

زمین‌شیمی افق‌های فسفات کوه سفید و بناری در جنوب غرب ایران

هوشنگ پورکاسب، کاظم دمیری^{*}، علیرضا زراسوندی، عباس چرچی

گروه زمین‌شناسی، دانشگاه شهید چمران، اهواز، ایران

(دریافت مقاله: ۸۹/۶/۲۹، نسخه نهایی: ۸۹/۱۱/۸)

چکیده: افق‌های فسفات کوه سفید و بناری در زون ساده چین‌خورده‌ی زاگرس، در سازند پابده قرار گرفته‌اند. در این راستا چندین نمونه برای آزمایش ICP-MS از این دو افق‌های فسفاتی برداشت شدند. نتایج آزمایش ICP-MS نشان داد که اکسیدهای اصلی به صورت کانسار $P_2O_5 > Fe_2O_3 > Al_2O_3 > SiO_2 > CaO$ تشکیل شده‌اند که میانگین P_2O_5 موجود در دو افق کوه سفید و بناری اندک بوده و به ترتیب ۲/۱ و ۱/۹۵ درصد است. تمرکز REE در شکل‌گیری فسفات کوه سفید بالا ولی در مورد فسفات بناری اندک است. الگوی REE نسبت به شیل میانگین یک بیهنجاری منفی در Ce و غنی‌شدگی در MREE را نشان می‌دهد. بیهنجاری منفی Ce الگوی مشابه آب دریا را نشان می‌دهد. غنی‌شدگی در MREE به همبافتهای آهن‌دار نسبت داده می‌شود، به طوری که وقتی همبافت‌ها در شرایط احیایی قرار گرفتند به درون خلل و فرج وارد شده و باعث غنی‌شدگی MREE می‌شوند. بیهنجاری منفی Ce و غنی‌شدگی MREE نشان‌دهنده‌ی این است که عناصر نادر خاکی از آب دریا تامین شده‌اند.

واژه‌های کلیدی: فسفات؛ زمین‌شیمی؛ عناصر کمیاب؛ عناصر نادر خاکی.

مقدمه

کانی اصلی باشد [۳]. با توجه به اهمیت فسفات، زمین‌شیمی افق‌های فسفات کوه سفید و بناری در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

زمین‌شناسی

افق‌های فسفات متعددی در جنوب غربی کشور رخنمون دارند. براساس اطلاعات در دسترس، غالب بررسی‌های صورت گرفته روی این افق‌ها، بخصوص منطقه‌ی مورد بررسی، بیشتر در قالب طرح‌های پی‌جویی زمینی بوده و به زمین‌شیمی این ذخایر کمتر پرداخته شده است که از جمله‌ی آنها می‌توان به شناسایی اولین لایه‌ی گرهک‌دار فسفات در بالاترین لایه‌های ائوسن در تنگ شویر (۲۵ کیلومتری شمال شرقی کازرون)

فسفات‌های دریایی به‌عنوان یکی از سنگ‌های مناسب برای رمز گشایی اثرهای زمین‌شیمیایی (محتوا و الگوی REE، همچنین بیهنجاری Ce) معرفی شده‌اند [۱]. این سنگ‌ها معمولاً الگوهای تغییرات بالایی در این عناصر نشان می‌دهند که ناشی از ترکیب و مقدار مواد همراه، محیط رسوبی، شرایط اکسایشی-کاهش‌ی آب دریا و آب نفوذی، pH، سن و عمق آب است [۲]. بر این اساس می‌توان از REE‌ها به‌عنوان نشانگر محیط دریایی استفاده کرد. هر عنصر در سنگ‌های فسفاتی بازتاب دهنده‌ی یک گروه کانیاپی خاص، مانند جانشینی در کانی‌های اصلی فسفاتی (مانند گروه آپاتیت)، جذب سطحی در کانی‌ها (مانند رس) یا حضور در کانی‌های ناشی از هوازدگی

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۷۹۳۴۹۲۵۴، پست الکترونیکی: Damiri2121@gmail.com

گسلش صورت پذیرفته در اثر عوامل زمین ساختی است که آثار آن در افق‌ها قابل مشاهده‌اند، و عامل اصلی رخنمون ماده-ی معدنی نیز به شمار می‌روند.

شایان ذکر است، پدیده‌ی زمین‌لغز به میزان زیاد بر گستره‌ی مورد بررسی اثر گذاشته، به طوری که بخش گسترده-ای به وسیله‌ی توده‌های عظیمی از آهک‌های نابرجای سازند آسماری پوشیده شده است. پدیده‌ی گسلش نیز گستره‌ی کانسار را تحت تاثیر قرار داده و گسل‌های طولی و عرضی متعددی موجب جابه‌جائی ماده‌ی معدنی شده است.

روش کار

برای بررسی‌های زمین‌شیمیایی، ۱۴ نمونه از دو افق فسفاتی در کوه سفید و بناری انتخاب و به آزمایشگاه ACME در کانادا، برای آزمایش به روش ICP-MS ارسال شدند که نتایج حاصل از آزمایش شیمیایی عناصر اصلی، عناصر فرعی و نادر خاکی نمونه‌های سنگ آهک فسفاتی، شیل و فسفریت مناطق مورد بررسی در جدول (۱) آورده شده‌اند. لازم به یادآوری است که نمونه برداری از افق فسفاتی کوه سفید در یک دنباله‌ی عمودی (دنباله‌ی چینه‌ای) و در افق فسفات بناری به یک رخنمون لایه‌ای - عدسی شکل محدود بوده است. در این پژوهش، غلظت عناصر نادر خاکی در سنگ‌های فسفاتی نسبت به ترکیب شیل میانگین امریکای شمالی (NASC: North American Shale Composite)، بهنجار شده است.

بحث و بررسی

عناصر اصلی

تشکیل دهنده‌های اصلی کانسنگ فسفاتی عبارتند از اکسیدهای CaO ، P_2O_5 ، SiO_2 ، Al_2O_3 ، Fe_2O_3 . غلظت میانگین P_2O_5 در کوه سفید و بناری به ترتیب بین ۲/۱ و ۱/۹۵ درصد است اگر نمونه‌ی KS-2 را که بالاترین میزان P_2O_5 را دارد (۱۲/۷۶ درصد) به عنوان نمونه‌ی اصلی ماده‌ی معدنی در نظر بگیریم نسبت CaO به P_2O_5 برابر است با ۱:۳/۴.

یکی از کاربردهای این دو اکسید به همراه TiO_2 در تعیین محیط رسوبی است، به طوری که با استفاده از نمودار $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ نسبت به $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ می‌توان محیط رسوبی را در زمان ته‌نشست [۷]، مشخص کرد. با توجه به شکل (۲)، برای افق فسفاتی بناری یک رخساره‌ی پلاژیک تعیین می‌شود در حالی که برای کوه سفید دو محیط تشخیص داده شده‌اند که یکی رخساره‌ی ساحلی و دیگری رخساره‌ی

اشاره کرد. همچنین در دهه‌ی ۷۰ میلادی، کار پی‌جویی فسفات به‌وسیله‌ی شرکت ملی پتروشیمی در افق‌های شناخته شده‌ی زاگرس، البرز و ایران مرکزی صورت گرفته است، در همین راستا سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور در قالب طرح اکتشاف سراسری ذخایر معدنی که بخشی از آن به فسفات وابسته بود، اقدام به شناسایی ذخایر فسفات کرده است [۴]. با استفاده از سنجش از دور و GIS پتانسیل‌یابی و شناسایی کانسارهای فسفات در جنوب‌غربی کشور نیز مورد توجه بوده است [۵]، علاوه بر این دمیری در سال ۱۳۸۹ در قالب پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد خود به بررسی زمین-شناسی، زمین‌شیمی و زایش فسفات در جنوب‌غربی کشور پرداخته است [۶]. در این پژوهش دو افق فسفات کوه سفید و بناری مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

افق فسفات کوه سفید در فاصله‌ی ۱۷۰ کیلومتری شرق شهرستان اهواز و در ۳۰ کیلومتری شمال شرقی شهرستان رامهرمز و نزدیک روستای سرهانی قرار گرفته است. موقعیت جغرافیایی این منطقه در طول جغرافیایی $22^{\circ} 54' 48''$ و عرض جغرافیایی $47^{\circ} 55' 31''$ واقع شده است. از نظر زمین‌ساختی، این کانسار در بخش جنوب‌غربی زاگرس چین خورده‌ی ساده‌ی بین تافدیس بنگستان (در جنوب) و کوه سیاه (در شمال) و در بخش فرسایش یافته‌ی تافدیس کوه سفید (طول تافدیس حدود ۸۰ کیلومتر، عرض آن ۹ کیلومتر و روند عمومی آن $N35^{\circ}W$) قرار گرفته است. این افق به صورت بین لایه‌ای (۲۰ متر طول و ۱/۵ متر ضخامت) در شیل‌های سازند پابده قرار دارد.

