

جيوكيميائية الفوسفورايت والصخور المصاحبة لها ضمن تكوين عكاشات (الباليوسين الأوسط) في منجم عكاشات، الصحراء الغربية العراقية. الجزء الأول: الأكاسيد الرئيسية

سالم محمود الدباغ
قسم علوم الأرض
كلية العلوم
جامعة الموصل

قتيبة توفيق اليوزبكي
مركز بحوث السدود والموارد المائية
جامعة الموصل

تاريخ الاستلام 2019/3/24 ، تاريخ القبول 2019/5/19

الملخص

تتألف المركبات الفوسفاتية في فوسفورايت تكوين عكاشات (الباليوسين الأوسط) من معدن الفرانكولايت بشكل رئيس، بينما تتكون الصخور الجيرية الفوسفاتية المصاحبة لها من الكالساييت ونسب ثانوية من الفرانكولايت، فضلا عن الدولومايت والباليكورسكايت والكوارتز وأكاسيد الحديد وبنسب ضئيلة. يتكون الفرانكولايت من عناصر Ca و P و F و O وتحل جذور SO₄ الرباعية و CO₃ بصيغة CO₃+F في مواقع PO₄. أما في مواقع الكالسيوم فتحل عناصر Na و Mg محل Ca في الفرانكولايت في موقعه الأول الثاني. في حين يشغل الفلور موقعه في القناة ويحل بعضا منه محل الأوكسجين في جذر الكربونات ليكون الرباعي الأوجه الكاذب من CO₃+F. تمثل عناصر Si و Al و Mg و Fe و K معادن الباليكورسكايت والمونتموريللونايت والسبيولايت فضلا عن الكوارتز وأكاسيد الحديد الحرة.

تعكس جيوكيميائية الفوسفورايت ظروف تكوين معدن الأبتايت البحري (الفرانكولايت) أثناء مراحل التكوين الأولية من الكالسيوم والفوسفات والفلور، فضلا عن أحلال الأيونات الأحادية والثنائية الموجبة محل الكالسيوم في الموقع Ca(I) ضمن الرواسب العليا لقاع المحيط. وبعد عمليات النقل إلى منطقة الجرف القاري بواسطة التيارات البحرية الصاعدة تتعرض الرواسب الفوسفاتية إلى العمليات التحويرية البايوكيميائية والكيميائية المبكرة والمتأخرة التي تؤدي إلى نشاط فعالية الأحلال محل الكالسيوم في الموقع الثاني Ca(II) والكربونات والفلور الإضافي والكبريتات محل الفوسفات. وتؤثر عملية تدفق المياه القارية الحاوية على المغنيسيوم على نمو المعادن الطينية مثل الباليكورسكايت والسبيولايت من خلال سحب المغنيسيوم من مياه البحر فضلا عن زيادة نشاط الأحياء الدقيقة والبكتريا الأمر الذي سيؤدي إلى ملائمة الظروف لنمو وحفظ المكونات الفوسفاتية.

الكلمات الدالة: الفوسفورايت، تكوين عكاشات، منجم عكاشات، جيوكيمياء الفوسفورايت، الصحراء الغربية

The Geochemistry of Phosphorite and Associated Rocks of Akashat Formation (Middle Paleocene) in Akashat Mine, Iraqi Western Desert. Part I: Major Oxides

Kotayba, T. Al-Youzbakey
Dams and Water Resources Research
Center
Mosul University

Salim, M. Al-Dabbagh
Department of Geology
College of Science
Mosul University

ABSTRACT

The phosphatic compounds in the phosphorites of Akashat Formation (Middle Paleocene) are mainly composed of francolite. The associated rocks (phosphatic limestone) consist of calcite and francolite. As well as, there are little amounts of dolomite, palygorskite, quartz and iron oxides. Francolite is composed of Ca, P, F and O, the tetrahedron SO_4 and planar CO_3 as CO_3+F substitute PO_4 . Some of Na and Mg are substituted in both sites Ca(I) and Ca(II). F occupied its sites in the channel. Some F substitute O in CO_3 to form the pseudo-tetrahedron of CO_3+F . The elements Si, Al, Mg, Fe and K represent the clay minerals; montmorillonite, palygorskite and sepiolite, as well as, quartz and iron oxides.

The geochemistry of phosphorite reflects the primary neof ormation conditions of marine apatite (francolite) from calcium, phosphate and fluorine, in addition to the substitution of positive mono- and di- valance cations for calcium in Ca(I) in submarine mud of the oceanic floor. The phosphate deposits were exposed to winnowing and transporting by upwelling currents to the continental shelf area. This led the phosphatic deposits to be affected by early and late chemical and biochemical diagenetic processes, causing activities in substitution of cations for calcium in Ca(II) and carbonate, also, additional fluorine and sulfates for phosphate. The flow of continental water to near-shore area, whose content is magnesium leading to remineralization of clay minerals, (e.g. palygorskite and sepiolite from montmorillonite) by depleting magnesium from sea water, as well as the activity of microorganism, all that is provided by suitable growth conditions for phosphatic compounds in continental shelf area.

Keywords: Phosphorite, Akashat Fm., Akashat mining, Geochemistry of Phosphorite, Western desert.

المقدمة

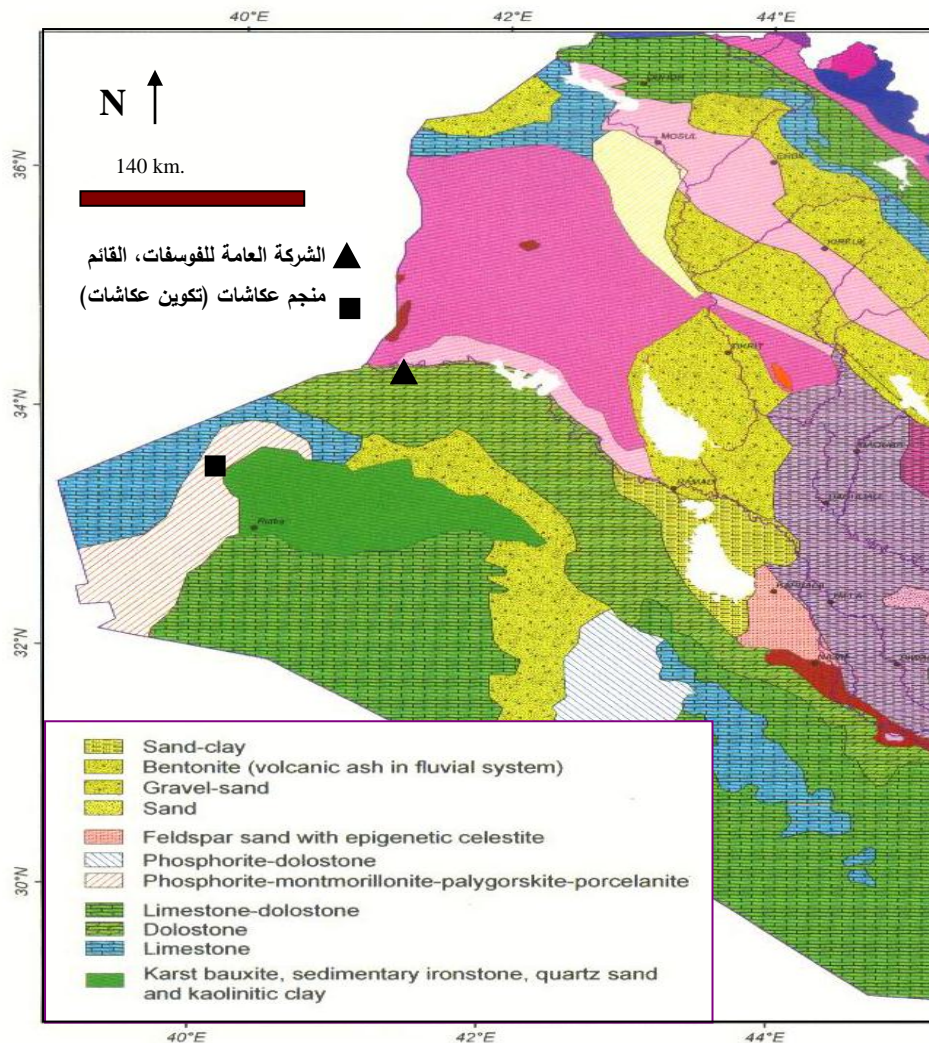
شملت منطقة الدراسة منجم عكاشات شمالي غرب منخفض الكعرة في الصحراء الغربية، وجنوبي غرب مدينة حصيبة في قضاء القائم (غربي العراق) كما موضح في الشكل (1). يتكون منجم عكاشات من المقلع الأول (الذي يضم مقلعا رئيسا وآخر ثانويا) والمقلع الثاني، الذي كان يستغل من قبل الشركة العامة للفوسفات - القائم لغرض إنتاج الأسمدة الفوسفاتية.

