

The Crystal Chemistry of Francolite in Akashat Phosphorites (Middle Paleocene), Iraqi Western Desert

Kotayba Tawfiq Al-Youzbakey

Dams and Water Resources Research Center || University of Mosul || Iraq

Salim Mahmood Al-Dabbagh

College of Environmental Science and Technology || University of Mosul || Iraq

Abstract: The geochemical study of concentrated phosphatic grains show two main groups of elements, the first one represents (CaO, P₂O₅, F, CO₃, SO₃, Na, Sr and Cl) which are considered in determining the chemical formula of francolite, and are positively correlated with some trace elements (e.g. U, Y, REE, Cr, Mn and V). The second group of elements represents the clay minerals (palygorskite, sepiolite and montmorillonite). These minerals found in phosphatic grains in fractures and between coated layers by organic activity.

This study suggests that the couple substitution of anions and cations for calcium, phosphorous and fluorine in francolite don't take place as coupled substitution but as open substitution of many anions and cations depending on the conformity in the coordination numbers of any site. In the same time, it is a compound substitution because of sharing many ions in the process.

The decreasing in moles/formula of Na, S and Cl in the chemical formula of francolite indicates the slightly increasing in salinity and alkalinity of sea water. Sr reflects the effect of chemical composition of interstitial water on the francolite formation. CO₃ mole/formula shows the role of the diagenesis process on the growth of francolite. The low Mg mole/formula reflects the consumption of magnesium in dolomite and clay minerals which enable the growth of phosphatic grains.

Keywords: Phosphorites, Francolite, Akashat Fm., Crystal chemistry, fluorapatite.

الكيمياء البلورية لمعدن الفرانكولايت في فوسفورايت عكاشات (الباليوسين الأوسط)، الصحراء الغربية العراقية

قتيبة توفيق اليوزبكي

مركز بحوث السدود والموارد المائية || جامعة الموصل || العراق

سالم محمود الدباغ

كلية علوم البيئة وتقاناتها || جامعة الموصل || العراق

الملخص: تفرز الدراسة الجيوكيميائية للحبيبات الفوسفاتية المركزة، مجموعة العناصر التي ترتبط بمعدن الفرانكولايت (مثل: الكالسيوم (Ca) والصوديوم (Na) والسترونشيوم (Sr) والفوسفور (P) والكربون (C) والكبريت (S) والفلور (F) والكلور (Cl)) التي تدخل في حساب الصيغة الكيميائية للوحدة البنائية. أما العناصر الأثرية المرتبطة بالفرانكولايت (مثل: اليورانيوم (U) واليتريوم (Y) والكروميوم (Cr) والمنغنيز (Mn) والفناديوم (V))، ومجموعة عناصر السليكون (Si) والألمنيوم (Al) والحديد (Fe) والمغنيسيوم (Mg) والبوتاسيوم (K) والتيتانيوم (Ti) والعناصر الأثرية المرتبطة بها التي تمثل المعادن الطينية (ويعتقد إنها معادن الباليكورسكايت والسيبيولايت

والمونتموريلونيت) فلا تدخل في حساب الصيغة الكيميائية بسبب تراكيزها الأثرية. وتوجد هذه المعادن ضمن الحبيبات الفوسفاتية بين التكسرات والأغلفة المحيطة بالحبيبة الفوسفاتية والتي تتكون بفعل نشاط المادة العضوية في النقاط دقائق الطين حول الحبيبات الفوسفاتية. وتقتصر الدراسة على عدم حصول إحلال في مواقع الكالسيوم والفوسفور والفلور بشكل إحلال مزدوج بأيونات موجبة وسالبة محددة، وإنما يكون الإحلال بشكل إحلال مفتوح لكثير من الأيونات ذات أعداد تناسقية متوافقة مع المواقع التي تحل فيها، وفي نفس الوقت فإن هذا الإحلال يكون مركباً لاشتراك أكثر من أيون موجب وأيون سالب في إشغال هذه المواقع. إن انخفاض النسب المولية للصوديوم والكبريت والكلور في الصيغة الكيميائية تشير إلى ملوحة المياه وقلويتها أكثر من الاعتيادي بشكل ضئيل، ويعكس وجود السترونتيوم تأثير المياه البيئية في المناطق العميقة على تكوين الفرانكولايت. وتعكس النسبة المولية للكربون (الذي يمثل CO_3) تأثير العمليات التحويرية في تكوين الفرانكولايت ونموه. كما تبين النسبة المولية المنخفضة للمغنيسيوم استهلاكه في أطوار أخرى مثل المعادن الطينية والدولوميت، مما يساعد على حصول النمو المتزايد للحبيبات الفوسفاتية.

الكلمات المفتاحية: فوسفورايت، فرانكولايت، تكوين عكاشات، الكيمياء البلورية، الفلورايتايت.

المقدمة

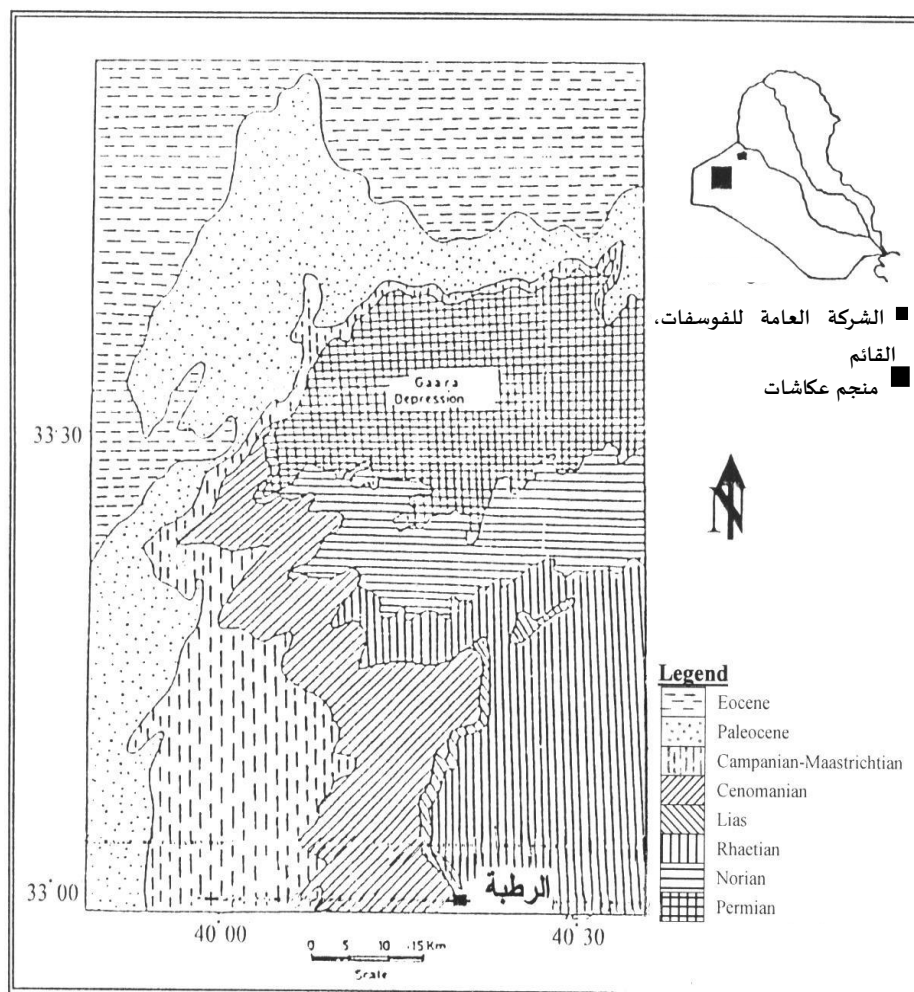
يوجد معدن الفرانكولايت (Francolite) أحد أطوار مجموعة الأبتايت في الصخور الرسوبية ذات المنشأ البحري بشكل طور فلورايتايت، ويحتوي على نسبة من إحلال الكربونات (CO_3) محل الفوسفات (PO_4)، لذلك يسمى بالفلورايتايت الكربوناتي $Ca_{10}(PO_4CO_3)_6F_2$ (McArthur 1985) *carbonate-fluorapatite*. ويمثل هذا المعدن الطور الرئيس (الوحيد تقريباً) في رواسب فوسفورايت تكوين عكاشات (Al-Bassam 1992).