افق فسفات بناری (۱۵ متر طول و ۵ متر ضخامت)، با مختصات $30^{\circ} 41' 30''$ شمالی و $31^{\circ} 47' 50''$ شرقی در شهرستان دهدشت، استان کهگیلویه و بویراحمد، در دماغه شمال‌غربی و یال شمالی تافدیس کوه لار (طول تقریبی تافدیس ۶۰ کیلومتر و عرض متوسط ۷ کیلومتر) و در بخش میانی کمربند زاگرس چین خورده قرار گرفته است. تافدیس کوه لار، تافدیس نامتقارنی است که بین دو تافدیس کوه سیاه در شمال و خامی در جنوب قرار گرفته است. به‌طور کلی، دو تافدیس از نظر موقعیت ساختاری از ویژگی‌های کلی زاگرس چین خورده ساده پیروی می‌کنند (شکل ۱). افق‌های فسفات به صورت عدسی، با لیتولوژی غالب شیل، مارن، و سنگ آهک برون زد دارند. دلیل عدسی شکل بودن، چین خوردگی و

جدول ۱ ترکیب عناصر اصلی، کمیاب و نادر خاکی نمونه‌های برداشت شده از تاق‌دیس‌های کوه سفید و کوه لار به روش ICP-MS (عناصر اصلی بر حسب درصد و عناصر کمیاب بر حسب ppm)

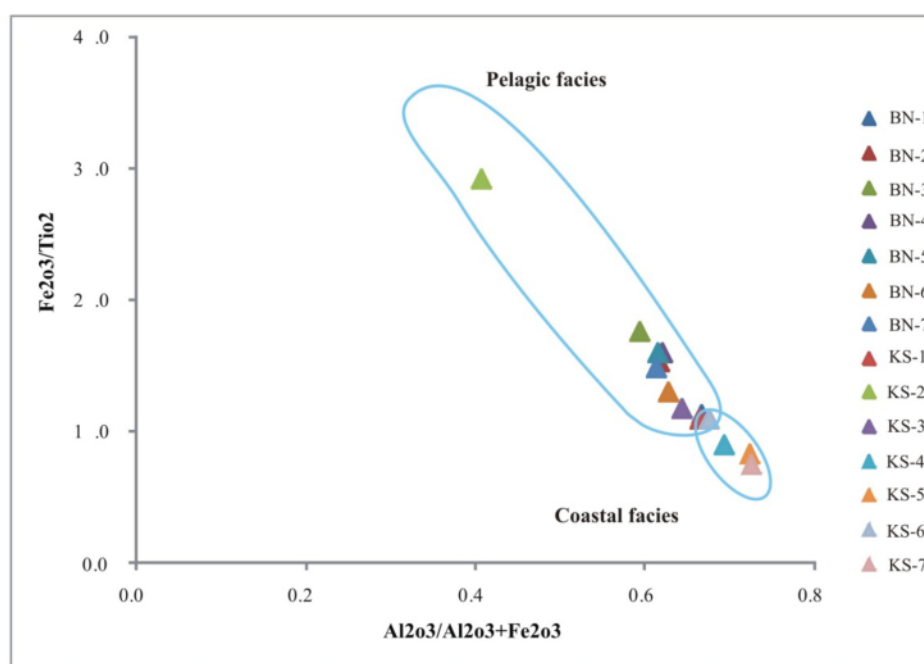
	BN-1	BN-2	BN-3	BN-4	BN-5	BN-6	BN-7	KS-1	KS-2	KS-3	KS-4	KS-5	KS-6	KS-7
SiO ₂	۱۲٫۰۷	۵٫۹۷	۴٫۷۱	۴٫۷	۴٫۵۳	۴٫۸۲	۴٫۲۸	۷٫۶۸	۱۱٫۲	۷٫۴۴	۱۰٫۹۶	۸٫۶۲	۶٫۵۶	۲۴٫۱۷
Al ₂ O ₃	۴٫۲۷	۲٫۲۲	۲٫۰۶	۱٫۵۶	۱٫۵۳	۱٫۷۵	۱٫۶۴	۲٫۱۵	۲٫۴	۱٫۹	۳٫۲۱	۲٫۸۲	۱٫۸۲	۷٫۲۸
Fe ₂ O ₃	۲٫۱۴	۱٫۳۸	۱٫۴۱	۰٫۹۶	۰٫۹۶	۱٫۰۴	۱٫۰۴	۱٫۰۹	۳٫۵	۱٫۰۶	۱٫۴۳	۱٫۰۸	۰٫۸۸	۲٫۷۸
TiO ₂	۰٫۱۹	۰٫۰۹	۰٫۰۸	۰٫۰۶	۰٫۰۶	۰٫۰۸	۰٫۰۷	۰٫۱	۰٫۱۲	۰٫۰۹	۰٫۱۶	۰٫۱۳	۰٫۰۸	۰٫۳۷
MnO	۰٫۰۲	۰٫۰۳	۰٫۰۳	۰٫۰۴	۰٫۰۴	۰٫۰۳	۰٫۰۲	۰٫۰۳	۰٫۰۳	۰٫۰۳	۰٫۰۵	۰٫۰۵	۰٫۰۵	۰٫۰۴
CaO	۴۲٫۵۵	۴۷٫۷۲	۴۹٫۲۳	۵۰٫۲۱	۵۰٫۱۹	۴۹٫۴۴	۵۰٫۲۷	۴۸٫۶۷	۴۴٫۲۱	۴۷٫۹۹	۴۴٫۵۷	۴۵٫۷	۴۸٫۴۳	۳۰٫۷۴
MgO	۰٫۷۳	۰٫۶۸	۰٫۷۲	۰٫۶۱	۰٫۶۴	۰٫۶۸	۰٫۶۲	۰٫۵۷	۱٫۴	۰٫۵۵	۱٫۲۶	۰٫۹۹	۰٫۸۳	۲
K ₂ O	۰٫۶۲	۰٫۴۲	۰٫۳۸	۰٫۲۹	۰٫۲۷	۰٫۲۹	۰٫۲۷	۰٫۴	۰٫۹۷	۰٫۳۶	۰٫۶۳	۰٫۵۹	۰٫۳۶	۱٫۴۴
Na ₂ O	۰٫۰۷	۰٫۰۶	۰٫۰۶	۰٫۰۵	۰٫۰۵	۰٫۰۵	۰٫۰۵	۰٫۰۶	۰٫۲۳	۰٫۰۵	۰٫۱	۰٫۰۷	۰٫۰۶	۰٫۲
P ₂ O ₅	۲٫۱	۲٫۹۹	۳٫۹۸	۱٫۴۱	۱٫۳۵	۰٫۹۸	۱٫۰۴	۰٫۸۱	۱۲٫۷۶	۰٫۸۶	۰٫۰۶	۰٫۰۶	۰٫۰۷	۰٫۱۵
Cr ₂ O ₃	۰٫۰۱۷	۰٫۰۱۹	۰٫۰۱۸	۰٫۰۱	۰٫۰۰۹	۰٫۰۰۹	۰٫۰۱۲	۰٫۰۰۹	۰٫۰۷	۰٫۰۰۹	۰٫۰۱۱	۰٫۰۰۶	۰٫۰۰۵	۰٫۰۲۲
L.O.I	۳۵٫۱	۳۸٫۳	۳۷٫۱	۴۰	۴۲٫۲	۴۰٫۷	۴۰٫۶	۳۸٫۳	۲۲٫۷	۳۹٫۴	۳۷٫۴	۳۹٫۷	۴۰٫۷	۳۰٫۶

