

تقدير الصيغة الكيميائية لمعدن الفرانكولايت في فوسفورايت تكوين عكاشات من معطيات الأشعة السينية الحادة

سالم محمود الدباغ

كلية علوم البيئة وتقناتها

جامعة الموصل

قتيبة توفيق اليوزيكي

مركز بحوث السدود والموارد المائية

جامعة الموصل

(تاريخ الاستلام 2018/6/6 ، تاريخ القبول 2018/10/8)

الملخص

يوجد الفرانكولايت (Francolite) في الصخور الرسوبية الفوسفاتية ذات المنشأ البحري بشكل طور يحوي على نسبة من إحلال CO_3 محل PO_4 ، لذلك يسمى بالفلورايتايت الكربوناتي-*carbonate* *fluorapatite*; $Ca_{10}(PO_4CO_3)_6F_2$. تتكون بلورة الفرانكولايت من أربع أيونات كالسيوم تقع على المحور الثلاثي التناظر (ternary axis)، وتمثل الموقع الأول وست أيونات كالسيوم تقع على المحور السداسي التناظر (hexad axis)، وتمثل الموقع الثاني وست أيونات فسفور تشكل مع 24 أيون الأوكسجين رباعيات الأوجه لجذر الفوسفات (Phosphate tetrahedron) وأيونين من الفلور يقعان في القناة الوسطية. يكون تأثير الإحلال في الموقع الأول ضئيلاً، ولا يظهر تغير ملحوظ على كل من المحاور a ، ويعتقد ان سبب ذلك يعزى الى وجود الموقع على المحور الثلاثي إذ يكون التأثير متجانساً على المحاور، في حين يظهر تأثير قليل ملحوظ بالنسبة للإحلال في الموقع الثاني. إذ تؤدي عملية إحلال الكربونات محل الفوسفات الى حصول تغيير في الأبعاد البلورية، وتكون واضحة على طول المحاور البلورية (a) إذ يحصل نقصان فيها تبعاً لنسبة الإحلال، في حين تحصل زيادة طفيفة على طول المحور c . وتقتضي عملية الإحلال استبدال مجموعة الفوسفات الرباعية (tetrahedron) بمجموعة الكربونات الثلاثية ذات الشكل المسطح (planer). وتنعكس هذه التغييرات على مخططات حيود الأشعة السينية؛ إذ تحصل إزاحة في بعض مواقع منحنيات الانعكاس وتقل المسافة الزاوية ($\Delta 2\theta$ distance) بين الوجهين 004 و 410 وزيادة في سعة منحنيات الانعكاس. وتتفق الدراسة الحالية مع الرأي في حصول إحلال لجذر الكربونات مع أيون الفلور ($CO_3^{2-} + F^-$) محل مجموعة الفوسفات. وعلى ضوء ذلك فإن الموقع الأول $Ca(I)$ مرشح لإحلال الأيونات الكبيرة مثل Sr^{2+} و Ba^{2+} و K^+ والموقع الثاني $Ca(II)$ لإحلال الأيونات الأصغر مثل Mg^{2+} و Na^+ .

تم إيجاد معادلة لتقدير نسبة الكربونات المولية في الصيغة الكيميائية للفرانكولايت بدلالة المسافة الزاوية ($002-310$) $\Delta 2\theta$. كما قدرت النسبة المولية للكربونات بدلالة المحور a ، بالاعتماد على النسب المولية

للإحلال في معدن الفلورايت والكربونيت أبتايت وعلاقتها مع النسبة c/a . كما لم يظهر في الدراسة الحالية علاقة بين الفلور الإضافي الذي حسب من التحاليل الكيميائية مع المحور a في حين ظهرت علاقتهان خطيتان بين النسبة المولية للفلور الإضافي وطول المحور c أحدهما تعكسها نماذج الخامات ومركزات الأبتايت، والأخرى تعكسها نماذج خطوط الإنتاج والسلايم لمراحل إنتاج الأسمدة الفوسفاتية. فضلا عن تقدير النسب المولية للصوديوم والمغنيسيوم في معادلة الفرانكولايت.

الكلمات الدالة: الفوسفورايت، الفرانكولايت، أبتايت، تكوين عكاشات، الصيغة الكيميائية، الكيمياء البلورية.

The Chemical Formula of Francolite in the Phosphorite of Akashat Formation from X-Ray Diffraction Analysis

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

Salim M. Al-Dabbagh
College of environmental
Sciences and Technology
University of Mosul

ABSTRACT

Francolite (one of apatite group) found in marine formation sedimentary rocks. It is called *carbonate-fluorapatite*; owing to the substitution of CO_3 for PO_4 in its unit cell; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4\text{CO}_3)_6\text{F}_2$. Francolite unit cell composed of 4 Ca occupy the sites on ternary axis which are represent the Ca(I) sites, 6 Ca occupy the sites on hexad axis which are represent the Ca(II) sites. 6 P are joined with 24 oxygen to form 6 phosphate tetrahedrons and 2 sites occupied by F in the intermediate channel of the francolite crystal.

There is no differences will noticed along the three a-axis due to the slight effect of the substitution in the 4 Ca(I), this is may be due to the homogenous effects along the three a-axis in these sites. On the other hand, the substitution of planner carbonates for the tetrahedron phosphates cause decreasing in a-axis and slight increasing in the c-axis. These changes are reflected on the x-ray diffraction patterns; the angular distance ($\Delta 2\theta$ distance) between the two faces 410 and 004 will decrease, shifting in some peak positions and increasing in the width of reflecting peaks. The present study deals with the idea of the substitution of $(\text{CO}_3^{2-} + \text{F}^-)$ for (PO_4^{3-}) and suggests the Ca(I) sites are candidate to the substitution for large cations e.g. Sr^{2+} , Ba^{2+} and K^+ and the Ca(II) sites for smaller cations e.g. Mg^{2+} و Na^+ .

Depending upon the x-ray parameters, there are many formulas were estimated for determined the carbonate (*mole/formula*) in francolite formula in terms of $\Delta 2\theta_{(002-310)}$. the carbonate (*mole/formula*) were determined by a – axis and c/a depend on the mole/formula of carbonate in *fluor-apatite* and *carbonate-apatite*. In the present study there is no relation between *additional F* and a –axis, but two linear relation were found between *additional F* and c –axis in both groups

(concentrated apatite and ores) samples and (production lines and slime) samples. As well as, the estimation of the Na and Mg mole per formula in francolite.

Keywords: Phosphorite, Francolite, Apatite, Akashat Formation, Chemical formula, Crystal chemistry.

المقدمة

تعد مجموعة الأبتايت أكثر مجاميع المعادن الفوسفاتية انتشاراً في الطبيعة، وتأتي بالمرتبة العاشرة من حيث شيوعها في الصخور الرسوبية والنارية والمتحولة (McClellan and Lehr, 1969 and McClellan, 1980). تمتاز معادن مجموعة الأبتايت بتباين تركيبها الكيميائي بشكل واسع؛ بسبب النظام البلوري المفتوح (نظام سداسي بهيئة منشور سداسي) لمعادن الأبتايت الذي يسمح بحصول إحلال لعدد كبير من العناصر في الوحدة البنائية (Kostov, 1968).

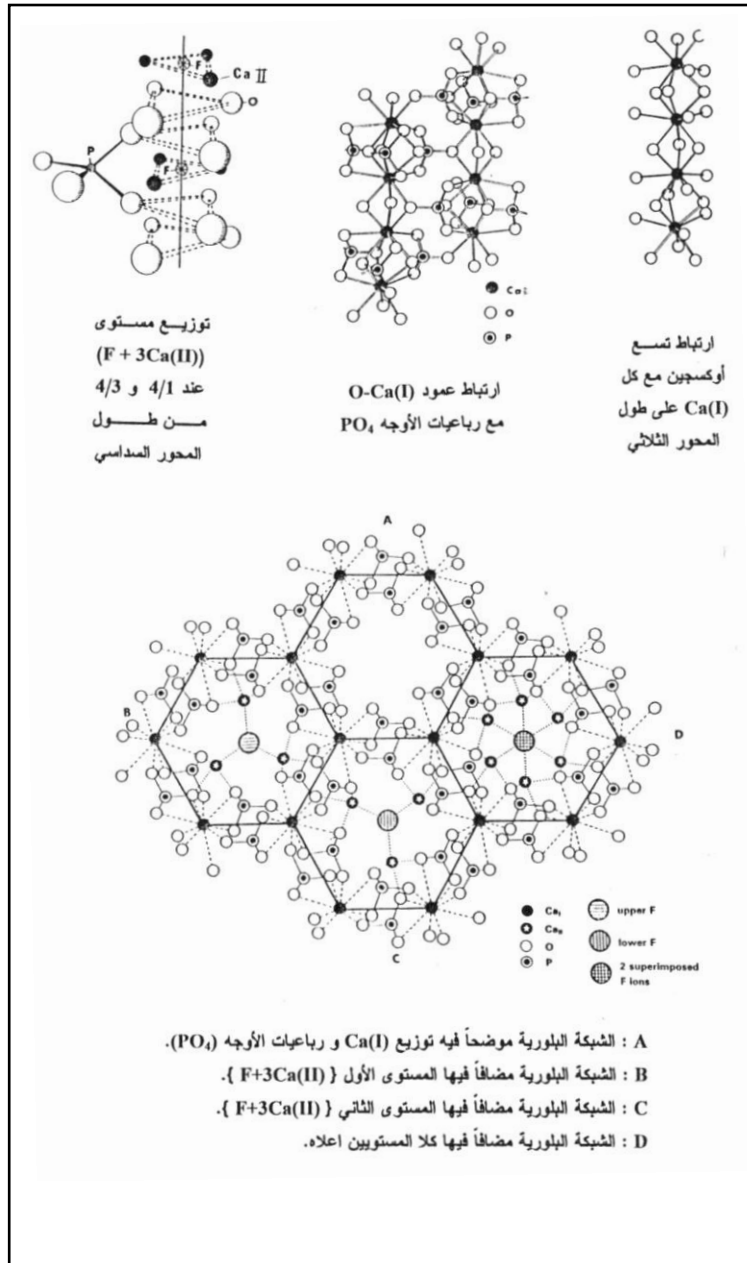
يتكون معدن الأبتايت بشكل عام من ارتباط جذر الفوسفات $(PO_4)^{3-}$ مع أيون موجب ثنائي الشحنة عادة مثل (Ca^{2+}) ، وإيون سالب أحادي الشحنة مثل $(F^-, Cl^- \text{ or } OH^-)$ (Brindley and Brown, 1980; and Tribble *et al.*, 1995). يشغل الكالسيوم (Ca^{2+}) في أطوار معدن الأبتايت موقع الأيون الموجب الثنائي، أما موقع الأيون السالب فيشغله أيون الفلور فيسمى الفلورايت *fluorapatite* $(Ca_{10}(PO_4)_6F_2)$ ، أو أيون الكلور فيسمى كلورأبتايت *chlorapatite* $(Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2)$ أو جذر الهيدروكسيل فيسمى هيدروكسي أبتايت *hydroxyapatite* $(Ca_{10}(PO_4)_6OH_2)$ (McClellan and Lehr, 1969; McConnell, 1973 and Krauskopf, 1985). فضلاً عن معدن الكربونيت أبتايت (Kostov, 1968) *carbonate-apatite*; $Ca_{10}(PO_4)_6CO_3 \cdot XH_2O$. تمثل هذه المعادن أعضاء منتهية في سلسلة معادن الأبتايت وتكون نادرة الوجود بشكل طبيعي، في حين تنتشر الأطوار المحصورة بينها في مختلف الصخور. تختلف هذه المعادن بطبيعة وجودها؛ إذ يوجد الفلورايت في الصخور النارية والمتحولة والرسوبية (McArthur, 1978)، ويعد من أطوار فوسفات الكالسيوم المستقرة ثرموديناميكياً في أغلب البيئات السطحية (Tribble *et al.*, 1995). ويوجد الفلورايت في الصخور الرسوبية ذات المنشأ البحري بشكل طور يحتوي على نسبة من إحلال CO_3 محل PO_4 ، لذلك يسمى بالفلورايت الكربوناتي *carbonate-fluorapatite* $(Ca_{10}(PO_4CO_3)_6F_2)$ الذي يسمى أيضاً بالأبتايت البحري (marineapatite)، أو الفرانكولايت (McArthur, 1985). وتجدر الإشارة إلى وجود طور يتميز ببلوراته الناعمة جداً، التي لا يمكن تمييزها تحت المجهر (cryptocrystalline)، أو خلال التحليل بالأشعة السينية الحائدة ويسمى طور الكولوفين (Kostov, 1968 and Slansky, 1986) *collophane*، الذي يشبه الفرانكولايت من الناحية الكيميائية ويوجدان معاً في الفوسفورايت (Navas and Al-Glarra, 2001) ولذلك يذكر ضمناً أثناء الحديث عن الفرانكولايت (Slansky, 1986).

