

## Geochemistry of Clay Minerals Associated with Phosphates in Akashat Formation (middle Paleocene), Iraqi Western Desert

Prof. Kotayba Tawfiq Al-Youzbakey\*<sup>1</sup>, Prof. Salim Mahmood Al-Dabbagh

<sup>1</sup> Dams and Water Resources Research Center | University of Mosul | Iraq

Received:

01/03/2023

Revised:

12/03/2023

Accepted:

08/04/2023

Published:

30/06/2023

\* Corresponding author:

[kotaybatawfiq@gmail.com](mailto:kotaybatawfiq@gmail.com)

Citation: Al-

Youzbakey, K. T., & Al-Dabbagh, S. M. (2023).

Geochemistry of Clay Minerals Associated with Phosphates in Akashat Formation (middle Paleocene), Iraqi Western Desert. *Journal of natural sciences, life and applied sciences*, 7(2), 1–14.

<https://doi.org/10.26389/AJSRP.B010323>

2023 © AISRP • Arab Institute of Sciences & Research Publishing (AISRP), Palestine, all rights reserved.

• Open Access



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY-NC) [license](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

**Abstract:** Many Trace elements are related to the presence of clay minerals, which are associated with francolite in phosphorites. Although the clay minerals are found in very low concentration, but they explain clearly the distribution of trace elements in phosphatic facies of Akashat Formation in Iraqi western desert. Almost these clays are palygorskite, sepiolite and montmorillonite which are found through the francolite formation in shallow marine environment in the continental shelf. Clays found with phosphate as distracted grains and within the phosphatic grain in fractures or around the cortex in phosoids and phoscortoids. The organic activity and the surface charges on the suspended clay particles play an important role in fixing the clays on phosphatic grains through the formation process or early diagenesis stages. The presence of clay minerals (despite their low percentage) controls the distribution of some trace elements, most of which are adsorbed on clay minerals such as zinc (Zn), nickel (Ni), copper (Cu) and cobalt (Co), while some of them replace the main elements such as rubidium (Rb) instead of potassium (K) and gallium (Ga) instead of aluminum (Al), and other elements are distributed between adsorption on francolite and clay minerals such as vanadium (V), chromium (Cr) and manganese (Mn).

**Keywords:** phosphorites, francolite, palygorskite, trace elements, phosphatic grains, phosphatic deposits.

### جيوكيميائية المعادن الطينية المصاحبة للخمات الفوسفاتية في تكوين عكاشات (الباليوسين الأوسط)، الصحراء الغربية العراقية

الأستاذ الدكتور / قتيبة توفيق اليوزبكي\*<sup>1</sup>، الأستاذ الدكتور / سالم محمود الدباغ

<sup>1</sup> مركز بحوث السدود والموارد المائية | جامعة الموصل | العراق

**المستخلص:** ترتبط كثير من العناصر الأثرية في الفوسفورايت بوجود المعادن الطينية المصاحبة للمعادن الفوسفاتية (الفرانكولايت). وعلى الرغم من وجودها بتراكيز قليلة إلا إنها تفسر بشكل واضح توزيع العناصر الأثرية في السحنات الفوسفاتية لتكوين عكاشات في الصحراء الغربية العراقية. ويعتقد على الأغلب إن هذه المعادن هي الباليكورسكايت والسيبوللايت والمونتموريللونيت التي ترافق تكوين الفرانكولايت في البيئات البحرية الضحلة في الجرف القاري. ترافق المعادن الطينية مع الفوسفات أما بشكل حبيبات منفصلة أو ضمن الحبيبات الفوسفاتية المختلفة في التكسرات الموجودة في هذه الحبيبات وحول أغلفة الحبيبات الغلافية مثل الحبيبات السرنية واللحائية. وتلعب المادة العضوية والشحنة على الدقائق الغروية الطينية دورا في تثبيت الدقائق الطينية على الحبيبات الفوسفاتية خلال مراحل التكوين أو العمليات التحويرية المبكرة. ويتحكم وجود المعادن الطينية (على الرغم من نسبتها المنخفضة) في توزيع بعض العناصر الأثرية التي تمتاز أغلبها على المعادن الطينية مثل عناصر الخارصين (Zn) والنيكل (Ni) والنحاس (Cu) والكوبلت (Co)، بينما تحل بعضها محل العناصر الرئيسية مثل الراديوم (Rb) محل البوتاسيوم (K) والكالسيوم (Ca) محل الألمنيوم (Al). وتتوزع عناصر أخرى بين الأمتزاز على الفرانكولايت والمعادن الطينية مثل الفناديوم (V) والكروميوم (Cr) والمنغنيز (Mn).

**الكلمات المفتاحية:** الفوسفورايت، الفرانكولايت، الباليكورسكايت، العناصر الأثرية، الحبيبات الفوسفاتية، الرواسب الفوسفاتية.

