

ارزیابی پتانسیل عناصر اقتصادی شورابه دریچه ارومیه

نجمه داوری*، دانشجوی زمین‌شناسی اقتصادی، پژوهشکده علوم زمین
راضیه لک، استادیار، پژوهشکده علوم زمین، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، تهران
سرمد روزبه کارگر، مدیریت اکتشاف، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، تهران
جواد درویشی خاتونی، کارشناسی‌ارشد، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، آبادان

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۱/۱

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۶/۳

چکیده

دریاچه ارومیه واقع در شمال غربی کشور ایران یکی از بزرگ‌ترین دریاچه‌های فوق‌اشباع از نمک دنیا و قابل‌مقایسه با دریاچه بزرگ نمک آمریکاست. این تحقیق با هدف شناسایی عناصر اقتصادی موجود در شورابه و تعیین روند ته‌نشست رسوبات تبخیری با گذر زمان انجام شد. روند تبخیر در حوضچه تبخیر مطالعه شد. ابتدا، ۲۰۲۵ لیتر شورابه از شمال غرب دریاچه برداشت و به حوضچه تبخیر منتقل شد که در هوای آزاد و زیر نور مستقیم خورشید جای‌گیری شده بود. در طول مدت ۹۶ روز، ۲۵۵ نمونه شورابه و ۳ نمونه نمک جامد از دیواره حوضچه برداشت و برای تعیین میزان عناصر منیزیم، پتاسیم و لیتیم به آزمایشگاه منتقل شد. در انتهای این مدت حجم شورابه در اثر تبخیر از ۲۰۲۵ به ۸۸۱/۲۵ لیتر تقلیل یافت. غلظت منیزیم از ۵۶ گرم بر لیتر به ۱۰۴ گرم بر لیتر رسید. میزان غلظت پتاسیم محلول در شورابه از ۱۰ گرم بر لیتر به ۲۳ گرم بر لیتر افزوده شد و میزان لیتیم از ۲۱ ppm به ۳۴ ppm افزایش پیدا کرد. در عین حال، میزان سدیم محلول در شورابه از ۳۷ گرم بر لیتر به ۴ گرم بر لیتر رسید.

کلیدواژه‌ها: دریاچه ارومیه، شورابه، عناصر اقتصادی، نمک.

مقدمه

اکثر کشورهای دنیا حداقل یک منبع شورابه حاوی مواد معدنی سودمند دارند. عناصر اصلی در شورابه‌های کل دنیا عبارت است از سدیم، منیزیم، پتاسیم، کلسیم، لیتیم، بر، ید، فلوئور، کلر، و آنیون‌های سولفات (SO_4)، کربنات (CO_3)، بی‌کربنات (HCO_3) و در بعضی از شورابه‌های نادر نیترات (NO_3). امروزه، با پیشرفت فناوری مانند افزایش کارایی آلیاژ منیزیوم به آلیاژ آلومینیمی، توسعه کشاورزی و افزایش نیاز کودهای شیمیایی و تولید باتری‌های لیتیومی، نیاز بشر در اکتشاف و استخراج این گونه عناصر بیشتر احساس می‌شود. برای مثال، کشور آمریکا با بهره‌برداری از ذخایر شورابه دریچه گریت سالت لیک^۱ تولید ۱۴٪ فلز منیزیم دنیا را برعهده دارد و سالانه درآمد خالصی بالغ بر ۱/۱ میلیارد دلار از فروش فرآورده‌های تبخیری به‌دست می‌آورد (بایواکونومیکس، ۲۰۱۲).

در این میان دریاچه ارومیه بزرگ‌ترین و شورترین دریاچه دائمی ایران و یکی از بزرگ‌ترین دریاچه‌های فوق‌اشباع از نمک دنیا و قابل‌مقایسه با دریاچه بزرگ نمک آمریکاست (داوری و همکاران، ۱۳۹۳؛ درویشی‌خاتونی، ۱۳۹۰؛ محمدی و همکاران، ۱۳۸۹؛ کلت و شهرابی، ۱۹۸۶). در سال‌های اخیر با کاهش تراز آب دریاچه و ته‌نشست رسوب در بستر دریاچه، عمق آب کاهش چشمگیری داشته و به بیشینه عمق ۲ متر رسیده است. وسعت دریاچه در سال ۲۰۱۱، ۳۰۹۸ کیلومترمربع بوده که در مقایسه با سال ۱۹۷۶، ۵۸٪ کاهش یافته است. این مقدار بالاترین میزان کاهش سطح دریاچه در