يطلق عادة على الصخور الغنية بالفوسفات بصخور الفوسفورايت، إذا كان تركيز خامس اوكسيد الفسفور أكثر من (18%). أما إذا كان تركيز خامس اوكسيد الفسفور أقل من (18%) فيطلق عليها صخور فوسفاتية (Simandl et al., 2012). توجد الفوسفورايت الاقتصادية بالعراق ضمن تكوين عكاشات (الباليوسين)، وتعد هذه الصخور أضخم احتياطي للفوسفورايت في العراق. وتمثل إحدى تتابعات الباليوسين التي تدعى بعضو الهري (Hirri Member) بعمر الباليوسين الأوسط (Middle Paleocene) (Al-Bassam et al., 1990). وتتمثل بأفقيين من الفوسفورايت متعاقبة مع صخور جيرية غنية بالأصداف وصخور جيرية فوسفاتية وسجيل، وتمتاز بنسيجها الدملي الجيد الفرز، فضلا عن مكونات فوسفاتية أخرى مثل السرئيات والحبيبات الغلافية وبقايا عظام وأسنان الأسماك بنسب متباينة، والمادة السمنتية فيها فوسفاتية وكلسية مع وجود قليل من الدولومايت والباليكورسكايت. ويبلغ معدل تركيز خامس اوكسيد الفسفور (21-22) %، ويصل إلى أكثر من 30% في

بعض السحنات، وتمتاز هذه الفوسفورايت بسمكها الكبير إذ يصل إلى عشرة أمتار في منطقة عكاشات (أبا حسين، 1987 واليوزكي، 2004).

وفق المواصفات الصخرية والمعدنية والجيوكيميائية، فإن فوسفورايت الباليوسين في منطقة عكاشات تعد أفضل المواقع من حيث الاستغلال الاقتصادي لها في مجال صناعة الأسمدة الفوسفاتية، كما أشارت إلى ذلك دراسات الجدوى الاقتصادية وتقدير الاحتياطي التي قام بها عدد من الجيولوجيين (Dawood, 1965 and Al-Khalil et al.,1973).

ينعكس تباين نسب محتوى هذه الصخور من العناصر من خلال تباين السحنات الصخرية ومحتواها من المكونات الفوسفاتية، ودرجة عمليات الفسفة والكلستة التي تحدث على الرواسب (Jarvis, 1980)، وتباين درجة تأثير العوامل المتحكممة في توزيع وسلوك العناصر أثناء مراحل تكوين الأطوار المعدنية وترسيبها وتوزيعها ضمن بيئة الترسيب والعمليات التحويرية اللاحقة (Al-Shereideh et al., 2010; Filippelli, 2011). ومن هذه العوامل درجة الاغتناء الأيوني في البيئة الترسيبية واستعداد ايون العنصر للدخول في المواقع البلورية، والألفة الأيونية، وطبيعة الأصرة في الطور المعدني، فضلا عن النظام البلوري لمعدن الأبتايت الذي يتقبل دخول كثير من العناصر إما بشكل إحلال أو امتصاص أو إمتزاز (Kolodny, 1980).



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

أشار اليوزيكي والدباغ (2018) الى ان عملية إحلل عناصر محل الكالسيوم في الموقعين Ca(I) (ذي التناسق التساعي) و Ca(II) (ذي التناسق السباعي) تعتمد بشكل كبير على مقدار التقارب بين طبيعة تناسق الايون مع تناسق الكالسيوم في كلا الموقعين. ولا يتأثر الموقع الأول بالعمليات التحويرية الكيميائية، لذلك يحتفظ هذا الموقع بما ورثه من ايونات في مرحلة التكوين الاولى. اما الإحلل في الموقع الثاني الذي يشكل 60% من مواقع الكالسيوم فيوجد حول القناة البلورية مما يسهل عملية التبادل الايوني أثناء المراحل التحويرية. وينعكس ذلك على الصيغة الكيميائية لوحدة خلية الفرانكولايت عن طريق ارتفاع النسب المولية للعناصر التي تشغل هذا الموقع مقارنة مع النسب المولية للعناصر التي تحل في الموقع الأول.

طرائق التحليل

تم تحليل العناصر الرئيسية بشكل أكاسيد التي تتكون منها الاطوار المعدنية الفوسفاتية وغير الفوسفاتية، وهي: (SiO₂، Al₂O₃، Fe₂O₃، MgO، CaO، K₂O، Na₂O، P₂O₅، F، Cl، SO₃، CO₂، C_{organic}، H₂O⁺، H₂O⁻). تم تحليل 117 إنموذجاً مضافاً إليها إنموذج أسنان و 5 نماذج عظام (جمعها الباحث في عام 1994 و 2001) لصخور خامات مقلعي عكاشات الأول (الرئيس والثانوي) وعكاشات الثاني. أجريت التحاليل الكيميائية باستخدام تقنية الأشعة السينية الوميضية (X-ray fluorescence, XRF) في وحدة الأشعة السينية في قسم علوم الأرض - كلية العلوم / جامعة الموصل، وقد تم التحليل وفق الظروف المحورة المعتمدة في وحدة جهاز الأشعة السينية الوميضية نوع (PHILIPS PW 1450/10)، باستخدام أنبوبة أشعة نوع كروميوم و 40 كيلو فولت و 30 ملي أمبير بزمز قياس 20 ثانية في مسار أشعة مفرغ من الهواء، مع استخدام نماذج قياسية لنفس الصخور تم تحليلها بالطريقة الكيميائية الرطبة في المديرية العامة للمسح الجيولوجي والتحري المعدني عام 1986، فضلا عن استخدام نموذج تصحيح (monitor) لغرض تصحيح قراءات الجهاز بمعدل قراءة / 6 نماذج}. كما استخدمت الطرائق الكيميائية التقليدية لحساب H₂O⁺، C_{org.}، H₂O⁻، CO₂.

التوزيع العام للعناصر

أشارت الدراسات الصخرية إلى وجود نوعين رئيسيين من الصخور، هما الفوسفورايت والصخور الجيرية الفوسفاتية (أبا حسين، 1987؛ Al-Bassam et al., 1990؛ واليوزيكي، 2004). وتدرج هذه الصخور الواحدة باتجاه الأخرى وفق محتواها من الحبيبات الفوسفاتية ونوع المادة السمنتية الكلسية أو الفوسفاتية، مما ينعكس ذلك على المحتوى المعدني؛ إذ يمثل الفرانكولايت المعدن الرئيس في الفوسفورايت، ويمثل الكالسايت المعدن الثانوي المصاحب له، في حين تنعكس هذه النسبة في الصخور الجيرية الفوسفاتية. أما بقية المعادن وهي الباليكورسكايت والدولومايت والكوارتز والجبسوم الثانوي، التي عادة ما تكون مصاحبة للأبتايت في الرواسب البحرية (Benmre et al., 1983, Rao, 1997, Gallala et al., 2016 and Pufahl and Groat, 2016)، فتوجد بنسب ضئيلة ومتباينة بين الفوسفورايت والصخور الجيرية الفوسفاتية وكذلك بين سحناتها، لذلك تتوزع الأكاسيد الرئيسية والعناصر الأثرية بين الفرانكولايت والكالسايت والمعادن الطينية (Galfati et al., 2010).

يمثل أكسيد الكالسيوم وخامس أكسيد الفسفور والفلور المكونات الرئيسية لمعدن الفرانكولايت. يتكون معدن الأبتايت البحري (الفرانكولايت) من جراء موت الاحياء البحرية أثناء دورتها الحياتية، أو نتيجة الموت الجماعي؛ بسبب تغيير الظروف الحياتية، فتتطمر هذه البقايا ضمن الرواسب العليا (الوحد) لقاع المحيط (Lucas and Prevot-Lucas, 2000). ولذلك تتعرض اجزاؤها الرخوة لفعاليات بكتريا التحلل والتفسخ في ظروف لاهوائية، والتي تنتج عنها مركبات عضوية مثل الكيروجين kerogen ضمن المياه البيئية تحت مستوى سطح التماس بين مياه البحر ورواسب القاع، (Benalioulhaj *et al.*, 2000) وهذه المركبات العضوية تكون غنية بالفوسفور ومستقرة في ظروف الطمر الاختزالية (anoxic)، فضلا عن تحلل الاجزاء الصلبة كالعظام والاسنان وبقايا الهياكل المنظرة ضمن الوحد بفعل نوع من البكتريا (Gallala, *et al.*, 2016)، مما يعزز ارتفاع تركيز الفوسفور في المياه البيئية. ويصاحب هذه العملية ايضا تحلل الهياكل الكربوناطية التي غالبا ما تتكون من الاراكونايت بفعل نوع اخر من بكتريا التحلل، التي تسهم في اغناء المياه البيئية بالكالسيوم والكاربون، ونتيجة هذا الاغناء لكل من الفوسفور والكالسيوم في المياه البيئية تترسب مركبات فوسفات الكالسيوم وبشكل شائع معدن الأبتايت (Lucas and Prevot-Lucas, 2000).

