

تقدير محتوى العناصر الأرضية النادرة (REE) في صخور فوسفات عكاشات
(الباليوسين) في الصحراء الغربية العراقية، باستخدام المعالجة الكيميائية - طريقة
الأشعة السينية الوميضية

سالم محمود الدباغ* و قتيبة توفيق اليوزبكي**
*كلية العلوم - جامعة الموصل
**مركز بحوث السدود والموارد المائية - جامعة الموصل

الخلاصة

تغطي طريقة (XRF) متطلبات التحليل النوعي والكمي لمدى واسع من العناصر الرئيسية والثانوية والأثرية بما في ذلك مجموعة العناصر الأرضية النادرة (REE) في الصخور والرواسب. وبالرغم من اغتناء صخور الفوسفات بشكل عام بمجموعة (REE) مقارنة بأنواع الصخور الشائعة (الجيرية والرملية والطفل)، إلا إن هناك أعداد قليلة من هذه العناصر مثل La و Ce و Nd يمكن تحليلها بطريقة (XRF) بشكل مباشر. بينما يتطلب تحليل بقية REE إجراء معالجات كيميائية مسبقة للنماذج القياسية والمجهولة تهدف إلى جعلها متشابهة بمادة الحشوة (التركيب الأساس) والتقليل من التداخلات الطيفية مع الخطوط التحليلية لمجموعة REE، فضلا عن رفع تراكيز REE إلى مستويات تكفي لتحسس خطوطها (سلسلة خطوط L) وقياس شدتها بجهاز (XRF) والتي تمثل محور الدراسة الحالية. تتضمن المعالجة الكيميائية مراحل رئيسية: تهدف الأولى إلى هضم مسحوق النموذج بحوامض النترريك والهيدروكلوريك والهيدروفلوريك والبيروكلوريك، وتشمل المرحلة الثانية على فصل العناصر بعدد تأكسدي أكبر أو يساوي +٢ بشكل أوكزالات وحسب قابلية ذوبانها. ويعقب ذلك إذابة راسب الأوكزالات ومن ثم إعادة ترسيبها (بضمونها مجموعة REE) في المرحلة الثالثة بشكل هيدروكسيدات على حامل من هيدروكسيد الألمنيوم. وخضعت أقراص من هذه الرواسب إلى التحليل بواسطة (XRF). وتم تقييم نتائج طريقة التحليل الحالية من خلال الصحة والدقة التحليلية التي كانت أفضل من ١٠% و ٣% على التوالي.

المقدمة

تستحوذ طريقة طيف الأشعة السينية الوميضية (Ray Fluorescence Spectrometry) على اهتمام العاملين في المؤسسات الجيولوجية الأكاديمية منها والصناعية على حد سواء. وجاء هذا المستوى من الاهتمام بهذه الطريقة بسبب طبيعتها غير الهدامة وسرعة

قياساتها، فضلا عن سهولة التعامل مع طيفها. وحسب (Levinson, 1980) يفضل استخدام طريقة (XRF) في تقدير محتوى أكثر من ٤٠ عنصرا بضمنها جميع العناصر الأرضية النادرة (Rare earth elements, REE) باستثناء عنصر البروميثيوم (Pm). وعمليا تبدو هذه الملاحظة صحيحة بالنسبة للعناصر الأخرى، أما عناصر مجموعة الـ (REE) فإن الحالة تبدو غير ذلك تماما، إذ يتطلب الأمر إجراء القياس بالمعالجات الكيميائية لنماذج الصخور المختلفة ومنها الفوسفورايت محور الدراسة الحالية بالرغم من كون الفوسفورايت أكثر الصخور الرسوبية استضافة لهذه العناصر (Altschuler, 1980; Gunn, 2003)، قبل قياس تراكيزها بتقانة (XRF) أو الأجهزة الطيفية الأخرى (Nelson, 1972; Sen Gupta, 1977; Al-Hafdh, 1985). وتهدف المعالجات الكيميائية الى زيادة تراكيز REE بمستويات كافية لتأمين إجراء قياسات لشدة ذروات أكبر عدد من REE بواسطة جهاز (XRF)، فضلا عن تقليل التباين في مادة الحشوة (Matrix) للنماذج المجهولة مقارنة بالنماذج القياسية. وبالرغم من الفوائد المذكورة؛ فإن المعالجات الكيميائية تجعل من تقانة (XRF) طريقة هدامة للنموذج، غير أن أمر الحصول على نتائج تحليلية شاملة لعناصر REE وموثوق بها يبرر فقدان تقانة (XRF) لأحد ميزاتها المهمة في التحليل.