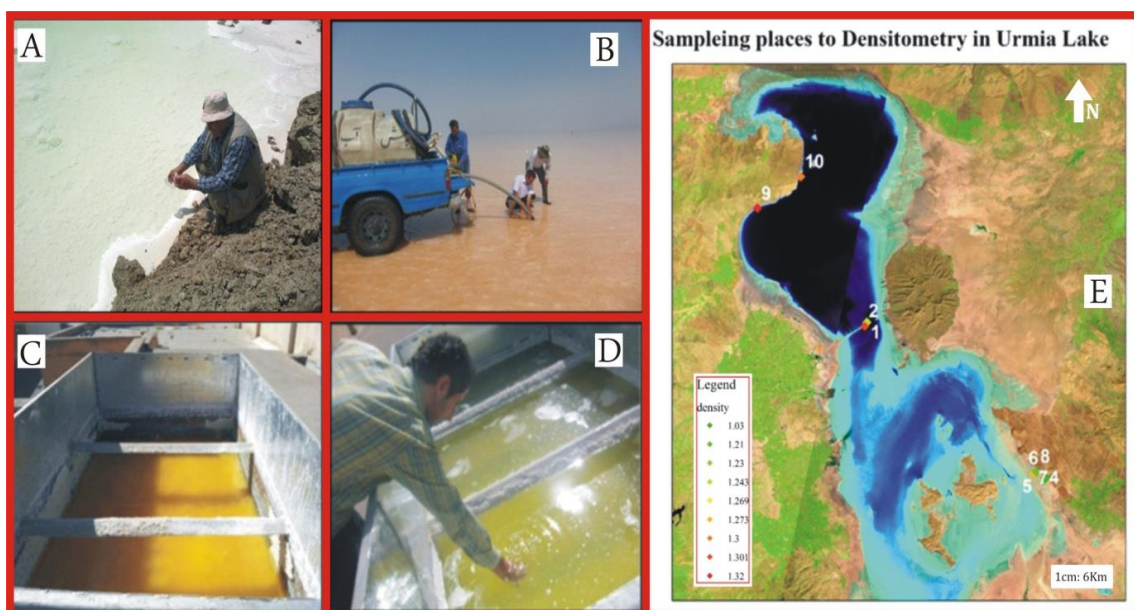
* نویسنده مسئول: N.davari68@yahoo.com، تلفن: ۰۹۱۹۰۳۱۵۹۸۵

طول دوره‌های مطالعاتی محسوب می‌شود (صالحی‌پور و همکاران، ۱۳۸۹؛ صالحی‌پور و همکاران، ۱۳۹۰). تبخیر سالانه از سطح آزاد دریاچه بین ۰/۹۸ تا ۱/۲ متر برآورد شده است که نشان‌دهنده آب‌وهوای خشک در حوضه آبریز دریاچه ارومیه است. از آنجا که حذف کامل املاح ورودی توسط جریان‌های سطحی به دریاچه مقدور نیست، روند شورترشدن آب تداوم دارد، مگر اینکه بتوان به‌نحوی به‌همان میزان نمک ورودی یا بیشتر از آن نمک از دریاچه استحصال کرد و به بیرون انتقال داد (محمدی، ۱۳۸۴).

دریاچه ارومیه دریاچه‌ای با آب شیرین است که به تدریج شورتر شده تا به حد فوق‌اشباع از نمک رسیده است. تیپ شورابه دریاچه ارومیه تا سال ۲۰۱۰ از نوع Na-Mg-Cl بوده است و این روند با خشک‌شدن دریاچه و تشدید میزان تبخیر به میزان ده‌ها برابر، همچنین کاهش میزان ورودی آب‌های سطحی در سال‌های اخیر، به میزان بالایی تغییر ترکیب شیمیایی داده و از تیپ Na-Mg-Cl به Mg-Na-Cl تغییر یافته و بر اساس فصل تر و خشک هر دو نوع شورابه دیده می‌شود و در سال ۲۰۱۲ به ترکیب جدیدی از نوع شورابه‌ها رسیده است (لک و همکاران، ۱۳۹۰). میزان شوری دریاچه ارومیه ۲۱۷ تا ۲۸۰ گرم در لیتر (طلوعی، ۱۳۷۴)، در برخی سال‌ها تا حدود ۳۰۰ گرم در لیتر (اسلامی، ۱۳۸۰)، ۳۸۰ گرم در لیتر (درویشی‌خاتونی، ۱۳۹۰) و حدود ۴۰۰ گرم در لیتر (لک و همکاران، ۱۳۹۰) گزارش شده است. با توجه به شوری بالاتر از ۴۰۰ گرم بر لیتر که بسته به میزان بارش و تبخیر اندکی در نوسان است، این دریاچه پتانسیل استخراج املاح اقتصادی دارد. دریاچه ارومیه مانند دریاچه گریت سالت لیک آمریکا دارای غنی‌شدگی عناصر Mg, Li, K (داوری و همکاران، ۱۳۹۳). مهم‌ترین هدف این پژوهش، شناسایی ترکیب شیمیایی فعلی شورابه دریاچه و تحلیل روند غنی‌شدگی عناصر اقتصادی است.