ترتبط بعض الأكاسيد والعناصر الأثرية بالفرانكولايت على الأغلب بصيغة إحلال في مواقع الكالسيوم والفسفور والفلور أو ممتزة عليه (McClellan, 1980; Kolodny, 1980). يحتل الكالسيوم موقعين في بلورة الأبتايت، الموقع الأول على المحور الثلاثي الذي يكون الكالسيوم فيه ذا تناسق تساعي (9-coordination)، أما الموقع الثاني على المحور السداسي، الذي يكون الكالسيوم فيه بتناسق سباعي (7-coordination). ويعتقد ان شروط تشابه او تقارب الشحنة (فرق شحنة واحدة) وتشابه نصف القطر الأيوني، لا تمثل الشرط الأساسي لإحلال العدد الكبير من الأيونات محل الكالسيوم، وذلك بسبب التباين بين أنصاف الأقطار الأيونية أو الشحنة أو كليهما لبعض الايونات بشكل كبير. ولعل طبيعة التناسق للايون، ومدى تقارب هذا التناسق من تناسق الكالسيوم في الموقعين كليهما يفسر عملية الإحلال لكثير من العناصر الرئيسية منها والأثرية. ولو فرضنا ان معدل التناسق في الموقعين Ca(I) و Ca(II) هو ثماني، فان حدود التناسق الثماني هي $0.732 \leq R^+/R^- \leq 1.0$ (Hurlbut and Klein, 1977)، وبما ان R^- يمثل الأوكسجين الذي يكون نصف قطره في هذا التناسق 1.4 انكستروم، فان نصف قطر الايون الموجب R^+ ينحصر بين $1.02 \leq R^+ \leq 1.4$. لذلك فان الايونات التي ستشغل الموقع الأول هي ذات نصف قطر ايوني أكبر من 0.99 انكستروم (وهو نصف قطر ايون الكالسيوم Ca^{2+})، أما التي ستشغل الموقع الثاني فهي أصغر من 0.99 انكستروم؛ بسبب تناسقه السباعي. وبما ان الموقع الأول محاط بتسعة أوكسجين التابعة لمجموعة الفوسفات، لذلك من الصعوبة حصول عملية الإحلال أثناء المراحل التحويرية المبكرة أو المتأخرة، وإنما يحتفظ هذا الموقع بما ورثه من الايونات الموجبة الكبيرة مثل K^+ و Sr^{2+} (Slansky, 1986) في مرحلة تكوين الفرانكولايت. وينعكس ذلك عن طريق النسبة المنخفضة للإحلال محل الكالسيوم وهي 5% مقارنة بالنسبة المئوية للإحلال في موقع الفوسفات التي تصل إلى 30% (McClellan, 1980)، ولهذا السبب يبدو إن الموقع الثاني للكالسيوم هو أكثر تعرضا للإحلال من الموقع الأول بسبب التناسق السباعي من جهة ووجوده حول القناة البلورية للأبتايت من جهة اخرى مما يسهل عملية التبادل الأيوني (Lanfranco *et al.*, 2004).

أما في موقع الفسفور، فإن الايون الموجب يرتبط برباع ايونات أوكسجين مكوناً الشكل الرباعي (تناسق رباعي) وحدود هذا التناسق هي $0.225 \leq R^+/R^- \leq 0.414$ ، وبما ان نصف قطر الأوكسجين في هذا الموقع يبلغ 1.38 انكستروم (McClellan, 1980)، فإن نصف قطر الايون الموجب ينحصر بين $0.31 \leq R^+ \leq 0.57$ ، لذلك يشغل هذا الموقع بسهولة من العناصر التي لها جذور رباعية مثل PO_4 و SiO_4 و SO_4 ذات أنصاف أقطار ضمن المدى أعلاه (Kostov, 1968). فضلا عن إحلال جذور الكربونات بشكل شائع محل الفوسفات (Fountain and McClellan, 2000 and Galfati et al., 2010). وبالرغم من إن الدراسات المعدنية أشارت إلى وجود طور معدني فوسفاتي واحد وهو الفرانكولايت (أبا حسين، 1987؛ Al-Bassam et al., 1990؛ ال.، ال.، ال.، 2004)، إلا إن هذه الجذور من الممكن أن تحل محل الفوسفات بسهولة، ولاسيما ان نسبة الاحلال في هذا الموقع قد تصل إلى 30%، كما هو الحال في إحلال الكربونات (McClellan, 1980). أما القناة البلورية وسط الفرانكولايت التي يشغلها موقعان للفلور، فإن وفرة هذا العنصر لا تسمح بإحلال ايونات سالبة أحادية مثل OH^- و Cl^- (Harlov et al., 2003). ترتبط بعض العناصر مع الفرانكولايت بهيئة ايونات ممتصة داخل القناة البلورية (Benmre et al., 1983)، أو ممتزة على السطح الخارجي للمعدن نتيجة الشحنة الجزئية المتبقية على السطح بفعل الايونات الداخلة في القناة، أو ممتزة على المادة العضوية الموجودة على سطح الحبيبة أو مغلفة لها (Slansky, 1986).

يتكون معدن الكالسايت من الكالسيوم وجذر الكربونات، ومن الممكن أن يحصل استبدال للكالسيوم بعنصر Mg بشكل ثانوي، ويعناصر Fe و Na و K بشكل أثري نتيجة النشاط العضوي أو أثناء العمليات التحويرية (Milliman, 1974).

يتضمن التركيب البلوري للمعادن الطينية بشكل عام ارتباط طبقات رباعيات الأوجه (tetrahedron layers) التي تشغلها السليكا بطبقات ثمانية الأوجه (octahedron) التي يشغلها Al و Mg، وتحل بعض العناصر مثل Ti محل Si في رباعي الأوجه و Fe محل Mg، و V و Ga و Cr محل Al في ثماني الأوجه. يمتاز معدن الباليكورسكايت بسبب طبيعته البلورية ذات الأفضية بإمتزاز كثير من العناصر مثل K وبعض العناصر الأثرية داخل هذه الأفضية أو على سطح حبيباته (Murray, 2002).

جيوكيميائية الأكاسيد الرئيسية

يمثل الجدول (1) مديات ومعدلات تراكيز الأكاسيد الرئيسية في كل من الفوسفورايت والصخور الجيرية الفوسفاتية في المقلع الأول الرئيس والمقلع الأول الثانوي، في حين يعرض الجدول (2) مديات ومعدلات التراكيز في كل من الفوسفورايت والصخور الجيرية الفوسفاتية في المقلع الثاني الذي يشمل نمذجة عام 2001، ونمذجة عام 1994. ويمثل الجدول (3) مدى ومعدلات التراكيز في نماذج الأسنان والعظام.

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

المقلع الأول الثانوي				المقلع الأول الرئيس				الأكاسيد الرئيسية
الصخور الفوسفاتية		الفوسفورايت		الصخور الفوسفاتية		الفوسفورايت		
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 ₂
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 ₂ O ₃
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 ₂ O ₃
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 - 50.91	51.71	53.88 - 50.13	52.17	53.76 - 51.11	51.31	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 ₂ 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 ₂ 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 ₃
10.70	16.25 - 5.86	24.61	29.18 - 20.78	12.32	17.23 - 7.82	25.61	32.48 - 18.14	P ₂ O ₅
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 - 18.20	12.31	16.85 - 0.80	27.07	35.06 - 20.65	12.31	20.65 - 4.77	CO ₂
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 org.
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 ₂ O ⁺
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 ₂ O ⁻

أوكسيد الكالسيوم (CaO):

يعد أوكسيد الكالسيوم من المكونات الرئيسية للمعادن، سواء في الفوسفورايت أم الصخور الجيرية الفوسفاتية، إذ يصل إلى أكثر من 50% من مجموع التركيب الكيميائي لنماذج كلا النوعين، ويعزى السبب إلى تقارب النسب الافتراضية (النظرية) لأوكسيد الكالسيوم في كل من الأبتايت والكالسايت والبالغة 54.01% و 56.08% على التوالي، ولذلك يلحظ تقارب معدلات أوكسيد الكالسيوم التي تنحصر بين حوالي (51-53)% في كل من نماذج الفوسفورايت والصخور الجيرية الفوسفاتية في المقلعين الأول والثاني، وكما يلحظ في الجداول (1 - 3).