توجد الصخور الفوسفاتية (الفوسفورايت) ضمن وحدة الهري (Hirri) ومن عمر الباليوسين الأوسط العائدة لتكوين عكاشات التي تنكشف في منطقة عكاشات في الصحراء الغربية العراقية. وتتكون بصورة رئيسة من صخور الحجر الجيري الفوسفاتي، وتقع هذه الوحدة طباقيا بين وحدتي الطريفوي (الباليوسين الأسفل) ووحدة دويمة (الباليوسين الأعلى). وتوجد الفوسفورايت في أفقين؛ الأسفل يتكون من طبقات جيرية متوسطة الصلادة ذات لون رمادي الى بني داكن غنية بالفوسفات (الفوسفورايت) متعاقبة مع طبقات جيرية بيضاء صلدة فقيرة بالفوسفات، يبلغ مجموع سمكها حوالي 2.5 متر بمعدل 40 سم لكل طبقة. أما الأفق الأعلى فيتمثل بعدة طبقات متباينة السمك من فوسفورايت دمقية يبلغ مجمل سمكها حوالي 7 أمتار، وتمتاز بألوانها من الأبيض إلى الرمادي الداكن والبني المصفر الداكن، وبمحتواها العالي من الدمالق وبقايا أسنان وعظام الأسماك تكون بعضها هشّة وجيدة الفرز، وبعضها صلدة إلى شديدة الصلادة. (Al-Bassam *et al.*, 1990 والبيوزيكي، 2004). تتعرض الفوسفورايت في معامل الشركة العامة للفوسفات في القائم، غربي العراق. الى عدة عمليات فيزيائية وكيميائية تتمثل بخطوط إنتاجية تتضمن التكسير والطحن وكلسنة المحتوى الجيري والطيني عند درجة (1000-1100) سيليزية وإطفاء ناتج الكلسنة من خلال تفاعل المواد الخارجة من الفرن مع الماء لتحويل اوكسيد الكالسيوم الى هيدروكسيد الكالسيوم وفصله بسبب حجومه الناعمة عن حبيبات الأبتايت بهدف زيادة تركيز خامس أوكسيد الفسفور لغرض إنتاج حامض الفوسفوريك المكون الأساس لصناعة الأسمدة الفوسفاتية.

تهدف الدراسة الى حساب الصيغة الكيميائية للفرانكولايت من معطيات الأشعة السينية الحائدة لنماذج من الفوسفورايت الخام والفوسفورايت المتأثرة بالعمليات الصناعية المتمثلة بالكلسنة عند درجة حرارة (1000 - 1100) سيليزية والإطفاء والفصل الرطب وفي المطروحات القاعدية (السلام).

التركيب البلوري للأبتايت

يتبع الأبتايت النظام البلوري السداسي (hexagonal system) من الصنف الهرمي المزدوج (6/m) ضمن المجموعة الفراغية (P6₃/m). تكون بلورة الأبتايت بهيئة منشور سداسي، أو منشور سداسي محاط بهرم مزدوج مع سطح قاعدي مزدوج. تتكون بلورة الأبتايت من أربع ايونات كالسيوم تقع على المحور الثلاثي التناظر (ternary axis)، وتمثل الموقع الأول وست ايونات كالسيوم تقع على المحور السداسي التناظر (hexad axis)، وتمثل الموقع الثاني وست أيونات فسفور تقع في رباعيات الأوجه لجذر الفوسفات (Phosphate tetrahedron) وأيونين من الفلور يقعان في القناة الوسطية وأربعة وعشرين ايون أوكسجين، التي تكون رباعيات الأوجه (شكل، 1). وتترتب هذه الايونات كما يأتي: يحاط كل ايون فلور بثلاث ايونات كالسيوم من النوع الثاني (الموقع الثاني) في مستوى عمودي على المحور c. ويقع كل من هذين المستويين عند المسافة 1/4 و 3/4 طول المحور c على التوالي. ويختلفان عن بعضهما في الوضع إذ يدور احدهما ثلاثين درجة عن الاخر، مما يعطي الشكل الحلزوني (helicoidal) للمحور السداسي التناظر.



الشكل 1: مخطط يوضح التركيب البلوري وتوزيع الأيونات في بلورة الأبتايت مأخوذة عن (Altschuler et al., 1958).

تحاط أيونات الكالسيوم جانبياً من الخارج بمجاميع رباعيات الأوجه لجذر الفوسفات، التي تقع أيضاً عند مستوى الكالسيوم في الموقع الثاني إذ تقع كل ثلاثة في المستوى نفسه الذي يقطع المحور c عند المسافة $\frac{1}{4}$ و $\frac{3}{4}$ منه. ترتبط أيونات الأوكسجين في هذه المجاميع الرباعية بمعدل ثلاث أيونات من كل مجموعة مع الكالسيوم الواقعة على المحور الثلاثي، بحيث يحاط كل أيون كالسيوم بتسعة أوكسجين تعطي شكل أعمدة مكونة من الكالسيوم والأوكسجين موازية للمحور c ، وترتبط مع مجاميع الفوسفات أعلاه؛ لتعطي الشبكة السداسية ذات أفنية تمتد عبر التركيب البلوري مواز للمحور c . وهذه الأفنية عادة يشغل مركزها أيون الفلور في كل من المستويين، التي تمثل مستويات التناظر. ويتحدد أبعاد هذه الأفنية حسب تراكب الكالسيوم

في الموقع الثاني مع المجاميع الرباعية أما الأوكسجين الرابع من كل رباعي الأوجه فيرتبط مع الكالسيوم في المحور السداسي (Kostov, 1968; McClellan, 1980 and Slansky, 1986).

طرق العمل Methodology

تم اختيار 22 إنموذجاً تمثل نماذج الدراسة بواقع 5 نماذج فوسفورايت و 3 نماذج صخور جيرية فوسفاتية، وإنموذج للطبقة اسفل الاقتصادية و 7 نماذج تمثل خطوط الإنتاج و 4 نماذج سلايم، فضلاً عن إنموذج لكل من الأسنان والعظام. كما أجري تحليل 5 نماذج تمثل مركبات الأبتايت، التي تم تحضيرها؛ لغرض الدراسة المعدنية للمكونات الفوسفاتية، بعد إزالة الأطوار غير الفوسفاتية منها مثل الكالسايت والمعادن الطينية والأملاح باستخدام حامض الخليك 0.5 عياري (Jarvis, 1980).

أجريت التحاليل المعدنية بالأشعة السينية الحائدة (XRD) في الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين / بغداد، وفي قسم الفيزياء / جامعة البصرة، وفي جامعة اورليانز / فرنسا، وقسم علوم الأرض / جامعة الموصل. ولغرض تشخيص هذه الأطوار وحساب المسافات البلورية بدقة (التي يتم على ضوءها حساب المعاملات البلورية، ونسب الإحلال في هذه الأطوار) تم استخدام منحنى الانعكاس (104) لمعدن الكالسايت المصاحب للأبتايت في اغلب النماذج (عدا نماذج المركبات)، والذي يظهر عند الزاوية $2\theta = 29.35$ كمنحنى قياسي داخلي (internal standard). أما في النماذج التي لم تظهر منحنيات انعكاس معدن الكالسايت، فقد تم استخدام منحنى انعكاس الوجه (213) للأبتايت في الزاوية $(2\theta = 49.6)$ كمنحنى قياس داخلي لتمثيل هذا الموقع تقريباً في أطوار الأبتايت (عدا طور الهيدروكسي أبتايت). حسبت أطوال المحاور البلورية (a و c) للوحدة البنائية السداسية للأبتايت وفق المعادلة الخاصة بالنظام السداسي، باستخدام الوجهين 002 و 004 بالنسبة للمحور c وبقيّة الأوجه بالنسبة للمحور a :

$$1/d^2 = 4/3[(h^2 + hk + k^2)/a^2] + l^2/c^2 \dots\dots\dots (\text{Brindley and Brown, 1980})$$

كما تم حساب حجم الخلية البنائية (V) وفق معادلة النظام السداسي:

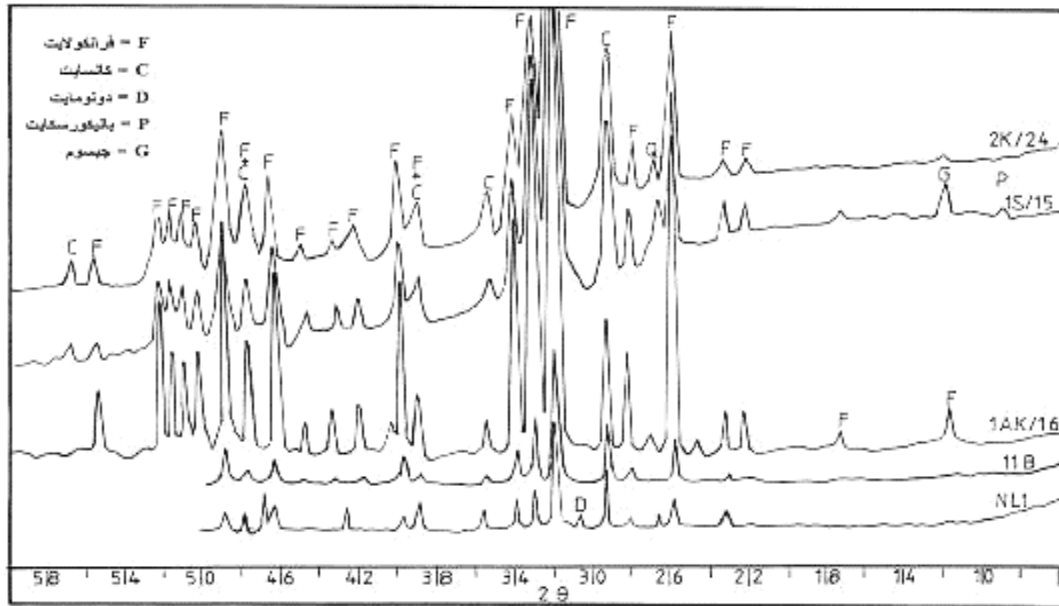
$$V = a^2 . c . \sin 60 \dots\dots\dots (\text{Brindley and Brown, 1980})$$

وتجدر الإشارة الى ان قيم $\text{CO}_2\%$ يتم تحويلها الى $\text{CO}_3\%$ ثم الى $\text{CO}_3 \text{ mole/formula}$ التي ادرجت في الجداول.