ادامه جدول ۱

	BN-1	BN-2	BN-3	BN-4	BN-5	BN-6	BN-7	KS-1	KS-2	KS-3	KS-4	KS-5	KS-6	KS-7
Ni	۴۵	۳۴	۳۷	۲۶	۲۰	۲۲	۲۵	۴۴	۱۰۶	۲۸	۵۳	۴۴	۳۲	۱۲۵
Sc	۵	۳	۴	۲	۲	۲	۲	۲	۸	۲	۴	۳	۲	۸
Ba	۶۶	۶۲	۱۱۶	۴۲	۷۹	۵۰	۴۸	۴۴	۷۷۱	۱۰۰۵	۹۹	۵۰	۳۱	۱۵۲
Be	۱	<۱	<۱	<۱	<۱	<۱	<۱	<۱	۱	<۱	<۱	<۱	<۱	۲
Co	۳	۶۹	۸۳	۳٫۴	۴	۰٫۸	۰٫۶	۴	۱۱۳	۲۹	۶٫۴	۴٫۱	۲٫۹	۹۶
Cs	۲٫۲	۱٫۲	۰٫۹	۱	۰٫۹	۱٫۱	۱	۱٫۱	۱٫۶	۱٫۱	۱٫۵	۱٫۵	۱	۴٫۲
Ga	۵٫۷	۳	۲٫۴	۲	۲	۲	۱٫۹	۲٫۳	۳٫۳	۲	۳٫۷	۳٫۴	۲٫۱	۸٫۹
Hf	۱٫۱	۰٫۶	۰٫۴	۰٫۴	۰٫۴	۰٫۵	۰٫۴	۰٫۴	۱٫۲	۰٫۹	۱٫۵	۱٫۱	۰٫۷	۲٫۷
Nb	۴	۲	۲٫۱	۱٫۲	۱٫۳	۱٫۶	۱٫۷	۱٫۲	۲٫۹	۱٫۹	۵٫۸	۶٫۶	۳٫۳	۱۰۳
Rb	۲۸٫۵	۱۷٫۲	۱۵٫۹	۱۲٫۹	۱۲٫۵	۱۳٫۶	۱۱٫۸	۱۷٫۹	۳۵	۱۶٫۵	۲۵٫۳	۲۶٫۹	۱۵٫۷	۶۱٫۴
Sn	<۱	<۱	<۱	<۱	<۱	<۱	<۱	<۱	<۱	<۱	<۱	<۱	<۱	۱
Sr	۱۱۲٫۵	۱۰۱٫۴	۱۰۷۰	۹۶۸	۹۷۹	۹۴۵	۸۸۷	۱۰۰۴	۱۹۳۲	۹۹۵	۹۴۵	۸۷۶	۱۰۰۹	۸۲۴
Ta	۰٫۲	<۰٫۱	۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱	۰٫۲	۰٫۱	۰٫۱	۰٫۱	۰٫۱	۰٫۳	۰٫۳	۰٫۲	۰٫۶
Th	۳٫۷	۲٫۸	۲٫۸	۱٫۵	۱٫۴	۱٫۶	۱٫۴	۱٫۵	۴٫۱	۱٫۴	۲٫۲	۱٫۶	۲٫۱	۴٫۶
U	۱۱٫۶	۱۵	۲۱٫۳	۸	۷٫۶	۶٫۷	۷٫۴	۵٫۶	۵۲٫۹	۵۵	۲٫۱	۳	۱٫۹	۴٫۱
V	۹۸	۵۹	۶۵	۵۵	۴۹	۴۱	۵۰	۳۵	۱۷۴	۳۳	۴۰	۳۶	۲۳	۸۳
W	<۰٫۵	<۰٫۵	<۰٫۵	<۰٫۵	<۰٫۵	<۰٫۵	<۰٫۵	<۰٫۵	<۰٫۵	<۰٫۵	<۰٫۵	<۰٫۵	<۰٫۵	۰٫۶
Zr	۴۳	۲۴٫۶	۲۲٫۴	۱۷٫۴	۱۵٫۹	۲۱	۱۶٫۲	۲۱٫۱	۴۸٫۷	۴۴٫۵	۵۶٫۵	۴۸٫۲	۲۸٫۲	۱۰۳٫۲
Mo	۶٫۸	۴٫۶	۶٫۳	۳٫۵	۱٫۵	۴٫۸	۴٫۶	۲	۱۲٫۳	۱٫۸	۱٫۱	۰٫۸	۰٫۴	۱٫۱
Cu	۱۶٫۳	۷	۶٫۹	۵٫۷	۵٫۴	۶٫۱	۶٫۳	۶٫۳	۳۱٫۹	۸٫۴	۱۳٫۶	۷٫۵	۵٫۴	۱۴٫۱
Pb	۱۰٫۷	۵٫۱	۴	۲٫۳	۲٫۲	۱٫۹	۲٫۲	۲٫۵	۸٫۱	۲٫۸	۴٫۹	۲٫۶	۲٫۱	۷٫۸
Zn	۲۹	۱۸	۲۸	۲۰	۱۶	۲۷	۲۵	۷	۵۴	۷	۱۳	۹	۱۰	۴۴
As	۱۴٫۹	۱۳٫۳	۱۵٫۶	۸٫۸	۹٫۵	۸٫۸	۱۰٫۴	۹٫۹	۲۶٫۱	۱۱٫۱	۵٫۸	۴٫۸	۵٫۲	۵٫۷
Cd	۰٫۹	۰٫۶	۰٫۶	۰٫۴	۰٫۴	۰٫۴	۰٫۵	۰٫۲	۴٫۲	۰٫۲	۰٫۳	<۰٫۱	۰٫۲	۲٫۵
Sb	۰٫۸	۰٫۹	۱٫۲	۰٫۳	۰٫۲	۰٫۳	۰٫۴	۰٫۲	۱٫۹	۰٫۲	۰٫۲	۰٫۱	۰٫۱	۰٫۲
Bi	۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۲
Ag	<۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱	۰٫۴	<۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱
Au	۰٫۷	<۰٫۵	<۰٫۵	<۰٫۵	<۰٫۵	۰٫۶	<۰٫۵	<۰٫۵	<۰٫۵	<۰٫۵	<۰٫۵	<۰٫۵	<۰٫۵	<۰٫۵
Hg	<۰٫۰۱	<۰٫۰۱	<۰٫۰۱	<۰٫۰۱	<۰٫۰۱	<۰٫۰۱	<۰٫۰۱	<۰٫۰۱	۰٫۰۳	<۰٫۰۱	<۰٫۰۱	<۰٫۰۱	<۰٫۰۱	<۰٫۰۱
Tl	۰٫۲	<۰٫۱	۰٫۳	۰٫۲	۰٫۲	۰٫۱	<۰٫۱	۰٫۱	۰٫۵	۰٫۲	۰٫۱	۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱
Se	۱	۰٫۶	۱٫۸	۱٫۳	۱	۹٫۵	۱	۱٫۱	۸٫۷	۰٫۸	۱	۱٫۳	<۰٫۵	۱٫۱