مواد و روش‌ها نمونه‌برداری

با استفاده از تجارب داخلی و بین‌المللی در استحصال کانی‌های با ارزش اقتصادی از شورابه در حوضچه‌های تبخیری (علی‌پور، ۲۰۰۶؛ Golder Associates Inc, 2008; Bioeconomics Inc, 2012; Technical Committee on Evaporation Ponds, 1999)، حوضچه‌ای از جنس ورقه گالوانیزه با ابعاد (۲/۵ در ۱/۵ در ۱ متر) ساخته شد و در مکانی به نسبت نزدیک به دریاچه ارومیه قرار داده شد (شکل ۱).



شکل ۱. (A) نمونه‌برداری از شورابه دریاچه ارومیه، (B) پمپاژ شورابه به داخل تانکر انتقال آب، (C) حوضچه تبخیر بعد از گذشت ۹۶ روز، (D) نمونه‌برداری از حوضچه تبخیر، (E) محل نمونه‌برداری از شورابه دریاچه ارومیه و چگالی هر نقطه (جهت انتقال شورابه به حوضچه تبخیر)

جدول ۱. متوسط سه ماهه پایش تغییرات شورابه

زمان	لیتیم بی بی ام	منیزیم	پتاسیم	سدیم گرم بر لیتر	سولفات	کلر
تیر (بعد از ۷ روز)	میانگین	۲۱.۴۴	۵۶.۵۳	۱۰.۹۷	۳۷.۸۹	۹۱.۵۱
	بیشینه	۲۲.۵	۶۲.۴	۱۱.۳۹	۴۳	۱۰۴.۲
	کمینه	۱۹	۴۸	۱۰.۵۹	۳۵	۷۵.۷
مرداد (بعد از ۴۰ روز)	میانگین	۲۱.۸	۶۹.۵۵	۱۳	۳۷.۱۵	۱۱۱.۰۴
	بیشینه	۲۳.۵	۷۹.۲	۱۵.۳۸	۴۷	۲۰۰
	کمینه	۱۵.۵	۶۰	۱۱.۳۹	۲۵	۶۱
شهریور (بعد از ۷۰ روز)	میانگین	۲۵.۳۸	۸۶	۲۰.۰۱	۲۱.۱۱	۸۷.۸
	بیشینه	۲۹	۹۶	۲۳.۵۷	۲۴	۱۲۷.۹
	کمینه	۲۱	۷۲	۱۵.۳۸	۱۱.۲	۴۵.۳
مهر (بعد از ۹۶ روز)	میانگین	۳۰.۵۶	۱۰۴.۰۶	۹.۳۴	۶۶۳	۵۱.۷۳
	بیشینه	۳۴	۱۱۶	۱۷.۹۸	۹.۸	۷۵
	کمینه	۲۷	۷۹.۰۳	۱۳.۳۳	۲۵.۹۶۵	۸۵.۵۲
متوسط (۹۶ روز)	میانگین	۲۴.۷۹	۷۹.۰۳	۱۳.۳۳	۲۵.۶۹	۸۵.۵۲
	بیشینه	۲۷.۲۵	۸۸.۴	۱۷.۰۸	۳۰.۹۵	۱۲۶.۷۷
	کمینه	۲۰.۶۲	۶۸.۴	۱۰.۴۳	۱۸.۸۵	۵۴.۱