المناقشة

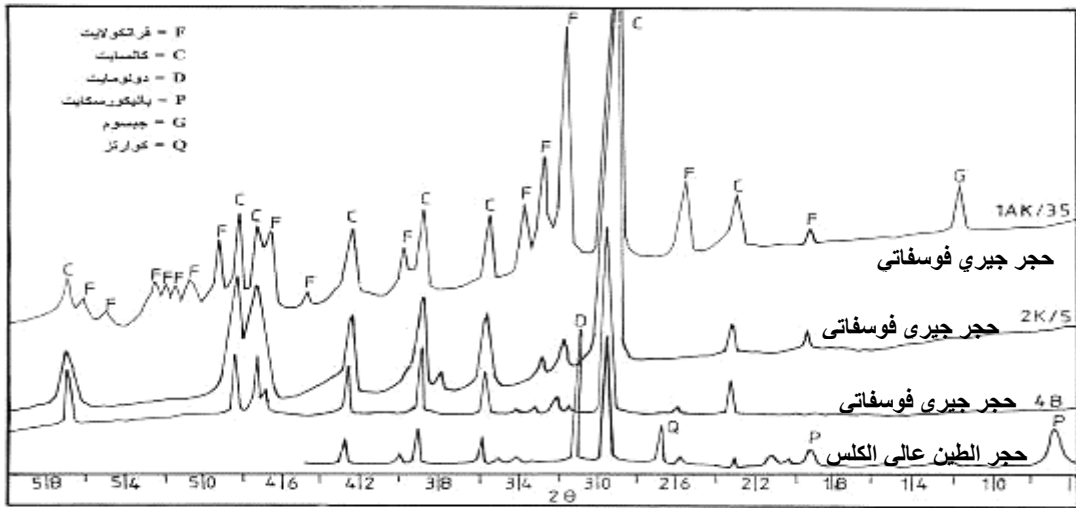
ان المعادن الرئيسية في الفوسفورايت وكما أظهرت تحاليل الأشعة السينية الحائدة هي الأبتايت مع نسبة ثانوية من الكالسايت، ونسب قليلة جداً (أثرية) من الدولومايت، والكوارتز والجبسوم والباليكورسكايت. وتجدر

الإشارة الى ان طور الكولوفين الذي لا يظهر له منحنيات انعكاس في مخطط الأشعة السينية الحادثة، يجعل منحنيات الانعكاس لمعدن الأبتايت اقل حدة وخاصة على الجانب عالي الزاوية من المنحنى، وذات سعة اكبر في منتصف ارتفاع المنحنى (الشدة)، مما يؤدي الى تداخل منحنيات الأوجه 211 و 112 و 300 و 202 مع بعضها (الشكل 2). يعكس الأبتايت وطور الكولوفين محتوى الفوسفورايت من المكونات الفوسفاتية (مثل الدمالق والسريثيات والفضلات البرازية)، فضلاً عن المادة السمنتية الفوسفاتية، في حين يعكس الكالسايت مادة الحشوة والمادة السمنتية الكلسية. إما في الصخور الجيرية الحاملة للفوسفات فيعد الكالسايت هو المعدن الرئيس مع نسب متباينة من الأبتايت، فضلاً عن تراكيز أثرية من الجبسوم والكوارتز والدولومايت والباليكورسكايت (الشكل 3).

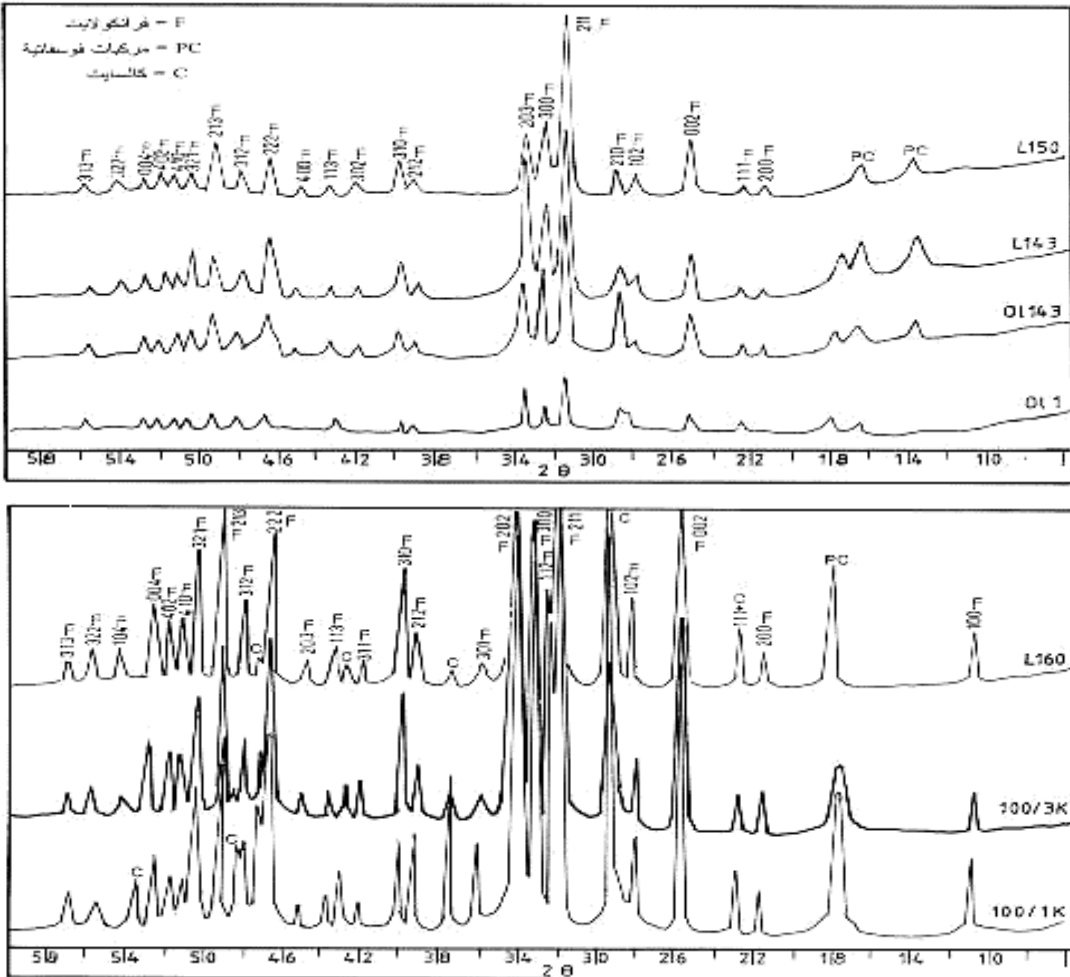


الشكل 2: مخططات الأشعة السينية الحادثة لنماذج الفوسفورايت.

تشير مخططات الأشعة السينية الحادثة لنماذج تمثل مراحل الإنتاج (الحرق والإطفاء والغسل) الى ان معدن الأبتايت هو المعدن الرئيس مع وجود تراكيز أثرية من الكالسايت (الشكل 4)، فضلاً عن أطوار يعتقد إنها تمثل على الأغلب مركبات فوسفاتية تكونت خلال مرحلة الحرق بدرجات الحرارة العالية والتي لم يستدل عليها في جداول المعادن والمركبات الكيميائية الخاصة بالأشعة السينية الحادثة، كما لم تظهر منحنيات انعكاس أكسيد الكالسيوم وأكاسيد بعض العناصر الأخرى المتحررة من تحطم التركيب المعدني للمعادن الطينية المرافقة للأبتايت بنسب ضئيلة (التي تعكسها التحاليل الكيميائية). وذلك بسبب شدتها الواطئة، واغلبها متداخلة مع منحنيات انعكاس الأبتايت.

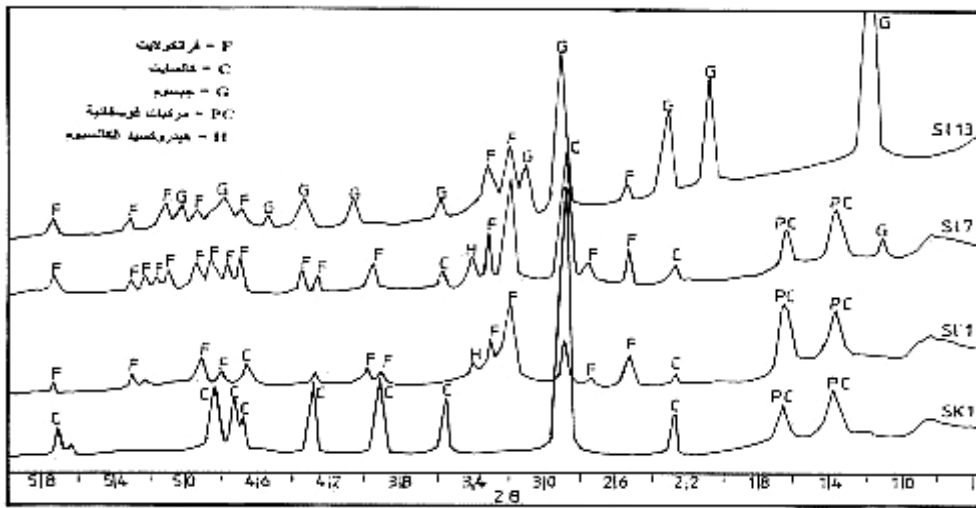


الشكل 3: مخططات الأشعة السينية الحائدة لنماذج الحجر الجيري الفوسفاتى، ونموذج حجر الطين.

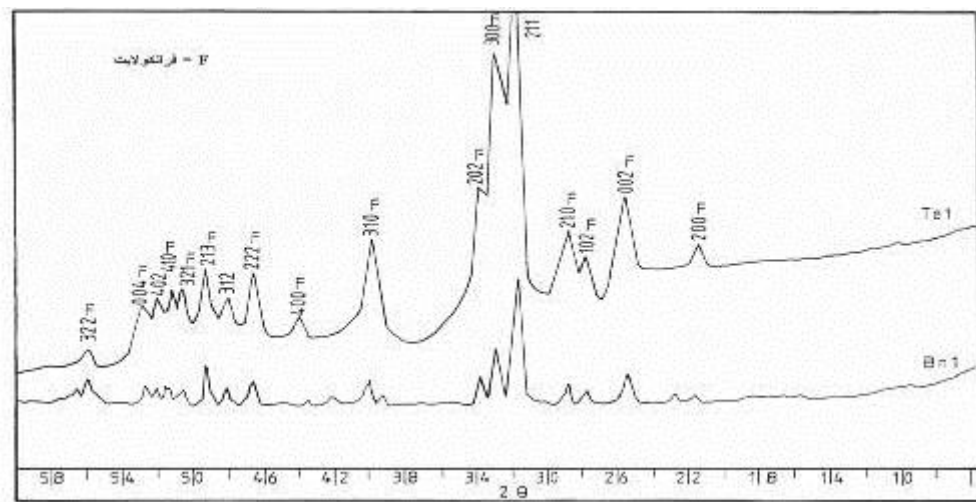


الشكل 4: مخططات الأشعة السينية الحائدة لنماذج خطوط انتاج الأسمدة الفوسفاتية.