تعد دراسة مركبات الأبتايت من أهم السبل لفهم التركيب الكيميائي والكيمياء البلورية المعقدة لمعدن الفرانكولايت، التي تسمح بتقبل كثير من أيونات العناصر مثل الكبريت (بهيئة كبريتات) والصدوديوم والمغنيسيوم والكربون (بهيئة كربونات) والعناصر الأرضية النادرة (McClellan 1980) واليورانيوم واليتريوم والسترونتيوم والكروميوم والفناديوم والمغنيز (Pufahl and Groat 2017)، إما بصيغ الإحلال في موقعي الكالسيوم الأول Ca(I) والثاني Ca(II)، أو في موقع الفسفور، أو أوكسجين رباعيات الفوسفات أو موقع الفلور، أو الامتصاص داخل القناة البلورية، أو الامتزاز على السطح الداخلي للقناة أو على السطح الخارجي للبلورة (Altschuler 1980; McArthur 1985; McClellan 1980). إن هذا المجال الواسع من التوزيع المذكور يتضمن عدداً كبيراً من الأيونات الموجبة والجدور السالبة التي تحل في معدن الفرانكولايت.

إن مواقع الكالسيوم والفسفور في الفرانكولايت لها مديات محددة لتقبل الإحلال بعناصر معينة، كما أشار إلى ذلك عدد من الباحثين مثل (Gulbrandsen 1970; LeGeros 1965; McArthur 1980, 1985; McClellan 1980; Tribble et al. 1995). وهذه المديات تتحكم فيها الهيئة والنظام البلوري للفرانكولايت، الذي يسمح بتغيير محدد في حجم المواقع التي تنعكس على أطوال المحاور البلورية a بشكل ملحوظ و c بشكل ضئيل (Lehr et al. 1967; Lim and Kostov 2001)، كما إن هيئة المنشور للفرانكولايت تسمح بدخول كثير من الأيونات لإشغال المواقع البلورية (1968)، ويشارك أيضاً عدد التناسق لكل موقع في التحكم في نوع الأيون، الذي يحل في مواقع الكالسيوم والفسفور والفلور (Lanfranco et al. 2003). إن بعضاً من الإحلال المزدوج الذي اقترحه عدد من الباحثين اشترط أن يكون الإحلال لأيون موجب معين محل الكالسيوم متصاحباً لإحلال جذر سالب معين محل الفوسفات، كما في إحلال الصوديوم محل الكالسيوم عند إحلال الكبريت بشكل SO_3 محل الفسفور في الفوسفات (McClellan and Lehr 1969)، وكذلك الإحلال المزدوج للعناصر الأرضية النادرة مع الصوديوم محل اثنين من الكالسيوم (Harlov, et al. 2003).

توجد الصخور الفوسفاتية (الفوسفورايت) ضمن وحدة الهري (Hirri) ومن عمر الباليوسين الأوسط العائدة لتكوين عكاشات التي تنكشف في منطقة عكاشات في الصحراء الغربية العراقية (الشكل، 1). وتتكون بصورة رئيسة من صخور الحجر الجيري الفوسفاتي، وتقع هذه الوحدة طباقياً بين وحدتي الطريفواي (الباليوسين الأسفل) ووحدة دويمة (الباليوسين الأعلى)، (Al-Bassam et al. 1990). وتوجد الفوسفورايت في أفقين؛ الأسفل يتكون من طبقات جيرية غنية بالفوسفات (الفوسفورايت) متعاقبة مع طبقات جيرية فقيرة بالفوسفات، يبلغ مجموع سمكها حوالي 2.5 متر بمعدل 40 سم لكل طبقة. تمتاز الفوسفورايت بلونها الرمادي إلى الرمادي البني، وتكون متوسطة الصلادة، في حين تمتاز الصخور الجيرية بكونها صلبة وبيضاء اللون، ويصل معدل خامس أكسيد الفسفور في الطبقات أعلاه حوالي 17% (بحسب تقارير مختبرات الشركة العامة للفوسفات - اتصال شخصي). أما الأفق الأعلى فيتمثل بعدة طبقات متباينة السمك من فوسفورايت دملمقية يبلغ مجمل سمكها حوالي 7 أمتار، وتمتاز بألوانها من الأبيض إلى الرمادي الداكن، والبني المصفر الداكن، وبمحتواها العالي من الدمالق وبقايا أسنان وعظام الأسماك والمادة السمنتية هي المكرايت والمكرايت الفوسفاتي والسبارايت وتوجد أكاسيد الحديد (الليمونايت) بشكل أنطقة رقيقة. تكون بعضها هشة وجيدة الفرز، وبعضها صلبة إلى شديدة الصلادة. يبلغ معدل خامس أكسيد الفسفور فيها 25% (بحسب تقارير مختبرات الشركة العامة للفوسفات - اتصال شخصي).

حظيت رواسب الفوسفورايت العراقية المنكشفة في الصحراء الغربية بدراسات صخرية ومعدنية وجيوكيميائية تفصيلية كثيرة، ومنها دراسة كل من (علي، 1985؛ محمد، 1985؛ أبا حسين، 1987 و البيوزبكي، 2004؛ Al-Bassam 1976; Al-Bassam et al. 1990) التي إهتمت بفوسفورايت عصر الباليوسين. وتناولت تلك الدراسات امتدادات هذه الرواسب وتعاقبها مع الصخور المرافقة لها، وأنواع المكونات الفوسفاتية المكونة لها، وتباين توزيع هذه المكونات جانبياً وعمودياً، ووصف السحنات الرسوبية الرئيسية والثانوية، والمحتوى المعدني لهذه الصخور، وتصنيفها لغرض التعرف على طبيعة التاريخ الترسيبي والحوض الرسوبي لهذه الرواسب واقتراح ميكانيكية تكونها. إذ أشارت تلك الدراسات إلى وجود نوعين رئيسين من الصخور، هي الفوسفورايت والصخور الجيرية الفوسفاتية. وتندرج 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 والجبس الثانوي، التي عادة ما تكون مصاحبة للأبتايت في الرواسب، فتوجد بنسب ضئيلة ومتباينة بين الفوسفورايت والصخور الجيرية الفوسفاتية وكذلك بين سحناتها، لذلك تتوزع الأكاسيد الرئيسية والعناصر الأثرية بين الفرانكولايت والكالسايت والمعادن الطينية.



شكل (1) خارطة موقعية وجيولوجية توضح موقع منجم عكاشات وانتشار تكوين عكاشات في الصحراء الغربية العراقية، (مأخوذة عن Al-Bassam, 1992).

يهدف البحث إلى دراسة التركيب الكيميائي لمعدن الفرانكوليت لمعرفة الظروف البيئية لتكوينه وتأثير العمليات التحويرية خلال مراحل التكوين والنقل وإعادة التوزيع في البيئة الترسيبية فضلا عن تأثير الأطوار المصاحبة على تكوين ونمو الحبيبات الفوسفاتية.