ينخفض معدل CaO قليلاً في النماذج التي تمثل الاسنان والعظام وذلك لشيوع الأبتايت فيها، في حين يكون الكالسايت اثرياً (الجدول 3). ويسبب توزيع أوكسيد الكالسيوم بين أطوار الفرانكولايت والكالسايت وكذلك الأطوار الثانوية المتصاحبة مثل الجبسوم الثانوي، فإنه لا يظهر أوكسيد الكالسيوم أية علاقات ارتباط قوية مع بقية الأكاسيد والعناصر، ولكن يظهر علاقة عكسية متوسطة إلى ضعيفة مع العناصر المكونة للفرانكولايت، ويعود ذلك إلى وجود الكالسيوم في الكالسايت، فضلاً عن وفرته في الفرانكولايت. تبلغ نسبة CaO/P₂O₅ وفق النسب الافتراضية في الفرانكولايت حوالي 1.3 وتتنحصر بين 1.4-1.6 في الفوسفورايت (Bremner, 1980)، وتتدرج نسب CaO/P₂O₅ في نماذج الدراسة من 1.5 في الفوسفورايت (بسبب وجود نسب منخفضة من المادة السمنتية-الكلسية في سحنات الفوسفورايت الفوسفاتية) إلى أكثر من 8 في الصخور الجيرية الفوسفاتية (الجدول

(4). أشار Slansky (1986) إلى ان زيادة النسبة إلى أكثر من 1.3 ترتبط بوجود أطوار معدنية أخرى مثل الكالساييت.

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

المقلع الثاني 1994				المقلع الثاني 2001				الأكاسيد الرئيسية
الصخور الفوسفاتية		الفوسفورايت		الصخور الفوسفاتية		الفوسفورايت		
المعدل	المدى	المعدل	المدى	المعدل	المدى	المعدل	المدى	
1.82	9.24 - 0.12	0.73	4.05 - 0.07	0.28	0.66 - 0.00	0.90	2.23 - 0.0	SiO ₂
0.52	0.72 - 0.14	0.39	0.66 - 0.1	0.26	0.38 - 0.11	0.24	0.38 - 0.12	Al ₂ O ₃
0.28	0.48 - 0.16	0.21	0.64 - 0.13	0.17	0.22 - 0.10	0.18	0.32 - 0.12	Fe ₂ O ₃
0.52	1.20 - 0.24	0.30	0.83 - 0.21	0.52	0.72 - 0.33	0.57	0.89 - 0.28	MgO
52.17	53.55 - 47.11	51.53	53.83 - 48.51	52.85	54.28 - 47.64	52.21	57.54 - 50.57	CaO
0.03	0.05 - 0.02	0.03	0.05 - 0.02	0.03	0.04 - 0.01	0.03	0.08 - 0.02	K ₂ O
0.28	0.41 - 0.17	0.33	0.53 - 0.14	2.13	11.62 - 0.17	0.63	4.88 - 0.16	Na ₂ O
14.01	17.52 - 8.62	24.59	34.31 - 19.14	12.60	17.07 - 9.07	25.55	33.9 - 20.09	P ₂ O ₅
1.66	2.04 - 1.21	3.11	4.81 - 1.91	1.36	2.22 - 0.45	3.01	4.98 - 1.32	F
0.14	0.18 - 0.07	0.18	0.55 - 0.08	2.25	12.98 - 0.07	0.62	5.41 - 0.06	Cl
0.63	1.20 - 0.36	1.25	1.59 - 0.83	0.58	1.05 - 0.36	1.21	1.59 - 0.71	SO ₃
25.64	33.06 - 22.63	13.17	18.96 - 4.22	23.66	30.7 - 6.73	10.22	18.84 - 1.99	CO ₂
0.65	1.22 - 0.32	1.07	1.84 - 0.51	0.99	1.44 - 0.59	1.28	1.74 - 0.90	C org.
1.12	1.45 - 0.70	1.88	3.07 - 1.38	1.04	1.43 - 0.70	1.85	2.65 - 1.34	H ₂ O ⁺
0.33	0.66 - 0.05	0.48	0.73 - 0.13	0.28	0.56 - 0.14	0.37	0.59 - 0.2	H ₂ O ⁻

الجدول 3: تراكيز الأكاسيد الرئيسية (wt %) في نماذج الأسنان والعظام.

المعدل	المدى	الأكاسيد الرئيسية	المعدل	المدى	الأكاسيد الرئيسية
4.62	5.08 - 2.96	F	0.05	0.26 - 0.00	SiO ₂
0.23	0.38 - 0.09	Cl	0.15	0.39 - 0.04	Al ₂ O ₃
1.64	1.78 - 0.55	SO ₃	0.13	0.18 - 0.10	Fe ₂ O ₃
2.08	5.79 - 0.94	CO ₂	0.48	0.62 - 0.34	MgO
3.92	9.88 - 1.2	C _{org.}	49.59	51.10 - 49.52	CaO
1.17	1.43 - 0.97	H ₂ O ⁺	0.01	0.04 - 0.00	K ₂ O
0.54	0.69 - 0.14	H ₂ O ⁻	0.30	0.46 - 0.20	Na ₂ O
			33.92	37.52 - 30.94	P ₂ O ₅

خامس أوكسيد الفسفور (P₂O₅) والفلور (F):

يعد خامس أوكسيد الفسفور والفلور مع اوكسيد الكالسيوم من المكونات الرئيسية لمعدن الفرانكولايت، وتتباين نماذج الفوسفورايت في الدراسة الحالية بمحتواها من خامس أوكسيد الفسفور (من 18% إلى أكثر من 34%)؛ إذ

يبلغ معدل تركيزه في هذه الصخور 25.6% و 24.6% في المقلع الأول الرئيس والثانوي على التوالي و 25.5% و 24.6% في المقلع الثاني (لنماذج 2001 و 1994)، وكما يلحظ في الجدولين (1 و 2)، وهذا يعكس بشكل عام تماثل سحنات الفوسفورايت بين هذه المقاطع. أما في الصخور الجيرية الفوسفاتية، فيبلغ معدل خامس اوكسيد الفسفور في المقلع الأول (الرئيس والثانوي) 12.3% و 10.7% على التوالي، وفي المقلع الثاني 12.6% و 14.0%، الذي يعتمد على تباين محتوى هذه الصخور من الحبيبات الفوسفاتية (Filippelli, 2011). وتعد هذه المعدلات من التراكيز قريبة نوعا ما من معدلات تركيز P_2O_5 في الفوسفورايت.

الجدول 4: نسب بعض العناصر في المقلع الأول (الرئيس والثانوي) والمقلع الثاني.

المقلع الثاني					المقلع الأول (الثانوي)					المقلع الأول (الرئيس)				
Cl/ Na ₂ O	SO ₃ / P ₂ O ₅	F/ P ₂ O ₅	CaO/ P ₂ O ₅	النموذج	Cl/ Na ₂ O	SO ₃ / P ₂ O ₅	F/ P ₂ O ₅	CaO/ P ₂ O ₅	النموذج	Cl/ Na ₂ O	SO ₃ / P ₂ O ₅	F/ P ₂ O ₅	CaO/ P ₂ O ₅	النموذج
0.47	0.04	0.15	3.62	2K/1	0.92	0.05	0.18	6.64	1S/2	0.50	0.05	0.14	6.76	1AK/40
0.25	0.04	0.15	5.06	2K/1	1.31	0.06	0.11	3.77	1S/1	0.64	0.05	0.13	2.22	1AK/39
3.32	0.07	0.09	2.58	2K/2	0.61	0.06	0.13	1.73	1S/0	0.74	0.06	0.13	1.73	1AK/38
0.84	0.05	0.04	4.79	2K/3	1.00	0.07	0.14	3.67	1S/1	0.65	0.06	0.12	2.05	1AK/37
1.13	0.05	0.06	2.48	2K/4	0.17	0.07	0.09	2.59	1S/2	0.26	0.05	0.13	5.25	1AK/36
0.25	0.04	0.14	5.87	2K/5	0.54	0.05	0.08	6.74	1S/3	0.67	0.05	0.13	2.25	1AK/35
1.11	0.06	0.09	2.16	2K/6	0.09	0.17	0.13	8.75	1S/4	0.71	0.05	0.16	2.85	1AK/34
0.30	0.05	0.12	2.17	2K/7	0.78	0.05	0.14	2.28	1S/5	0.43	0.04	0.16	6.13	1AK/33
1.12	0.06	0.06	2.79	2K/8	0.96	0.05	0.15	2.21	1S/6	0.40	0.06	0.12	2.38	1AK/32
0.14	0.06	0.14	2.39	2K/9	0.99	0.07	0.08	2.10	1S/7	1.04	0.06	0.11	3.62	1AK/32L
1.26	0.06	0.13	2.01	2K/10	0.96	0.14	0.16	5.09	1S/8	0.77	0.06	0.14	2.22	1AK/31
0.38	0.05	0.12	1.84	2K/11	1.32	0.06	0.09	2.24	1S/9	0.45	0.05	0.15	2.31	1AK/30
0.25	0.05	0.15	1.57	2K/12	0.93	0.06	0.11	2.05	1S/10	0.74	0.06	0.11	1.73	1AK/29
0.29	0.05	0.14	1.51	2K/13	1.02	0.05	0.11	2.19	1S/11	0.62	0.05	0.09	1.68	1AK/28
0.63	0.05	0.12	1.93	2K/14	1.52	0.06	0.15	2.18	1S/12	0.57	0.05	0.09	2.08	1AK/27
0.30	0.05	0.12	1.85	2K/15	1.10	0.06	0.14	1.81	1S/13	0.44	0.05	0.11	1.97	1AK/26
1.09	0.05	0.11	2.14	2K/16	2.74	0.06	0.12	2.17	1S/14	0.46	0.05	0.14	1.82	1AK/25
0.39	0.05	0.07	2.01	2K/17	1.28	0.10	0.14	1.90	1S/15	0.55	0.05	0.12	1.93	1AK/24
0.55	0.05	0.11	2.07	2K/18	0.53	0.06	0.11	3.14	1S/16	1.49	0.05	0.13	2.97	1AK/23
0.18	0.04	0.10	2.20	2K/19						0.44	0.05	0.12	3.76	1AK/22
0.51	0.05	0.10	2.32	2K/20						2.25	0.06	0.12	1.99	1AK/21
0.70	0.04	0.12	4.28	2K/21						1.26	0.05	0.11	2.22	1AK/20
0.73	0.03	0.16	2.19	2K/22						0.62	0.04	0.18	6.06	1AK/19
0.37	0.04	0.11	2.54	2K/23						1.29	0.05	0.14	2.86	1AK/18
0.24	0.04	0.12	1.76	2K/24						0.89	0.05	0.14	2.31	1AK/17
0.69	0.04	0.13	1.99	2K/25						0.81	0.05	0.14	1.56	1AK/16
0.46	0.04	0.14	2.57	2K/26						0.72	0.05	0.12	1.59	1AK/15
0.65	0.05	0.11	2.19	2K/27						0.96	0.05	0.13	1.53	1AK/14
0.36	0.04	0.12	1.92	2K/28										
0.61	0.04	0.13	2.25	2K/29										
0.37	0.04	0.12	1.54	2K/30										