تبين مخططات انعكاس نماذج السلايم احتواءها على معدني الأبتايت والكالسايت وطور هيدروكسيد الكالسيوم (شكل 5)، فضلاً عن أطوار لمركبات فوسفاتية، كما يعكس احد النماذج (SI 13) وجود الجبسوم أيضاً؛ لان الإنموج يمثل عملية ضخ لمزيج من السلايم والجبسوم الفوسفاتي الى أحواض السلايم. كما تعكس تحاليل الأشعة السينية الحائدة للإنموج الذي يمثل الترسبات على جدران الأنابيب الناقلة للنفايات القاعدية ان الطور الرئيس هو الكالسايت مع نسب قليلة من مركبات فوسفاتية (الشكل 5). وتوضح تحاليل نماذج الاسنان والعظام إنها مكونة من معدن الأبتايت وطور الكولوفين (شكل 6). أظهرت التحاليل المعدنية للمركبات إنها تتكون من معدن الأبتايت (الشكل 7).



الشكل 5: مخططات الأشعة السينية الحائدة لنماذج السلايم.



الشكل 6: مخططات الأشعة السينية الحائدة لنماذج الأسنان والعظام.

ويوضح (الجدول 3) الايونات الموجبة والسالبة والجذور الشائعة الإحلال محل مواقع الكالسيوم والفوسفات والفلور والأوكسجين في الفلورايت.

الجدول 1: المسافات البلورية (d -spacing) وشدة الانعكاس (I) للأوجه البلورية (hkl) لمعادن الأبتايت، (Brindley and Brown, 1980).

هيدروكسي أبتايت ⁽⁴⁾		كلورايتايت ⁽³⁾		كاربونات أبتايت ⁽²⁾		الفلورايتايت ⁽¹⁾		الأوجه البلورية hkl
الشدة I/I°	المسافة البلورية A°	الشدة I/I°	المسافة البلورية A°	الشدة I/I°	المسافة البلورية A°	الشدة I/I°	المسافة البلورية A°	
40	3.440	14	3.39	25	3.460	40	3.442	002
12	3.170			2	3.170	14	3.167	102
18	3.080	10	3.15	10	3.040	18	3.067	210
100	2.814	60	2.861	100	2.78}	100	2.800	211
60	2.778	100	2.79			55	2.772	112
60	2.720			40	2.680	60	2.702	300
25	2.631	6	2.630	10	2.622	30	2.624	202
20	2.262			16	2.231	20	2.250	310
2	2.228					4	2.218	221
2	2.124	4	2.190	2	2.124	6	2.140	311
8	2.065	4	2.044	2	2.069	6	2.061	113
30	1.943	18	1.963	16	1.929	25	1.937	222
16	1.890	10	1.909	10	1.858	14	1.884	312
40	1.841	20	1.836	16	1.838	30	1.837	213
20	1.806					16	1.797	321
12	1.780			10	1.783	14	1.771	410

1- Fluorapatite: $a = 9.368 \text{ \AA}^\circ, c = 6.884 \text{ \AA}^\circ$. }

2- Carbonate-apatite : $a = 9.309 \text{ \AA}^\circ, c = 6.927 \text{ \AA}^\circ$. } data from :

3- Chlorapatite : $a = 9.634 \text{ \AA}^\circ, c = 6.78 \text{ \AA}^\circ$. } Brindley and Brown, 1980

4- Hydroxyapatite : $a = 9.418 \text{ \AA}^\circ, c = 6.884 \text{ \AA}^\circ$. }

تؤدي عملية إحلال الكربونات محل الفوسفات الى حصول تغيير في الأبعاد البلورية، وتكون واضحة على طول المحاور البلورية a إذ يحصل نقصان فيها تبعاً لنسبة الإحلال، في حين تحصل زيادة طفيفة على طول المحور c (Lim and Gilkes, 2001). وتقتضي عملية الإحلال استبدال مجموعة الفوسفات الرباعية (tetrahedron) بمجموعة الكربونات الثلاثية ذات الشكل المسطح (planer) (McClellan and Lehr, 1969 and Gulbrandsen, 1970). وتنعكس هذه التغييرات على مخططات حيود الأشعة السينية؛ إذ تحصل إزاحة في بعض مواقع منحنيات الانعكاس ونقل المسافة الزاوية ($\Delta 2\theta$ distance) بين الوجهين 004 و 410 وزيادة في سعة منحنيات الانعكاس (McClellan and Lehr, 1969 and

(Gulbrandsen, 1970). وما زالت آلية إحلال مجموعة الكربونات محل الفوسفات غير مفهومة وواضحة؛ لصعوبة إحلال الشكل المسطح للكربونات بدل الشكل الرباعي للفوسفات وصغر جذر الكربونات نسبة إلى جذر الفوسفات (Tribble *et al.*, 1995)؛ إذ يبلغ نصف القطر الأيوني للفسفور في التناسق الرباعي 0.35 انكستروم، في حين يبلغ نصف القطر الأيوني للكربون في التناسق الثلاثي 0.15 انكستروم (Krauskopf, 1985)، فضلاً عن غياب البلورات ذات الحجم الكبير، التي يمكن عن طريقها قياس المواقع بدقة (McClellan, 1980). إلا أن الدراسة الحالية تتفق مع الرأي الذي طرحه عدد من الباحثين في حصول إحلال لجذر الكربونات مع أيون الفلور ($\text{CO}_3^{2-} + \text{F}$) محل مجموعة الفوسفات (Gulbrandsen, 1966; Price and Calvert, 1978 and McArthur, 1985). وهذه الصيغة هي الأكثر قبولاً؛ لأنها تحقق أمرين؛ أولهما إحلال شكل يشابه الشكل الرباعي (pseudotetrahedron) مكونة من ($\text{CO}_3^{2-} + \text{F}$) محل جذر الفوسفات الرباعي، وثانيهما أن عملية الإحلال المزدوج للفلور مع الكربونات تعادل فرق الشحنة (شحنة سالبة واحدة) الناتجة من إحلال الكربونات لوحدها. ولا يشترط حصول إحلال للصدويوم محل الكالسيوم، الذي أشار إليه McConnell (1973) ولا سيما عدم وجود علاقة واضحة بين نسبة $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ مع إحلال الكربونات.

لقد أيد كثير من الباحثين الفكرة التي طرحها McConnell (1952) (in McClellan, 1980) حول إحلال أربع جذور كربونات (4CO_3^{2-}) محل ثلاث جذور فوسفات (3PO_4^{3-})؛ لغرض معادلة الشحنة، التي تعطي علاقة خطية بين النسب المولية للفوسفات والكربونات بانحدار -0.75 . في حين طرح McClellan and Lehr (1969) فكرة إحلال الكربونات محل الفوسفات بنسبة (واحد : واحد)، وأوجدوا العلاقة نفسها أعلاه ولكن بانحدار يساوي -0.97 ويتقاطع (intercept) مع محور النسبة المولية للفوسفات بقيمة مقدارها 5.93 (التي تقارب جداً عدد مولات الفوسفات في الأبتايت الخالي من الكربونات وهي 6 مولات) وبمعامل ارتباط 0.97 . وتتنبأ هذه الفكرة بأعلى إحلال للفلور والكربونات محل الفوسفات وهي 1.4 و 1.78 مول لكل وحدة بنائية على التوالي. ويبدو أن الفكرة الثانية أكثر قبولاً لاسيما أن ترافق الفلور مع الكربونات في الإحلال يحافظ على توازن الشحنة. يكون وجهان من رباعي الفوسفات موازيين للمحور c في حين يكون الوجهان الآخران مائلين بالنسبة للمحور نفسه، وتشغل الكربونات أحد هذين الوجهين الأخيرين (Elliott, 1964 in McClellan and Lehr, 1969)، ولذلك يعتقد أن إحلال الكربونات التي تسبب نقصان في طول المحور a ، هي بسبب كون جذر الكربونات أقل حجماً من جذر الفوسفات، وأن الأوجه المائلة بشكل كبير بالنسبة للمحور c تكون ذات ميل قليل بالنسبة للمحور a ، لذلك يظهر النقصان بشكل واضح، كما أن إحلال الكربونات يسهم أيضاً في تقليل المسافة البلورية بين أيونات الكالسيوم في الموقع الثاني (Comodi and Lio, 2000)، التي ترتبط مع بعضها عن طريق أوكسجين رباعي الأوجه.

الجدول 2: المسافات البلورية (*d-spacing*) والشدة (*I/hk*) للألوجة البلورية (*hk*) في معدن الفرانكولايت للمناج مختارة.

<i>hkl</i>	<i>I/I^o</i>	<i>d - s p a c i n g</i>															
		1AK/16	IS/15	NL 1	2AK/24	B 11	1AK/35	2K/25C	1AK/28C	A 7 C	2K/30C	1AK/14C	100/hk				
100	11	8.11			7.890												
101	4		5.270											5.204			
200	10	4.055	4.055		4.051	4.051											
111	8	3.863	3.882		3.853					3.897							3.859
002	50	3.456	3.452	3.445	3.448	2.453	3.456	3.450	3.470	3.453	3.450	3.453	3.440				3.440
102	16	3.184	3.180	3.173	3.181	3.171	3.167	3.173	3.196	3.189	3.166	3.166	3.170				3.170
210	20	3.061			3.048			3.061	3.071	3.067	3.067	3.061	3.064				3.064
211	100	2.794	2.787	2.796		2.793		2.799	2.801	2.796	2.788	2.796	2.792				2.792
112	60	2.777			2.798		2.786						2.771				
300	50	2.700	2.691	2.698	2.705	2.695	2.692	2.700	2.704	2.709	2.700	2.708	2.698				2.698
202	30	2.623	2.621	2.623	2.621	2.623	2.622	2.627	2.631	2.636	2.628	2.636	2.625				2.625
301	5	2.526		2.496	2.518	2.514	2.240	2.513	2.516	2.529	2.233		2.488				2.488
212	8	2.285	2.293	2.283	2.287	2.285		2.291	2.291	2.290			2.281				2.281
310	24	2.244	2.240	2.243	2.243	2.242		2.247	2.249	2.248			2.245				2.245
221	7	2.215															
311	7	2.133	2.132			2.064		2.132	2.140		2.135						
302	7	2.125			2.128	2.128			2.116	2.121		2.128					
113	7	2.058	2.084					2.063	2.067	2.067	2.061	2.064	2.064				2.064
400	4							2.019	2.002	2.031	2.033	2.034	2.064				
203	6	2.000	1.966				2.002	2.000	1.996			1.992					
222	25	1.935	1.931	1.929	1.933	1.934	1.936	1.934	1.932	1.931	1.934	1.938	1.937				1.937
312	10	1.886	1.875	1.877	1.878	1.880	1.876	1.881	1.881	1.881	1.878	1.878	1.882				1.882
320	10	1.853			1.867			1.861									
213	30	1.838	1.837	1.838	1.838	1.837	1.838	1.838	1.838	1.838	1.837	1.838	1.938				1.938
321	11	1.794	1.788		1.790		1.783	1.791	1.794	1.793	1.789	1.787	1.795				1.795
410	15	1.774	1.760		1.763			1.770	1.763	1.770	1.770	1.774	1.772				1.772
402	16	1.743	1.740		1.746		1.748	1.746	1.744	1.744	1.743	1.746	1.747				1.747
004	20	1.726	1.724		1.724		1.724	1.725	1.725	1.726	1.727	1.724	1.723				1.723
104	4												1.684				
322	11	1.633	1.631		1.631			1.633	1.631	1.639	1.632	1.633					
313	5	1.606	1.602		1.603		1.603	1.605					1.602				1.602
331	7	1.525											1.523				1.523

الجدول 3: الأيونات القابلة للأحلال في مواقع بلورة الفلورأبتايت (مأخوذة عن McClellan, 1980).