المواد وطرائق العمل

اختيرت 23 عينة تمثل نماذج الفوسفورايت ذات تراكيز عالية من خامس أكسيد الفسفور (< 18%) من مقلعي الصخور الفوسفاتية من منطقة عكاشات لتحضير مركبات الأبتايت من خلال فصل الحبيبات الفوسفاتية على اختلاف أنواعها عن بقية المكونات غير الفوسفاتية مثل الكربونات والأملاح والمعادن الطينية في عينات الفوسفورايت، وتم معالجتها حسب الخطوات التالية: يوزن بدقة حوالي 5 غرام من النموذج. يوضع في بيكر حجم واحد لتر، ثم يضاف حوالي 500 مللتر ماء مقطر. يحرك ويرج باستمرار لإذابة الأملاح، ثم يسكب الماء بطريقة الترويق. تكرر العملية عدة مرات لغرض التخلص من الأملاح بالذوبان ومن الأطنان بالترويق. يضاف 100 مللتر من حامض

الخليك (0.5 عياري) ويرج ويحرك لمدة ثلاث ساعات لحين انتهاء التفاعل، يرشح النموذج ويحفظ الراشح في قنينة حجم 250 مللتر (Jarvis 1980). تغسل ورقة الترشيح بـ 50 مللتر من نفس الحامض في بيكر وتعاد عملية إضافة الحامض مع الرج والتحرك. يرشح النموذج ويضاف الراشح إلى الراشح السابق. يغسل الراسب بحوالي 50 مللتر من الماء المقطر ويضاف الراشح إلى الراشح السابق لغرض قياس تركيز خامس أو أكسيد الفسفور. يجفف الراسب لغرض فصل حبيبات الأبتايت بسائل البروموفورم على أساس الوزن النوعي للأبتايت (3.2) باستخدام سائل البروموفورم (وزنه النوعي 2.9).

تم تحليل الأكاسيد الرئيسية والعناصر الأثرية بتقنية الأشعة السينية الوميضية باستخدام جهاز الأشعة السينية الوميضية (X-ray fluorescence, XRF) نوع (PHILIPS PW 1450/10) وفق ظروف التحليل المعتمدة في وحدة الأشعة السينية بقسم علوم الأرض- جامعة الموصل. وقد تم الأكاسيد الرئيسية باستخدام أنبوبة أشعة نوع كروميوم و40 كيلو فولت و30 ملي أمبير بزمن قياس 20 ثانية في مسار أشعة مفرغ من الهواء، مع استخدام نماذج قياسية لنفس الصخور، فضلاً عن استخدام نموذج تصحيح (monitor) لغرض تصحيح قراءات الجهاز بمعدل قراءة/ 6 نماذج.

أما العناصر الأثرية فتم تحليلها وفق الظروف المعتمدة في الوحدة (مثل نوع أنبوبة الأشعة السينية والبلورة المحللة ومقدار التيار وفرق الجهد الكهربائي المستخدم والموجه) التي تعتمد على نوع العنصر المراد تحليله. وتم حساب تراكيز العناصر الأثرية وفق نماذج قياسية عالمية (International standards) : ASK-1, SY-2, SY-3, MRG-1, BCR-1, BX-N والمنشورة في جدول التحاليل الكيميائية القياسية العالمية (Sen Gupta 1977).

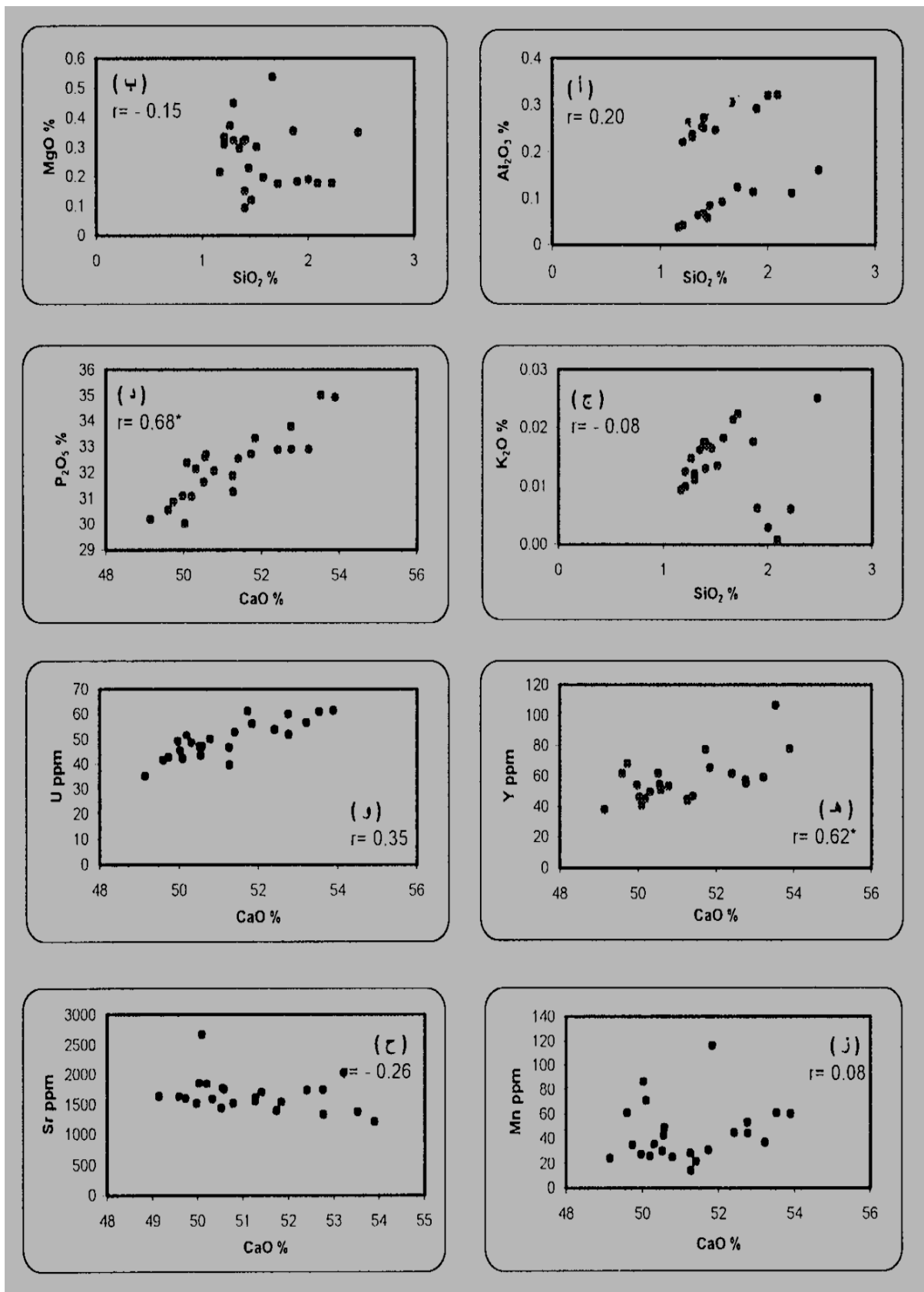
النتائج والمناقشة

أظهرت التحاليل الكيميائية اغتناء نماذج المركبات بالعناصر المرتبطة بالفرانكولايت وهي الكالسيوم (Ca) والفسفور (P) والفلور (F) والكبريت (S) والسترونتيوم (Sr)، وبعض العناصر الأثرية مثل اليورانيوم (U) واليتريوم (Y) والكروميوم (Cr) والفناديوم (V) والمنغنيز (Mn)، في حين حصل افتقار للعناصر المرتبطة بطور المعادن الطينية (والكربونات) مثل السليكون (Si) والألمنيوم (Al) والحديد (Fe) والبوتاسيوم (K) والتيتانيوم (Ti)، وكما موضح في الجدول (1) والأشكال (2 - أ ~ ج). وكان من المتوقع إن يكون الافتقار في تراكيز هذه العناصر بنسب أكبر عن طريق المعالجة بعملية الترويق. إلا إن ارتباطها مع بعضها (كما موضح من العلاقات للأشكال أعلاه) تدل على وجود الطور المعدني الطيني ضمن الحبيبات الفوسفاتية (مع ملاحظة إن المغنيسيوم يتوزع بين الطور المعدني الطيني والفرانكولايت). بينت الدراسة الصخرية وجود المعادن الطينية ضمن التكرسات الموجودة في الدماق (اليوزبكي، 2004). فقد أشار (Balson 1980) إلى وجود معادن طينية غنية بالمغنيسيوم في التكرسات الموجودة في الدماق التي تتكون أثناء مراحل الدهك والتشظي (Soudry and Nathan 1980)، كما تلعب المادة العضوية دوراً في التقاط دقائق الطين الغروية على سطح الدماق والحبيبات الفوسفاتية (Birch 1980). ويعتقد إن الشحنات على الدماق الطينية تلعب دوراً في إمتازها على الحبيبات الفوسفاتية أثناء مرحلة النمو المتزايد.