طرق المعالجة والتحليل

المعالجات الكيميائية :

اختير ٢٣ إنموذجا من مسحوق الفوسفورايت حجم (250 mesh) التي تحتوي على أكثر من ٢٢% من خامس أكسيد الفوسفور و ٥ نماذج قياسية عالمية (international standards) وهي (SO-1 و SK-1 و SK-2 و SY-2 و SY-3) (Sen Gupta, 1977) لتغطي مدى واسع من تراكيز العناصر الأرضية والتي ستستخدم كنماذج مرجعية لحساب تراكيز هذه العناصر في نماذج الفوسفورايت. خضعت نماذج الفوسفورايت والنماذج القياسية لنفس المعالجات الكيميائية المحورة عن (Al-Hafdh, 1985) والتي تتضمن المراحل التالية:

إذابة الإنموذج: يوضع حوالي ٢ غرام من الإنموذج في بيكر نوع تيفلون (teflon beaker) ، ويضاف بالتعاقب ٣ مللتر من حامض النتريك المركز HNO_3 ثم ٣ مللتر من حامض الهيدروكلوريك المركز HCl ثم ١٠ مللتر من حامض الهيدروفلوريك HF (تركيز ٤٨%). يغطى البيكر ويسخن على حمام رملي بدرجة حرارة واطئة لمدة ساعة. يبخر لحد الرطوبة، ثم يبرد.

يضاف ٦ مللتر من حامض الهيدروفلوريك، ثم ٥ مللتر من حامض البيروكلوريك $HClO_4$. يسخن لتبخير البيروكلوريك، ثم تغسل جوانب البيكر بأقل كمية من الماء، ويعاد تسخينه، وبعد تبريده، يضاف ٣٠ مللتر من مزيج من حامض النتريك (تركيز ١٠%) وبيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 (تركيز ٥%)، ويسخن الخليط في دورق مخروطي (حجم ٤٠٠ مللتر) الى حدود الغليان لاستكمال عملية إذابة الخليط تمهيدا للمعالجة التالية.

ترسيب الأوكزالات: يضاف ١٥ مللتر من أوكزالات الأمونيوم الى المحلول في الدورق المخروطي ويسخن لحد الغليان. ويجري تعبير الدالة الحامضية للمحلول الى (pH = 2-2.5) بواسطة محلول الأمونيا (تركيز ٥٠% حجم/حجم). ويترك دورق المحلول فوق حمام رملي لحد قريب من نقطة الغليان لمدة ٤ ساعات عند pH=2.5. ثم يترك دورق المحلول الى اليوم التالي (حوالي ٩ ساعات) لترسيب الأوكزالات. يرشح الخليط باستخدام ورقة ترشيح نوع (whatman No.540)، ويغسل الراسب على ورقة الترشيح بمحلول أوكزالات الأمونيوم (تركيز ١%)، ثم يعاد إذابة الراسب خلال ورقة الترشيح الى دورق مخروطي حجم ٤٠٠ مللتر باستخدام حامض النتريك (تركيز ٢٠% حجم/حجم) المسخن لدرجة الغليان. تغسل ورقة الترشيح بحوالي ٦٠ مللتر من حامض النتريك (٥%) الى الدورق المخروطي، ويضاف ٣ مللتر من حامض البيروكلوريك، ثم يسخن لحد الرطوبة. يضاف ٣٠ مللتر من مزيج من حامض النتريك (١٠%) وبيروكسيد الهيدروجين (٥%) ويسخن لحين إذابة الراسب. يخفف الى حجم ١٠٠ مللتر بالماء المقطر، ويخضع المحلول النهائي للمعالجة التالية.

ترسيب الهيدروكسيدات: يضاف الى المحلول النهائي ٥٠ مللتر من محلول الألمنيوم القياسي (Al standard solution) و ٢ مللتر من محلول ثنائي أوكسيد الكبريت المشبع (SO_2). ويجري تعبير الدالة الحامضية للمحلول الى (pH = 11) بواسطة محلول الأمونيا (تركيز ٥٠% حجم/حجم)، ثم يترك لمدة ساعة واحدة. ثم يرشح المحلول باستخدام ورق ترشيح (whatman, 541). يغسل الراسب على ورقة الترشيح بحوالي ١٠ مللتر ماء مقطر (يكرر الغسل مرة واحدة)، ويجفف الراسب على ورقة الترشيح عند ٦٠ درجة سلزوية. ثم تحفظ داخل مجففة (desiccator) لحين عمل أقراص لغرض تحليلها بجهاز الأشعة السينية الوميضية.