## المقدمة

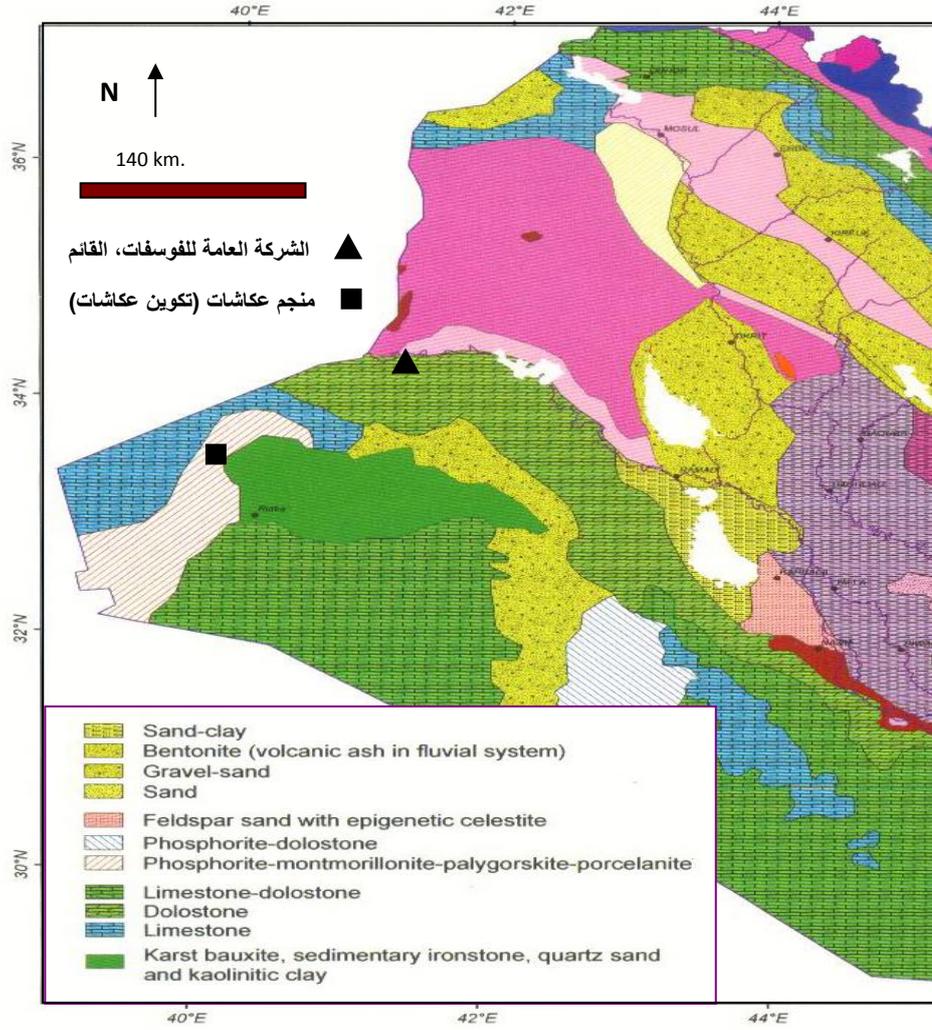
ينكشف تكوين عكاشات في الصحراء الغربية العراقية، (شكل: 1). ويتكون تكوين عكاشات من ثلاث وحدات طباقية هي عضو الطريفاي (الباليوسين الأسفل) وعضو الهري (الباليوسين الأوسط) وعضو دويمة (الباليوسين الأعلى) (Al-Bassam *et al.*, 1990). ويعد عضو الهري مهم من الناحية الاقتصادية لاحتوائه على الخامات الفوسفاتية المستغلة صناعياً بشكل طبقات متعاقبة مع صخور جيرية فوسفاتية. يتكون عضو الهري من صخور الحجر الجيري الصديفي البيضاء اللون والشديدة الصلادة وغنية بمحتواها من متحجرات محراثية القدم ثم طبقة قليلة السمك (1 متر) من صخور غرينية عالية الكلس، تعقبها الصخور الاقتصادية المكونة من تعاقبات الفوسفورايت والحجر الجيري الفوسفاتي بسمك 10 متر تقريباً (في مقلع عكاشات الأول الرئيس) وتتكون الفوسفورايت من دمالق لا عضوية وبرايزية وسرثيات وحبيبات لحائية وكبرولايت فضلاً عن بقايا عظام وأسنان الأسماك (أبا حسين، 1987؛ Al-Bassam *et al.*, 1990، واليوزبكي والنقيب، 2002). (شكل: 2). توجد الصخور الاقتصادية بأفقيين ويبلغ معدل تركيز خامس أكسيد الفوسفور فيها حوالي (21-22)% (أبا حسين، 1987). أما صخور الغطاء فتتكون من طبقة بسمك 4 متر من الحجر الجيري الصديفي الصلب والأبيض اللون تعقبه صخور غرينية كلسية ثم صخور جيرية وطباشيرية تحمل أربع نطاقات من الجيرت (اليوزبكي والنقيب، 2002).

أشارت الدراسات الصخرية (اليوزبكي والديباغ، 2021) إلى وجود نوعين رئيسيين من الصخور، هي الفوسفورايت والصخور الجيرية الفوسفاتية. وتتدرج هذه الصخور الواحدة باتجاه الأخرى وفق محتواها من الحبيبات الفوسفاتية، ونوع المادة السمنتية كلسية أو فوسفاتية. وينعكس ذلك على المحتوى المعدني، إذ يمثل الفرانكولايت المعدن الرئيس في الفوسفورايت، ويمثل الكالسايت المعدني الثانوي المصاحب له، في حين يكون الكالسايت هو المعدن الرئيس في الصخور الجيرية الفوسفاتية والفرانكولايت يمثل المعدن الثانوي، (اليوزبكي والديباغ، 2019).

أما بقية المعادن وهي الباليكورسكايت والدولومايت والكوارتز والجبسوم الثانوي، التي عادة ما تكون مصاحبة للأبتايت في الرواسب البحرية (Stephan and Richter, 2000)، فتوجد بنسب ضئيلة ومتباينة بين الفوسفورايت والصخور الجيرية الفوسفاتية وكذلك بين سحناتها، لذلك تتوزع الأكاسيد الرئيسة والعناصر الأثرية بشكل رئيس بين الفرانكولايت والكالسايت والمعادن الطينية.

## الدراسات السابقة

أشارت الدراسات السابقة إلى هيمنة معدن الباليكورسكايت على المعادن الطينية المصاحبة لفوسفورايت الباليوسين في تكوين عكاشات؛ بسبب البيئة الرسوبية الغنية بالمغنيسيوم. فقد أشارت أبا حسين (1987) و (Al-Bassam, *et al.*, 1990) و (Al-Bassam, 1992) إلى مصاحبة معادن الباليكورسكايت والسيبيولايت، فضلاً عن الدولومايت مع فوسفورايت (تكوين عكاشات) في البيئة الغنية بالمغنيسيوم. يبلغ معدل تراكيز كل من هذه الأكاسيد بشكل عام اقل من 1% عدا السليكا التي يتباين معدل تركيزها بين (1-4)%، وتعزى هذه الزيادة إلى وجود أطوار السليكا الحرة مثل الجالسيديوني والكوارتز في بعض النماذج، التي يشغل البعض القليل منها كمادة سمنتية سليكية.



الشكل 1: خارطة موقعية وجيولوجية توضح موقع منجم عكاشات وانتشار تكوين عكاشات في الصحراء الغربية العراقية، (مأخوذة عن Buday and Jassim, 1984).



ذكر (اليوزبكي والديباغ، 2021) وجود المعادن الطينية ضمن التكسرات الموجودة في الدمالق. التي تتكون أثناء مراحل الدهك والتشطي، كما تلعب المادة العضوية دوراً في التقاط دقائق الطين الغروية على سطح الدمالق والحبيبات الفوسفاتية. ويعتقد أن الشحنت على الدقائق الطينية تلعب دوراً في امتزازها على الحبيبات الفوسفاتية أثناء مرحلة النمو المتزايد للفرانكولايت والكولوفين (Gallala *et al.*, 2016).

يمثل أكسيد الكالسيوم وخامس أكسيد الفسفور والفلور المكونات الرئيسية لمعدن الفرانكولايت، وترتبط بعض الأكاسيد والعناصر الأثرية بالفرانكولايت على الأغلب بصيغة إحلال في مواقع الكالسيوم والفسفور والفلور (Pufahl and Groat, 2016؛ اليوزبكي والديباغ، 2020)، أو ممتزة على سطح حبيباته (Altschuler, 1980)، إذ يساعد المحتوى القليل من المعادن الطينية على زيادة إمتزاز العناصر الأثرية على الأبتايت (Prevot-Lucas and Lucas, 1980)، (Gallala *et al.*, 2016).

تهدف الدراسة الى تقدير توزيع العناصر المرتبطة بالطور المعدني الطيني المصاحب لمعدن الفرانكولايت في صخور الفوسفورايت العائدة لتكوين عكاشات.