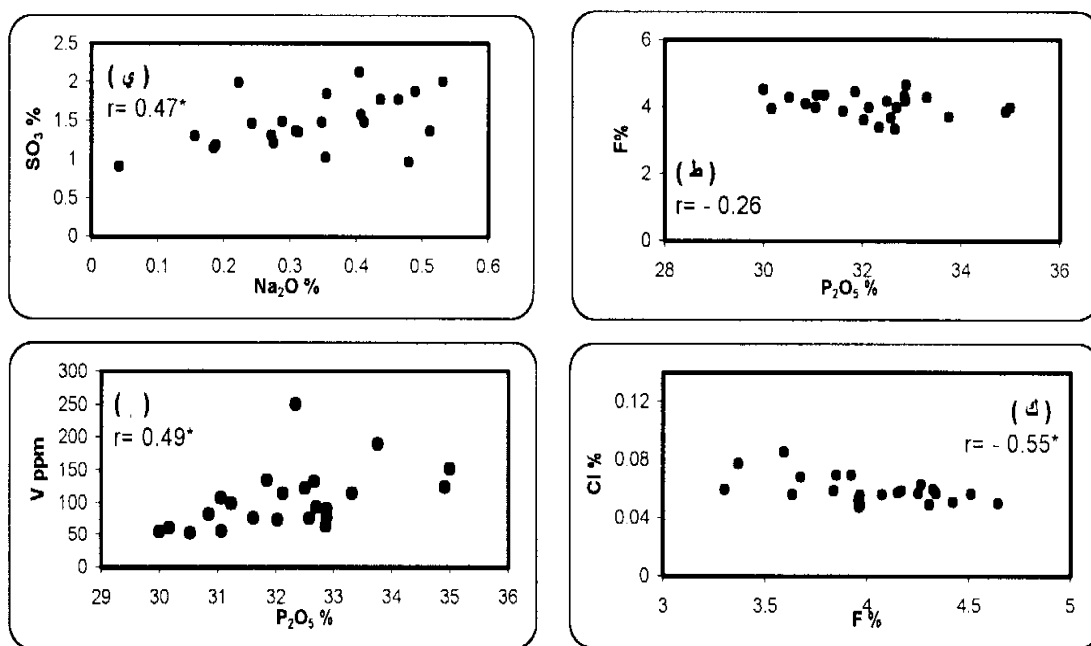
جدول (1) تراكيز الأكاسيد الرئيسية (wt%) والعناصر الأثرية (ppm) في عينات مركبات الأبتايت.

عينات مركبات الأبتايت													الأكاسيد والعناصر
2K/28	2K/25	2K/24	2K/19	1S/15	1S/10	1S/7	1S/0	1A/28	1A/25	1A/24	1A/16	1A/14	
1.17	1.86	1.44	1.72	2.48	1.67	1.39	1.21	1.35	1.46	1.58	1.40	1.30	SiO ₂
0.04	0.11	0.06	0.12	0.16	0.30	0.25	0.04	0.06	0.08	0.09	0.25	0.23	Al ₂ O ₃

عينات مركبات الأبتايت													الأكاسيد والعناصر
2K/28	2K/25	2K/24	2K/19	1S/15	1S/10	1S/7	1S/0	1A/28	1A/25	1A/24	1A/16	1A/14	
0.05	0.08	0.05	0.14	0.23	0.07	0.09	0.04	0.05	0.06	0.07	0.05	0.06	Fe ₂ O ₃
0.21	0.35	0.23	0.17	0.35	0.54	0.32	0.33	0.29	0.12	0.20	0.15	0.32	MgO
53.90	51.73	53.53	50.32	52.76	50.58	50.10	53.22	52.77	51.27	50.55	51.27	51.41	CaO
0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	K ₂ O
0.19	0.04	0.35	0.41	0.40	0.44	0.36	0.28	0.46	0.53	0.49	0.35	0.41	Na ₂ O
34.91	32.70	35.00	32.13	33.76	32.67	32.34	32.88	32.88	31.24	32.58	31.86	32.50	P ₂ O ₅
3.84	3.96	3.97	3.96	3.67	3.30	3.37	4.64	4.17	4.34	3.64	4.42	4.15	F
0.06	0.05	0.05	0.05	0.07	0.06	0.08	0.05	0.06	0.06	0.06	0.05	0.06	Cl
1.18	0.90	1.02	1.47	2.12	1.77	1.84	1.21	1.77	2.01	1.88	1.47	1.57	SO ₃
1200	1392	1367	1584	1738	1745	2664	2020	1325	1545	1765	1598	1687	Sr
332	329	308	415	376	303	291	353	319	398	533	433	468	Cr
60	30	61	35	53	49	71	37	44	14	42	28	21	Mn
134	119	193	92	262	99	70	43	71	207	87	151	56	Ti
61	61	61	48	60	47	42	56	52	39	43	47	53	U
123	92	151	113	188	131	249	76	89	98	74	134	121	V
78	77	107	49	57	51	40	59	55	44	54	44	46	Y
المعدل	الحد الأعلى	الحد الأدنى	عينات مركبات الأبتايت										الأكاسيد والعناصر
			L160	OL143	100/3K	100/2K	BH 10	BH9	BH7	11B	7A	2K/30	
1.30	2.48	1.17	2.09	2.00	2.22	1.90	1.26	1.21	1.40	1.30	1.41	1.52	SiO ₂
0.23	0.32	0.04	0.32	0.32	0.11	0.29	0.26	0.22	0.07	0.24	0.27	0.24	Al ₂ O ₃
0.06	0.23	0.04	0.09	0.13	0.15	0.14	0.06	0.07	0.07	0.07	0.06	0.05	Fe ₂ O ₃
0.32	0.54	0.09	0.17	0.19	0.18	0.18	0.37	0.31	0.09	0.45	0.32	0.30	MgO
51.41	53.90	49.15	49.98	50.52	50.79	49.15	49.74	50.03	50.20	51.84	49.60	52.42	CaO
0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	K ₂ O
0.41	0.53	0.04	0.27	0.31	0.22	0.24	0.51	0.16	0.29	0.48	0.31	0.18	Na ₂ O
32.50	35.00	30.00	31.07	31.62	32.03	30.17	30.85	30.00	31.06	33.31	30.53	32.86	P ₂ O ₅
4.15	4.64	3.30	4.33	3.85	3.60	3.92	4.07	4.51	3.97	4.27	4.26	4.31	F
0.06	0.08	0.05	0.06	0.07	0.08	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	Cl
1.57	2.12	0.90	1.31	1.36	1.99	1.46	1.36	1.29	1.48	0.96	1.35	1.14	SO ₃
1687	2664	1200	1516	1438	1513	1632	1593	1840	1834	1530	1618	1727	Sr
468	533	278	300	318	329	417	278	347	357	336	383	325	Cr
21	116	14	27	29	25	24	34	86	26	116	61	44	Mn
56	317	43	218	280	317	220	74	71	97	130	84	98	Ti
53	61	35	49	47	50	35	43	45	51	56	41	54	U
121	249	53	55	75	73	60	82	54	106	114	53	63	V
46	107	38	54	62	53	38	68	46	45	65	61	61	Y



الشكل (2): يوضح العلاقات بين الأكاسيد الرئيسية والعناصر الأثرية في مركبات الأبتايت.