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

أشار McClellan (1980) الى ان النسبة المولية لإحلال الكربونات تعكسها النسبة بين أنصاف أقطار كل من الفسفور والكربون في موقع الرباعي إذ يكون الايون الموجب ذا تناسق رباعي (4-coordination). ويمكن حساب النسبة المولية على ضوء ذلك إذ ان حدود التناسق لهذا الموقع تمثلها النسبة $225 \leq R^+ / R^- \leq 0.414$ (Hurlbut and Klein, 1977) ويمثل R^- ايون الأوكسجين، الذي نصف قطره 1.38 انكستروم (Shannon and Prewitt, 1970 in McClellan, 1980) ولذلك فان حدود نصف قطر الايون الموجب تنحصر بين $0.31 \leq R^+ \leq 0.57$. يمثل نصف القطر 0.31 أدنى حد مقبول لإشغال موقع التناسق الرباعي؛ لذلك فعند إحلال الكربونات سيشارك الكربون الفسفور في إشغال هذا الموقع حسب العلاقة الآتية:

$$\{0.35(6 - X) + 0.15X\} / 6 = 0.31 \quad (\text{محورة عن McClellan, 1980})$$

إذ يمثل 0.15 نصف قطر الكربون و 0.35 نصف قطر الفسفور و 6 هي عدد مولات الفوسفات في الصيغة الكيميائية و X هي نسبة مولات الكربونات. ومن العلاقة أعلاه فان أقصى عدد من مولات الكربونات في الصيغة الكيميائية للفرانكولايت هي 1.8 مول/وحدة بنائية وهذه تعادل 30% من الفوسفات (Calder and Darwin, 1989) التي تحل محلها الكربونات، وتمثل حوالي 6.3% كنسبة وزنية (Wt%) وكما وردت في (McArthur, 1978 and 1985 and Tribble *et al.*, 1995)، في حين ذكر McClellan (1980) ان أقصى نسبة للإحلال هي 5%، وأشار Slansky (1986) الى 6% كحد أقصى، كما ذكر Fountain and McClellan (2000) ان أعلى نسبة تبلغ (6.2%). وعزا LeGeros (1965) الى ان أقصى نسبة إحلال للكربونات محل الفوسفات هي 22% من الفوسفات؛ لان أكثر من ذلك يظهر الأراكونايت.

يعتقد ان الفلور يحتل موقعاً عمودياً على سطح مجموعة الكربونات من داخل القناة (داخل المنشور السداسي)، لوجود ايونات الكالسيوم التي سيرتبط بها بدلاً من الأوكسجين ولاسيما ان كلاً من الفلور والأوكسجين متقاربان بقيم السالبة الكهربائية 4.0 و 3.5 (Krauskopf, 1985) على التوالي. وبما ان إحلال الكربونات تشغل احد الأوجه المائلة في رباعي الفوسفات، لذلك فان ارتباط الفلور سيكون مائلاً

عن المحور c وبسبب كبر حجمه تحصل الزيادة الطفيفة في طول المحور c . ويمثل الفلور في هذا الموقع الفلور الإضافي ($additional F$). ومن الجذور التي لها قابلية الإحلال محل الفوسفات في الفرانكولايت هي الكبريتات $(SO_4)^{2-}$ والسليكات $(SiO_4)^{4-}$ ؛ لتشابه الوحدة الرباعية لهذه الجذور مع الفوسفات (Gulbrandsen, 1966 and McArthur, 1978). وتحصل عملية الإحلال بكمية صغيرة جداً نسبة الى إحلال الكربونات، إذ تبلغ أعلى قيمة مولية للكبريتات 0.1 مول/وحدة بنائية (Mc Clellan and Lehr, 1969)، وان إحلال Si محل P هو ضعف إحلال الكبريت (McConnell, 1938 in McClellan, 1980). وينطبق هذا المفهوم على إمكانية إحلال بعض العناصر، التي تكون وحدات رباعية محل مجموعة الفوسفات مثل الزرنيخ والفناديوم والكروم (Kostov, 1968).

إحلال الايونات الموجبة في التركيب البلوري Cation substitutions

أشار بعض الباحثين الى ان عملية إحلال الكربونات محل الفوسفات ترتبط بالمقابل مع عملية إحلال أخرى تتضمن إحلال الصوديوم، أو المغنيسيوم محل الكالسيوم (LeGeros *et al.*, 1970 and McArthur, 1978) أو إحلال العناصر الأرضية النادرة (REE) محل الكالسيوم (Gulbrandsen, 1978) أو REE^{2+} محل Ca^{2+} (1966; Barbarand *et al.*, 2003 and Bau and Dulski, 2003)، إذ تحل REE^{2+} محل Ca^{2+} أو REE^{3+} مع الصوديوم محل اثنين من الكالسيوم (Harlov *et al.*, 2003)، أي حصول إحلال مزدوج والصوديوم هو الأكثر شيوعاً، وذلك لتحقيق التوازن في الشحنة الموجبة مقابل انخفاض شحنة سالبة واحدة في كل عملية إحلال محل PO_4^{3-} الثلاثية الشحنة أو إحلال ايون موجب ثلاثي محل الكالسيوم. ويظهر من التركيب البلوري للأبتايت أن الكالسيوم في الموقع الأول يكون ارتباطه بتناسق تساعي (9-coordination) وفي الموقع الثاني بتناسق سباعي (7-coordination) ولذلك يكون هنالك مدى واسع من الايونات، واغلبها ثنائية تشغل الموقعين أعلاه (Lanfranco *et al.*, 2004).

يكون تأثير الإحلال في الموقع الأول ضئيلاً، ولا يظهر تغير ملحوظ على كل من المحاور a و c (McClellan, 1980)، ويعتقد ان سبب ذلك يعزى الى وجود الموقع على المحور الثلاثي إذ يكون التأثير متجانساً على المحاور، في حين يظهر تأثير قليل ملحوظ بالنسبة للإحلال في الموقع الثاني. وعلى ضوء ذلك فان الموقع الأول مرشح لإحلال الايونات الكبيرة مثل Sr^{2+} و Ba^{2+} و K^+ بينما يرشح الموقع الثاني لإحلال الايونات الأصغر مثل Mg^{2+} و Na^+ . وتجدر الإشارة الى ان إحلال Na^+ محل Ca^{2+} أكثر من ضعف إحلال Mg^{2+} (McClellan and Lehr, 1969) وتبلغ نسبة إحلال Na^+ مقابل إحلال SO_4^{2-} 1:1 كنسبة ذرية (atomic ratio). كما يمكن لأيون U^{4+} أن يشغل الموقع الثاني في حين من الصعوبة إحلال U^{6+} الذي يكون بشكل $(UO_2)^{2+}$ وذلك لان نصف القطر الأيوني لهذه المجموعة اكبر من أبعاد القناة (قطر القناة حوالي 3-3.5 انكستروم) بحيث لا يسمح بتوغل UO_2^{2+} عبر القناة الى أي من الموقعين (Slansky, 1986). في حين أشار Rakovan واخرون (2002) الى إمكانية إحلال U^{6+} في الموقع

الأول للكالسيوم الذي يقرب عدده التناسقي التساعي من التناسق الثماني لليورانيوم السداسي. وهذا لا يتفق مع ما ذهب إليه Slansky (1986) في وجود اليورانيوم بصيغة UO_2^{2+} ، ولذلك فهو لا يدخل التركيب البلوري، وإنما يمتاز على سطح المعدن (Altschuler *et al.*, 1958). ويعتقد ان طبيعة التركيب البلوري للأبتايت وموقعي الكالسيوم فيه تسمح بسهولة الإحلال في الموقع الثاني أكثر من الموقع الأول، وينعكس ذلك بوضوح على ارتفاع النسبة المولية للعناصر التي تحل في هذا الموقع مثل الصوديوم والمغنيسيوم مقارنة مع البوتاسيوم والسنترونيوم، ان إحلال الصوديوم لا يشترط ان يقع تحت تأثير معادلة الشحنة، وإنما يحصل الإحلال حسب طبيعة ظروف بيئة الترسيب من حيث محتواها من العناصر القلوية (McArthur, 1985) ودرجة الملوحة (Smirnov *et al.*, 1962 in Slansky, 1986) ودرجة الحرارة (Gulbrandsen, 1970). وإذا كان إحلال Sr و Mg و SO_4 في الأبتايت الناري أو المتحول أكثر مما في الرسوبي (McArthur, 1978 and 1985) فهذا يدل على عدم علاقتهم بالتركيب البلوري، وإنما بظروف بيئة الترسيب أو العمليات التحويرية.

الوحدة البنائية للأبتايت

يوضح الجدول (4) معاملات الخلية البنائية، ويتبين من مقارنة أطوال المحاور البلورية وحجم الخلية البنائية بين نماذج الدراسة الحالية مع القيم المنشورة أنها تقع بين معدني الفلورايتايت والكربونيت أبتايت وتميل باتجاه الفلورايتايت، وهذا يتفق مع ما ذكر سابقاً حول إحلال الكربونات محل الفوسفات. كما ان النقصان في طول المحور a يكون اكبر من الزيادة في طول المحور c نسبة الى معدن الفلورايتايت. حدد كثير من الباحثين كمية الكربونات التي تحل محل الفوسفات في الفرانكولايت وكما ذكر انفاً، فقد أشار (McClellan, 1980) الى إن أعلى نسبة مولية هي 1.88 مول/وحدة بنائية في حين أشار (Baturin, 1982) الى 1.68 مول كحد أقصى.

يوضح الشكل (8) العلاقة بين طول المحور a وطول المحور c في نماذج الدراسة، ويتبين هذا الفرق بين نماذج الخامات ومركزات الأبتايت عنه في نماذج خطوط الانتاج والسلاميم.

حساب الكربونات والفلور في الفرانكولايت :

ويمكن من خلال معطيات الأشعة السينية الحائدة تقدير كمية الكربونات في الفرانكولايت. فقد أشار بعض الباحثين الى إمكانية تقدير الكربونات عن طريق النقصان الحاصل في طول المحور a ، الذي يتناسب بشكل عكسي مع كمية الكربونات. فضلاً عن تقدير الإزاحة الحاصلة في بعض مواقع منحنيات الانعكاس بسبب إحلال الكربونات. وقد وضعت حول ذلك بعض المعادلات لتقدير كمية الكربونات، وكذلك كمية الفلور الإضافي المرافقة لها، نذكر منها:

وجد Gulbrandsen (1970) علاقة خطية بين CO_2 % وطول المحور a (الجدول 5، العمود 1):

$$CO_2\% = 1014.66 - 108.253 \times a_{obs} \dots\dots\dots 1$$

الجدول 4: أطوال المحاور البلورية (a , c) ونسبها (c/a) وحجم الخلية البنائية (V) والمسافات الزاوية ($\Delta 2\theta$) لمعدن الفرانكولايت في نماذج مختارة .