### طرائق التحليل

تم تحليل 117 إنموذجاً تمثل نماذج الفوسفورايت والصخور الجيرية الفوسفاتية ضمن الصخور الاقتصادية في منجم عكاشات من المقلع الأول (بقسميه الرئيس والثانوي) والمقلع الثاني. تم تحليل العناصر الرئيسية بشكل أكاسيد التي تتكون منها الأطوار المعدنية الفوسفاتية وغير الفوسفاتية، وهي: السليكا ( $\text{SiO}_2$ )، الألومينا ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )، أكاسيد الحديد ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )، المغنيسيا ( $\text{MgO}$ )، أكسيد الكالسيوم ( $\text{CaO}$ )، أكسيد الصوديوم ( $\text{NaO}$ )، أكسيد البوتاسيوم ( $\text{K}_2\text{O}$ )، خامس أكسيد الفسفور ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )، الفلور ( $\text{F}$ )، الكلور ( $\text{Cl}$ )، ثالث أكسيد الكبريت ( $\text{SO}_3$ )، ثنائي أكسيد الكربون ( $\text{CO}_2$ )، المادة العضوية ( $\text{C}_{\text{organic}}$ )، ماء التبلور ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ) وماء الرطوبة ( $\text{H}_2\text{O}$ )، والعناصر الأثرية التيتانيوم ( $\text{Ti}$ )، الفناديوم ( $\text{V}$ )، الكروميوم ( $\text{Cr}$ )، المنغنيز ( $\text{Mn}$ )، الكوبلت ( $\text{Co}$ )، النيكل ( $\text{Ni}$ )، النحاس ( $\text{Cu}$ )، الخارصين ( $\text{Zn}$ )، الكاليوم ( $\text{Ga}$ )، الزرنيخ ( $\text{As}$ )، الروبيديوم ( $\text{Rb}$ )، والسنترونسيوم ( $\text{Sr}$ )، اليتريوم ( $\text{Y}$ )، الزركونيوم ( $\text{Zr}$ )، الرصاص ( $\text{Pb}$ ) واليورانيوم ( $\text{U}$ ). أجريت التحاليل الكيميائية باستخدام تقنية الأشعة السينية الوميضية (X-ray fluorescence, XRF) نوع (PHILIPS, PW.1450/10) في وحدة الأشعة السينية في قسم علوم الأرض - كلية العلوم / جامعة الموصل، وقد تم التحليل وفق الظروف المعتمدة في الوحدة باستخدام الطرق القياسية (Jeffery and Hutchison, 1981). استخدم انبوب الاشعة السينية من نوع الكروميوم لقياس العناصر الرئيسية في ظروف 40 كيلوفولت و30 ملي امبير وموجه من النوع الخشن في مجال مفرغ من الهواء وخلال 20 ثانية قياس لكل عنصر. بينما استخدمت عدة انابيب لتوليد الاشعة السينية وعدة بلورات محللة في ظروف متغيرة من ناحية فرق الجهد المستخدم ومقدار التيار ونوع الموجه والمتحسس وحالة مسار الاشعة بمدة قياس 40 ثانية تبعا لنوع مجاميع العناصر المطلوب تقييسها. كما استخدمت الطرائق الكيميائية التقليدية لحساب كل من  $\text{CO}_2$ ،  $\text{H}_2\text{O}^-$ ،  $\text{C}_{\text{org}}$ ،  $\text{H}_2\text{O}^+$ .

### النتائج والمناقشة

#### جيوكيميائية الأكاسيد الرئيسية

تعكس السليكا  $\text{SiO}_2$  والألومينا  $\text{Al}_2\text{O}_3$  والمغنيسيا  $\text{MgO}$  وأكاسيد الحديد  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  والبوتاسيوم  $\text{K}_2\text{O}$  مجموعة عناصر الطور المعدني الطيني؛ بسبب كونها عناصر منقولة (detrital elements)، لذلك فإنها تمثل الجزء الفتاتي في

الرواسب الفوسفاتية (Franceschelli, *et al.*, 2000, Yi *et al.*, 2013). وعلى الرغم من تراكيزها المنخفضة؛ إلا أن التحاليل المعدنية أشارت إلى وجود نسبة ضئيلة من الباليكورسكايت التي تعكس تراكيز الأكاسيد أعلاه. يشير الجدولين (1 و 2) إلى أن تراكيز هذه العناصر تزداد نسبياً في الصخور الجيرية الفوسفاتية مقارنة بالفوسفورايت، وربما يعود ذلك إلى فترات انخفاض التجهيز بالمكونات الفوسفاتية نتيجة وجود الحواجز أو تذبذب مستوى سطح البحر؛ بسبب ارتفاع قاع الجرف القاري (Al-Bassam, 1992).

جدول (1): تراكيز الأكاسيد الرئيسية (wt%) في الفوسفورايت والصخور الفوسفاتية للمقلع الأول (الرئيس والثانوي).

المقلع الأول الثانوي		المقلع الأول الرئيس		المقلع الأول الثانوي		المقلع الأول الرئيس		الأكاسيد الرئيسية
المعدل	المدى	المعدل	المدى	المعدل	المدى	المعدل	المدى	
3.46	11.17 - 0.54	1.6	4.09 - 0.73	1.79	4.67 - 0.26	1.39	3.16 - 0.0	SiO <sub>2</sub>
0.36	0.77 - 0.14	0.29	0.48 - 0.17	0.32	0.43 - 0.14	0.27	0.40 - 0.12	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.36	0.95 - 0.19	0.23	0.46 - 0.16	0.29	0.50 - 0.16	0.21	0.50 - 0.14	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1.81	3.74 - 0.58	0.69	1.2 - 0.07	0.73	1.20 - 0.48	0.71	1.23 - 0.01	MgO
51.15	51.57 - 50.9	51.71	53.88 - 50.13	52.1	53.76 - 51.11	51.3	53.60 - 49.55	CaO
0.05	0.11 - 0.02	0.03	0.06 - 0.02	0.05	0.08 - 0.03	0.04	0.12 - 0.02	K <sub>2</sub> O
1.03	4.69 - 0.2	0.50	1.23 - 0.27	0.33	0.42 - 0.21	0.32	0.47 - 0.20	Na <sub>2</sub> O
0.84	1.37 - 0.39	1.56	2.56 - 1.17	0.62	0.95 - 0.35	1.34	1.71 - 0.95	SO <sub>3</sub>
10.70	16.25 - 5.86	24.61	29.18 - 20.78	12.3	17.23 - 7.82	25.6	32.48 - 18.14	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1.36	1.97 - 0.6	3.03	3.90 - 1.9	1.71	2.21 - 1.06	3.21	4.63 - 2.29	F
0.39	0.65 - 0.11	0.66	3.37 - 0.10	0.24	0.62 - 0.10	0.24	0.65 - 0.14	Cl
26.39	36.19 - 18.2	12.31	16.85 - 0.8	127.	35.06 - 20.65	12.3	20.65 - 4.77	CO <sub>2</sub>
0.80	1.41 - 0.15	0.86	1.08 - 0.0	1.12	1.51 - 0.00	1.10	1.74 - 0.27	C <sub>org.</sub>
0.83	1.31 - 0.45	1.73	2.13 - 0.98	1.12	1.51 - 0.71	1.60	2.15 - 0.30	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>
0.57	1.31 - 0.1	0.51	1.25 - 0.32	0.38	0.72 - 0.17	0.43	0.78 - 0.20	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>