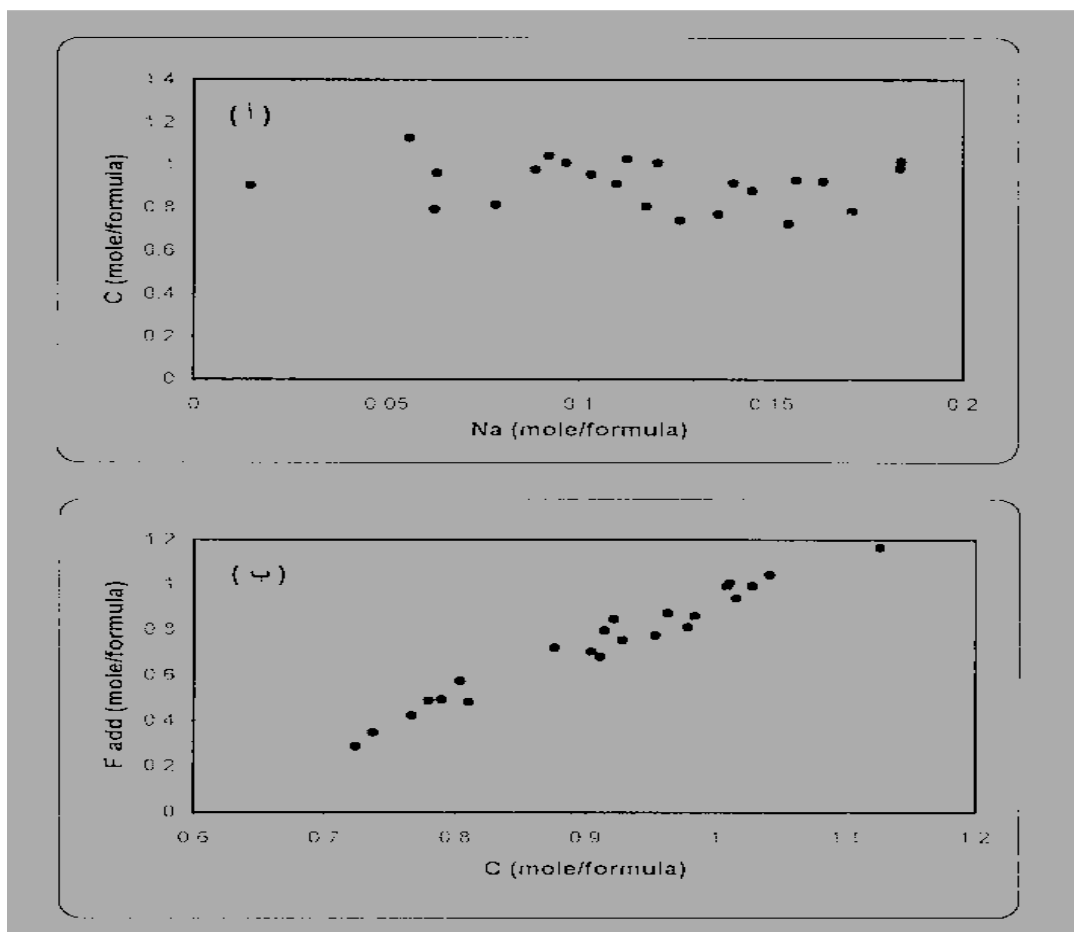


تابع الشكل (2)

يلحظ من الشكل (2-د، هـ، و، ز) علاقات أكسيد الكالسيوم مع كل من خامس أكسيد الفسفور وبعض العناصر الأثرية مثل اليورانيوم واليتريوم والمنغنيز بأنها علاقات طردية، في حين تظهر العلاقة بين أكسيد الكالسيوم مع السترونتيوم عكسية (الشكل 2-ح) لكون الأخير يوجد بتركيز عالية في الفرانكولايت؛ ولذلك يعد بمنزلة عنصر ثانوي (أكثر من 0.1%)، وهذه العلاقة العكسية هي بسبب إحلال السترونتيوم محل الكالسيوم وإشغال الموقع Ca(II). كما تظهر العلاقة العكسية بين خامس أكسيد الفسفور والفلور بسبب وجود الأخير بشكل إضافي أيضاً مع الكربونات، لتشكيل الرباعي الكاذب الذي يحل محل الفوسفات (شكل 2-ط).

يوضح الشكل (2-ي) العلاقة بين ثالث أكسيد الكبريت و الصوديوم في الفرانكولايت، وعلى الرغم من كونها علاقة طردية إلا إنها ليست واضحة تماماً، وهذا يدل على إن إحلال الصوديوم محل الكالسيوم لا يرتبط بإحلال الكبريتات SO₄ محل الفوسفات PO₄ وليس شرطاً من شروط إحلال الكبريتات التي أشار إليها بعض الباحثون (Gulbrandsen 1966; McArthur 1978). ويعد إحلال الصوديوم شائعاً في الفرانكولايت لتحقيق التوازن في الشحنة؛ نتيجة إحلال جذر الكبريتات والجذور السالبة الأخرى. وعلى الرغم من النسب المولية الواطنة لإحلال الصوديوم والكبريتات إلا إن هذا الإحلال موجود في جميع نماذج مركبات الأبتايت. يبين الشكل (2-ك) العلاقة العكسية بين الفلور والكلور بسبب إحلال الأخير في موقع الفلور في القناة من جهة، ووجود الفلور في أكثر من موقع من جهة أخرى. ويعكس الشكل (2-ل) وجود الفناديوم في الفرانكولايت فضلاً عن أطوار أخرى مصاحبة للفرانكولايت (مثل المواد العضوية). كما يوضح الشكل (2-أ) عدم وجود علاقة بين إحلال الكربونات (CO₃²⁻) محل الفوسفات (PO₄³⁺) مع إحلال الصوديوم (Na⁺) محل الكالسيوم (Ca²⁺)، وهذا الإحلال اقترحه بعض الباحثين لتحقيق التوازن في فرق الشحنة السالبة (Bremner 1980; McClellan and Lehr 1969). ولم تظهر علاقة في المركبات بين النسبة Na/P₂O₅ مع الكربونات، وهذا يدل على عدم وجود مثل هذا الإحلال المزدوج بشكل رئيس. ويشير هذا من جهة أخرى إلى إن إحلال الكربونات مرتبط بإحلال الفلور الإضافي، يلحظ الشكل (2-ب). إن بعضاً من الإحلال المزدوج الذي اقترحه عدد من الباحثين اشترط إن يكون الإحلال لأيون موجب معين محل الكالسيوم متصاحباً لإحلال جذر سالب معين

محل الفوسفات. ويعتقد إن مثل هذا الإحلال لا يلحظ بشكل دائم في الفرانكولايت، ويتفق ذلك مع ما أشار إليه عدد من الباحثين (McArthur 1985).



الشكل (3): العلاقة بين النسب المولية للكربون مع (أ) الصوديوم، (ب) الفلور الإضافي، في الصيغة الكيميائية للفرانكولايت.

ويعتقد إن إحلال الجذور السالبة الرباعية محل الفوسفات تفسح مجالاً واسعاً أمام عدد كبير من الأيونات الموجبة الأحادية والثلاثية لإشغال الموقع Ca(I) و Ca(II) أثناء مراحل تكوين الفرانكولايت، أو الإحلال في الموقع Ca(II) أثناء العمليات التحويرية (Schöllhorn et al. 2020)، فضلاً عن إحلال الأيونات الموجبة الثنائية في هذه المواقع.