يبلغ معدل الفلور في الفوسفورايت في المقلعين الأول والثاني (3.21% ، 3.03%) و (3.01% ، 3.4%) على التوالي، في حين يبلغ معدله في الصخور الجيرية الفوسفاتية في المقلعين أعلاه (1.71% ، 1.36%) و (1.36% ، 1.66%) على التوالي، وكما يلحظ في الجدولين (1 و 2). تعكس هذه المعدلات تراكيز عالية من F

نسبة إلى P_2O_5 ، وكما تشير إلى ذلك نسبة F/P_2O_5 التي تبلغ 0.08 في النسبة الافتراضية للأبتايت (Slansky, 1986)، في حين تزداد في الفرانكولايت وفق كمية الفلور الإضافية (Bremner, 1980) التي تدخل في التركيب البلوري للفرانكولايت بشكل يتناسب مع كمية CO_3 التي تحل محل PO_4 . ويشير الجدول (4) إلى أن النسبة F/P_2O_5 تكون متباينة بين السحنات في المقطع الواحد (0.09-0.18) في المقلع الأول (الرئيس مثلاً) مشيرةً إلى تباين محتواها من F و CO_3 ، الذي يعكس تباين تأثير العمليات التحويرية التي تعمل على تغيير طور الفرانكولايت باتجاه الفلورايتايت (McArthur, 1985 and Yi et al., 2013)، إذ يحصل فقدان لبعض CO_3 في بنية الفرانكولايت، وبالتالي فقدان بعض من الفلور الإضافي (اليوزيكي والدباغ، 2018)، مما يؤدي إلى انخفاض النسبة F/P_2O_5 هذا من جهة، ومن جهة أخرى فإن النسبة F/P_2O_5 تكاد تكون متقاربة في السحنة الواحدة، مما يؤكد ارتباط وجود F الإضافي بمقدار تأثير العمليات التحويرية المبكرة المصاحبة لمراحل ترسيب كل سحنة.

يبلغ معدل كل من خامس أو أكسيد الفسفور والفلور في نماذج الاسنان والعظام 33.92% و 4.62% على التوالي. وتشير نسبة F/P_2O_5 في هذه النماذج والبالغة 0.12 إلى وجود طور الفرانكولايت، مما يدل على تغيير طور هيدروكسي أبتايت الكربوناتى dahlite (الذي عادة ما يمثل مكونات الاسنان والعظام) إلى طور الفرانكولايت أثناء العمليات التحويرية (McArthur, 1985).

تشير معاملات الارتباط لمجموعة الخامات في الجدول (5) بأن العلاقة طردية قوية بين F و P_2O_5 (0.87) لوجودهما معاً كمكون رئيس لطور الفرانكولايت، كما يرتبط P_2O_5 بعلاقات طردية معنوية مع ثلاثي أكسيد الكبريت والمادة العضوية وماء التبلور. يرتبط الفلور بعلاقات طردية أيضاً مع SO_3 و H_2O^+ ، التي تمثل مجموعة العناصر المرتبطة بالطور الفوسفاتي، إما عن طريق الإحلال والامتصاص داخل القناة البلورية أو الإمتزاز على سطح الحبيبات الفوسفاتية، في حين يظهر F و P_2O_5 علاقات عكسية مع ثنائي أكسيد الكربون (الذي يعكس معادن الكربونات)، ومع بقية العناصر المرتبطة بالمعادن الطينية، ويوضح الشكل (2) علاقة P_2O_5 مع عناصر المجموعة المرتبطة بالطور الفوسفاتي.

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

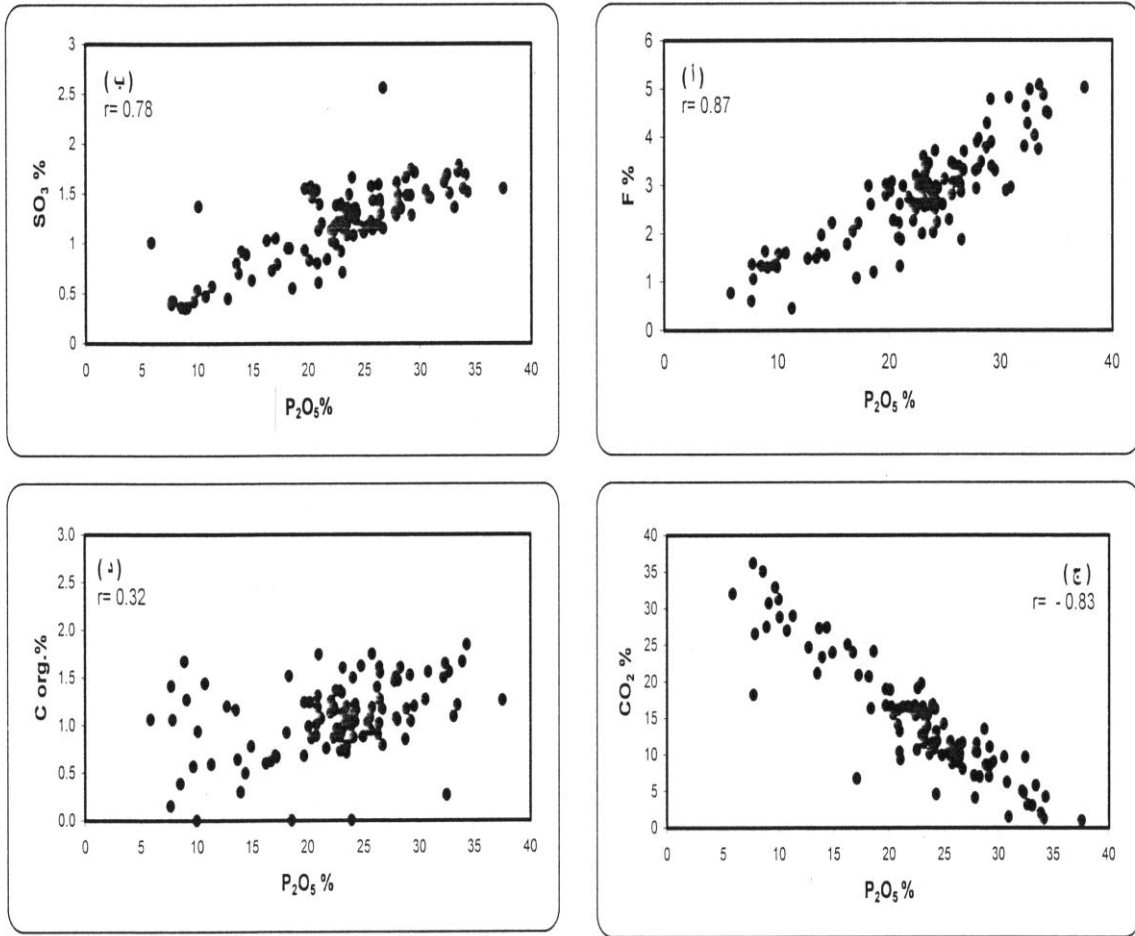
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	F	Cl	CO ₂	C org	H ₂ O ⁺
CaO	-	-	-	-	-	-	-0.31	-0.30	-0.31	-	-	-	-
SiO ₂	1	0.59	0.81	0.44	0.58	-	-	-0.28	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃		1	0.50	0.30	0.48	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃			1	0.38	0.70	-	-	0.39	-0.33	-	0.28	-	-
MgO				1	0.32	-	-	-0.30	-0.31	-	-	-	-
K ₂ O					1	-	-	-0.29	-	-	-	-	-
Na ₂ O						1	-	-	-	0.70	-	-	-
SO ₃							1	0.78	0.68	-	-0.63	-	0.42
P ₂ O ₅								1	0.87	-	-0.83	0.32	0.54
F									1	-	-0.71	-	0.45
Cl										1	-	-	-
CO ₂											1	-0.57	-0.34
C org												1	-
H ₂ O ⁺													1