ادامه جدول ۱

	BN-1	BN-2	BN-3	BN-4	BN-5	BN-6	BN-7	KS-1	KS-2	KS-3	KS-4	KS-5	KS-6	KS-7
La	۱۷,۲	۱۳,۹	۱۶,۴	۷	۶,۹	۶,۵	۶,۴	۶,۵	۴۳	۶,۲	۷,۸	۷,۷	۶	۱۳,۲
Ce	۳۳	۲۴,۷	۲۹,۴	۱۲,۵	۱۲	۱۱,۷	۱۱,۸	۱۲,۱	۷۵,۶	۱۱,۲	۱۵,۲	۱۴,۴	۱۱,۷	۲۸,۵
Pr	۳,۹	۳,۱۲	۳,۵۹	۱,۴۸	۱,۴۷	۱,۳۸	۱,۲۸	۱,۳۷	۸,۹۵	۱,۳۶	۱,۷۷	۱,۶۹	۱,۳۶	۳,۳
Nd	۱۴,۹	۱۲,۹	۱۵,۳	۵,۷	۶	۵,۱	۵,۲	۵	۳۹,۶	۵,۵	۶,۳	۶,۳	۵,۴	۱۲,۴
Sm	۳,۰۲	۲,۹۴	۳,۴۲	۱,۳۱	۱,۲۷	۱,۰۸	۱,۰۸	۱,۱۴	۸,۶۳	۱,۱۲	۱,۳	۱,۲۶	۰,۹۸	۲,۴۱
Eu	۰,۶۶	۰,۶۸	۰,۸۳	۰,۳۳	۰,۳۱	۰,۲۷	۰,۲۶	۰,۲۷	۲,۱۴	۱,۲۷	۰,۲۹	۰,۲۸	۰,۲۲	۰,۵۳
Gd	۳,۲	۳,۲۶	۴,۰۲	۱,۵۲	۱,۴۴	۱,۱۹	۰,۱۷	۱,۲	۱۰,۲۶	۱,۱۹	۱,۲۹	۱,۱۴	۱,۰۴	۲,۲۱
Tb	۰,۴۷	۰,۵۲	۰,۶۱	۰,۲۳	۰,۲۳	۰,۱۹	۰,۱۹	۰,۱۹	۱,۶	۱,۱۸	۰,۲	۰,۲	۰,۱۶	۰,۳۶
Dy	۲,۸۵	۲,۹۴	۳,۵	۱,۳۹	۱,۲۶	۱,۰۴	۱,۰۵	۱,۰۷	۱۰,۱	۱,۰۷	۱,۱۹	۱,۱	۰,۹۴	۲,۰۱
Ho	۰,۶	۰,۶۴	۰,۸۲	۰,۳	۰,۲۹	۰,۲۴	۰,۲۵	۰,۲۴	۲,۲۴	۰,۲۴	۰,۲۹	۰,۲۴	۰,۱۹	۰,۴۴
Er	۱,۷۲	۱,۹۱	۲,۳۸	۰,۹۵	۰,۸۸	۰,۷۴	۰,۶۹	۰,۷۵	۲,۲۸	۰,۷۳	۰,۷۹	۰,۷۷	۰,۶۱	۱,۳۵
Tm	۰,۲۵	۰,۲۶	۰,۳۳	۰,۱۳	۰,۱۲	۰,۱	۰,۱	۰,۱	۰,۸۸	۰,۱۱	۰,۱۱	۰,۱۱	۰,۰۸	۰,۲
Yb	۱,۴۶	۰,۵۶	۱,۸۹	۰,۸	۰,۸	۰,۶۳	۰,۶۵	۰,۶۳	۵,۲۱	۰,۷	۰,۷۱	۰,۷۲	۰,۴۹	۱,۲۸
Lu	۰,۲۵	۰,۲۵	۰,۳۲	۰,۱۳	۰,۱۳	۰,۱	۰,۱	۰,۱۱	۰,۸۴	۰,۱۱	۰,۱۱	۰,۱۱	۰,۸۰	۰,۲۱
Y	۲۳,۴	۲۷,۷	۳۴,۳	۱۳,۱	۱۲,۴	۹,۹	۱۰,۳	۱۰,۶	۱۱۰,۲	۱۰,۶	۸,۵	۷,۶	۶,۸	۱۳,۲
$\sum \text{REE+Y}$	۱۰۶,۹۲	۹۷,۲۸	۱۱۷,۱۱	۴۶,۸۷	۴۵,۵	۴۰,۱۶	۳۹,۵۲	۴۱,۲۷	۳۲۵,۵۳	۴۰,۵۸	۴۵,۷۸	۴۳,۶۲	۳۶,۰۵	۸۲,۸



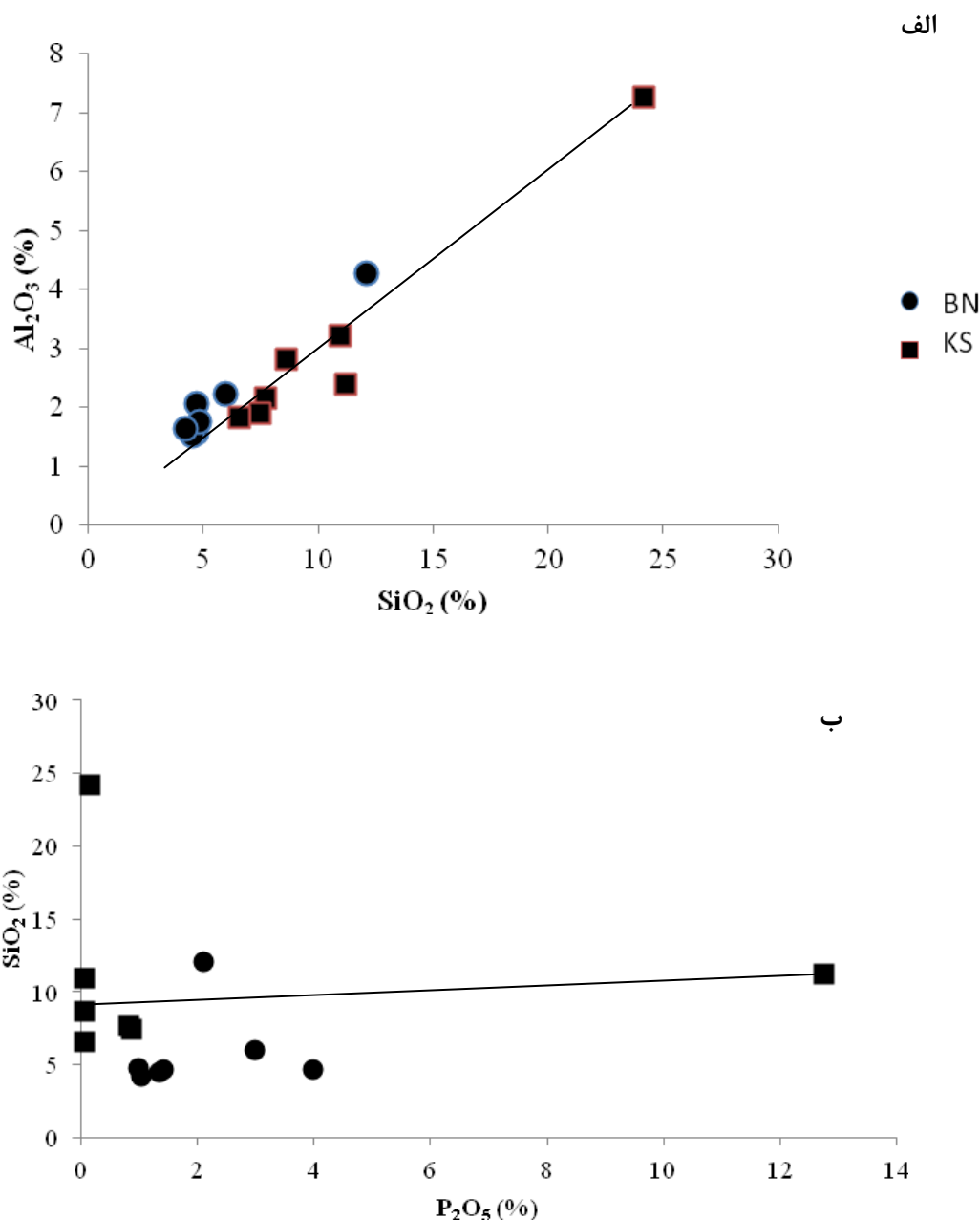
شکل ۲ نمودار $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ نسبت به $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ برای دو افق فسفاتی کوه سفید و بناری در سازند پابده. گستره‌های ترسیم شده بر اساس [۷] انجام شده است.

باشد [۹]. میزان تمرکز SiO_2 در کوه سفید و بناری (با میانگین ۱۰/۹۴ برای کوه سفید و ۵/۸۶ درصد برای بناری) به

تمرکز SiO_2 اساساً می‌تواند حاصل حضور کوارتز آواری [۸] و یا حضور کانی‌های رسی مانند کائولینیت همراه با گلاکونیت

در کانی‌های رسی هستند [۱۰]. میزان L.O.I (Loss on Ignation) در نمونه‌های بررسی شده بسیار بالاست به طوری که در تمام نمونه‌ها به جز KS-2 (۲۲٫۷ درصد) بیشتر از ۳۰ درصد است. این میزان بالای L.O.I بیشتر به حضور کانی‌های هیدراتی، کربنات‌ها، کانی‌های رسی و حضور هالوزن‌ها (مانند F و Cl)، در نمونه‌های فسفاتی نسبت داده می‌شود [۱۱].