التحليل بجهاز الأشعة السينية الوميضية (XRF):

خضعت أقراص نماذج الدراسة والنماذج القياسية العالمية (SO-1 و SK-1 و SK-2 و SY-2 و SY-3) المعالجة كيميائيا في الفقرة السابقة الى قياسات شدة خط تحليل ($L\alpha_1$)

للعناصر الأرضية النادرة La و Ce و Pr و Nd و Sm و Eu و Gd و Tb و Dy و Ho و Er بجهاز XRF نوع (Philips, PW 1450/10 Sequential X-ray spectrometry) في قسم علوم الأرض بجامعة الموصل عام (٢٠٠٢) وباستخدام أنبوبة أشعة عنصر الموليبدنيوم (المشغلة بتيار ٤٠ ملي أمبير وفرق جهد ٦٠ كيلو فولت)، والموجه الناعم (fine collimator) والبلورة المحللة نوع LiF200 والعداد الغازي (flow counter) وزمن عد ٦٠ ثانية. وتم التصحيح لشدة المرجعية (background)، فضلاً عن تكرار قياس إنموذج قياسي ثابت وهو (SY-3) لغرض تصحيح الانحراف في قياس الجهاز طيلة فترة التحليل.

النتائج والمناقشة

تم استنباط العلاقة بين الشدة الصافية المصححة مع التركيز بالنسبة للنماذج القياسية وتحديد المعادلة الرياضية المتحكم بها والخاصة بعناصر REE التي سبق تشخيصها وتحسسها خلال التحليل النوعي بجهاز (XRF). وبالاعتماد على الأشكال المعيارية ومعادلاتها الرياضية، جرى حساب محتوى REE في نماذج الفوسفورايت (جدول ١) مع الأخذ بنظر الاعتبار أفضل قراءات الشدة الصافية للنماذج القياسية لكل من عناصر REE التي تحقق دقة وصحة مقبولتين. يصاحب التحليل الكمي بجهاز (XRF) عادة أخطاء تحليلية تقع في مجموعتين: الأولى هي الأخطاء النظامية وتشمل الاختلافات بمادة الحشوة (المكونات الرئيسية للصخرة) والحجم الحبيبي لمسحوق النماذج وتعدد حالة التأكسد للعنصر والموقع الذي يشغله العنصر في المعدن (مثلاً: رباعي الأوجه أو ثماني الأوجه) (Zusma, 1967). أما معالجة الأخطاء الناجمة عن الاختلافات بمادة الحشوة، فهي تشكل اهتمام العديد من الباحثين في هذا المجال (Hutchinson, 1974 ; Hower, 1959). كما يمكن التقليل من الأخطاء الناجمة عن الحجم الحبيبي باستخدام مسحوق بحجم معين (مثلاً 250 mesh). أما المجموعة الثانية فهي الأخطاء العشوائية التي يمكن تقليلها باستخدام طريقة عد الزمن الثابت (fixed time) والتي تتفوق عملياً على طريقة عد العدادات الثابتة (fixed counts) (Hower, 1959 ; Reynolds, 1963 ; Jenkins & DeVries, 1976).

جدول (١): تراكيز العناصر الأرضية النادرة مرتبة حسب أعدادها الذرية (ج.م.م).