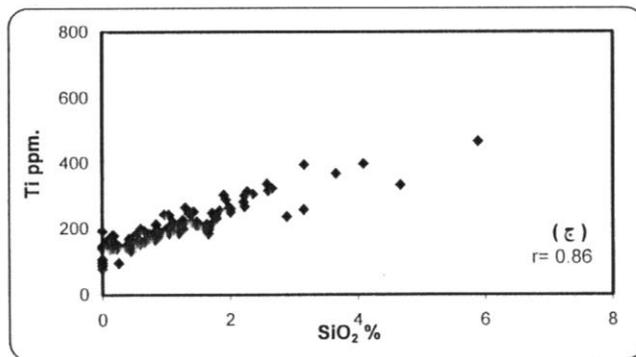
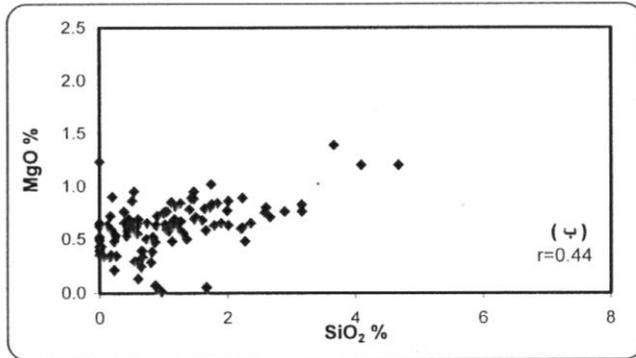
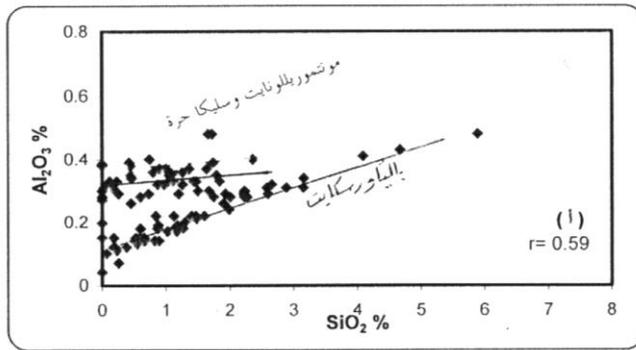
يوضح الشكل (3-1) علاقة السليكا مع الألومينا، وتظهر بشكل علاقة طردية تأخذ اتجاهين: الأول يمثل وجودهما في المعدن الطيني الباليكورسكايت، والثاني يمثل وجودهما في المونتموريللونيت. وقد أشار (Al-Bassam, *et al.*, 1990) إلى وجود هذين المعدنين فضلاً عن الكوارتز والجالسيدوني متصاحبة مع الأبتايت والكالسايت في فوسفورايت الباليوسين العراقية، وهيمنة معدن الباليكورسكايت على المعادن الطينية الأخرى، وهي المونتموريللونيت والسبيبوليت.

جدول (2): تراكيز الأكاسيد الرئيسية (wt%) في الفوسفورايت والصخور الفوسفاتية للمقلع الثاني.

الصخور الفوسفاتية		الفوسفورايت		الأكاسيد الرئيسية
المدى	المعدل	المدى	المعدل	
0.28	0.66 - 0.00	0.90	0.02 - 0.23	SiO <sub>2</sub>
0.26	0.38 - 0.11	0.24	0.38 - 0.12	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.17	0.22 - 0.10	0.18	0.32 - 0.12	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.52	0.72 - 0.33	0.57	0.89 - 0.28	MgO
52.85	54.28 - 47.64	52.21	57.54 - 50.57	CaO
0.03	0.04 - 0.01	0.03	0.08 - 0.02	K <sub>2</sub> O
2.13	11.62 - 0.17	0.63	4.88 - 0.16	Na <sub>2</sub> O

الصخور الفوسفاتية			الفوسفورايت		الأكاسيد الرئيسية
المدى	المدى	المعدل	المدى		
12.60	17.07 - 9.07	25.55	33.9 - 20.09		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1.36	2.22 - 0.45	3.01	4.98 - 1.32		F
2.25	12.98 - 0.07	0.62	5.41 - 0.06		Cl
0.58	1.05 - 0.36	1.21	1.59 - 0.71		SO <sub>3</sub>
23.66	30.7 - 6.73	10.22	18.84 - 1.99		CO <sub>2</sub>
0.99	1.44 - 0.59	1.28	1.74 - 0.90		C <sub>org.</sub>
1.04	1.43 - 0.70	1.85	2.65 - 1.34		H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>
0.28	0.56 - 0.14	0.37	0.59 - 0.2		H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>

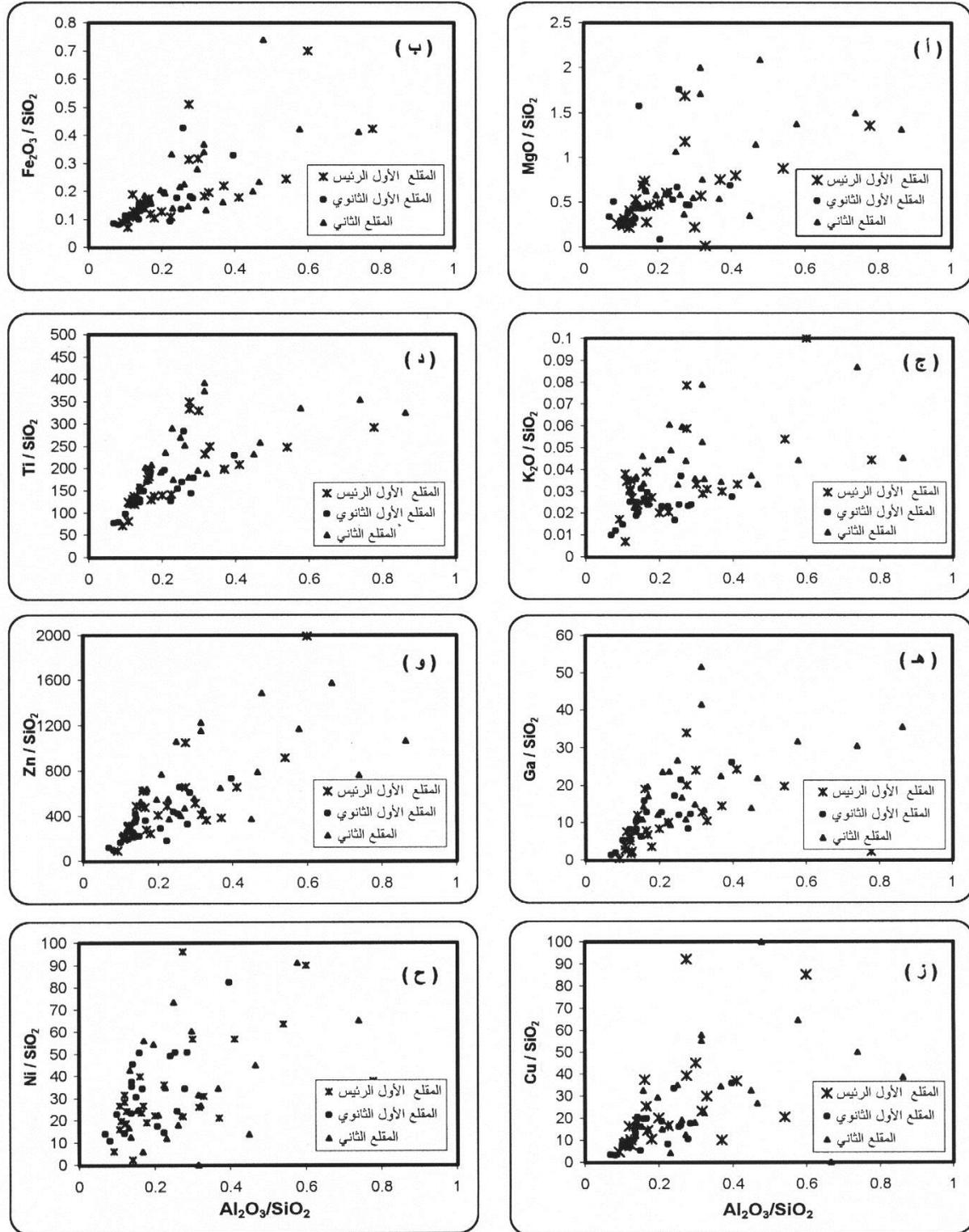
يوضح الشكل (3-ب) بشكل عام إلى العلاقة الطردية بين السليكا والمغنيسيا، التي تعكس معدن