با توجه به شرایط دسترسی به شورابه موجود در نیمه شمالی و جنوبی، اقدام به برداشت نمونه از ده منطقه در پیکره آبی دریاچه شد (شکل E۱). اندازه گیری چگالی آب در محل نمونه برداری با استفاده از دانسیتومتر انجام شد. با توجه به اندازه گیری های انجام شده مشخص شد شورابه شمال غرب دریاچه (منطقه باری واقع در ناحیه ۹) و کاظم خان داشی (منطقه ۱۰) دارای بیشترین چگالی (۱.۳۲۰ گرم بر میلی لیتر) و مستعد برداشت نمونه است. لذا، از همان منطقه ۲۰۲۵ لیتر شورابه طی عملیات پمپاژ برداشت و به حوضچه تبخیر منتقل شد که در هوای آزاد و زیر نور مستقیم خورشید جای گرفته بود (شکل B۱).

روند تبخیر ۲۰۲۵ لیتر شورابه طی ۹۶ روز بررسی شد. در طول این مدت پارامترهایی مانند تاریخ، میزان رطوبت، سرعت وزش باد و سرعت تبخیر به صورت روزانه محاسبه و ثبت شد و به طور میانگین روزانه بین دو تا چهار بار نمونه برداری از حوضچه صورت گرفت. در هر نوبت پارامترهایی مانند زمان دقیق نمونه برداری، دمای محیط، دمای شورابه، ارتفاع شورابه، چگالی نمونه برداشت شده، میزان عناصر سدیم، پتاسیم، لیتیم، منیزیم، کلسیم، کلر و سولفات اندازه گیری و ثبت شد. نمونه برداری از حوضچه و بررسی روند تبخیر تا جایی ادامه پیدا کرد که برداشت نمونه شورابه از حوضچه به سختی صورت می گرفت و ارتفاع شورابه به حداقل میزان رسید، در حالی که اختلاط نمک کف با شورابه به حداکثر میزان خود رسیده بود (شکل C۱). همچنین، سه نمونه نمک نیز از دیواره حوضچه بعد از گذشت ۴۰، ۷۰ و ۹۶ روز برداشت و آنالیز عنصری و کانی شناسی شد (جدول ۲ و ۳).

جدول ۲. نتایج آنالیز عنصری نمک برجای مانده در دیواره حوضچه

واحد	عنصر	تیر و مرداد (بعد از ۴۰ روز)	شهریور (بعد از ۷۰ روز)	مهر (بعد از ۹۶ روز)
	Na	۲۶۵	۱۰	۲۵
	K	۱۲.۵	۱۹۷.۵	۱۷۰
g/l	Mg	۲۳.۳	۸۱	۱۲۲
	So4	۷۳	۷۸	۷۸
	Cl	۵۴۸	۳۵۰	۳۹۵
ppm	Li	۵	۱	۱

جدول ۳. نتایج آنالیز کانی شناسی نمک برجای مانده در دیواره حوضچه

نمونه نمک	نام کانی	فرمول شیمیایی	درصد موجود در نمونه
	هالیت	NaCl	۹۵.۹
(تبر و مرداد)	پنتاهدریت	MgSO ₄ .H ₂ O	۲.۲
(بعد از ۴۰ روز)	سیلویت	KCl	۱.۹
	هالیت	NaCl	۹۵.۹
(شهریور)	پنتاهدریت	MgSO ₄ .H ₂ O	۳۹.۸
(بعد از ۷۰ روز)	کارنالیت	KCl.MgCl ₂ .6H ₂ O	۳۲.۳
	هالیت	NaCl	۳۰.۹
(مهر)	بیشوفیت	MgCl ₂ .6H ₂ O	۲۴.۸
(بعد از ۹۶ روز)	سولفات منیزیم آبدار	MgSO ₄ .1.25H ₂ O	۲۳.۶
	کارنالیت	KCl.MgCl ₂ .6H ₂ O	۲۰.۷