النماذج	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	المجموع
1/14R	60.4	137.6	21.6	28.0	8.5	0.4	3.3	1.1	3.0	5.7	5.9	275.5
1/16R	58.6	135.7	20.2	22.9	8.6	0.3	3.4	1.0	2.8	5.3	5.5	264.4
1/28R	60.5	254.3	18.4	11.8	7.8	1.1	3.4	1.0	3.8	5.3	5.6	373.0
1/24	64.1	136.8	21.1	277.0	9.2	0.5	3.4	1.3	3.7	5.9	6.0	528.9
1/25	56.9	13.2	20.5	20.8	8.4	0.7	3.9	1.8	5.8	6.6	8.6	271.2
1S0R	58.0	137.3	21.5	29.3	9.1	0.7	3.6	1.0	3.0	5.7	6.1	275.4
1S7R	58.1	136.7	20.4	20.8	9.0	0.8	3.4	1.1	3.0	5.5	4.9	263.5
1S10R	62.7	139.7	20.7	22.7	8.5	1.3	3.1	1.2	2.8	5.4	5.1	273.1
1S15R	46.9	263.4	17.0	3.5	7.2	1.4	2.9	1.6	4.8	5.1	5.8	259.7
2/19R	66.0	139.0	21.0	25.2	8.7	0.6	3.7	1.6	4.3	6.1	7.1	283.2
2/24R	104.8	151.3	22.6	40.6	11.4	1.1	4.8	1.5	5.4	6.9	9.8	360.3
2/25R	11.1	704.4	5.10	0.0	5.5	1.9	1.5	0.0	0.0	3.7	0.8	734.0
2/28R	73.8	144.5	21.1	31.1	9.8	0.7	3.8	1.2	3.7	6.1	6.8	302.5
2/30R	68.7	134.7	17.8	6.8	21.1	2.6	2.8	0.7	2.3	7.8	9.4	274.6
7AR	64.4	140.1	20.6	25.9	8.4	1.3	3.5	1.4	4.5	5.6	5.8	281.6
11BR	34.7	489.9	11.0	0.0	6.7	1.3	2.0	0.1	2.5	4.1	3.2	555.4
BH7R	63.6	141.5	20.5	25.9	8.6	0.6	3.4	1.0	3.1	5.6	5.9	279.8
BH9R	19.8	581.9	8.20	0.0	6.7	1.0	2.3	0.3	1.1	3.8	2.3	627.5
BH10R	73.9	158.9	18.1	1.0	25.6	4.3	3.6	1.4	6.7	7.4	10.5	311.4
100/2R	57.6	113.8	20.1	20.6	8.3	1.3	3.2	1.1	2.8	6.1	5.6	240.3
100/3R	66.3	149.6	21.3	28.8	9.0	1.0	3.9	1.7	6.6	6.0	7.5	301.8
OL143R	61.5	143.0	20.8	24.3	8.1	0.6	3.5	1.4	5.0	5.5	6.4	280.1
L160R	66.8	141.3	21.1	24.4	9.0	1.2	3.4	1.6	5.8	5.9	7.5	288.1
L160 ₍₂₎ R	85.8	149.3	23.1	17.8	10.3	1.6	4.2	1.4	4.7	6.9	7.5	312.5
Min.	11.1	113.8	5.1	0.0	5.5	0.3	1.5	0.0	0.0	3.7	0.8	240.3
Max.	104.8	704.4	23.1	277.0	25.6	4.3	4.8	1.8	6.7	7.8	10.5	734.0
Mean	60.2	206.7	18.9	29.6	9.7	1.2	3.3	1.1	3.8	5.8	6.2	346.6

ويبدو من ما تقدم ان الإختلافات في مادة الحشوة لنماذج الفوسفورايت مقارنة بالنماذج القياسية العالمية تمثل أكثر الأخطاء أهمية في قياسات جهاز (XRF) لمجموعة REE ، فضلا عن ذلك فان قياسات خطوط تحليل REE بجهاز (XRF) تواجه الصعوبات التالية:

- لا يمكن الحصول على خطوط سلسلة (K) لمجموعة REE بسبب طاقتها العالية التي لا توفرها أنبوبة أشعة الموليبدنوم المستخدمة في الدراسة الحالية.

ولا يمكن استخدام أنبوبة الأشعة من نوع التتكتستن أو الذهب بسبب تداخل طيفهما مع خطوط تحليل REE.

- اعتمدت قياسات شدة ذروات REE في الدراسة الحالية على خطوط سلسلة (L) التي تعد خطوط منخفضة الحاصل الوميضي (fluorescence yield) مقارنة بخطوط سلسلة (K) (Adler, 1966)، وهذا الأمر يؤدي الى انخفاض شدة خطوط سلسلة (L).