الكيمياء البلورية للفرانكولايت

تعطي التحاليل الكيميائية أفضل الطرائق وأدقها في حساب النسب المولية للعناصر الرئيسة الموجودة في الشبكة البلورية وفق الصيغة الكيميائية العامة للفرانكولايت هي $(Ca_{10}(PO_4CO_3)_6F_2)$ ، وعلى ضوء العلاقات المذكورة سابقاً فإن الأيونات الرئيسة، التي تشغل مواقع الكالسيوم هي الصوديوم والسترونتيوم والمغنيسيوم؛ وبسبب وجود الأخير أيضاً في المعادن الطينية الموجودة ضمن الحبيبات الفوسفاتية (Galfati et al. 2010) (الشكل 2-ب)، فيمكن تقدير نسبته المولية عن طريق العلاقة الحسابية $Ca(10-x-y-z)$ ، إذ تمثل x و y و z النسب المولية للصوديوم والمغنيسيوم والسترونتيوم على التوالي.

يسمح الفرانكولايت بدخول الكربونات والسليكا والكبريتات في موقع رباعيات الفوسفات بشكل رئيس. ويمكن تقدير الكربونات عن طريق جمع النسب المولية $(Si + S + P)$ فإذا كانت اقل من 6 فهذا يدل على وجود

الكربونات (CO_3) في موقع الفوسفات (Comodi and Liu 2000) وبسبب الترابط القوي للسليكا مع الألومينا (الشكل: 2-1) فإن احتمالية دخول السليكا في الشبكة البلورية للفرانكولايت ضئيلة، وهذا يعني إمكانية إلغاء Si من المعادلة الحسابية ($6 = Si + S + P$)، لذلك تم حساب النسبة المولية لـ C من العلاقة ($6 = C + S + P$).

يوجد الكلور بنسبة ضئيلة، ويشغل موقع الفلور في القناة البلورية للفرانكولايت، وكما موضح في الشكل (2-1). إما الفلور فيتوزع بين موقعه في القناة ودخوله مع الكربونات كفلور إضافي في رباعيات الفوسفات (Yi et al. 2013) إذ يحل محل إحدى ذرات الأوكسجين، وبين الشكل (3-ب) العلاقة الطردية القوية بين الكربون ($C_{mole/formula}$) والفلور الإضافي ($F_{add.mole/formula}$) المحسوبين من الصيغة الكيميائية للخلية البنائية. ويوضح الجدول (2) إن النسب المولية التي تم إيجادها في الدراسة الحالية مقارنة لمديات النسب المولية التي أشار إليها (McClellan and Lehr 1969).

يبين الجدول (3) مديات ومعدلات النسب المولية في الصيغة الكيميائية للفرانكولايت في عينات المركزات. وعلى ضوء معدل النسب المولية الواردة في هذا الجدول فإن الصيغة الكيميائية العامة للفرانكولايت كما يأتي:



جدول (2) مقارنة النسب المولية للعناصر في الخلية البنائية للفرانكولايت.

العناصر	McClellan & Lehr, 1969 mole/formula	الدراسة الحالية mole/formula
Ca	10.10-9.23	9.96-9.75
PO ₄	5.87-4.61	5.07-4.72
CO ₃	1.34-0.02	1.04-0.72
F	2.85-1.21	3.02-2.28
Na	0.51-0.04	0.18-0.01
Mg	0.25-0.02	0.08-0.00

مراحل تكوين الفرانكولايت في فوسفورايت عكاشات

يتكون الفرانكولايت بشكل رئيس من فوسفات الكالسيوم، وبسبب ظروف تكونه في المياه البيئية ضمن الأجزاء العليا لرواسب القاع تحت مستوى سطح تماس المياه مع هذه الرواسب، فإن جيوكيميائية هذه المياه ينعكس على الكيمياء البلورية لمعدن الفرانكولايت (Schöllhorn et al. 2020). ويرتبط التركيب الكيميائي للمياه البيئية بمحتواها من العناصر الناتجة من تحلل كل من الأجزاء الرخوة والصلبة بفعل أنواع بكتريا التحلل، ودرجة تأثير امتزاج مياه البحر فيها.

تغتنى المياه البيئية بالفسفور الموجود ضمن مركبات الديبال والكيروجين الناتجة من تحلل البكتريا للمادة العضوية التي تتحدد مع الكالسيوم الناتج من امتزاج تأثير مياه البحر مع تحلل الأجزاء الصلبة والجيرية (كلسية واراكونايتية) في المياه البيئية. وينتج أيضا من تحلل هذه الأجزاء الصلبة وخاصة الأراكونايتية منها عنصر السترونتيوم، الذي يحتل الموقع Ca(I) (Ren et al. 2019). وهذا الموقع لا يتأثر بشكل كبير في العمليات التحويرية اللاحقة، لذلك فإن تركيز السترونتيوم يعكس جيوكيميائية المياه البيئية ودرجة اغتنائها به. ترتبط عناصر الفسفور والكالسيوم والسترونتيوم عادة بالنشاط العضوي لبكتريا التحلل في المياه البيئية، في حين يظهر تأثير مياه البحر في كيميائية المياه البيئية عن طريق تراكيز عناصر الصوديوم والكلور. إذ يرتبط كل من الصوديوم الذي يحل

محل الكالسيوم والكبريت الذي يحل محل الفسفور في الشبكة البلورية مع درجة الملوحة لمياه البحر (Dione et al. 2018)، وكما أشارت النسب المولية المنخفضة لهذه العناصر في الوحدة البنائية للفرانكولايت إلى إن قلوية وملوحة المياه أكثر من الاعتيادية بشكل ضئيل، وكما أشار إليها (Al-Bassam 1992)، وتعكس هذه الظروف تكون الفرانكولايت في مناطق الجرف القاري الضحلة لبحر التيثيس (Shaltami et al. 2018) المتعرضة لأزمة من العزل الجزئي عن البحر المفتوح بفعل الحواجز تحت البحرية الموضعية.

جدول (3) النسب المولية (mole/formula) للخلية البنائية للفرانكولايت في عينات مركبات الأبتايت.

2K/ 28	2K/ 25	2K/ 24	2K/ 19	1S/ 15	1S/ 10	1S/ 7	1S/ 0	1A/ 28	1A/ 25	1A/ 24	1A/ 16	1A/ 14	
9.88	9.96	9.80	9.76	9.80	9.87	9.82	9.84	9.83	9.80	9.75	9.78	9.76	Ca
0.06	0.01	0.12	0.14	0.14	0.15	0.13	0.09	0.16	0.18	0.17	0.12	0.14	Na
0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	Sr
0.04	0.01	0.06	0.08	0.04		0.02	0.05		0.00	0.05	0.08	0.08	Mg
5.06	4.97	5.07	4.92	4.96	5.03	5.01	4.80	4.84	4.72	4.97	4.79	4.88	P
0.15	0.12	0.13	0.20	0.28	0.24	0.25	0.16	0.23	0.27	0.25	0.20	0.21	S
0.79	0.90	0.80	0.88	0.77	0.72	0.74	1.04	0.93	1.02	0.78	1.01	0.91	C
0.49	0.70	0.58	0.72	0.42	0.29	0.35	1.04	0.75	0.94	0.49	0.99	0.80	F
23.51	23.30	23.42	23.28	23.58	23.71	23.65	22.96	23.25	23.06	23.51	23.01	23.20	O
1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	F
0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	Cl
Ave.	Max.	Min.	L160	OL 143	100/ 3K	100/ 2K	BH 10	BH 9	BH 7	11B	7A	2K/ 30	
9.84	9.96	9.75	9.79	9.91	9.87	9.93	9.85	9.91	9.90	9.75	9.84	9.86	Ca
0.12	0.18	0.01	0.10	0.11	0.08	0.09	0.18	0.06	0.10	0.16	0.11	0.06	Na
0.02	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	Sr
0.05	0.09	0.00	0.09		0.03			0.02		0.07	0.03	0.05	Mg
4.89	5.07	4.72	4.81	4.90	4.92	4.81	4.83	4.69	4.84	4.95	4.78	4.89	P
0.20	0.28	0.12	0.18	0.19	0.27	0.21	0.19	0.18	0.20	0.13	0.19	0.15	S
0.91	1.13	0.72	1.01	0.91	0.81	0.98	0.98	1.13	0.95	0.92	1.03	0.96	C
0.74	1.04	0.29	1.01	0.68	0.48	0.81	0.86	1.17	0.77	0.85	0.99	0.87	F
23.26	23.71	22.96	22.99	23.32	23.52	23.19	23.14	22.83	23.23	23.15	23.01	23.13	O
1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	F
0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	Cl