الشكل 3: العلاقة بين السليكا وكل من: (أ): الألومينا و(ب) المغنيسيا و(ج) التيتانيوم التي تعكس المعادن الطينية في الفوسفورايت والصخور الفوسفاتية.

الباليكوسكايت على الرغم من إنها تبدو متباعدة بسبب وجود المغنيسيوم في معدن الدولومايت، الذي يوجد بنسبة ضئيلة في النماذج، فضلا عن النسب الضئيلة من المغنيسيا التي تدخل في الشبكة البلورية للفراكتولايت (اليوزبكي والدباغ، 2020) ولغرض التعرف على المعادن الطينية، وطبيعة علاقة العناصر المرتبطة بها سواء أكانت إحلل أم امتزاز أم امتصاص معدني. تم رسم العلاقة بين نسبة Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ونسبة العنصر إلى السليكا ، ويوضح الشكل (4-أ) العلاقة بين Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> و MgO/SiO<sub>2</sub> التي تعكس الاكاسيد الرئيسية في المعادن الطينية ، ويلاحظ في الشكل أن العلاقة تأخذ اتجاهين احدهما: رئيس، يعكس تركيزاً عالياً نسبياً للألومينا مقابل تركيز منخفض نسبياً للمغنيسيا، ويمثل هذا الاتجاه معدن الباليكوسكايت، وثانها: ثانوي يعكس تركيزاً قليلاً من الألومينا مقابل تركيز عالٍ نسبياً للمغنيسيا ويمثل معدن السيبولولايت، إذ أن نسبة Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO في الباليكوسكايت أعلى مما في السيبولولايت (Murray, 2002)، وعادة ما يتصاحب هذان المعدنان في البيئة البحرية الضحلة المالحة. كما تعكس النسبة المولية المنخفضة للمغنيسيا في الصيغة الكيميائية للفراكتولايت (اليوزبكي والدباغ، 2020) إلى استهلاكه في أطوار أخرى مثل المعادن الطينية

والدولومايت (Galfati *et al.*, 2010). مما يساعد على حصول النمو المتزايد للحبيبات الفوسفاتية، لأن وجود المغنيسيوم يحول دون نمو الفرانكولايت (Van Cappellen and Berner, 1990). (وتجدر الإشارة إلى الأخذ بعين الاعتبار وجود المغنيسيا في الدولومايت، مما يؤثر في دقة هذه العلاقة).  
انعكس هذان الاتجاهان على بقية العلاقات بين نسبة  $Al_2O_3/SiO_2$  ونسبة الأكاسيد، أو العناصر الأثرية إلى السليكا، الشكل (4).



الشكل 4: العلاقات بين نسب العناصر في المعادن الطينية في الفوسفورايت.

مثال ذلك العلاقة بين  $Al_2O_3/SiO_2$  و  $Fe_2O_3/SiO_2$  التي تشير إلى إحلل الحديد محل الألمنيوم والمغنيسيوم في المعدنين الباليكوسكايت والسبيوليت، (الشكل 4-ب)، فضلا عن وجود نسب ضئيلة من أكاسيد الحديد الحرة. وبالرغم من التراكيز المنخفضة جدا من أكسيد البوتاسيوم (حوالي 0.03%)، إلا أن الشكل (4-ج) يوضح توزيع البوتاسيوم بين المعادن الطينية، إذ يدخل ضمن الطبقات البينية (inter layer) بين الوحدات البنائية للمونتوريلونيت ويمتد على المعادن الطينية (Brindley and Brown, 1980).

يعد خامس أكسيد الفوسفور والفلور مع أكسيد الكالسيوم من المكونات الرئيسية لمعدن الفرانكوليت، وتباين نماذج الفوسفورايت في الدراسة الحالية بمحتواها من خامس أكسيد الفسفور (من 18% إلى أكثر من 34%): أما في الصخور الجيرية الفوسفاتية، فيبلغ معدل خامس أكسيد الفسفور في المقلع الأول (الرئيس والثانوي) 12.3% و 10.7% على التوالي (الجدول 1)، وفي المقلع الثاني 12.6% (جدول 2)، الذي يعتمد على تباين محتوى هذه الصخور من الحبيبات الفوسفاتية. وتعد هذه المعدلات من التراكيز قريبة نوعا ما من معدلات تركيز  $P_2O_5$  في الفوسفورايت.

يدخل ماء التبلور  $H_2O^+$  في التركيب البلوري للمعادن الطينية، التي تزداد في الصخور الجيرية الفوسفاتية مقارنة مع الفوسفورايت هذا من جهة، ومن جهة أخرى فان معدلات تركيز ماء التبلور في الفوسفورايت تنحصر (1.6-1.8%) أكثر من معدلات تركيزه في الصخور الجيرية الفوسفاتية (0.8-1.1%)، ولذلك فان ماء التبلور يرتبط مع الطور الفوسفاتي أكثر من المعادن الطينية. لا تتفق الدراسة الحالية مع رأي ماكونيل (McConnell, 1970 in Al-Bassam, ) (1975) حول إحلل ماء التبلور في الأبتايت بصيغ  $H_3O^+$  محل  $Ca^{2+}$  و  $H_4O_4^{4+}$  محل  $PO_4^{3-}$  وذلك لصعوبة إشغال هذه المواقع بهذه الصيغ، كما أن أغلب الأدبيات لم تشير إلى مثل هكذا إحلل، وإنما يوجد ماء التبلور في الأبتايت بهيئة  $OH^-$  في موقع الايون الأحادي السالب (وبنسب قليلة محل إحدى ذرات الأوكسجين في جذر الفوسفات)، وهيئة جزيئات ماء تبلور (واحدة أو اثنين أو ثلاث أو أربع أو ست أو ثمان) مرتبطة مع الطور الفوسفاتي (Kostov, 1968).