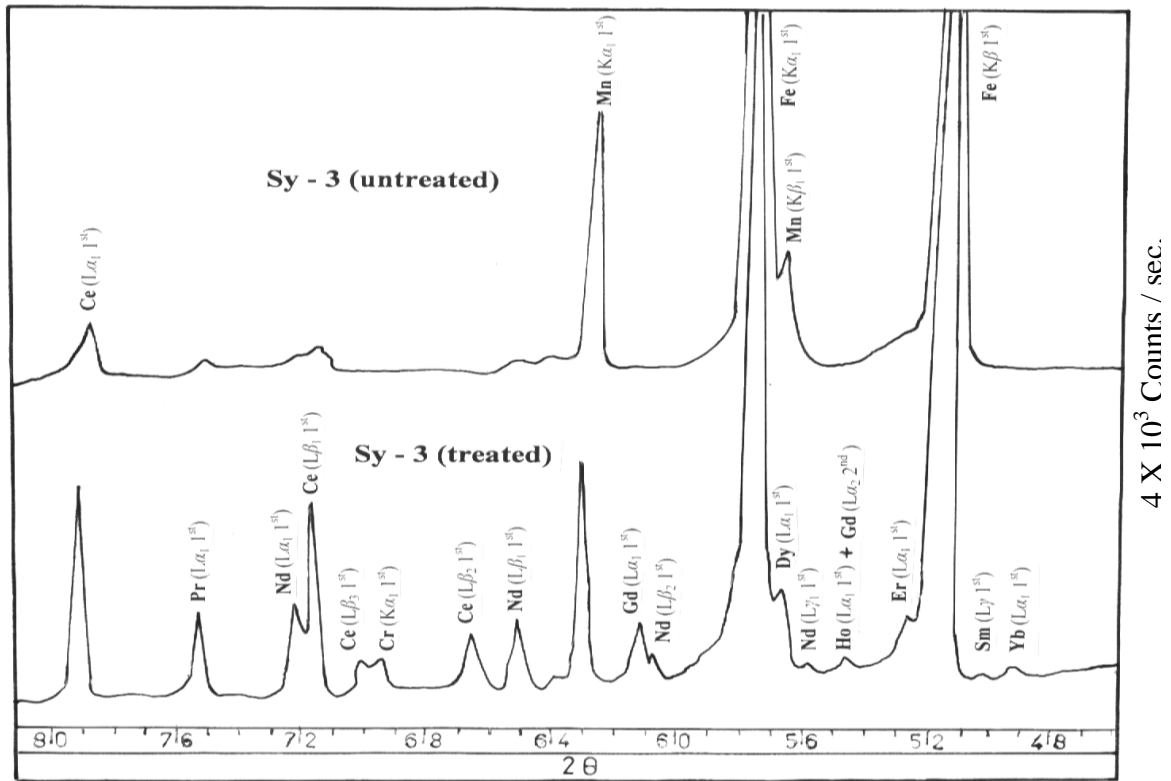
- انخفاض تراكيز REE بشكل عام في الصخور المختلفة، إذ يبلغ مجموع REE في صخور الطفل ٢٢٠ ج.م.م وفي الحجر الجيري ٢٥ ج.م.م وفي الحجر الرملي ٥٠ ج.م.م (Rose et al, 1981). وبالرغم من الارتفاع النسبي لمحتوى REE في الصخور الفوسفاتية والفوسفورايت بشكل عام، إلا أن أغلبها لا يمكن تحسسها بجهاز الأشعة السينية الوميضية عدا اللانثم La و السيريوم Ce والنيوديميوم Nd التي سبق تحليلها بصورة مباشرة في الصخور الفوسفاتية والفوسفورايت (بعمر الأيوسين الأوسط) باستخدام جهاز (XRF) من قبل اسماعيل (١٩٨٦) في قسم علوم الأرض-جامعة الموصل. حققت المعالجات الكيميائية لنماذج الدراسة الحالية والنماذج القياسية العالمية المستخدمة في حساب التركيز الفوائد التالية:

- تؤدي المرحلة الأولى الى فقدان السليكا بشكل أبخرة من فلوريد السليكون SiF_4 وبسبب طبيعة حشوتها السليكاتية؛ يتطلب الأمر إضافة الحوامض بضمنها الهيدروفلوريك والتسخين لحد الجفاف لتأمين فقدان السليكا من النماذج وخاصة العالمية منها المكونة من المعادن السليكاتية.

- يؤدي ترسيب الأوكزالات (المرحلة الثانية) الى فقدان كلي للعناصر التي تشكل أملاح الأوكزالات عالية الذوبان مثل الحديدك والبتواسيوم والصوديوم أو فقدان جزئي لأملاح أوكزالات المغنيسيوم والمنغنيز القليلة الذوبان في الماء أو التي لا تشكل أصلاً أملاح أوكزالات مثل الفوسفور والتيتانيوم بينما تبقى عناصر الألمنيوم والكالسيوم والحديد بشكل أملاح أوكزالات غير الذائبة في الخليط، وذلك بحسب قابلية ذوبانها في الماء (Handbook of chemistry & physics, 1975).

- تؤدي مرحلة إضافة هيدروكسيد الألمنيوم وترسيب الهيدروكسيدات الى إزالة كلية أو جزئية للعناصر التي تكون هيدروكسيدات عالية الذوبان مثل الكالسيوم. وبذلك يبقى في الخليط هيدروكسيدات الألمنيوم والجزء غير الذائب من هيدروكسيدات الحديد والمنغنيز والمغنيسيوم. وهكذا تبدو المعالجة الكيميائية مفيدة في هذه الدراسة للتخلص جزئياً أو كلياً من العناصر التي تتداخل خطوطها مع خطوط تحليل REE، وبالتالي الحصول على نماذج ذات