ثلاثي اوكسيد الكبريت SO₃:

بعد ثلاثي اوكسيد الكبريت من عناصر المجموعة المرتبطة بالطور الفوسفاتي، إذ إن تركيزه في نماذج الفوسفورايت حوالي ضعف تركيزه في الصخور الجيرية الفوسفاتية، ويبلغ معدل SO₃ في المقلع الأول الرئيس والثانوي 1.34% و 1.56% على التوالي وفي المقلع الثاني 1.21% و 1.25% وكما موضح في الجدولين (1 و 2). تظهر علاقة الارتباط طردية مع العناصر المرتبطة بالطور الفوسفاتي (جدول 5). أما في الصخور الجيرية الفوسفاتية، فيبلغ معدل SO₃ 0.6% و 0.84% في المقلع الأول الرئيس والثانوي على التوالي، في حين يبلغ 0.58% و 0.63% في المقلع الثاني.

تشير النسبة SO₃/P₂O₅ (التي تكاد تكون متماثلة في اغلب النماذج 0.04-0.05) الى وجود SO₃ في طور الفرانكولايت بشكل شائع، في حين تظهر النسبة في بعض النماذج أعلى من الحدود أعلاه مشيرة الى وجود الجبسوم الثانوي بوصفها مادة سمنتية. يرتبط SO₃ بالفرانكولايت عن طريق إحلاله بشكل كبريتات محل الفوسفات نتيجة تماثل الشكل رباعي الأوجه لهما (McArthur, 1978). وعادة تكون النسبة المولية لهذا الإحلال منخفضة مقارنة بإحلال CO₃، الا انه شائع في الفرانكولايت، ويعكس إحلال SO₄ تأثير البيئة الترسيبية ودرجة ملوحتها وطبيعة الحوض الرسوبي في الجرف القاري، وتأثير الحواجز تحت البحرية على ارتباط الحوض الرسوبي بالبحر المفتوح (McClellan, 1980 and Al-Bassam, 1992). في حين اقترح (McArthur, 1978) بأن جميع الفرانكولايت البحرية لها محتوى متشابه من SO₄ وقت تكوينها.

أما في نماذج الاسنان والعظام فيصل معدل تركيز SO₃ الى 1.64%، جدول (3). وتشير النسبة SO₃/P₂O₅ التي تبلغ 0.05 الى وجوده بشكل كبريتات في التركيب البلوري للفرانكولايت.



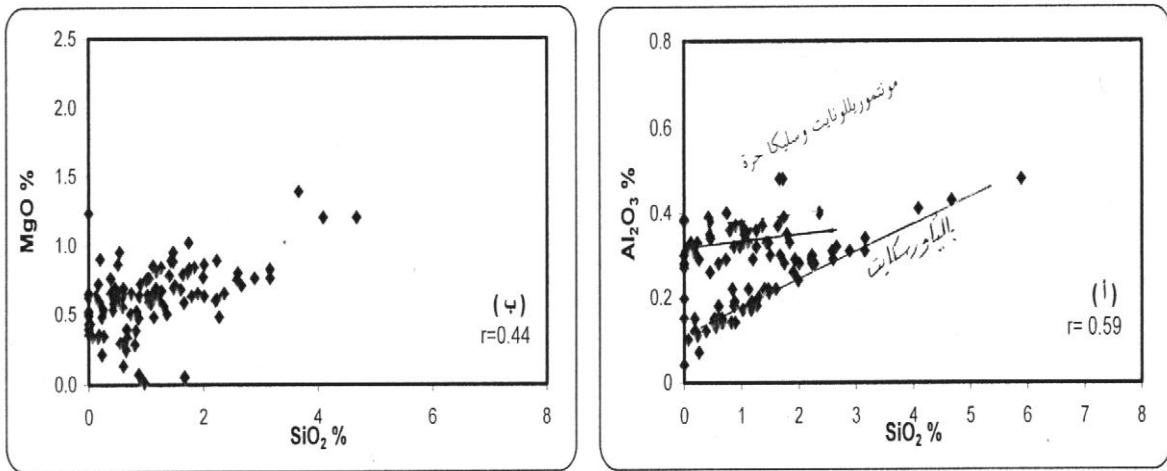
الشكل 2: علاقة خامس أكسيد الفسفور مع الفلور وثلاثي أكسيد الكبريت وثنائي أكسيد الكربون والمادة العضوية في الفوسفورايت والصخور الجيرية الفوسفاتية المرافقة لها في تكوين عكاشات.

السليكا والألومينا والمغنيسيا وأكاسيد الحديد والبوتاسيوم : $SiO_2, Al_2O_3, MgO, Fe_2O_3, K_2O$

تعكس هذه الأكاسيد مجموعة عناصر الطور المعدني الطيني بسبب كونها عناصر منقولة (detrital elements)، لذلك فإنها تمثل الجزء الفتاتي في الرواسب الفوسفاتية. وعلى الرغم من تراكيزها المنخفضة، إلا إن التحاليل المعدنية أشارت إلى وجود نسبة ضئيلة من الباليكورسكايت التي تعكس تراكيز الأكاسيد أعلاه. وقد أشارت الدراسات السابقة من قبل أبا حسين (1987) و (Al-Bassam *et al.*, 1990) إلى هيمنة معدني الباليكورسكايت والسبيبوليت، فضلا عن الدولومايت مع فوسفورايت تكوين عكاشات بسبب البيئة الرسوبية 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، والتي يشغل البعض القليل منها كمادة سمنتية سليكية. يوضح الجدولان (1 و 2) ان تراكيز هذه العناصر تزداد نسبيا 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). تشير معاملات الارتباط (الجدول 5) إلى العلاقات الطردية بين هذه الأكاسيد. كما يوضح الشكل (3-أ)

علاقة SiO_2 مع Al_2O_3 ، التي تظهر باتجاهين: الأول يمثل علاقة طردية تعكس وجودهما في المعدن الطيني؛ الباليكورسكايت، والثاني يمثل معادن المونتموريللوناييت والسليكا (الجالسيدوني والكوارتز). أشار (Al-Bassam *et al.*, 1990) إلى وجود هذه المعادن متصاحبة مع الأبتايت والكالسايت في فوسفورايت الباليوسين العراقية وهيمنة معدن الباليكورسكايت على المعادن الطينية الأخرى، وهي المونتموريللوناييت والسيبيولايت. كما يشير الشكل (3-ب) بشكل عام إلى العلاقة الطردية بين SiO_2 و MgO ، التي تعكس معدن الباليكورسكايت على الرغم من انها تبدو متباعدة بسبب وجود MgO في معدن الدولومايت، الذي يوجد بنسبة ضئيلة في النماذج ، وقد اشار (Al-Bassam *et al.*, 1986) أيضا إلى ان MgO يعكس وجود معدني الباليكورسكايت والدولومايت، فضلا عن النسب الضئيلة من Mg التي تدخل الشبكة البلورية للفرانكولايت.



الشكل 3: علاقة السليكا مع الألومينا والمغنيسيا التي تعكس محتوى الفوسفورايت والصخور الجيرية الفوسفاتية المرافقة لها من المعادن الطينة الباليكورسكايت والمونتموريللوناييت.