### جيوكيميائية العناصر الأثرية

إن توزيع العناصر الأثرية في الفوسفورايت (الجدولين 3 و 4) لا تتحكم فيه عملية الإحلل في التركيب البلوري للفرانكوليت فقط، بل كذلك وجود الأطوار المعدنية الأخرى المصاحبة ووجود المادة العضوية التي تشير إلى النشاط الإحيائي؛ إذ تلعب دورا مهما أثناء عملية نشأة الفوسفورايت؛ لأنها تعد بمنزلة مصيدة أولى للعناصر الأثرية، وتعمل على تثبيتها، ثم تؤثر العمليات البايوكيميائية فيها فتركز بعضها في الفوسفورايت (Prevot-Lucas and Lucas, 1980). وفيما يأتي مناقشة موجزة لتوزيع العناصر الأثرية بشكل مجاميع مرتبة حسب ميولها للأطوار الفوسفاتية وغير الفوسفاتية.

جدول (3): تراكيز العناصر الأثرية (ppm) في الفوسفورايت والصخور الفوسفاتية للمقلع الأول (الرئيس والثانوي).

العناصر الأثرية	المقلع الأول الرئيس		المقلع الأول الثانوي	
	المعدل	المدى	المعدل	المدى
As	30	206 - 1	23	37 - 2
Co	1.5	4 - 0	1.5	2 - 1
Cr	343	454 - 196	230	362 - 175
Cu	26	47 - 6	24	40 - 14
Ga	14	22 - 1	17	21 - 11
Mn	32	51 - 19	78	130 - 40

المقلع الأول الثانوي				المقلع الأول الرئيس				العناصر الأثرية
الصخور الفوسفاتية		الفوسفورايت		الصخور الفوسفاتية		الفوسفورايت		
المعدل	المدى	المعدل	المدى	المعدل	المدى	المعدل	المدى	
64	154 - 13	54	93 - 15	39	84 - 11	42	84 - 3	Ni
44	100 - 1	58	104 - 11	13	71 - 0	27	128 - 0	Pb
2	3 - 1	1.67	2.2 - 1.1	2.5	3 - 2	3	73 - 1	Rb
840	1385 - 332	1437	1836 - 1230	659	962 - 389	1314	1686 - 949	Sr
353	857 - 153	224	397 - 167	243	333 - 147	230	394 - 131	Ti
23	38 - 9	39	64 - 27	24	49 - 13	46	96 - 30	U
72	88 - 51	74	170 - 17	46	104 - 0	103	202 - 21	V
25	38 - 1	43	108 - 23	18	36 - 0	53	104 - 24	Y
617	1295 - 353	514	845 - 251	529	779 - 293	535	791 - 143	Zn
61	86 - 36	88	114 - 72	52	63 - 35	83	102 - 60	Zr

يوضح الجدولين (3 و 4) ارتفاع معدلات تراكيز الزركونيوم Zr واليتريوم Y والسترونشيوم Sr واليورانيوم U في الفوسفورايت مقارنة بالصخور الجيرية الفوسفاتية لارتباط هذه العناصر مع مكونات الفرانكولايت ( $F, P_2O_5$ ). وبشكل عام فإن الزركونيوم يقل تركيزه في هذه الصخور مقارنة بمعدل تركيزه في صخور الطفل، وبالغلة 160 ج.م.م (Rose et al., 1981)؛ بسبب وجوده في الطفل بطور الزركون الذي ينقل عادة على أنه معدن موروث مقاوم لظروف التجوية مع الجزء الطيني. يبلغ نصف قطريون  $Zr^{4+}$  (0.79) انكستروم، ولا يسمح حجم هذا الايون إن يدخل موقع الفوسفور ( $0.31 \leq R^+ \leq 0.57$ )، 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، وبسبب انخفاض تركيز كل من الزركونيوم واليتريوم. لم يظهر هذا الطور أثناء التحاليل المعدنية بالأشعة السينية الحادثة. ومما يؤيد وجود الزركون على أنه معدن فتاتي زيادة نسبة  $Zr/P_2O_5$  في سحنات الصخور الجيرية الفوسفاتية التي تبلغ (4.6) مقارنة بسحنات الفوسفورايت البالغة (2.5)، التي تكون النسب فيها متقاربة (اليوزبكي والدباغ، 2019)، مما تشير إلى وجود طور فوسفاتي يغلف حبيبات الزركون، أو ربما تعزى إلى تكوين طور  $ZrP$  (Yamanaka and Kaizumi, 1975).

جدول (4): تراكيز العناصر الأثرية (ppm) في الفوسفورايت والصخور الفوسفاتية للمقلع الثاني.

الصخور الفوسفاتية		الفوسفورايت		العناصر الأثرية
المدى	المدى	المعدل	المدى	
12	20 - 0	13	31 - 0	As
1	2 - 1	1	2 - 0	Co
218	257 - 187	335	434 - 243	Cr
17	23 - 1	21	34 - 0	Cu
15	19 - 12	15	20 - 10	Ga
30	38 - 25	35	56 - 25	Mn
26	44 - 1	28	95 - 0	Ni
31	56 - 0	36	95 - 0	Pb
3	4 - 2	3	4 - 1	Rb
662	1333 - 54	1226	1671 - 771	Sr
151	192 - 97	196	302 - 139	Ti

الصخور الفوسفاتية		الفوسفورايت		العناصر الأثرية
المدى	المدى	المعدل	المدى	
31	40 - 12	54	57 - 31	U
21	88 - 0	85	152 - 6	V
22	46 - 2	50	92 - 14	Y
392	682 - 188	503	789 - 220	Zn
40	76 - 27	73	98 - 57	Zr

يتوزع اليورانيوم U بين عدة أطوار في الفرانكوليت، والكالسايت بصيغة إحلال أو يمتاز على المعادن الطينية والمادة العضوية (Dawson and Hinton, 2003 and Jerden, *et al.*, 2003). إلا أن أكثر تركيز لليورانيوم يكون في الفرانكوليت؛ 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 اليورانيوم (Kostov, 1968; Rose *et al.*, 1981 and soudry *et al.*, 2002). وقد وجدت مثل هذه الأطوار في فوسفورايت عكاشات (أبا حسين، 1987). ويوجد اليورانيوم في الأطوار المصاحبة للفرانكوليت أيضا، إذ يحل محل الكالسيوم في الكالسايت، ويمتاز على أسطح المعادن الطينية، وعادة يكون امتزازه بهيئة  $(\text{UO}_2)^{2+}$  (Rakovan *et al.*, 2002).