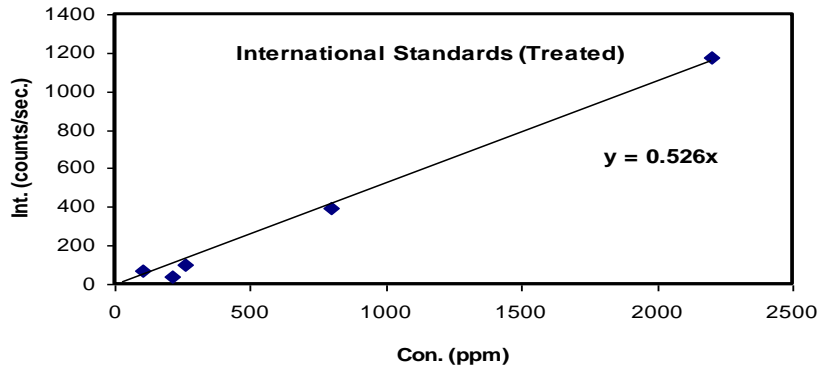
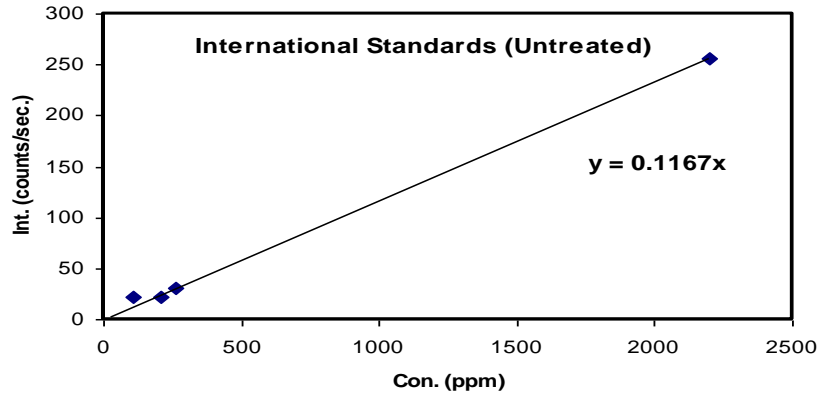
مادة خشوة متشابهة تقريبا وهي هيدروكسيدات الألمنيوم علاوة على تركيز REE في نماذج الفوسفورايت والنماذج القياسية العالمية. ويظهر ذلك بوضوح في شكل (١) الذي يعرض مسح (scan) بين الزاويتين 20 (٤٦- ٨٢) للنموذج القياسي العالمي (SY-3) قبل المعالجة وبعدها. وتبدو خطوط تحليل REE أكثر وضوحا وبذروات حادة في العينة المعالجة للنموذج القياسي، ويلحظ في الشكل (١) نفسه انخفاض عرض خطي الحديد $K_{\alpha 1}$ و $K_{\beta 1}$ والمغنيز بشكل أقل.



شكل (١): مخطط التحليل بالأشعة السينية الوميضية للنموذج

القياسي (SY-3) قبل وبعد المعاملة بطريقة تركيز REE.

جرى حساب نسبة زيادة تركيز السيريوم في العينات المعالجة مقارنة بعينات غير المعالجة بالاعتماد على بيانات الأشعة السينية الوميضية للسيريوم Ce في النماذج القياسية المعالجة وغير المعالجة، وكما يعرضها الشكل (٢). ويلحظ من الشكل نفسه تشابه قيمة انحدار علاقة الشدة الصافية المصححة مع تركيز السيريوم في العينات القياسية المعالجة وغير المعالجة والتي بلغت ٠.٥٢٦ و ٠.١١٦٧ على التوالي التي يساوي حاصل قسمتها ٤.٥٠٧. وهذه القيمة تشابه الى حد كبير حاصل قسمة معدل الشدة الصافية للسيريوم في العينات المعالجة الى نفسها في العينات غير المعالجة وكما مبين أدناه:-



شكل (٢): العلاقة بين تركيز السيريوم والشدة الصافية في النماذج القياسية المنشورة العالمية غير المعاملة والمعاملة بطريقة تركيز REE .

الشدة الصافية للسيريوم في النماذج المعاملة الشدة الصافية للسيريوم في النماذج غير المعاملة =

$$4.587 = 256.5757 \times 11176.942$$

انحدار العلاقة في النماذج المعاملة انحدار العلاقة في النماذج غير المعاملة =

$$4.507 = 0.1167 \times 0.526$$

مما يشير ذلك الى ان نسبة تركيز REE جراء المعالجات الكيميائية بلغت ٤.٥ مرة. جرى حساب الصحة والدقة التحليلية بهدف تقويم طريقة التحليل الحالية. ويوضح الجدول (٢) الصحة التحليلية بالأعتماد على النماذج القياسية العالمية المستخدمة من خلال مقارنة تراكيز REE المحللة بالطريقة الحالية مع تراكيزها المنشورة (1984, Govindaraju). وتم إيجاد الصحة التحليلية حسب العلاقة التالية، والتي بلغت كمعدل ١٠%:

$$\text{الصحة التحليلية} = \frac{\text{التركيزين}}{\text{التركيز المنشور}} \times 100\%$$

جدول (٢): نتائج الصحة التحليلية بين التراكيز المنشورة والمحللة للنماذج القياسية العالمية.