أوكسيد الصوديوم Na_2O والكلور Cl :

على الرغم من وجودهما بتراكيز ثانوية، إلا إن معدلاتهما تتباين بين المقاطع الجيولوجية وبين سحنات الفوسفورايت والصخور الجيرية الفوسفاتية تبعا لتباين محتوى هذه الصخور من معدن الهالايت، كما أفرزتها نتائج حسابات معاملات الارتباط الثنائي، وكما يلحظ من الجدولين (1) و (2). إذ إن معدل كل من Na_2O و Cl اقل من 0.5% في صخور المقلع الأول الرئيس والثانوي بشكل عام (عدا معدل تركيز Na_2O الذي يصل 1% في المقلع الأول الثانوي). وكذلك الحال في المقلع الثاني (عدا الصخور الجيرية الفوسفاتية إذ يرتفع معدل التركيز إلى أكثر من 2% بسبب وجود معدن الهالايت الثانوي).

تشير معاملات الارتباط في نماذج الخامات إلى علاقة طردية قوية (0.7) بين Na_2O و Cl ، في حين لا تظهر علاقة ارتباط لأي منهما مع بقية الأكاسيد وهذا ما يؤيد وجودهما في طور معدني واحد وهو معدن الهالايت. كما ظهرت النسبة $\text{Cl}/\text{Na}_2\text{O}$ متباينة لجميع النماذج، مما يدل على وجود الصوديوم أو الكلور في طور معدني آخر مثل الإحلال في الفرانكولايت، أو امتزاز الصوديوم على المعادن الطينية، وربما يعول على إحلال بعض الصوديوم في الفرانكولايت، لشيوع مثل هذا الإحلال فيه (McArthur, 1978)، إذ يحل Na محل

(Dawson and Hinton, 2003) Ca(II)، ولا يعول على إحلال الكلور محل الفلور لوفرة الأخير في التركيب البلوري (McArthur, 1985)، مما يمنع دخول Cl إلى الشبكة البلورية (Harlov et al., 2003).

ثنائي اوكسيد الكربون CO₂:

يعكس CO₂ المحتوى الكربوناتي في الفوسفورايت والصخور الجيرية الفوسفاتية، ويبلغ معدل تركيزه في الفوسفورايت في المقلع الأول (الرئيس والثانوي) 12.3%، في حين تنحصر تراكيزه بين 10.22%-13.17% في المقلع الثاني، وهي تعكس معادن الكربونات بشكل رئيس (الكالسايت مع نسبة ضئيلة من الدولومايت) المصاحبة للفوسفورايت، أما بشكل مادة سمنتية أو تمثل مادة الحشوة (Matrix) من الميكرايت والسبارايت (اليوزيكي، 2004)، في حين انحصرت معدلات CO₂ في الصخور الجيرية الفوسفاتية بين (23.6-27.0)%، وهذا المعدل المنخفض مقارنة مع الصخور الجيرية غير الفوسفاتية هو نتيجة مصاحبة الفرانكولايت في الصخور بشكل دمالق لاعضوية ودمالق برززية بنسب متباينة، لذلك تظهر معاملات الارتباط علاقات عكسية قوية (-0.83) بين CO₂ و P₂O₅ (جدول 5)، وكما موضحة أيضاً في الشكل (2-ج). يمثل معدل تركيز CO₂ في نماذج الاسنان والعظام والبالغة 2.08% نسبة الكربونات التي تحل محل الفوسفات في التركيب البلوري.

المادة العضوية C_{organic}:

توجد المادة العضوية بتراكيز اقل من 1.5%، وهي في الفوسفورايت أكثر مما في الصخور الجيرية الفوسفاتية (عدا المقلع الأول الرئيس). ترتبط المادة العضوية بالطور الفوسفاتي إذ تحيط بالحبيبات الفوسفاتية أو توجد داخلها على أنها متضمنات (اليوزيكي، 2004). تلعب المادة العضوية دوراً كبيراً في نمو الحبيبات الفوسفاتية إذ تعمل على التقاط الفسفور من ماء البحر (Compton et al., 2000)، ثم يتحرر منها في المناطق الضحلة ليكون معادن فوسفاتية مثل الأبتايت. كما تسهم البكتريا التي تنمو على المادة العضوية الموجودة حول الحبيبات الفوسفاتية على النمو المتزايد لهذه الحبيبات (Lucas and Prevot-Lucas, 2000) عن طريق تثبيت كثير من العناصر في وسط غني بالفوسفات ذي دالة حمضية أكثر من 7، إذ تتكون معقدات عضوية فوسفاتية، مثال ذلك بكتريا *Pseudomonas Fluorescens* (Appanna et al., 1996)، وهذه المركبات تعد مراحل وسطية منتجة (precursors) للأبتايت. ويوضح الشكل (2-د) علاقة P₂O₅ مع المادة العضوية في الفوسفورايت والصخور الجيرية الفوسفاتية المرافقة لها.

ماء التبلور H₂O⁺:

يدخل ماء التبلور في التركيب البلوري للمعادن الطينية التي تزداد في الصخور الجيرية الفوسفاتية مقارنة مع الفوسفورايت، هذا من جهة، ومن جهة أخرى، فإن معدلات تركيز H₂O⁺ في الفوسفورايت تنحصر ما بين (1.6-1.8)% أكثر من معدلات تركيزه في الصخور الجيرية الفوسفاتية (0.8-1.1)%، ولذلك فإن H₂O⁺ يرتبط مع الطور الفوسفاتي أكثر من المعادن الطينية، وكما أشار معامل الارتباط إلى العلاقة الطردية بين H₂O⁺ و P₂O₅ (الجدول 5).

لا تتفق الدراسة الحالية مع رأي (McConnell, 1970 in Al-Bassam, 1975) حول إحلال ماء التبلور في الأبتايت بصيغ H₃O⁺ محل Ca²⁺ و H₄O₄⁴⁻ محل PO₄³⁻ وذلك لصعوبة إشغال هذه المواقع بصيغ

H_3O^+ و $H_4O_4^{4-}$ ، كما ان اغلب الأديبات لم تشر إلى مثل هكذا إحلال، وإنما يوجد H_2O في الأبتايت بهيئة OH^- في موقع الايون الأحادي السالب (وينسب منخفضة محل إحدى ذرات الأوكسجين في جذر الفوسفات)، وبهيئة جزيئات ماء تبلور (واحدة أو اثنين أو ثلاث أو أربع أو ست أو ثمان) مرتبطة مع الطور الفوسفاتي (Kostov, 1968). ومن ملاحظة المجاميع المعدنية الفوسفاتية نجد ان اغلب المعادن فيها تحوي على الماء، إما بشكل OH أو H_2O أو الاثنين معا (Kostov, 1968)، ولذلك يعتقد ان هذه التراكيز من ماء التبلور تعكس اطواراً فوسفاتية، وهذه الأطوار لم يتم تحسسها بالأشعة السينية الحادة، ربما لكونها اطواراً فوسفاتية غير متبلورة (hydrous amorphous phosphate)، أو ربما بسبب تراكيزها الواطئة. وبسبب عدم معرفة تركيبها الكيميائي بشكل دقيق يفضل ان تندرج تحت مصطلح الكولوفين (Notholt, 1980). ربما تتكون هذه الأطوار نتيجة النشاط الإحيائي البكتيري مكونة تجمعاً أو نمواً متزايداً لأطوار فوسفاتية حول الحبيبات الفوسفاتية، ولذلك توجد بشكل طبقة رقيقة (cloudy film) من فوسفات الكالسيوم غير المتبلورة حول الحبيبات الناعمة التبلور من الفرانكولايت، ويمكن ان يكون النمو بشكل متداخل (intergrown). كما تعد هذه المواد مراحل وسطية منتجة (precursors) باتجاه تكوين الفرانكولايت بفعل النشاط البكتيري (Navas and Al-Garra, 2001)، أو ربما بسبب دقة وصحة تحليل H_2O^+ عند (1000) درجة سلزية؛ إذ إن بعض المواد العضوية المتفسفة لا يمكن فقدانها عند درجات حرارة ثابتة ($350^\circ C$) مثلاً، وهذا يعني ان المواد العضوية سوف تزيد من نسبة H_2O^+ أثناء تحليله.

الاستنتاجات

تتصاحب المكونات الفوسفاتية ذات المنشأ البحري عادة مع الصخور الجيرية وتتألف من معادن الفوسفات وأحياناً من نوع واحد كما هو الحال في الرواسب الفوسفاتية لتكوين عكاشات والمتمثلة بمعادن الفرانكولايت. ترتبط ظروف تكوين الفرانكولايت بكيميائية مياه البحر، ولذلك تشغل بعض الأيونات مواقع في التركيب البلوري للفرانكولايت أثناء مراحل التكوين الأولية كإحلال الأيونات الموجبة الأحادية والثنائية محل الكالسيوم في موقعه الأول والثاني. تتعرض المكونات الفوسفاتية الى عدة عوامل فيزيائية تساعد على نقلها الى مناطق الجرف القاري حيث تخضع الى تأثير العمليات التحويرية البايوكيميائية والكيميائية المبكرة والمتأخرة مما تؤدي الى حصول تبادل أيوني بين مواقع الكالسيوم (الثاني) وجذر الفوسفات والفلور مع مياه البحر كإحلال الصوديوم محل الكالسيوم في الموقع $Ca(II)$ وإحلال الكبريتات والكاربونات+الفلور الإضافي (بهيئة هرم رباعي الأوجه) محل الفوسفات والكلور محل الفلور، والتي تشير الى ملوحة المياه وقلوبتها أكثر من الأعتيادي بسبب وجود حواجز موضعية تحت سطحية الأمر الذي سينعكس على جيوكيميائية الفرانكولايت وخاصة فيما يتعلق بإحلال الكربونات المسطحة مع الفلور لتشكل هرم رباعي تحل محل الفوسفات الرباعية.