يتوزع الكروم Cr والفناديوم V بين الفرانكوليت والمعادن الطينية، ولكنهما يرتبطان بالفرانكوليت في حالة غياب أو قلة تركيز المعادن الطينية. ويلاحظ ذلك في الجدولين (3 و4) إذ توجد زيادة نسبية لتراكيزهما في الفوسفورايت مقارنة بالصخور الجيرية الفوسفاتية. ويحصل امتزاز لهما على المادة العضوية المحيطة بالحبيبات الفوسفاتية (Prevot-Lucas and Lucas, 1980 and Zarasvandi *et al.*, 2019)، أو يحل كل منهما بصيغة  $\text{VO}_4$  و  $\text{CrO}_4$  محل  $\text{PO}_4$  في الأبتايت. وبسبب تباين النظام البلوري لمجموعة معادن  $\text{VO}_4$  (أحادي الميل - معيني قائم) (Kostov, 1968)، فإن نسبة إحلال  $\text{VO}_4$  محل  $\text{PO}_4$  ليست كبيرة، لذلك نجد تراكيز الفناديوم بشكل عام منخفضة في الفوسفورايت مقارنة مع صخور الطفل ( $V = 120$  ج.م.م) (Rose *et al.*, 1981). يوجد الفناديوم والكروميوم أيضا في المعادن الطينية بشكل إحلال محل الألمنيوم والحديد في الطبقة الثمانية (octahedron)، كما يحصل لها امتزاز على أسطح المعادن الطينية (Onuigbo *et al.*, 2020)، إذ تكون عملية الامتزاز للأيونات الموجبة العالية الشحنة أفضل من الصغيرة الشحنة.

ترتبط عناصر التيتانيوم Ti والراديوم Rb والكالسيوم Ga بالطور المعدني الطيني إذ يحل التيتانيوم محل السليكون والراديوم محل البوتاسيوم والكالسيوم محل الألمنيوم في التركيب البلوري للمعدن الطيني (Brindley and Brown, 1980). ويلاحظ من الجدولين أعلاه 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. ويلاحظ من الشكل (3-ج) علاقة قوية خطية تشير إلى إحلال التيتانيوم محل السليكون، وعدم وجود أطوار معدنية منفصلة للتيتانيوم مرافقة للمعادن الطينية (عدا نماذج قليلة جدا).

كما يوضح الشكل (4 - د ، ه) علاقة النسبة  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  مع كل من  $\text{Ti}/\text{SiO}_2$  و  $\text{Ga}/\text{SiO}_2$  على التوالي، التي توضح إحلالهما في المعادن الطينية. أما بالنسبة لعنصر الراديوم فإن تراكيزه المنخفضة جدا تعود إلى انخفاض تركيز أكسيد البوتاسيوم في النماذج الذي عادة ما يرتبط به، ويحل محله في اغلب المعادن ومنها المعادن الطينية (Brindley and Brown, 1980).

توجد عناصر الخارصين Zn والنحاس Cu والنيكل Ni والكوبلت Co عادة بصورة ممتزة على أسطح المعادن الطينية وعلى المادة العضوية (Altschuler, 1980 and Zarasvandi *et al.*, 2021)، التي تكون مصاحبة للفوسفورايت.

ويلاحظ تقارب معدلات تراكيزها بين الفوسفورايت والصخور الجيرية الفوسفاتية في المقطع الواحد بشكل خاص، وكذلك بين بقية المقاطع (الجدولين 3 و 4). توضح الأشكال (4- و ، ز ، ح) تلك العلاقات الطردية في المعادن الطينية، غير أن هذه العلاقات تكون أقل وضوحاً من العلاقات المعروضة في بقية أشكال الشكل (4).

يتوزع المنغنيز Mn بين الأطوار المعدنية المكونة للفوسفورايت والصخور الجيرية الفوسفاتية (Stephan and Richter, 2000)، فهو يحل محل الكالسيوم في الموقع Ca (II) في الفرانكولايت؛ إذ يبلغ نصف قطر  $0.8 \text{ Mn}^{2+}$  انكستروم، ويحل محل الكالسيوم في الكالسايت. ويمتاز على المعادن الطينية والمادة العضوية ويوجد في أكاسيد الحديد الحرة (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 3 و 4) وربما يعزى هذا التشابه في الموقع الواحد واختلافه عن المواقع الأخرى إلى تباين محتوى الصخور من أطوار الفرانكولايت والكربونات والمعادن الطينية والمواد العضوية وأكاسيد الحديد الحرة. يوجد الرصاص Pb والزرنيخ As في الفوسفورايت أكثر نسبياً من الصخور الجيرية الفوسفاتية، ويتباين محتواهما من مقطع إلى آخر (الجدولين 3 و 4)، وربما يعود إلى تباين تركيز المادة العضوية، التي تتميزها وتباين توزيعهما في الأطوار المعدنية (Zaravandi et al., 2021). وعلى الرغم من الألفة الجالكوفيلية لهما فإن تباين هذا التوزيع لم يظهر علاقة ارتباط بينهما.

## الخلاصة

تساعد عملية تحول المعادن الطينية البحرية مثل المونتموريللونايت على سحب المغنيسيوم من مياه البحر وتتحول إلى الباليكورسكايت والسيبيولايت، وهذا بدوره يساعد على تكوين الفرانكولايت إذ إن وجود المغنيسيوم يمنع من تكوين انوية الفرانكولايت، ولذلك يلاحظ الباليكورسكايت مترافقاً مع الفرانكولايت في سحنات الفوسفورايت وكذلك ضمن حبيبات الفرانكولايت خلال عملية تكوينها مثل الدمالق الفوسفاتية التي تحوي المعادن الطينية في التكرسات الموجودة ضمن الدمالق. إن الشحنة الظاهرة على دقائق المعادن الطينية تساعد على امتزازها على أسطح أغلفة السرديات والحبيبات اللحائية الفوسفاتية، وتلعب المادة العضوية دوراً في ذلك من خلال نشاطها أثناء العمليات التحويرية.

ويتحكم وجود المعادن الطينية (على الرغم من نسبتها الواطئة) في توزيع بعض العناصر الأثرية التي تمتاز أغلبها على المعادن الطينية مثل الكوبلت والنحاس والنيكل والخاصين، بينما تحل بعضها محل العناصر الرئيسية مثل إحلل الروبيديوم محل البوتاسيوم والكالسيوم محل الألمنيوم، وتتوزع عناصر أخرى بين الأمتزاز على الفرانكولايت والمعادن الطينية مثل الكروميوم والفناديوم والمنغنيز.

## المصادر

- أبا حسين، أسماء علي عبد الرحمن، "دراسة جيوكيميائية وبتروغرافية ومعدنية لوحداث الباليوسين الفوسفاتية في منطقة الكعرة - عكاشات"، أطروحة دكتوراه غير منشورة، كلية العلوم - جامعة بغداد، 277 صفحة، 1987.
- اليوزبكي، قتيبة توفيق والدباغ، سالم محمود، "جيوكيميائية الفوسفورايت والصخور المصاحبة لها ضمن تكوين عكاشات (الباليوسين الأوسط) في منجم عكاشات، الصحراء الغربية العراقية. الجزء الثاني: العناصر الأثرية"، المجلة العراقية الوطنية لعلوم الأرض، كلية العلوم - جامعة الموصل، 19، (2)، 118-100، 2019.
- اليوزبكي، قتيبة توفيق والدباغ، سالم محمود، "الكيمياء البلورية لمعدن الفرانكولايت في فوسفورايت عكاشات (الباليوسين الأوسط) الصحراء الغربية العراقية"، مجلة العلوم الطبيعية والحياتية والتطبيقية، مؤسسة المجلة العربية للعلوم ونشر الأبحاث، 14، (4)، 66-52، 2020.