إن اغتناء المياه البينية بالكربون هي بسبب عملية التحلل للمادة العضوية. وقد أشار بعض الباحثون (McArthur 1985; McClellan 1980) إلى إن نسبة إحلال الكربون بهيئة CO₃ في الفرانكولايت تشير إلى درجة حرارة

المياه الدافئة، ودالة حمضية أكثر من الاعتيادية وهي الظروف الملائمة لتكوين الفرانكولايت (Onuigbo, et al. 2020). ويعتقد أن دخول الكربونات في الفرانكولايت يحدث أثناء عملية التصلب وبداية العمليات التحويرية المبكرة (Jiang et al. 2020). وتعد الدراسة الحالية انخفاض النسبة المولية للكربونات في الفرانكولايت هي بسبب العمليات التحويرية، إذ يعتقد إن الكربونات تحل بنسبتها القصوى البالغة 6% (1.8 مول/وحدة بنائية) وتنخفض هذه النسبة خلال العمليات التحويرية الكيميائية المتكررة على الفرانكولايت باتجاه الطور الأكثر استقراراً وهو الفلورايتايت (McArthur 1995; Ren et al. 2019; Tribble et al. 1995; Onuigbo et al. 2020; 1980, 1985).

يوجد المغنيسيوم في الفرانكولايت في الموقع الثاني Ca(II)، إذ لا يمكنه إن يشغل الموقع الأول Ca(I)؛ بسبب حجمه الأيوني الصغير من جهة وإشغاله هذا الموقع في مرحلة التكوين تمنع نمو الأبتايت من جهة أخرى. وتعكس النسبة المولية المنخفضة للمغنيسيوم إلى استهلاكه من قبل المعادن الطينية مثل الباليكوسكايت - السيبولايت (المشتقة من المونتموريللونيت) ومعدن الدولومايت في الأرضية الكربوناتية الطينية (clay-carbonate matrix) (Bishady et al. 2019; Gallala et al. 2016). ويشير وجود هذه المعادن بتراكيز قليلة (عن طريق التراكيز الواطئة للأكاسيد المكونة لها) إلى انخفاض تأثير التجهيز الفتاتي والمياه القارية (Bishady et al. 2019; Jiang et al. 2020).

الاستنتاجات

لا يشترط حصول إحلال مزدوج معين في الفرانكولايت بشكل دائم، وإنما إحلال الجذور السالبة الرباعية محل الفوسفات تفسح مجالاً واسعاً أمام عدد كبير من الايونات الموجبة الأحادية والثلاثية لإشغال الموقع Ca(I) و Ca(II) أثناء مراحل تكوين الفرانكولايت، أو الإحلال في الموقع Ca(II) أثناء العمليات التحويرية، فضلاً عن إحلال الأيونات الموجبة الثنائية في هذه المواقع. ويتحكم في هذا الإحلال إن مواقع الكالسيوم والفوسفور لها مدى محدد للإحلال وعدد تناسق محدود يرتبط بالنظام البلوري والهيئة البلورية للفرانكولايت. وعلى ضوء ذلك تقترح الدراسة الحالية بان حصول الإحلال المزدوج هو إحلال مفتوح غير مشروط بأنواع معينة من الايونات، وهذا الإحلال المزدوج هو إحلال مركب تشترك فيه عدد من الجذور السالبة مع عدد من الايونات الموجبة لتحل في الفرانكولايت.

تعكس الصيغة الكيميائية بعض الصفات العامة للبيئة الترسيبية، إذ يلحظ انخفاض النسب المولية للصدوديوم والكبريت والكلور، التي تشير إلى إن ملوحة المياه وقلويتها أكثر من الاعتيادي بشكل ضئيل. يعكس السترونتيوم تأثير المياه الموجودة في المسامات البينية في المناطق العميقة على تكوين الفرانكولايت. وتعكس النسبة المولية المنخفضة نسبياً للكربون (الذي يمثل CO_3) تأثير العمليات التحويرية في تكوين الفرانكولايت ونموه. كما تعكس النسبة المولية المنخفضة للمغنيسيوم استهلاكه في أطوار أخرى مثل المعادن الطينية والدولومايت، مما يساعد على حصول النمو المتزايد للحبيبات الفوسفاتية، لأن وجود المغنيسيوم يحول دون نمو الفرانكولايت. وتجدر الإشارة هنا إلى تقارب معدل النسب المولية المحسوبة من التحاليل الكيميائية والمذكورة أعلاه مع معدل النسب المحسوبة من تحاليل الأشعة السينية الحائدة (اليوزبكي، 2004) وهي: $Ca_{9.71} Na_{0.21} Mg_{0.08} (P_{5.18} C_{0.82} O_{23.52} F_{0.48}) F_2$

قائمة المصادر والمراجع

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

- اليوزبكي، قتيبة توفيق. 2004 "الجوانب البتروغرافية والجيوكيميائية وتأثيرها على خطوط إنتاج الأسمدة الفوسفاتية ومطروحاتها/ القائم - غربي العراق". أطروحة دكتوراه غير منشورة، كلية العلوم، جامعة الموصل، العراق، 278 صفحة.
- علي، عباس اكرم. 1985 "التحليل السحي لتكوين أم ارضية في مناطق مختارة من الصحراء الغربية - العراق". رسالة ماجستير غير منشورة، جامعة بغداد، العراق، 190 صفحة
- محمد، ابراهيم قاسم. 1985 "بتروغرافية و جيوكيميائية الصخور الفوسفاتية لعصر الكريتاسي الأعلى/ الباليوسين في منطقة الرطبة H3- في الصحراء الغربية - العراق". رسالة ماجستير غير منشورة، كلية العلوم - جامعة بغداد، العراق، 266 صفحة.
- Al-Bassam, K. S. 1976. "The Mineralogy, Geochemistry and Genesis of Akashat Phosphorites Deposit, Western Iraq." *Journal of the Geological Society Iraq* 9:1-33.
- Al-Bassam, K. S. 1992. "Genesis of the Late Cretaceous-Early Tertiary Phosphorites in Iraq." *Iraqi Geological Journal* 25(3):80-103.
- Al-Bassam, K. S., S. A. Karim, K. Mahmoud, S. A. Yakta, L. K. Saeed, and M. Salman. 1990. *Geological Survey of the Upper Cretaceous-Lower Tertiary Phosphorite-Bearing Sequence, Western Desert, Iraq. Scale (1:25000)*. Baghdad, IRAQ.
- Altschuler, Z. S. 1980. "The Geochemistry of Trace Elements in Marine Phosphorite. Part I: Characteristic Abundances and Enrichment." Pp. 19-30 in *A Symposium of the 10th International Congress On Sedimentology, 29.*, edited by Y. K. Bendor. The Society of Economic Paleontologists and Mineralogists.
- Balson, P. S. 1980. "The Origin and Evolution of Tertiary Phosphorites from England." *The Journal of the Geological Society* 137(part VI):723-730.
- Birch, G. F. 1980. "A Model of Penecontemporaneous Phosphatization by Diagenetic and Authgenic Mechanisms from the Western Margin of Southern Africa." Pp. 79-100 in *A Symposium of the 10th International Congress On Sedimentology, 29.*, edited by Y. K. Bendor. The Society of Economic Paleontologists and Mineralogists.
- Bishady, A. M., N. M. Farag, H. I. Mira, EL. H. Elsayey, and S. H. Negm. 2019. "A Contribution to the Geochemistry of El-Sibaiya Phosphorites, Nile Valley, Egypt." *Nuclear Sciences Scientific Journal* (8):39-58.
- Bremner, J. M. 1980. "Concretionary Phosphorite from SW Africa." *The Journal of the Geological Society* 137(Part VI):773-785.
- Comodi, P. L., and Y. Liu. 2000. "CO₃ Substitution in Apatite: Further Insight from New Crystal-Chemical Data of Kasekere (Uganda) Apatite." *European Journal of Mineralogy* 12(5):extend abstract.
- Dione, Ndèye Penda, Moustapha Diagne, Mouhamadou Bachir Diouf, Mamadou Fall, and Pierre Giresse. 2018. "Petrography and Mineralogy of the Eocene Phosphate Deposit of TobèNe (TaïBa, Senegal)." *Journal of Geoscience and Environment Protection* 06(05):193-209.