ترتیب بین ۶٫۵۶ - ۲۴٫۱۷ و ۱۲٫۰۷-۴٫۲۴ متغییر است (جدول ۱). همبستگی SiO_2 نسبت به P_2O_5 ، همبستگی منفی ملایمی را بین این دو اکسید نشان می‌دهد، در حالی که نمودار SiO_2 نسبت به Al_2O_3 همبستگی منفی معناداری دارد (شکل ۳). استنباطی که از این شکل‌ها می‌شود این است که SiO_2 و Al_2O_3 خاستگاه یکسانی دارند و احتمالاً نشان دهنده‌ی تمرکز



شکل ۳ الف) رابطه‌ی مستقیم تغییرات آلومینیوم و سیلیس ب) همبستگی منفی بین SiO_2 نسبت به P_2O_5 .

عناصر کمیاب

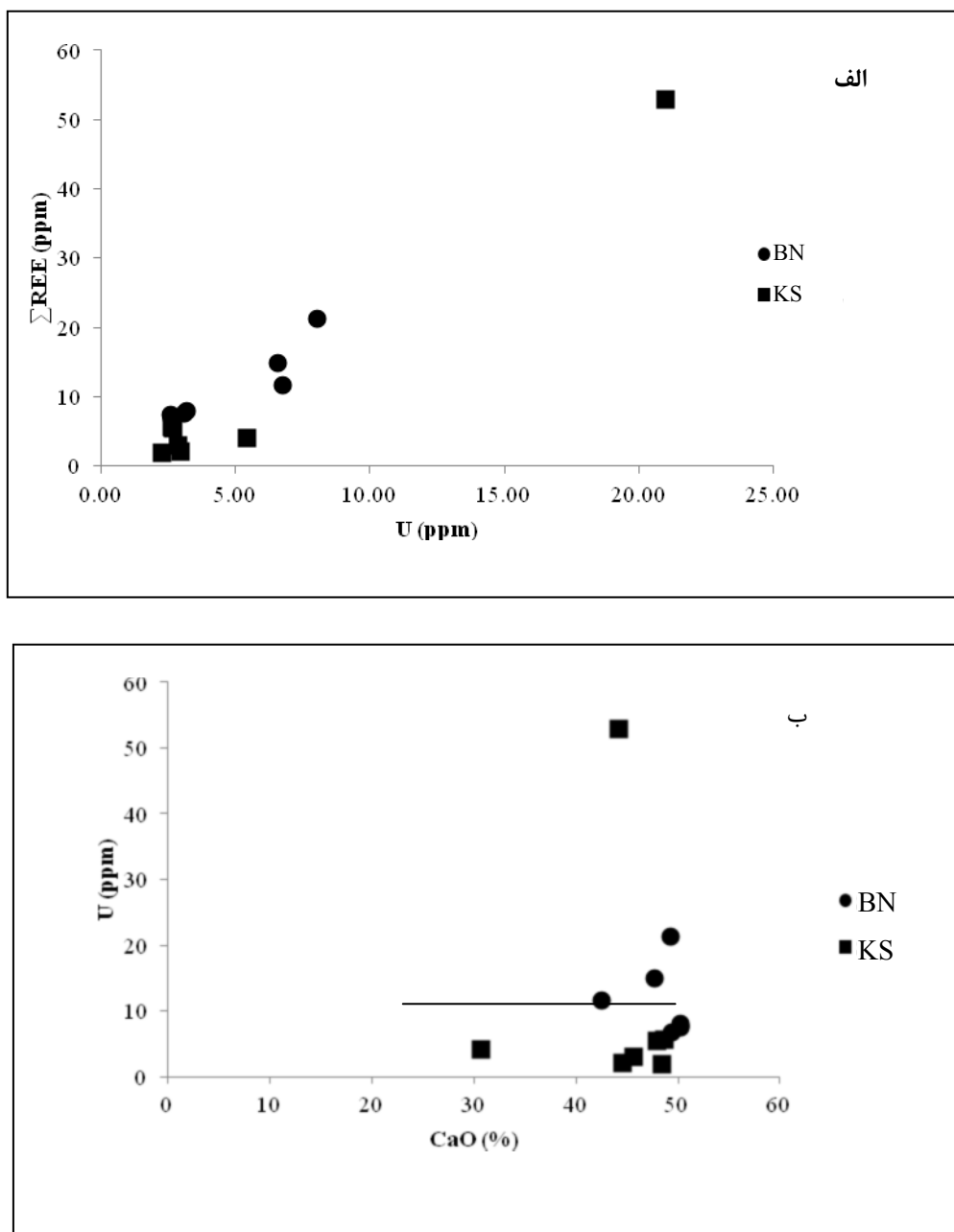
تحرك عناصر کمیاب به وسیله‌ی تغییرات کانی‌شناختی کنترل می‌شود. به طور کلی این عناصر به سه دسته‌ی (۱) عناصر متحرک (ناسازگار) مانند Sr, K, Rb و Ba, (۲) عناصر نامتحرک (سازگار) مانند REE, Sc, Y, Th, Zr, P, Nb, Ti و (۳) فلزهای واسطه (مانند Zn, Cu) تقسیم می‌شوند [۸]. کانسارهای فسفات محتوی مقدارهای متفاوتی از عناصر نادر مانند Sr, Cu, Zn, Mo, Hg, Cd, Se, U, As, V, Cr, Pb, Ni و عناصر نادر خاکی هستند. حضور چنین عناصری در فسفریت‌ها را می‌توان به ساختار آپاتیت، ماده‌ی آلی و یا به هر دو نسبت داد [۱۲]. اورانیوم در سطح زمین رفتار زمین-شیمیایی متفاوتی دارد، در حالی که در سنگ‌های فسفاتی همبستگی مثبتی بین U و REE وجود دارد. غنی‌شدگی REE و U در فسفات‌ها یا در نتیجه‌ی جاننشینی یکرخت به جای یون Ca^{+2} در شبکه‌ی کانی فسفاتی صورت می‌گیرد، و یا به صورت جذب شده در سطح کانی‌ها وجود دارد ولی فاکتورهای دیگری در غنی‌شدگی آن می‌توانند اثر گذار باشند [۱۳]. برای اینکه مشخص شود غنی‌شدگی اورانیوم با فسفات‌ها ارتباط دارد، باید میزان ماده‌ی آلی در نمونه‌ها نیز مشخص شود، زیرا ماده‌ی آلی نیز از موادی است که باعث تمرکز اورانیوم می‌شود ولی [۱۳] با بررسی ارتباط بین اورانیوم و کربن آلی فسفریت‌های Napo در کشور اکوادور نشان دادند همبستگی ضعیفی بین این دو وجود دارد و به عقیده‌ی آن‌ها تمرکز اورانیوم در فسفات و لایه‌ی شیلی با آپاتیت وابسته است. تمرکز U در نمونه‌های مورد بررسی بیشتر از NASC (۲/۶ ppm) است، ولی از میانگین فسفریت‌های جهان (۱۲۰ ppm) پایین‌تر است [۱۱-۱۴]. همبستگی مثبتی بین U و $\sum REE$ و P_2O_5 بیانگر این است که اورانیوم و REE‌ها خاستگاه، مشترکی در فسفریت‌ها دارند، در مقابل بین اورانیوم و CaO ارتباطی وجود ندارد (شکل ۴). تمرکز ماده‌ی آلی و اورانیوم معمولاً در محیط‌های دریایی به محتوای بالای تولیدهای زیستی و نوسان-های کربن آلی وابسته‌اند [۱۵].