- اليوزبكي، قتيبة توفيق والدباغ، سالم محمود، "دور الصفات البيتروغرافية في دراسة توزيع الأبتايت في فوسفورايت تكوين عكاشات، الصحراء الغربية العراقية"، *المجلة العربية للنشر العلمي*، (عدد خاص)، 84-53، 2021.
- اليوزبكي، قتيبة توفيق والنقيب، سالم قاسم، "التقييم البتروغرافي والمعدني والجيوكيميائي لصخور منجم عكاشات وخلطات النفايات لخطوط انتاج صناعة الفوسفات"، *مجلة علوم الرافدين، كلية العلوم – جامعة الموصل*، 13، (4)، 90-70، 2002.
- Al-Bassam, K. S. "Crystal Chemistry of Some Synthetic Apatite", *Jour. Geol. Soci. Iraq*, VIII, 6-23, 1975.
- Al-Bassam, K. S. "Genesis of the Late Cretaceous-Early Tertiary Phosphorites in Iraq", *Iraqi Geological Jour.*, 25, (3), 80-103, 1992.
- Al-Bassam, K. S., Karim, S.A., Mahmoud, K. Yakta, S. A., Saeed, L. K. and Salman, M. "Geological Survey of the Upper Cretaceous-Lower Tertiary Phosphorite-bearing Sequence, Western Desert, Iraq", Scale (1:25000). S.E. of Geological Survey and Mining, Baghdad, 208P, 1990.
- Altschuler, Z.S. "The Geochemistry of Trace Elements in Marine Phosphorite. Part I : Characteristic abundances and Enrichment", A Symposium of the 10th Inter. Conf. on Sed. By Bentor, 1980 (Edi.) The Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, 29,19-30, 1980.
- Brindley, G. W. and Brown, G. "Crystal Structure of Clay Minerals and their X-ray Identification". Mineralogical Society, 495P. 1980.
- Buday, T. and Jassim, S.Z. "Tectonic Map of Iraq, 1:1,000,000 Geological Survey Publications", Baghdad, Iraq, 1984.
- Dawson, J.B. and Hinton, R.W., "Trace Element Content and Partitioning in Calcite, Dolomite and Apatite in Carbonatite, Phalaborwa, South Africa", *Mineralogical Magazine*, 67, (5), 921-930, 2003.
- Franceschelli, M., Puxeddu, M. and Carta, M., "Minerology and Geochemistry of Late Ordovician Phosphate-bearing Oolitic Ironstone from NW Sardinia, Italy", *Mineralogy and Petrology*, 69, (3-4), 267-293, 2000.
- Galfati, I., Béji Sassi, A., Zaïer, A., Bouchardon, J.L., Bilal, E., Joron, J.L. And Sassi, S., "Geochemistry and mineralogy of Paleocene–Eocene Oum El Khecheb phosphorites (Gafsa–Metlaoui Basin) Tunisia", *Geochemical Journal*, 44, 189-210, 2010.
- Gallala, W., Saïdi, M., El Hajji, S., Zayani, K., Gaied, M.E. and Montacer, M., "Characterization and Valorization of Tozeur-Nefta Phosphate Ore Deposit (Southwestern Tunisia)", *Procedia Engineering*, Published by Elsevier Ltd., 138, 8–18, 2016.
- Jeffery, P. G. and Hutchison, D., "Chemical methods of rock analysis". 3rd ed., Pergamon Press, Oxford, 379P. 1981.
- Jerden, J.L., Sinha, A.K. and Zelazny, L., "Natural Immobilization of Uranium by Phosphate Mineralization in an Oxidizing Saprolite-soil Profile: Chemical Weathering of the Coles Hill Uranium Deposit, Virginia", *Chemical Geology*, 199, (1-2), 129-157, 2003.
- Kostov, I., "Mineralogy", Trans. by Oliver & Boyd LTD. Printed by Robert & Sons LTD. London, 587P, 1968.
- LeGeros, R.Z., "Calcium Phosphate in Demineralization / Remineralization Processes", *Jour. Clin. Dent.* 10, 65-73, 1999.
- Murray, H., "Industrial Clays Case Study. Mining Minerals and Sustainable Development" Report No. 64, International Institute for Environment Development. IIED & WBCSD, 2002.
- Onuigbo, E. N., Okoro, A. U. and Chibuzor, S. N., "Geochemistry and Paleoenvironment of the Phosphorites from the Ameki Formation, Niger Delta, Nigeria", *Global Journal of Geological Sciences*, 18, 1-14, 2020.
- Prevot-Lucas, L. and Lucas, J., "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, 29, 31-40, 1980.
- Pufahl, P.K and Groat, L.A., "Sedimentary and Igneous Phosphate Deposits: Formation and Exploration: An Invited Paper", *Economic Geology*, 112, 483–516, 2016.

- Rakovan, J., Reeder, R. J., Elzinga, E., Cherniak, D. J., Tait, C. D. and Morris, D. E., "Crystal Chemistry of U (VI) in Apatite Determined by X-ray Absorption Spectroscopy", Denver Annual Meeting (October 27-30, 2002). The Geological Society of America Publishing, Paper No.138-4, 2002.
- Rose, A.W., Haekes, H.E. and Webb, J.S., "Geochemistry in Mineral Exploration", 2nd Edit. Academic Press, London. 657P, 1981.
- Soudry, D., Ehrlich, S., Yoffe, O. and Nathan, Y., "Uranium Oxidation State and Related Variation in Geochemistry of Phosphorites from the Negev", Chemical Geology, 189, (3-4), 213-230, 2002.
- Stephan, A. and Richter, D.K., "Preservation and Chemical Alteration of Biogenic Francolite and Calcite from Marine Organism". Journal of Conference Abstracts (Cambridge Publications), 5, (2), 466, 2000.
- Van Cappellen, P. and Berner, R., "Crystal Growth of Marine Apatite", 2nd International Symposium, Geochemistry of the Earth's Surface & Mineral Formations, Aix en Prevence, France, 331-333, 1990.
- Yamanaka, S. and Kaizumi, M., "Structural Consideration of Zirconium Phosphate and its Organic Complexes", Clays and Clay Minerals, 23, (6), 477-478, 1975.
- Yi, H., Balan, E., Gervais, C., Segalen, L., Fayon, F., Roche, D., Person, A., Morin, G., Guillaumet, M., Blanchard, M., Lazzeri, M. and Babonneau, F., "A carbonate-fluoride defect model for carbonate-rich fluorapatite", American Mineralogist, 98, (5-6), 1066-1069, 2013.
- Zarasvandi, A., Fereydouni, Z., Alizadeh, B. and Soleimani, B., "Trace Elements Geochemistry in the Zagros Phosphorite Horizon: New Approach on Deposition and Genesis", Journal of Economic Geology, 13, (2), 353-386. 2021.
- Zarasvandi, A., Fereydounia, Z., Pourkaseba, H., Sadeghib, M., Mokhtari, B. and Alizadeh, B." Geochemistry of trace elements and their relations with organic matter in Kuhe-Sefid phosphorite mineralization, Zagros Mountain, Iran", Ore Geology Reviews, 147, 72-87, 2019.