يساعد نمو معدني الباليكورسكايت والسبيولايت على حبيبات المونتموريللونايت على تطور حبيبات الفرانكولايت، إذ يتم سحب المغنيسيوم (الذي يعيق نمو حبيبات الفرانكولايت) من مياه البحر في المناطق القريبة من الساحل التي تمثل بيئة تكوين الفرانكولايت. ويشير وجود هذه المعادن بتراكيز قليلة (عن طريق التراكيز الواطئة للأكاسيد المكونة لها) إلى انخفاض تأثير التجهيز الفتاتي والمياه القارية. ان استمرار نمو السبيولايت على معدن الباليكورسكايت أدى الى تطور وحفظ المكونات الفوسفاتية كيميائياً واستمرار نموها بإشكال وتراكيب

متعددة وعلى طول الجرف القاري، كما ساعد على ذلك ازدهار النشاط العضوي المتمثل بنمو المكونات الفوسفاتية بفعل البكتيريا.

المصادر العربية

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

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

اليوزيكي، 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، كلية العلوم، جامعة الموصل، ص 61-88.

المصادر الأجنبية

- Al-Bassam, K.S., 1975. Crystal Chemistry of Some Synthetic Apatite. Jour. Geol. Soci. Iraq, Vol. VIII, pp.6-23.
- 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-Bassam, K.S., Mohammad, I.Q. and Al-Rawi, Y.T., 1986. Mineralogical and Geochemistry of Upper Cretaceous and Paleocene Phosphorite-bearing Rocks, Rutba-H3 Area, West Iraq. 7th Iraqi Geological Congress, Baghdad.
- Al-Khalil, A.T. & Other 1973. Geological Report on the Primary Development Areas (Quarry No. 1&2) and the Estimation of Resource (Akashat Phosphate Deposits). Internal Report, NIMCO, Iraq.
- Al-Shereideh, S., Tarawneh, K., Nawafleh, H., El-Radaideh, N. and Moumani, K., 2010. Geology and Mineralogy of Jabal Kabid Phosphorite Deposits, Southeastern Jordan. Jordan Journal of Earth and Environmental Sciences, ISSN 1995-6681, Vol. 3, No. 2, pp. 99- 110.
- Appanna, V.D., Gazso, L.G. and Pierre, M.S., 1996. Multiple-metal Tolerance in Pseudomonas Fluorescens and its Biotechnological Significance. Journal of Biotechnology, Iss.. 52, pp. 75-80.
- Benalioulhaj, S., Trichet, J., Benalioulhaj, N., Lucas, J., Schreiber, B.C. and Philp, 2000. Black Shales and Phosphorites, Results of Differential Diagenetic Evolution of Organic Matter in the Oulad Abdoun - Timahdit Sedimentary Basin (Morocco). Marine Authigenesis : From Global to Microbial, SEPM.

- Special Publication No.66, Society of Sedimentary Geology No.66., pp. 427-444.
- Benmre, R.A., Coleman, M.L. and McArthur, J.M., 1983. Origin of Sedimentary Francolite from its Sulfur and Carbon Isotope Composition. *Nature*, Iss., 302, pp. 516 - 518.
- Bremner, J.M., 1980. Concretionary Phosphorite from SW Africa. *The Journal of the Geological Society*, Vol. 137, Part VI, pp. 773-785.
- Buday, T. and Jassim, S.Z. (1984) Tectonic Map of Iraq , 1:1,000,000 Geological Survey Publications.
- Compton, J., Mallinson, D., Olenn, C.R., Felippelli, Follmi, K. and Shields, G., 2000. Variation in the Global Phosphorus Cycle. *Marine Authigenesis : From Global to Microbial*, SEPM. Special Publication No.66, Society of Sedimentary Geology No. 66., pp. 21- 33.
- Dawood, A.D., 1965. Report on Geological Prospecting – Investigation into Phosphate Deposit of the Rutba Region, Akashat Area, Carried out during 1964-1966, with Estimation of Reserves. Internal Report of S.O.M., Iraq.
- 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.
- Filippelli, G.M., 2011. Phosphate rock formation and marine phosphorus geochemistry: The deep time perspective. Elsevier Ltd. *Chemosphere* 84 , pp. 759–766.
- 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.
- Galfati, I., Béji Sassi, A., Zaïer, A., Bouchardon, J.L., Bilal, E., Joron, J.L. And Sassi, S., 2010. Geochemistry and mineralogy of Paleocene–Eocene Oum El Khecheb phosphorites (Gafsa–Metlaoui Basin) Tunisia. *Geochemical Journal*, Vol. 44, pp. 189 - 210.
- Gallala, W., Saïdi, M., El Hajji, S., Zayani, K., Gaied, M.E. and Montacer, M., 2016. Characterization and Valorization of Tozeur-Nefta Phosphate Ore Deposit (Southwestern Tunisia), Published by Elsevier Ltd. *Procedia Engineering*, No. 138, pp. 8–18.
- 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.
- Kolodny, Y., 1980. The Origin of Phosphorites Deposits in Light of Occurrences of Recent Sea-Floor Phosphorites. A Symposium of the 10th Inter. Cong. On Sed. By Bentor, 1980 (Edt.). The Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Vol. 29, 249P.

- Kostov, I., 1968 Mineralogy. Trans. by Oliver & Boyd LTD. Printed by Robert & Sons LTD. London, 587P.
- 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.
- Lucas, J. and Prevot-Lucas, L., 2000. Phosphorites and Limestone, Two Independent End-member Products of the Range of Bio-productivity in Shallow Marine Environments. *Marine Authigenesis: From Global to Microbial*. SEPM, Special Publication. No. 66, Soc. Of Sedimentary Geology. No. 66, pp. 103-113.
- McArthur, J.M., 1978. Systematic Variation in the Contents of Na, Sr, CO₃ and SO₄ in Marine Carbonate-fluorapatite and their Relation to Weathering. *Chem. Geol.*, Vol. 21, pp. 89-112.
- McArthur, J.M., 1985. Francolite Geochemistry-compositional Controls during Formation, Diagenesis, Metamorphism and Weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 49, pp. 23-35.
- McClellan, G.H., 1980. Mineralogy of Carbonate-fluorapatite. *The Journal of the Geological Society*, Vol. 137, Part VI, pp. 675-681.
- Milliman, J.D., 1974. *Marine Carbonates. Recent sedimentary carbonates, Part I*, Springer-Verlag, Berlin. 375P.
- Murray, H., 2002. *Industrial Clays Case Study. Mining Minerals and Sustainable Development*. Report No. 64, International Institute for Environment Development. IIED & WBCSD.
- Navas, A.S. and Al-Garra, A. M., 2001. Genesis of Apatite in Phosphate Stromatolites. *European Journal of Mineralogy*, Vol. 13, No. 2. (Ext. Abstract).
- Notholt, A.J.G., 1980. Economic Phosphatic Sediments: Mode of Occurrence and Stratigraphical Distribution. *The Journal of the Geological Society*, Vol. 137, Part VI, pp. 657-660.
- Pufahl, P.K and Groat, L.A., 2016. Sedimentary and Igneous Phosphate Deposits: Formation and Exploration: An Invited Paper. *Economic Geology*, Vol. 112, pp. 483-516.
- Rao, C.P., 1997. *A Color Illustrated Guide to Sedimentary Textures, Cold, Cool, Warm and Hot*. Printing Authority of Tasmania, Hobart. 65-73.
- Simandl, G.J., Paradis, S. and Fajber, R., 2012. Sedimentary Phosphate Deposits Mineral Deposit Profile F07. *Geological Fieldwork*, British Columbia Geological Survey, pp. 217-222.
- Slansky, M., 1986. *Geology of Sedimentary Phosphates*. (Tr.) by Cooper, P. and Notholt, A., North Oxford Academic Publishers Ltd., 210P.
- Yi, H. and others, 2013. A carbonate-fluoride defect model for carbonate-rich fluorapatite. *American Mineralogist*, Vol. 98 pp. 1066-1069.