$\Delta 2\theta$ 004-410	$\Delta 2\theta$ 002-310	$\Delta 2\theta$ 002-300	$V A^{\circ 3}$	c/a	$c A^{\circ}$	$a A^{\circ}$	النماذج	صنف النماذج
	14.33	7.34	520.88	0.7392	6.9010	9.3357	NL1	خامات فوسفاتية
1.55	14.4	7.4	520.87	0.7399	6.9053	9.3327	IAK/16	
	14.4	7.43	521.36	0.7397	6.9059	9.3367	B 11	
1.17	14.44	7.48	520.86	0.7391	6.9000	9.3362	1S 15	
1.27	14.35	7.27	520.76	0.7384	6.8952	9.3386	2AK/24	
1.25	14.47	7.49	521.12	0.7395	6.9040	9.3358	1AK/35	
1.23	14.5	7.45	520.93	0.7393	6.9017	9.3357	1AK/28 C.	مرتكزات الأبتايت
1.45	14.3	7.35	521.53	0.7386	6.8999	9.3423	2K/25 C.	
1.4	14.3	7.26	521.28	0.7398	6.9063	9.3357	A 7 C.	
1.63	14.33	7.27	521.31	0.7389	6.9010	9.3396	1AK/14 C	
1.38	14.53	7.36	520.77	0.7398	6.9040	9.3327	2K/30 C.	خطوط الأنتاج
1.45	14.25	7.3	521.42	0.7371	6.8902	9.3479	100/1K	
1.5	14.3	7.35	521.89	0.7363	6.8874	9.3540	100/3K	
	14.22	7.26	522.50	0.7359	6.8875	9.3594	OI 1	
1.45	14.2	7.33	522.47	0.7364	6.8903	9.3572	OI 143	
1.65	14.08	7.23	522.62	0.7362	6.8901	9.3587	L 143	
1.35	14.1	7.28	521.77	0.7367	6.8896	9.3514	L 150	السلاميم
1.55	14.15	7.25	522.25	0.7362	6.8886	9.3564	L 160	
	14.23	7.3	521.82	0.7376	6.8953	9.3480	SO3	
	14.12	7.27	521.79	0.7372	6.8927	9.3495	SI 1	
	13.82	7.37	521.75	0.7381	6.8980	9.3455	SI 7	اسنان
1.93		7.34	522.31	0.7358	6.8860	9.3587	SI 13	
1.58	14.13	7.25	522.42	0.7363	6.8900	9.3570	Te 1	
1.48	14.33	7.33	522.81	0.7366	6.8932	9.3583	Bn 1	عظام
1.58	14.18	7.26	523.24	0.7348	6.8840	9.3684	F-Apatite	قيم منشورة
1.49	14.67	7.68	519.85	0.7441	6.9270	9.3090	C-Apatite	

كما لاحظ ان المسافة الزاوية بين موقعي منحنى الانعكاس (410) و (004) في الزاويتين $2\theta = 51.5$ و $2\theta = 53.1$ على التوالي تقل مع زيادة كمية الكربونات التي تحل محل الفوسفات، واستنتج المعادلة الآتية (جدول 5، العمود 2):

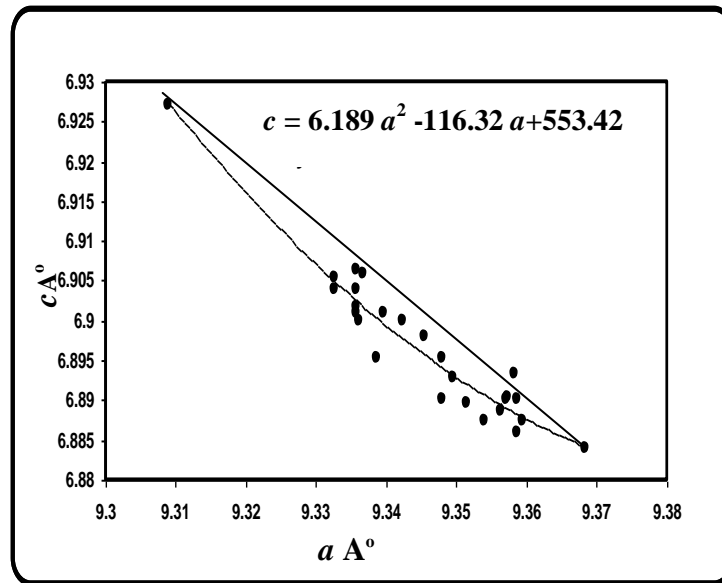
$$\text{CO}_2\% = 23.6341 - 14.7361 \times \Delta 2\theta_{(004-410)} \dots\dots\dots 2$$

وذكر McClellan (1980) ان النسبة المولية للكربونات/الفوسفات يمكن تقديرها من التغير في طول المحور a (جدول 5، العمود 3):

$$\text{CO}_3/\text{PO}_4 = \frac{9.3684 - a_{obs.}}{0.185} \dots\dots\dots 3$$

أشار Schuffert وآخرون (1990) الى ان العلاقة التي وضعها Gulbroudsen (1970) بين كمية الكربونات في الفرانكولايت، والمسافة الزاوية بين موقعي منحنى الانعكاس (410) و (004) بأنها غير خطية وطورها الى العلاقة الآتية (جدول 5، العمود 4):

$$\text{CO}_2\% = 10.643 (\Delta 2\theta_{(410-004)})^2 - 52.512 (\Delta 2\theta_{(410-004)}) + 56.986 \dots\dots\dots 4$$



الشكل 8: العلاقة بين المحورين a و c في معدن

ذكر Brindley and Brown (1980) إمكانية حساب الكمية المولية للفلور من مقدار الزيادة في

طول المحور c :

$$c = 6.877 + 0.0074 F \dots\dots\dots 5$$

يظهر من ملاحظة العلاقات أعلاه ومقارنة نتائج تطبيقها على نماذج الدراسة الحالية المختارة، كما موضحة في الجدول (5: الحقول 1، 2، 3، 4) أنها متباينة بشكل كبير، وربما يعزى ذلك الى تباين قيم a المعتمدة من الباحثين. فضلاً عن صعوبة التعامل مع منحنيات الانعكاس للأوجه (410) و (004) لأنها قليلة الشدة، وتظهر بشكل عريض (broad) إذا ما حوت النماذج على الكولوفين. لذلك فضلت الدراسة الحالية استخدام منحنيات انعكاس ذات شدة عالية وحادة ومنفردة مثل الأوجه (002) و (300) و (310) ، وحساب المسافة الزاوية ($\Delta 2\theta$) بين الأوجه 002 - 300 و 310-002. وتجدر الإشارة الى اختيار (Chaabani, 1978 in Slansky, 1986) للمسافة الزاوية بين المنحنيين (002) و (300) وذكر بأنها تعطي نتائج أفضل في النماذج التي يكون الأبتايت فيها غير متبلور بشكل كامل مع الأخذ بنظر الاعتبار تداخل منحنى انعكاس الدولومايت اذا ما وجد في الإنموذج. ويوضح الشكل (9) العلاقة بين كل من المحور a والمسافة الزاوية ($\Delta 2\theta$) بين الأوجه (004-410) و (300-002) و (310-002)، ويظهر ان أفضل العلاقات هي علاقة المحور a مع المسافة الزاوية بين الأوجه (002) و (310).

$$a = - 0.0682 X \Delta 2\theta_{(002-310)} + 10.321 \dots\dots\dots 6$$

كما تم اختيار عدة تحاليل عالمية ومحلية منشورة تمثل قيم اطوال المحاور a ، ونسبة الكربونات المثوية، وعلى ضوءها تم استنباط العلاقة التالية بين طول المحور a ، ونسبة الكربونات (الشكل 10) و (جدول 5، العمود 5):

$$CO_3\% = - 105.66 X a + 990.76 \dots\dots\dots 7 \quad \{\text{الجدول 5: العمود 5}\}$$

وللحصول على علاقة بين نسبة الكربونات المولية بدلالة المسافة الزاوية ($\Delta 2\theta$) فقد دمجت المعادلتان (6) و (7) بالصيغة الآتية :

$$CO_{3(\text{mole/formula})} = 1.441 X \Delta 2\theta_{(002-310)} - 19.951 \dots\dots\dots 8 \quad \{\text{الجدول 5: العمود 6}\}$$

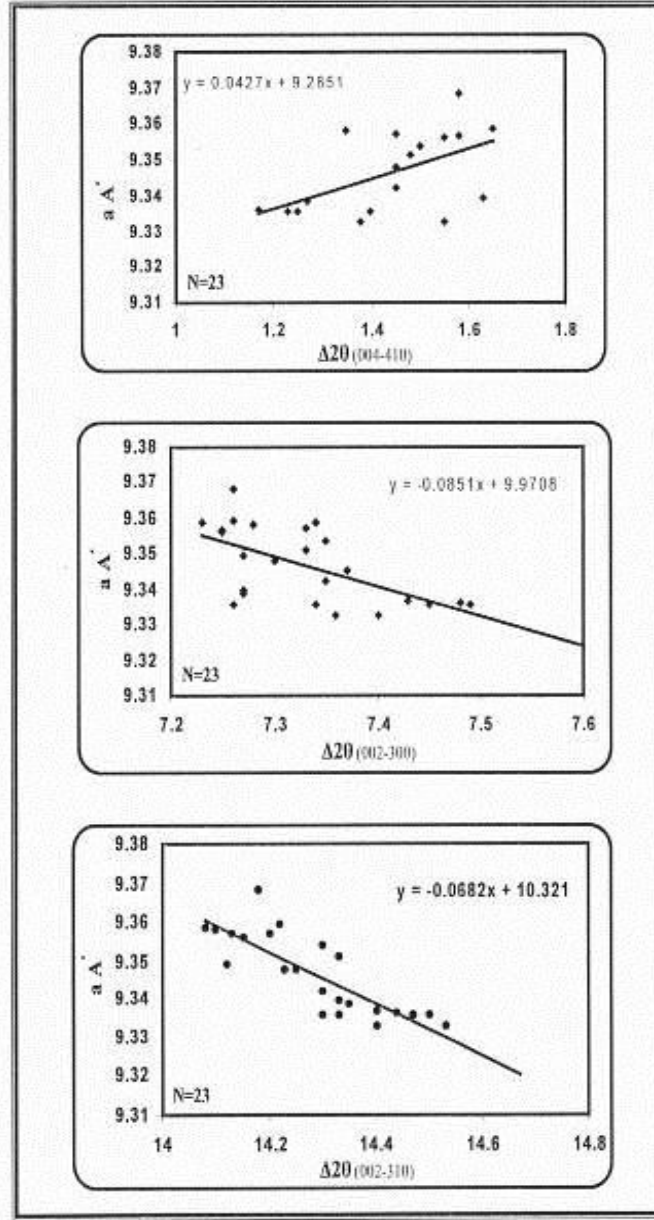
يوضح (الشكل 8) العلاقة بين المحورين a و c بانها علاقة غير خطية وكما يأتي:

$$c = 6.189 a^2 - 116.32 a + 553.42 \dots\dots\dots 9$$

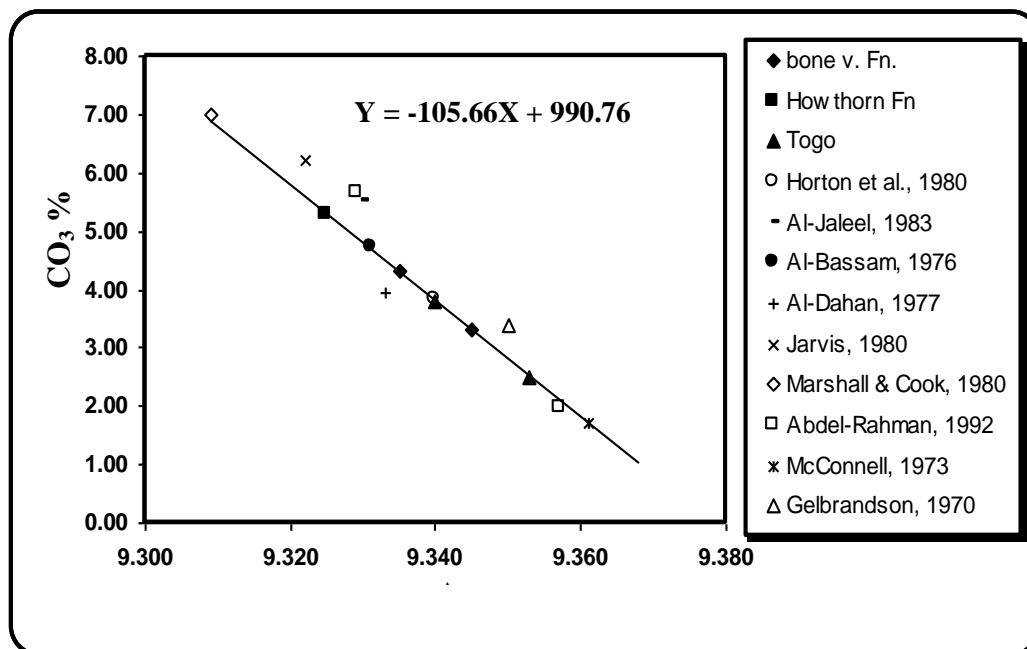
أشار بعض الباحثين الى ان إحلال الكربونات محل الفوسفات يرافقه إحلال الفلور في الموقع نفسه وما يسببه هذا الإحلال من نقصان في المحور a ، وزيادة في المحور c . ولكن لم يشر أي من الباحثين الى نسبة التأثير الكمي للكربونات، أو الفلور أو كليهما على أي من المحورين، ولتجنب هذا التأثير غير الواضح لكل من الكربونات والفلور، فقد فضلت الدراسة الحالية استخدام العلاقة بين المحورين a و c الموضحة آنفاً وإيجاد النسبة المولية للكربونات بدلالة المحور a ، وبالاعتماد على النسب المولية للإحلال في معدني

الفلورايت والكربونيت أبتايت وعلاقتها مع النسبة c/a . وعلى ضوء ذلك استتبقت العلاقة الآتية (الجدول 5، العمود 7):

$$\text{CO}_3(\text{mole/formula}) = 123.69 a^2 - 2338.7 a + 11054 \dots\dots\dots 10$$



الشكل 9: العلاقة بين المحور a والمسافة الزاوية ($\Delta 2\theta$) بين الأوجه (410-004) و (300-002) و (310-002) في مخططات XRD.



الشكل 10: العلاقة بين طول المحور a والكربونات التي تحل محل الفوسفات في الفرنكولايت من البحوث المنشورة.

أما بالنسبة لتقدير الفلور الإضافي، الذي يحل مع الكربونات في موقع الفوسفات فان المعادلة التي وضعها Brindley and Brown (1980) غير ملائمة؛ لأنه استنتج قيم تقاطع (intercept) مع c مقدارها 6.877 وهي لا تمثل طول المحور c في معدن الفلورايت. كما لم يظهر في الدراسة الحالية علاقة بين الفلور الإضافي الذي حسب من التحاليل الكيميائية (البيوزيكي، 2004) مع المحور a في حين ظهرت علاقتان خطيتان مع المحور c أحدهما تعكسها نماذج الخامات ومركبات الأبتايت، والأخرى تعكسها نماذج خطوط الإنتاج، الشكل (11 : أ، ب):

$$Fadd. (mole/formula) = 24.751 X c - 170.36 \quad (نماذج الخامات) \quad \dots\dots\dots 11$$

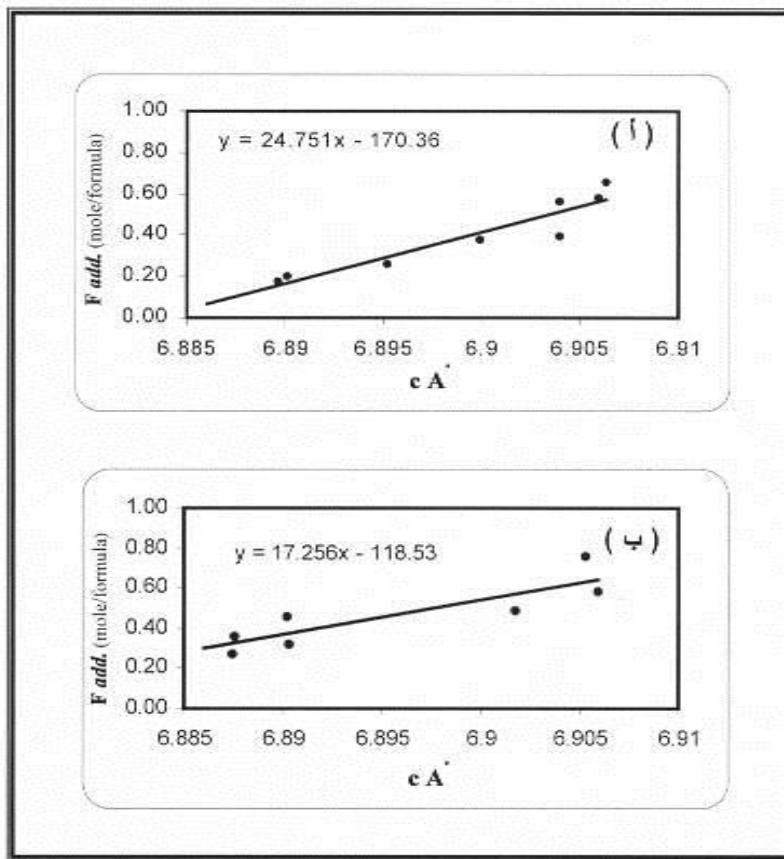
$$Fadd. (mole/formula) = 17.256 X c - 118.53 \quad (نماذج خطوط الإنتاج) \quad \dots\dots\dots 12$$

ويؤيد هاتين العلاقتين ما أشارت إليه الدراسة الحالية حول تأثير الفلور، الذي يحل مع الكربونات على طول المحور c . وعلى الرغم من عدم وجود تباين بين العلاقتين أعلاه بشكل كبير، إلا ان هذا الاختلاف ربما يعزى الى تباين سلوك الفلور أثناء مراحل خطوط الإنتاج عند تحرر جزء من الكربونات في الفرنكولايت أثناء عملية الكلسنة. ويوضح (الجدول 5) النسب المولية للكربونات والفلور في الفرنكولايت. ان وجود الفلور الإضافي دليل على افتقار الفرنكولايت بشكل كبير جداً بالهيدروكسيل والكلور (Harlov et al., 2003) اللذين يحلان محل الفلور.

ويمكن تقدير الصوديوم والمغنيسيوم اللذين يعدان من العناصر الشائعة الدخول في التركيب المعدني للأبتايت، وكما سبق الإشارة فان هذين العنصرين يشغلان الموقع الثاني للكالسيوم ، لذلك فان دخولهما له تأثير على طول المحاور البلورية. وقد أوجد McClellan and Lehr (1969) علاقتين لتقدير الصوديوم والكالسيوم بدلالة النسبة المولية للكربونات / الفوسفات :

$$\text{Na} = 1.333 \times \text{CO}_3 / \text{PO}_4 \dots\dots\dots 13$$

$$\text{Mg} = 0.5 \times \text{CO}_3 / \text{PO}_4 \dots\dots\dots 14$$

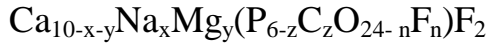


الشكل 11: العلاقة بين المحور c و $F_{add.}$ في موقع رباعيات أوجه الفوسفات في: (أ) الخامات، (ب) خطوط الإنتاج

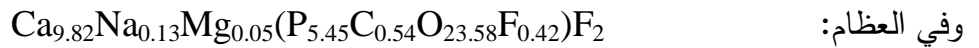
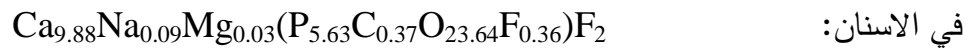
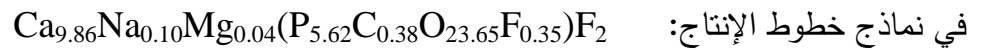
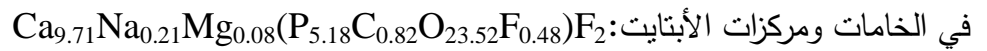
حساب الصيغة الكيميائية

تبقى معطيات تحاليل الأشعة السينية الحائدة قاصرة على تمثيل الصيغة الكيميائية للفرانكولايت بدقة (لوجود إحلال لكثير من العناصر لا يؤشر من خلال الخواص البلورية) مقارنة بالصيغة الكيميائية، التي تحسب من التحاليل الكيميائية. إلا إنها تعد مؤشراً على تأثير الإحلال لبعض الايونات الشائعة مثل

الكربونات والفلور. اقترح بعض الباحثين الصيغة الكيميائية لمعدن الفرانكولايت على ضوء إحلال العناصر الشائعة فيه. فقد وضع Calder and Darwin (1989) صيغة الفرانكولايت: $Ca_{10-x-y}Na_xMg_y(PO_4)_{6-z}(CO_3)_zF_{0.4z}F_z$ وطور McArthur (1990) هذه المعادلة بالصيغة: $Ca_{10-x-y}Na_xMg_y(PO_4)_{6-z}(CO_3)_zF_z.F.OH$ التي يفضل كتابتها بالصيغة الآتية :



ويمكن تقدير الصيغ العامة للفرانكولايت في نماذج الدراسة الحالية كما يأتي :

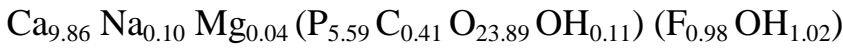


يوضح (الجدول 6) صحة هذه الطريقة السريعة في تقدير الصيغة الكيميائية التقريبية الى حد كبير لمعدن الفرانكولايت من خلال مقارنة نتائجها مع نتائج حساب النسب المولية من التحاليل الكيميائية لنفس نماذج صخور فوسفورايت تكوين عكاشات ونماذج خطوط انتاج الأسمدة الفوسفاتية (عن البيوزكي، 2004).

الجدول 6: مقارنة النسب المولية في الصيغة الكيميائية لمعدن الفرانكولايت بين التحاليل الكيميائية (مأخوذة عن البيوزكي، 2004) ونتائج الأشعة السينية الحائدة.