العنصر	النماذج القياسية العالمية	القيم المنشورة (م.م.ج)	القيم المحللة (م.م.ج)	الصحة التحليلية (%)	معدل الصحة التحليلية (%)
La	SY-3	١٣٥٠	١٣٥٠.٤	٠.٠٣	١٤
	ASK-1	١٢٥	٩٧.٣	٢٢.١٦	
	SO-1	٥٤	٧٩.٩	٣٢.٤٢	
	SY-2	٨٨	٨٩.٥	١.٦٥	
Ce	SY-3	٢٢٠٠	٢١٩٤.٨	٠.٠٧	٨
	ASK-1	٢٦٠	٣٠٦.٢	١٧.٧٧	
	SY-2	٢١٠	١٩٦.٧	٦.٣٧	
Pr	SY-3	١٢٥.٠	١٢٥.٠	٠.٠٠	٠
	ASK-1	٢٥.٠	٢٥.٠	٠.٠٠	
Nd	SY-3	٨٠٠.٠	٨٠٠.٠	٠.٠٠	٩
	ASK-1	٩٥.٠	٦٥.٣	٣١.٥٨	
	SO-1	٤٥.٠	٤٤.٢	١.٧٨	
	SY-2	٧١.٠	٧١.٨	١.١٣	
Sm	SY-3	١٠٠	١٠٠.١	٠.١٠	١٧
	ASK-1	١٣	١٠.٧	١٧.٦٩	
	SO-1	٨.٢	١٠.٨	٣١.٧٠	
	SY-2	١٥	١٣.٣	١١.٣٣	
Eu	SY-3	١٤.٠	١٤.٠	٠.٠٠	١١
	ASK-2	٢.٥	٢.٢	١٢.٠٠	
	SO-1	٢.٠	٢.٣	١٥.٠٠	
	SY-2	٢.٤	٢.١	١٢.٥٠	
Gd	SY-3	٥٥.٠	٥٥.٠	٠.٠٠	٢٤
	ASK-1	١٨.٠	٤.٩	٧٢.٧٨	
	SO-1	٦.٠	٦.٠	٠.٠٠	
Tb	SY-3	١١.٠	١٠.٩	١.٠٠	١٩
	ASK-1	٢.٠	١.٥	٢٥.٠٠	
	SY-2	٢.٠	٢.٦	٣٠.٠٠	
Dy	SY-3	٨٠.٠	٨٠.٠	٠.٠٠	٣
	ASK-1	١١.٠	١١.٧	٦.٣٦	
Ho	SY-3	٢٠.٠	٢٠.١	٠.٥٠	٣.٥
	ASK-2	١.٤	١.٥	٧.١٤	
	SY-2	٧.٠	٦.٨	٢.٨٦	
Eu	SY-3	٥٠.٠	٥٠.٠	٠.٠٠	١
	ASK-1	٦.٠	٦.١	١.٦٧	
	SY-2	١٢.٠	١١.٩	٠.٨٣	
المعدل العام					١٠

كما جرى أيضا حساب الدقة التحليلية بالاعتماد على بيانات التحليل لعنصر السيريوم للنموذج القياسي (SY-3) والموضحة بالجدول (٣) باستخدام العلاقة التالية، والتي بلغت ٣%:

$$\text{الدقة التحليلية (معامل الانحراف)} = \frac{\text{الانحراف المعياري}}{\text{المعدل}} \times 100\%$$

جدول (٣): نتائج الدقة التحليلية لعنصر السيريوم في النموذج القياسي (SY-3).

القراءات لعنصر السيريوم في النموذج SY-3	الانحراف المعياري	المعدل	الدقة التحليلية (%)
٢٧١ ، ٢٨٠ ، ٢٨٧ ، ٢٩٣ ٢٦٨ ، ٢٧٨ ، ٢٧٨ ،	٧.٩٩	٢٧٩.٢	٣

الاستنتاجات

يمكن الحصول على نتائج تحليلية لأكثر عدد من مجموعة REE بصحة ودقة تحليلية بلغت أقل من ١٠% و ٣% على التوالي باستخدام طريقة تحليل مركبة تتضمن المعالجة الكيميائية بهدف تركيز REE الى حوالي ٤.٥ مرة، وإزالة العناصر التي لها خطوط تتداخل مع خطوط تحليل الـ REE عند تقييسها بجاز الأشعة السينية الوميضية.