عناصر نادر خاکی

عناصر نادر خاکی معمولاً به صورت غلظت - عدد اتمی تعریف می‌شود که در آن غلظت‌ها نسبت به داده‌های شیل میانگین و به صورت لگاریتم بر پایه ۱۰ به کار می‌رود. REE‌ها شامل سری فلزات با عدد اتمی ۵۷ تا ۷۱ یعنی La تا Lu هستند [۱۶]. همه‌ی عناصر REE دارای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مشابهی هستند. دلیل آن این است که همه‌ی آن‌ها دارای یون-های پایدار $3+$ هستند که اندازه‌های مشابهی دارند، تعداد کمی از عناصر REE دارای حالت اکسایشی غیر از $3+$ هستند که مهم‌ترین آنها در زمین‌شناسی عبارتند از Eu^{2+} و Ce^{3+} . این دو کاتیون نسبت به حالت اکسایشی $3+$ به ترتیب دارای اندازه کوچکتر و بزرگتری هستند. REE‌ها اختلاف‌هایی در رفتار زمین‌شیمیایی خود دارند که دلیل آن کاهش یکنواخت اندازه-ی یونی با افزایش عدد اتمی است [۸].

بیهنجاری Ce

آب دریا غنی‌شدگی تدریجی را از REE سبک به REE سنگین و بیهنجاری منفی را در Ce نشان می‌دهد. این بی-هنجاری به وسیله Ce/Ce^* بیان و مقادیر بالاتر از ۱ بی-هنجاری مثبت و مقادیر کمتر از ۱ بی-هنجاری منفی خوانده می‌شود [۸]. بیهنجاری منفی Ce نشان دهنده‌ی این است که REE‌ها در زمان تشکیل فسفات‌ها از آب دریا تامین شده‌اند. مقدار Ce از برون‌یابی Ce بر اساس غلظت La و Nd به دست می‌آید $Ce_n/Ce^* = \sqrt{[(La)(Nd)]}$. که n در این فرمول نشان دهنده‌ی Ce بهنجار شده با شیل میانگین (NASC) است [۱۷]. بی‌هنجاری Ce در پاسخ به اکسایش Ce^{3+} به Ce^{4+} و ته نشینی Ce^{4+} از محلول به صورت CeO_2 صورت می‌گیرد [۱۸] و در پی آن شسته و در نتیجه یک بیهنجاری منفی Ce را ایجاد می‌کند. بیهنجاری Ce در کانی-های درجای دریایی بوسیله‌ی عمق کنترل می‌شود و در آب-های کم عمق تهی‌شدگی و در بخش‌های عمیق‌تر غنی‌شدگی نشان می‌دهد [۱۹]. ولی بنابه نظر [۲۰] در کانی‌های گروه آپاتیت بیهنجاری Ce به طور مستقیم تحت تاثیر شرایط Oxic آب دریا قرار دارد.



شکل ۴ الف- ارتباط مستقیم بین تغییرات U و Σ REE نشان دهنده این است که اورانیوم و REEها خاستگاه مشترکی در فسفریتها دارند
ب- رابطه‌ی معکوس بین U و CaO منعکس کننده‌ی عدم ارتباط بین آنها است

الگوی REE کانسار فسفات بناری

در شکل (۵) الگوی پراکنش ۷ نمونه برداشت شده از افق فسفات بناری، بهنجار شده با NASC مشخص شده‌اند. به طور کلی غنی شدگی Σ REE بسیار پایین است و الگوهای REE بهنجار شده به NASC، در گستره‌ی بین $0.1 >$ تا $1 <$ قرار می‌گیرند. دو ویژگی اصلی که به وسیله‌ی الگوهای REE دریای

مدرن بهنجار شده با شیل قابل تشخیص‌اند، عبارتند از بیهنجاری منفی Ce و دیگری تهی شدگی نسبی HREE، که این الگو در فسفات‌های رسوبی بناری نیز مشاهده می‌شود [۱۹]. در این شکل مشاهده می‌شود که دو الگوی توزیع REE متفاوت، ولی با روند تقریباً یکسان وجود دارند. از این الگوها می‌توان گفت که شرایطی که در زمان تشکیل فسفریت‌ها حاکم

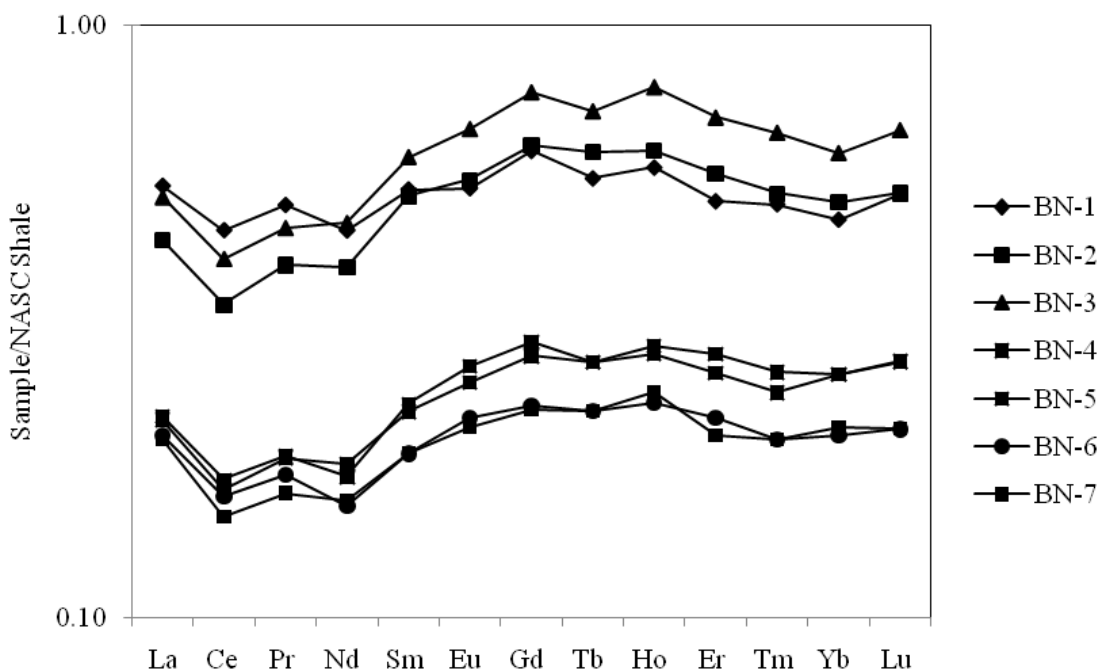
نسبت به HREE و یک بیهنجاری منفی Ce در نمونه‌ی KS-2 وجود دارد. این بیهنجاری منفی نشان دهنده‌ی همان شرایطی است که در زمان تشکیل فسفریت‌ها بر گستره‌ی آب دریای آن زمان نیز وجود داشته است.

تفاوت بین دو کانسار در میزان تمرکز عناصر نادر خاکی در نمونه‌ی KS-2 و الگوی REE مسطح نمونه‌های KS-1، KS-4، KS-5، KS-6 و KS-7 است، اما تهی‌شدگی LREE نسبت به HREE و غنی‌شدگی MREE هر چند به طور جزئی در تمام نمونه‌ها وجود دارد ولی الگوی مسطح موجود در نمونه‌های کانسار فسفات کوه سفید خود دلیلی بر خاستگاه دریایی رسوب‌هاست. تهی‌شدگی HREE می‌تواند نشانگر (۱) تاثیر تغییر و تبدیل در طی دیاژنز، (۲) تاثیر فرآیند هوازدگی باشد، و (۳) یا اینکه آب دریای اولیه، الگوی REE مختلفی را در تاریخ زمین‌شناسی، طی فرایند شکل‌گیری لایه‌های فسفات داشته است [۱]. چنانکه در شکل (۶) مشاهده می‌شود تهی‌شدگی HREE در KS-2 نسبت به بقیه‌ی نمونه‌ها زیادتر است. این تهی‌شدگی نمی‌تواند ناشی از هوازدگی سطحی باشد.