نوع النماذج	التحاليل	Ca	Na	Sr	Mg	P	S	C	F	O	F	Cl
خامات و مركزات	Chem. (Min.)	9.75	0.02	0.01	0.00	4.69	0.12	0.72	0.28	22.83	1.98	0.01
	Chem. (Max.)	9.96	0.18	0.03	0.08	5.06	0.28	1.13	1.17	23.72	1.99	0.01
	XRD	9.71	0.21		0.08	5.18		0.82	0.48	23.52	2.00	
خطوط الإنتاج	Chem. (Min.)	9.79	0.08	0.02	0.03	4.81	0.18	0.81	0.48	23.00	1.99	0.01
	Chem. (Max.)	9.93	0.11	0.02	0.09	4.92	0.27	1.01	1.01	23.52	1.99	0.01
	XRD	9.86	0.10		0.04	5.62		0.38	0.35	23.65	2.00	
الأسنان	chem.	9.11	0.10	0.02	0.78	4.85	0.23	0.92	1.34	22.66	1.95	0.05
	XRD	9.88	0.10		0.03	5.63		0.38	0.36	23.64	2.00	
العظام	Chem. (Min.)	8.66	0.06	0.01	0.18	4.98	0.19	0.63	0.53	22.86	1.94	0.03
	Chem. (Max.)	9.68	0.15	0.02	1.26	5.19	0.23	0.80	1.14	23.47	1.97	0.06
	XRD	9.82	0.10		0.05	5.45		0.54	0.42	23.58	2.00	

أما الحال في نماذج السلايم فان محتواها من الفلور، اقل من القيمة المكافئة لخامس اوكسيد الفسفور. ويعزى ذلك الى ان الوسط القاعدي في أحواض السلايم الذي تصل قيمة الدالة الحمضية فيه الى $pH=12$ ، تساعد على إحلال OH^- محل F^- في موقع الفلور وسط القناة في التركيب البلوري ولعل تقارب أنصاف أقطار بين OH^- و F^- تسهل من عملية توغل OH^- الى داخل القناة، إذ تبلغ أنصاف أقطارهما (1.53 و 1.36) انكستروم على التوالي (Bhatnagar, 1968). ان التركيز القليل للفلور ودخول OH^- محله يشير الى تحول الفرانكولايت الى طور هيدروكسي فلورايتايت (Notholt, 1980). ويمكن تقدير الصيغة الكيميائية لهذا الطور كما يأتي:



ولكن يبقى السؤال الذي يطرح نفسه: هل ان دخول هذه العناصر في المواقع التي تؤثر في أطوال المحاور a يكون تأثيره متجانساً ام ينعكس على احد المحاور أكثر من المحاور الأخرى؟ ربما استخدام تقنية أخرى غير تقنية الأشعة السينية الحادثة تجيب عن هذا التساؤل مثل تقنية الماسح الالكتروني النقطي الدقيق Scanning electron Microprobe analysis.

الاستنتاجات

1. أشارت قيم المسافات البلورية وأطوال المحاور a و c إلى إحلال الكربونات محل الفوسفات في الفرانكولايت بنسبة مولية حوالي 0.82 مول/وحدة بنائية كمعدل. ويكون إحلال الكربونات محل الفوسفات بصيغة $F + CO_3$ وهي أفضل صيغ الإحلال.
2. تشغل الكربونات التي تحل محل الفوسفات احد الوجهين المائلين بالنسبة للمحور c ، التي تكون في الوقت نفسه ذات ميل قليل بالنسبة للمحور a ، ولذلك يحصل النقصان على طول المحور a بسبب صغر حجم جذر الكربونات مقارنة بالفوسفات. اما الزيادة الطفيفة في طول المحور c فتنجم عن كبر حجم F مقارنة مع حجم O في حالة إحلال $F + CO_3$ ، إذ يكون الفلور مائلا بالنسبة للمحور c ولذلك تكون الزيادة طفيفة.
3. يفضل استخدام منحنيات انعكاس حادة ذات شدة عالية ومنفردة مثل 002 و 310 أفضل من الوجهين 004 و 410 التي تستخدم عادة في حساب المسافة الزاوية، وذلك لكونهما اقل شدة وذات سعة كبيرة اذا ما حوت النماذج على كولوفين. وقد ظهرت العلاقة بين المحور a والمسافة الزاوية بين الوجهين 002 و 310 هي أفضل مما في حالة الوجهين 004 و 410.
4. لا توجد إشارة ضمن الدراسات السابقة إلى نسبة التأثير الكمي للكربونات أو الفلور أو كليهما أثناء الإحلال على أي من المحورين a و c . ولتجنب هذا التأثير غير الواضح تم استخدام العلاقة بين

المحورين، والاعتماد على النسب المولية للإحلال في الفلورابتايت والكربونيت أبتايت في استنباط علاقة جديدة لحساب كمية CO₃ المولية في وحدة خلية الفرانكولايت:

$$CO_3mole/formula = 123.69 a^2 - 2338.7 a + 11054$$

5. تخضع عملية الإحلال للعناصر محل الكالسيوم في الموقعين Ca(I) التساعي التناسق و Ca(II) السباعي التناسق المواقع لمقدار التقارب بين طبيعة التناسق للأيون مع تناسق الكالسيوم في كل من الموقعين. ولا يتأثر الموقع الأول بالعمليات التحويرية الكيميائية، لذلك يحتفظ هذا الموقع بما ورثه من أيونات في مرحلة التكوين الأولية. وينعكس هذا الإحلال المحدود على عدم حصول تغيير ملحوظ على المحاور *a* و *c*. أما الإحلال في الموقع الثاني الذي يشكل 60% من مواقع الكالسيوم فيوجد حول القناة البلورية مما يسهل عملية التبادل الأيوني 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.

6. تعد طريقة حساب الصيغة الكيميائية باستخدام معطيات الأشعة السينية صحيحة ومناسبة وسريعة مقارنة بطريقة حساب الصيغة من التحاليل الكيميائية نتيجة التقارب والى حد كبير بين نتائج الطريقتين.

المصادر العربية

البيوزكي، قتيبة توفيق، 2004. لجوانب البتروغرافية والجيوكيميائية وتأثيرها على خطوط انتاج الأسمدة الفوسفاتية ومطروحاتها/ القائم، غربي العراق، إطروحة دكتوراه غير منشورة، كلية العلوم، جامعة الموصل، 278 صفحة.

المصادر الاجنبية

- 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.
- Altschuler, Z.S., Clarke, R. S. and Young, E.J. 1958. Geochemistry of Uranium in Apatite and Phosphorite. Shorter Contributions to General Geology. Geological Surv. Prof. Paper 314-D, pp.45 - 87.
- Barbarand, J., Carter, A., Wood, I. and Hurford, T. 2003. Compositional and Structural Control of Fission-track Annealing in Apatite. Chemical Geology 198 (1-2), pp. 107 - 137.

- Baturin, G.N. 1982. Phosphorite on the sea floor, Origin, Composition and Distribution. *Developments in Sedimentology* 33, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, Trans. By Vitaliano, D.B. 343p.
- Bau, M. and Dulski, P. 2003. Three Typed of Fraction of Rare Earth Element Application in Geology, Artrobiology and Oceanography. Goldsmith Conference.
- Bhatnagar, V.M. 1968. Infrared Spectra of Hydroxyapatite and Fluorapatite. *Bull. Soc. Chim. Fra., Special Issue*, pp. 1771 - 1773.
- Brindley, G. W. and Brown, G. 1980. Crystal Structure of Clay Minerals and their X-ray Identification. Mineralogical Society, 495p.
- Calder, G.J. and Darwin, A. 1989. The Assessment and Use of Rock Phosphates as Fertiliser. *Technote.*, 158, (9). (Abstract).
- Comodi, P.L. and Liu, Y. 2000. CO₃ Substitution in Apatite: Further Insight from New Crystal-Chemical Data of Kasekere (Uganda) Apatite. *European Journal of Mineralogy*, 12(5).
- 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.
- Gulbrandsen, R.A. 1966. Chemical Composition of Phosphorites of the phosphoria Formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 30, pp. 769 - 778.
- Gulbrandsen, R.A. 1970. Relation of Carbon Dioxide Content of Apatite of the Phosphoria Formation to Regional Facies. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 700 - B, 9 - 13.
- 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 and Sons INC. New York. 532 p.
- 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, pp. 705 - 721.
- Kostov, I. 1968. *Mineralogy*. Trans. by Oliver and Boyd LTD. Printed by Robert and Sons LTD. London, 587 p.
- Krauskopf, K.B. 1985. *Introduction to Geochemistry*. 2nd Edition, McGraw-Hill Book Company. New York, 617p.
- Lanfranco, A.M., Schofield, P.F., Murphy, P.J., Modson, M.E., Mosselmans, J.E. and Valsami-Jones, E. 2004. Characterization and Identification of Mixed-metal Phosphates in Soils: The Application of Raman Spectroscopy. *Mineralogical Magazine*, Vol. 67, No. 6, pp. 1299 - 1319.

- LeGeros, R.Z. 1965. Effect of Carbonate on the Lattice Parameters of Apatite. *Nature*, 206, pp. 403 - 404.
- LeGeros, R.Z., LeGeros, J.P., Trautz, O.R. and Klein, E. 1970. Spectral Properties of Carbonate in Carbonate-Containing Apatites. *Devel. App. Spectral.*, Vol. 7, pp. 3 - 12.
- Lim, H.H. and Gilkes, R.J. 2001. Beneficiation of Apatite Rock Phosphates by Calcination: Effects on Chemical Properties and Fertilizer Effectiveness. *Australian Jour. of Soil Research*, 39(2), pp. 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. *Chem. Geol.*, 21, pp. 89 - 112.
- McArthur, J.M. 1985. Francolite Geochemistry-compositional Controls during Formation, Diagenesis, Metamorphism and Weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, pp. 23 - 35.
- McArthur, J.M. 1990. Fluorine-deficient Apatite. *Mineralogical Magazine*, 54, 508-510.
- McClellan, G.H. 1980. Mineralogy of Carbonate-fluorapatite. *The Journal of the Geological Society*, 137, Part VI, pp. 675 - 681.
- McClellan, G.H. and Lehr, J.R. 1969. Crystal Chemical Investigation of Natural Apatite. *Am. Miner.*, 54, pp. 1374 - 1391.
- McConnell, D. 1973. Apatite, Its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilization and Geologic and Biologic Occurrences. Springer Verlag, 111P.
- Navas, A. S. and Al-Garra, A. M. 2001. Genesis of Apatite in Phosphate Stromatolites. *European Journal of Mineralogy*, Vol. 13, No. 2.
- Price, N.B. and Calvert, S.E. 1978. The Geochemistry of Phosphorites from the Namibia Shelf. *Chem. Geol.*, 23, pp. 151 - 170.
- Rakovan, J., Reeder, R. J., Elzinga, E., Cherniak, D. J., Tait, C. D. and Morris, D. E. 2002. Crystal Chemistry of U (VI) in Apatite Determined by X-ray Absorption Spectroscopy. *Denver Annual Meeting (October 27-30, 2002)*. The Geological Society of America Publishing, Paper No. 138-4.
- Schuffert, J.d., Kastner, M., Emanuele, G. and Jahne, R.A. 1990. Carbonate-ion Substitution in francolite: a New Equation. *Geochem. Cosmchim. Acta*, 54, pp. 2323 - 2328.
- Slansky, M. 1986. *Geology of Sedimentary Phosphates*. (Tr.) by Cooper, P. and Notholt, A., North Oxford Academic Publishers Ltd., 210p.
- Tribble, J.S., Arvidson, R.S., Michael Lane III, M. L. and Mackenzie, F.T. 1995. Crystal Chemistry, and Thermodynamic and Kinetic Properties of Calcite, Dolomite, Apatite and Biogenic Silica: Applications to Petrologic Problems. *Sedimentary Geology*, 95, pp. 11 - 37.