References

- Adler, I.,(1966): X-ray Emission Spectrography in Geology. Elsevier Publishing Company, 258p.
- Al-Hafdh, N.M.,(1985):The Alteration Petrology of the Cheviot Granite. Unpub. Ph.D. Thesis, Univ. of Newcastle. 310p.
- Altschuler, Z.S.,(1980):The Geochemistry of Trace Elements in Marine Phosphorite. Part I : Characteristic abundances and Enrichment. A Symposium of the 10th Inter. Cong. on Sed. By Bentor, 1980 (Edi.). The Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Vol.29,pp:19-30.
- Govindaraju, K.,(1984):Compilation of working Values and Sample Description for 170 International References Sample of Mainly Silicate Rocks And Minerals. GeoStandard Newsletter, CNRS, France pp:3-26.

- Gunn, B.M.,(2003):The Rare Earth Elements,Geokem.(extract from internet).
- Hower, J.,(1959):Matrix Correction in X-ray Spectrographic Trace Element Analysis of Rocks and Minerals, Am. Mineralogist, Vol.44, pp:19-32.
- Hutchinson,C.S.,(1974):Laboratory Handbook of Petrographic Techniques. Awiley – Interscience Publication, 526p.
- Jenkins, R.and DeVries,L.,(1976):Practical X-ray Spectrometry, Philips Technical Library, Springer Verlag, 129p.
- Levinson, A.A.,(1980):Introduction to Exploration Geochemistry, 2nd Edition, Wilmette, Illinois, USA, 924p.
- Nelson Eby,G.,(1972):Determination of Rare Earth,Yttrium and Scandium Abundances in Rocks and Minerals by an Ion Exchange–X-ray Fluorescence Procedure,Analytical chemistry,Vol.44, pp:2137-2143.
- Reynolds, R.C.,(1963):Matrix Correction in Trace Elements Analysis by X-ray Fluorescence Estimation of the Mass Absorption Coefficient by Compton Scattering. Am. Mineralogist, Vol.48,pp:1133-1143.
- Rose, A.W., Haekes, H.E. and Webb, J.S.,(1981):Geochemistry in Mineral Exploration. 2nd Edit. Academic Press, London. 657p.
- 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, Vol.1,pp:149-155.
- Zussman, J. Ed.,(1967):Physical Method in Determinative Mineralogy , Academic,London, 514p.

المصادر

- اسماعيل، سعد علي (١٩٨٦) بتروغرافية ومعدنية وجيوكيميائية الصخور الفوسفاتية لعصر الأيوسين الأوسط في وادي عكاش الغربي - الصحراء الغربية، العراق. رسالة ماجستير غير منشورة، كلية العلوم - جامعة الموصل، ١٧٢ص.

Determination of the Content of the Rare Earth Elements (REE) in Akashat Phosphate rocks (Paliocene) in Iraqi Western Desert Using Combined Chemical Treatment–X-ray Fluorescence Method

Salim M. Al-Dabbagh and Kotayba T. Al-Youzbakey***

**College of Sciences - University of Mosul*

***Dams & Water Resources/Research Center- University of Mosul*

Abstract

The X-ray fluorescence technique meets the requirements of qualitative and quantitative analysis of widely variable major, minor and trace elements including rare earth elements (REE) in geological samples. Although the REE are generally enriched in phosphate rock, yet there are only few elements e.g. La, Ce and Nd can be directly analyzed by XRF method. The analysis of the other REE required additional chemical treatment of the samples (known and unknown) to insure similarity in matrix material, and to obtain lowest spectrum overlap with analytical line of the REE. In addition, the chemical treatment is intended to increase the REE concentration to a level that makes *L*-lines intensity measurement by XRF is possible. The whole subject represents the core of the present study. The chemical treatment includes three main stages: (1) digestion of the sample using nitric, hydrochloric, hydrofluoric and perchloric acids. (2) Oxalate precipitation to separate elements with oxidation state of +2 or more (including REE) according to the solubility of their oxalate precipitate. After proper filtration, the precipitate on the filter paper is transferred and dissolved in diluted nitric acid. (3) Precipitation of the separated element as hydroxide on aluminum hydroxide carrier. The hydroxide precipitate were pressed into pellet which is subjected to intensity measurement of the *L* line of the REE. The study display the results of evaluation of the present analytical method which indicate to (in average) analytical accuracy and precision better than 10% and 3% respectively.