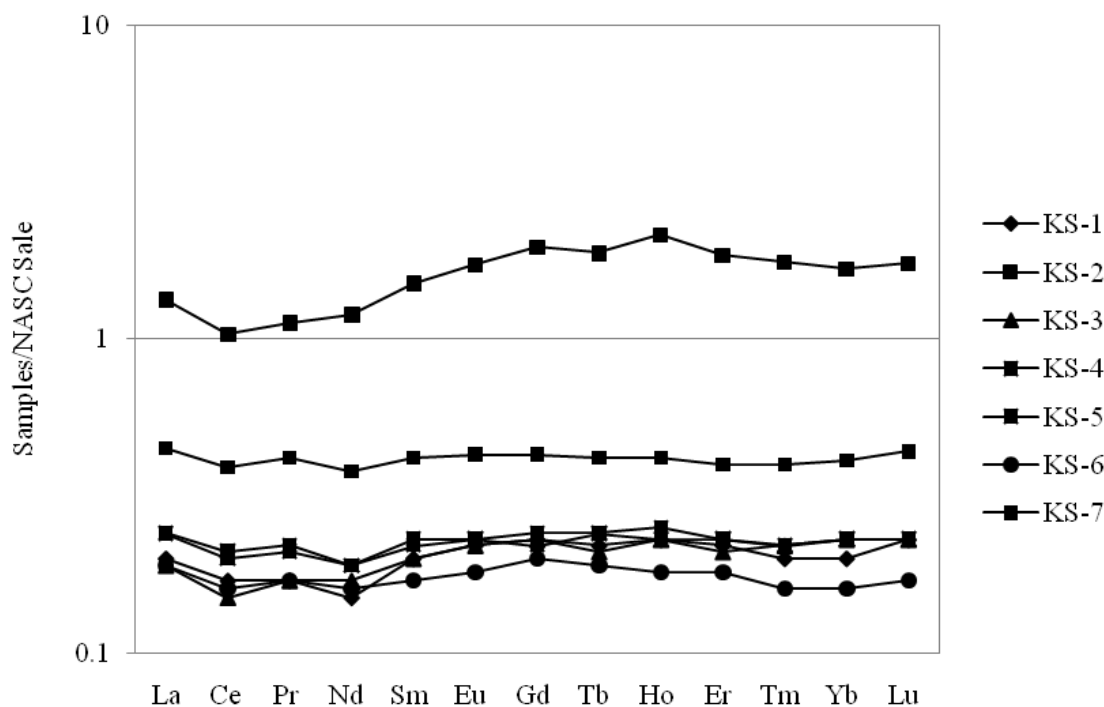
بوده همان شرایطی است که بر گستره‌ی آب دریای آن زمان نیز وجود داشته است. بیهنجاری منفی Ce نشان می‌دهد که این بیهنجاری منفی نشانگر الگوی مشابه با آب دریا در زمان شکل‌گیری فسفات‌هاست که به صورت یک تهی‌شدگی بسیار اندک LREE نسبت به HREE و یک غنی‌شدگی از MREE-ها نسبت به LREE دیده می‌شود. از LREE‌ها به سمت MREE‌ها یک شیب مثبت قابل مشاهده است که در نمونه BN-3 بیشتر است و دو عنصر Ho و Gd غنای بالایی نسبت به نمونه‌های دیگر دارند. پدیده‌ی قابل توجه دیگر در این شکل برآمدگی MREE‌ها، ناشی از انحلال کانی‌های آهن‌دار حمل‌کننده‌ی آن‌هاست که در شرایط کاملاً احیایی (شرایط احیایی بیشتر) و متعاقب آن ورود REE به درون خلل و فرج-های کانی‌های فسفاتی در آن به صورت خودزا شکل گرفته‌اند [۲۱].

الگوی REE کانسار فسفات کوه سفید

الگوی REE نمونه‌های کوه سفید در شکل (۶) رسم شده است، در این الگو مشاهده می‌شود که یک تهی‌شدگی در LREE



شکل ۵ الگوی تغییرات REE بهنجار شده نسبت به NASC [۱۷] برای کانسار فسفات بناری، یک غنی‌شدگی در MREE را نسبت به HREE و LREE نشان می‌دهد، LREE نسبت به HREE به‌طور جزئی تهی‌شدگی دارد و Ce نیز یک بیهنجاری منفی نشان می‌دهد. این بیهنجاری منفی نشان دهنده‌ی شرایط آب دریای اولیه در زمان شکل‌گیری فسفات‌های مورد بررسی است.

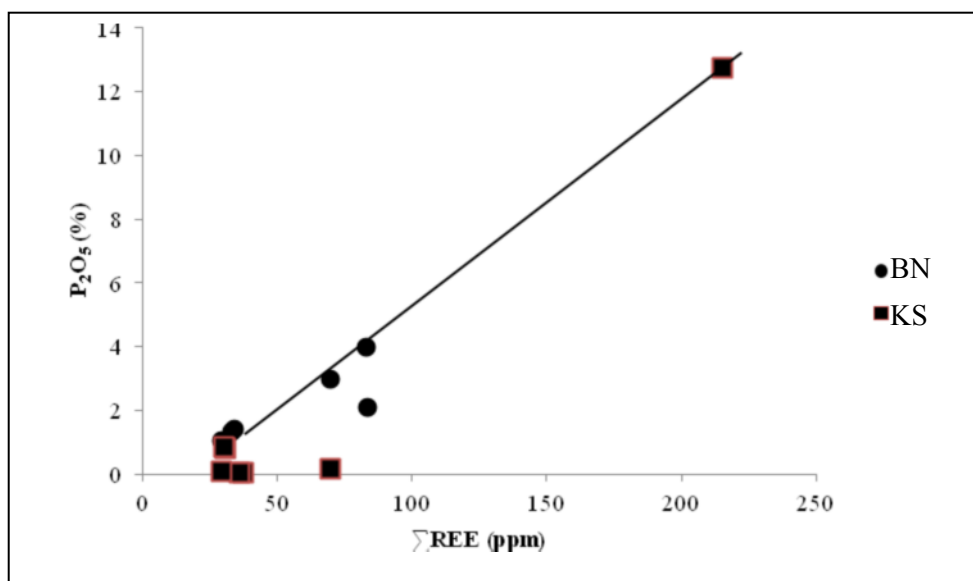


شکل ۶ الگوی تغییرات REE بهنجار شده نسبت به NAC [۱۷] کانسار فسفات کوه سفید.

ترکیب شدن آن با کانی‌های رسی و تخریب کانی‌های محتوای REE. ممکن است باعث تمرکز بیشتر این عناصر شود [۲۲]. با توجه به مطالب یاد شده می‌توان گفت ته‌نشینی REE و PO_4^{3-} محدود به شرایط بدون اکسیژن است. [۱۶] معتقد است که طی رسوبگذاری آپاتیت از آب دریا، بخشی از کلسیم به وسیله REE‌های سه ظرفیتی جایگزین می‌شود. در این حالت جاننشینی به دو فاکتور زمین‌شیمیایی (مانند توانایی جاننشینی عناصر در محیطی که آپاتیت تشکیل می‌شود) و شیمی بلور (مانند ظرفیت ساختار آپاتیت برای پذیرش یون‌های خارجی) بستگی دارد [۱۲] تبدیل سیلیس زیست نهاد به کوارتز نیز ممکن است اندکی ترکیب REE را تغییر دهد [۲۳]. بررسی شیل‌های دارای ماده‌ی آلی و گرهک‌های فسفاتی در Kansas و Oklahoma پیشنهاد می‌کند قارچ و باکتری‌های موجود در فسفریت، به طور انتخابی باعث غنی‌شدگی MREE شده است [۲۴] همچنین ماده‌ی آلی موجود در شیل میزبان و لایه اکسی - هیدروکسیدی که در اطراف دانه‌ها و گرهک‌های فسفاتی وجود دارد در غنی‌شدگی MREE می‌تواند نقش داشته باشند [۱۸]. به طور کلی غنی‌شدگی در MREE را می‌توان به عنوان عدم تاثیر دیاژنز بر فسفریت‌ها در نظر گرفت [۱۹].