- Galfati, I., A. Béji Sassi, A. Zaïer, J. L. Bouchardon, E. Bilal, J. .. Joron, and S. Sassi. 2010. "Geochemistry and Mineralogy of Paleocene–Eocene Oum El Khecheb Phosphorites (Gafsa–Metlaoui Basin) Tunisia." *Geochemical Journal* 44:189–210.
- Gallala, W., M. Saïdi, S. El Hajii, K. Zayani, M. E. Gaied, and M. Montacer. 2016. "Characterization and Valorization of Tozeur-Nefta Phosphate Ore Deposit (Southwestern Tunisia)." *Procedia Engineering* 138:8–18.
- Gulbrandsen, R. A. 1966. "Chemical Composition of Phosphorites of the Phosphoria Formation." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 30:769–778.
- Gulbrandsen, R. A. 1970. *Relation of Carbon Dioxide Content of Apatite of the Phosphoria Formation to Regional Facies*. Prof. Paper, 700-B.
- 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* 1(3):149–155.
- Harlov, D. E., H. J. Förster, and C. Schmidt. 2003. "High P-T Experimental Metasomatism of a Fluorapatite with Significant Britholite and Fluorellestadite Components: Implications for LREE Mobility during Granulite-Facies Metamorphism." *Mineralogical Magazine* 67(1):61–72.
- 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* 137(Part VI):705–721.
- Jiang, X. D., X. M. Sun, Y. M. Chou, J. R. Hein, G. W. He, Y. Fu, D. Li, J. L. Liao, and J. B. Ren. 2020. "Geochemistry and Origins of Carbonate Fluorapatite in Seamount Fe[Sbnd]Mn Crusts from the Pacific Ocean." *Marine Geology* 423:2020.
- Kostov, I. 1968. *Mineralogy*. edited by Oliver and Boyd. LONDON: Robert & Sons LTD.
- Lanfranco, A. M., P. F. Schofield, P. J. Murphy, M. E. Modson, J. E. Mosselmans, and E. Valsami-Jones. 2003. "Characterization and Identification of Mixed-Metal Phosphates in Soils: The Application of Raman Spectroscopy." *Mineralogical Magazine* 67(6):1299–1319.
- LeGeros, R. Z. 1965. "Effect of Carbonate on the Lattice Parameters of Apatite." *Nature* 206:403–404.
- Lehr, J. R., G. H. McClellan, J. P. Smith, and A. W. Frazier. 1967. "Characterization of Apatites in Commercial Phosphate Rocks." Pp. 29–44 in *Inter. Colloq. SoildInorg. PhosPh*. Vol. 2. Toulouse, France.
- Lim, H. H., and R. J. Gilkes. 2001. "Beneficiation of Apatite Rock Phosphates by Calcination: Effects on Chemical Properties and Fertiliser Effectiveness." *Australian Journal of Soil Research* 39(2):397–402.
- McArthur, J. M. 1978. "Systematic Variation in the Contents of Na, Sr, CO₃ and SO₄ in Marine Carbonate-Fluorapatite and Their Relation to Weathering." *Chemical Geology* 21(1–2):89–112.

- McArthur, J. M. 1980. "Post-Depositional Alteration of the Carbonate- Fluorapatite Phase of Moroccan Phosphates." Pp. 53–60 in *Marine phosphorites - geochemistry, occurrence, genesis. Proc. symp., 10th congress on sedimentology, Jerusalem, July 1978*, edited by Y. K. Bendor. The Society of Economic Paleontologists and Mineralogists.
- McArthur, J. M. 1985. "Francolite Geochemistry—Compositional Controls during Formation, Diagenesis, Metamorphism and Weathering." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49(1):23–35.
- McClellan, G. H. 1980. "Mineralogy of Carbonate Fluorapatites (Francolites)." *Journal, Geological Society* 137(6):675–681.
- McClellan, G. H., and J. R. Lehr. 1969. "Crystal Chemical Investigation of Natural Apatites." *American Mineralogist* 54:1374–1391.
- Onuigbo, E. N., A. U. Okoro, and S. 'N. Chibuzor. 2020. "Geochemistry and Paleoenvironment of the Phosphorites from the Ameki Formation, Niger Delta, Nigeria." *Global Journal of Geological Sciences* 18:1–14.
- Pufahl, P. K., and L. A. Groat. 2017. "Sedimentary and Igneous Phosphate Deposits: Formation and Exploration: An Invited Paper." *Economic Geology* 112(3):483–516.
- Ren, Y., X. Yang, S. Wang, and H. Öztürk. 2019. "Mineralogical and Geochemical Study of Apatite and Dolomite from the Bayan Obo Giant Fe-REE-Nb Deposit in Inner Mongolia: New Evidences for Genesis." *Ore Geology Reviews* 109:381–406.
- Schöllhorn, I., A. Houben, B. Gertsch, T. Adatte, U. Alexey, E. de Kaenel, J. E. Spangenberg, N. Janssen, T. Schwennicke, and K. B. Föllmi. 2020. "Enhanced Upwelling and Phosphorite Formation in the Northeastern Pacific during the Late Oligocene: Depositional Mechanisms, Environmental Conditions, and the Impact of Glacio-Eustasy." *Bulletin of the Geological Society of America* 132(3–4):687–709.
- Shaltami, O. R., F. F. Fares, F. M. EL Oshebi, H. Errishi, P. Santos, and M. Fello, N. 2018. "Mineralogy and Geochemistry of the Phosphate Nodules Hosted in the Melaz International Conference on Healthcare , Applied Science and Engineering 1 St -2 Nd February 2018 University of California , Riverside United States of America Proceeding Book MINERA." Pp. 22–30 in *International Conference on Healthcare, Applied science and Engineering, University of California, Riverside, USA, 2018*. University of California, Riverside United States of America.
- Soudry, D., and Y. Nathan. 1980. "Phosphate Peloids from the Negev Phosphorites." *Journal of the Geological Society* 137(6):749 LP – 755.
- Tribble, Jane S., Rolf S. Arvidson, Michael Lane, and Fred T. Mackenzie. 1995. "Crystal Chemistry, and Thermodynamic and Kinetic Properties of Calcite, Dolomite, Apatite, and Biogenic Silica: Applications to Petrologic Problems." *Sedimentary Geology* 95(1–2):11–37.
- Yi, H., E. Balan, C. Gervais, L. Segalen, F. Fayon, D. Roche, and A. Person. 2013. "A Carbonate- Fluoride Defect Model for Carbonate-Rich Fluorapatite." *American Mineralogist* 98(5–6):1066–1069.