Exploration*. 2nd Edit. Academic Press, London. 657p.
- Sen Gupta, J. G., 1977. Determination of Traces of Rare - Earth Element, Yttrium, and Thorium in Several International Geological Reference Samples and Comparison of Data with Other Published Values. *Geostandards Newsletter*, Vol. 1 (3), pp.149-155.

- Slansky, M., 1986. Geology of Sedimentary Phosphates. (Tr.) by Cooper, P. and Notholt, A., North Oxford Academic Publishers Ltd., 210p.
- Stephan, A. and Richter, D.K., 2000 Preservation and Chemical Alteration of Biogenic Francolite and Calcite from Marine Organism. Journal of Conference Abstracts (Cambridge Publications), Vol. 5 (2), pp. 466.
- Tribble, J.S., Arvidson, R.S., Michael Lane III, M. L. and Mackenzie, F.T., 1995. Crystal Chemistry, and Thermodynamic and Kinetic Properties of Calcite, Dolomite, Apatite and Biogenic Silica: Applications to Petrologic Problems. Sedimentary Geology, Vol. 95, pp.11-37.
- Van Olphen, H. and Veniale, F. (1981) Development in Sedimentology. International Clay Conf. Elsevier, Oxford, 827P.
- Yamanaka, S. and Kaizumi, M., 1975. Structural Consideration of Zirconium Phosphate and its Organic Complexes. Clays and Clay Minerals, Vol. 23 (6), pp.477-478.