نقش شرایط دریایی و کانیایی در پراکندگی REE

خاستگاه دریایی که در تشکیل کانی‌های محتوای REE نقش دارد، با سه زون مشخص می‌شود، که عبارت اند از: (۱) زون نیمه اکسیژن (۲) زون کاهش سولفات (۳) زون متانوژنز باکتریایی [۲۲]. REE در فسفات‌ها به صورت درجه، در رسوب-ها و احتمالاً در منطقه‌ی کاهش سولفات و متانوژنز باکتریایی رسوب می‌کند. بیشتر عناصر REE و Y در فلوئورآپاتیت، که کانی اصلی فسفاتی در دو کانسار فسفات مورد بررسی است، تمرکز یافته‌اند [۱۴]. از طرف دیگر به دلیل اینکه بین P_2O_5 و REE همبستگی مثبت وجود دارد (شکل ۷) می‌توان به این نتیجه رسید که کانی فلوئورآپاتیت، حمل‌کننده‌ی اصلی REE‌هاست [۲۱]. به عبارت دیگر ساختار باز منشوری و ششگوشی فلوئورآپاتیت و مشابه بودن شعاع یونی REE‌ها با Ca، باعث جایگزینی یکرختی آن‌ها و در نتیجه غنی‌شدگی بالای این عناصر می‌شود [۱]. با توجه به حضور فراوان اکسید آهن در نمونه‌های دارای کانی‌های فسفاتی، می‌توان نتیجه گرفت که غنی‌شدگی در REE‌ها در کانسار فسفات بناری و نمونه‌ی KS-2 به دلیل حضور کانی‌های آهن‌دار است. افزایش سریع در میزان فسفات آب نفوذی در پی تخریب ماده‌ی آلی و



شکل ۷ همبستگی مثبت بین P_2O_5 و REE نشان دهنده‌ی مشابه بودن شرایط حمل در محیط رسوبی است.

برداشت

۱- اکسید اصلی در نمونه‌های مورد بررسی CaO است. میزان تمرکز P_2O_5 در دو افق محدود بوده و میانگین آن کمتر از ۲/۲ درصد است که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست. رسم نمودار Fe_2O_3/TiO_2 نسبت به $Al_2O_3/Al_2O_3 + Fe_2O_3$ یک تغییر در شرایط محیط تشکیل از پلاژیک به ساحل را نشان می‌دهد.

۲- بیشترین میزان عناصر کمیاب در افق فسفات کوه سفید وجود دارد، حضور این عناصر به ساختار کانی آپاتیت نسبت داده می‌شود.

۳- غنی‌شدگی ΣREE در دو کانسار بسیار پایین است و الگوهای REE بهنجار شده به NASC در افق‌های فسفات‌دار بیهنجاری منفی Ce و غنی‌شدگی MREE را نشان می‌دهند.

۴- بیهنجاری منفی Ce الگوی مشابه آب دریا و غنی‌شدگی در میزان MREE شرایط احیایی یا شرایط بدون اکسیژن را در زمان شکل‌گیری افق‌های فسفات نشان می‌دهند. MREE به وسیله همبافتهای آهن‌دار از بستر دریا جمع شده و پس از انحلال آن‌ها در شرایط کاملاً احیایی، MREE به داخل خلل و فرجی که کانی‌های فسفاتی در حال تشکیل، وارد می‌شوند و به این دلیل MREE افزایش می‌یابد.

بیهنجاری منفی Ce و غنی‌شدگی MREE مبین تامین REE از آب دریا است.

مراجع

- [1] Chunhua Shi., Ruizhong Hu, "REE geochemistry of Early Cambrian phosphorites from Gezhongwu Formation at Zhijin", Guizhou Province, China, Chinese Journal of Geochemistry, 24 (2005) 2.
- [2] Jarvis I., Burnett W.C., Nathan Y., Almbaydin F.S.M., Attia A.K.M., Castro L.N., Flicoteaux R., Hilmy M.E., Husain V., Qutawnah A.A., Zanin Y.N., "Phosphorite geochemistry: state of the art and environmental concerns.", *Eclogae Geologicae Helvetiae*, 87 (1994) 643-700.
- [3] Shao-Yong Jiang, Zhao Hai-Xiang, Chen Yong-Quan, Yang Tao, Yang Jing-Hong, Ling Hong-Fei, "Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian black shale sequence in Mufu Mountain of Nanjing", Jiangsu province, Chin. Chemical Geology, (2007) 584-604.
- [۴] هلالات ه، بلورچی م، "زمین‌شناسی ایران، فسفات ۱۹"، انتشارات سازمان زمین‌شناسی، (۱۳۷۳) ۳۶۲ صفحه.
- [۵] صابری ع، "بارسازی و پتانسیل‌یابی کانسارهای فسفات در محدوده‌ی استان فارس تا خوزستان با استفاده از سنجش از

- related variations in geochemistry of Phosphorite", from the Negev, *Chemical Geology*, 189 (2002) 213-230.
- [16] Dubinin A. V., "Geochemistry of Rare Earth Elements in the Ocean, Lithology and Mineral Resources", 39 (2004) 289-307.
- [17] Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L., "the "North American shale composite": its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica ET Cosmochimica Acta*, 48 (1984) 2469-2482.
- [18] Chen Duo Fu, Dong Wei Quan, Liang Qi, "Chen Guang Qian, Xian Pei Chen, Possible REE constrains on the depositional and diagenetic environment of Doushantuo Formation phosphorites containing the earliest metazoan fauna, *Chemical Geology*", 201 (2003) 103-118.
- [19] Shields G., Stille P., "Diagenetic constrains on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites.", *Chem. Geol*, 175 (2001) 29-48.
- [20] Mearthur J.M., Walsh J.N., "Rare- Earth Geochemistry of phosphorites", *Chem. Geol*, 47 (1984) 340-390.
- [21] Wigley, "Rochelle and Compton S. John, Oligocene to Holocene glauconite-phosphorite grains from the Head of the Cape Canyon on the western margin of South Africa.", *Deep-SEA RESEARCH PART II*, 54 (2007) 1375-1395.
- [22] Rasmussen Birger, "early – diagenetic REE-phosphate minerals in marine sandstones: a major sink for oceanic phosphorus.", *American Journal of Science*, 296 (1996) 601-632.
- [23] Piper D.Z., Perkins R.B., Rowe H.D., "Rare-earth elements in the Permian Phosphoria Formation: Paleo proxies of ocean geochemistry", *Deep-Sea Research* 54(2007) 1396-1413.
- [24] Kidder D.L., Eddy-Dilek C.A., "Rare earth element variation in phosphate nodules from midcontinent Pennsylvanian cyclothem", *Sedimentary Research* 64 (1994) 584-592.
- دور و GIS، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید چمران اهواز، (۱۳۸۸) ۱۶۴ صفحه.
- [۶] دمیری ک، "زمین شناسی، زمین شیمی و زایش رخدادهای فسفات سازند پایده در جنوب غرب ایران"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید چمران اهواز، (۱۳۸۹) ۱۴۶ صفحه.
- [7] Fazio A.M., Scasso R.A., Castro L.N., Carey S., "Geochemistry of rare earth elements in early-diagenetic Miocene phosphatic concretions of Patagonia, Argentina: Phosphogenetic implications", *deep-Sea Research II*, 54 (2007) 1414-1432.
- [۸] کریمزاده ثمرین ع، "کاربرد داده های ژئوشیمیایی"، تالیف: هاگ، رولینسون، انتشارات دانشگاه تبریز، (۱۳۸۱) ۴۵۰ صفحه.
- [۹] ملک قاسمی ف، سیمونز ت، اسلانسکی م، "زمین شناسی فسفات های رسوبی"، انتشارات فروغ آزادی، چاپ اول (۱۳۸۲). ۳۵۳ صفحه.
- [10] Knight I., "Robin, Phosphates and phosphogenesis in the Gault Clay (Albin) of the Angola-Paris Basin", *Cretaceous Researc*, 20 (1999) 507-521.
- [11] Stamatakis G., "Michael, Phosphate deposits of Neogene age in Greece. Mineralogy, Geochemistry and genetic implications.", *Chemie der Erde*, 64 (2004) 329-357.
- [12] Wael Saied A. M., "Geology of the early paleogene phosphorite deposits of northwestern Saudi Arabia King Fahd university of Petroleum & Minerals", Dhahran, Saudi Arabia (1996) 399.
- [13] Brookfield M. E., Hemmings D. P., Van Straaten P., "Pale environments and origin of the sedimentary phosphates of the Napo formation", 28 (2009) 180-192.
- [14] Altschuler Z. S., "the geochemistry of trace elements in marine phosphorites, *Society of economic paleontologists and Mineralogists publication*", 29 (1980) 19-30.
- [15] Soudry David, "Ehrlich Sarah, Olga Yoffe and Nathan Yaacov, Uranium Oxidation state and