عملیات آزمایشگاهی

پس از اتمام عملیات نمونه برداری با توجه به حداکثر مدت زمان ماندگاری و شرایط نگهداری نمونه‌ها، نمونه‌های هر سه بخش پروژه آماده‌سازی و بسته‌بندی و به آزمایشگاه‌های مورد نظر ارسال شد. برای آنالیز شیمیایی نمونه‌ها با هدف پتانسیل‌یابی شورابه سطحی همراه با کنترل روند تبخیر و تأثیر آن بر رفتار کاتیون‌های شورابه، طی سه ماه، نمونه‌گیری از حوضچه تبخیر صورت گرفت و در کل ۲۲۵ نمونه شورابه از حوضچه تبخیر برداشت و آنالیز شد. در ابتدا، چگالی هر نمونه با سنجش دقیق حجم در دانسیتومتر ۵۰ گرم و اندازه‌گیری جرم با ترازوی با دقت ده هزارم محاسبه شد. در صورت افزایش یک‌دهم چگالی، مراحل آماده‌سازی نمونه شورابه برای آنالیز و قرائت کاتیون‌های سدیم، پتاسیم و لیتیم با دستگاه فلیم فوتومتر کورنینگ^۱ انجام گرفت. میزان منیزیم و کلسیم نمونه‌ها با روش تیتراسیون اندازه‌گیری شد و میزان کلر نمونه‌ها با روش تیتراسیون در مجاورت دی کرومات پتاسیم (K₂Cr₂O₇) توسط نیترات نقره (AgNO₃) و میزان سولفات با روش گراویمتری و حرارت‌دادن نمونه در مجاورت باریم کلراید (BaCl₂) اندازه‌گیری شد. در صورتی که افزایش چگالی در نمونه بعدی به میزان ۰/۱ انجام نمی‌گرفت، نمونه به حوضچه تبخیر برگردانده می‌شد (داوری، ۱۳۹۳). آنالیزهای کاتیون‌ها و آنیون‌ها در محل آزمایشگاه شیمی واقع در مرکز زمین‌شناسی و اکتشافی سازمان زمین‌شناسی تبریز صورت گرفت. برای اطمینان بیشتر از نتایج به‌دست‌آمده، پانزده نمونه شورابه به آزمایشگاه پژوهشکده متالورژی رازی ارسال شد. برای قرائت مجدد کاتیون‌ها در این مرکز، شورابه ۲/۵ مرتبه رقیق‌سازی شد. از دستگاه ICP-OES مدل Optima 8000 برای اندازه‌گیری کاتیون‌ها استفاده شد. برای قرائت مجدد مقادیر به‌دست‌آمده، میزان کلر به روش تیتراسیون و میزان سولفات به روش گراویمتری کنترل شد.

یافته‌های پژوهش

محاسبه میزان تبخیر

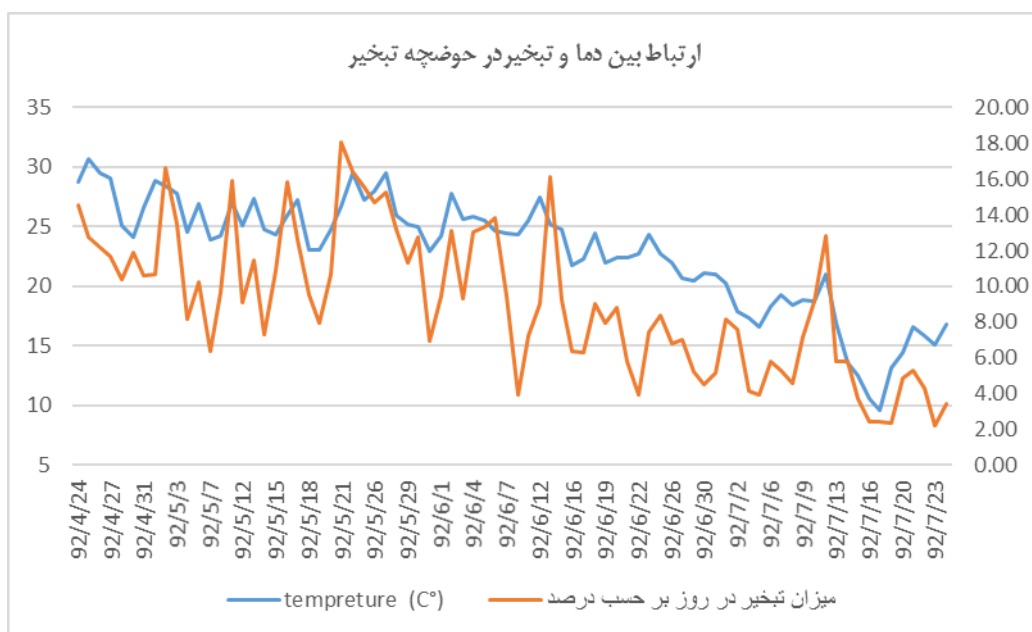
به‌منظور بررسی روند تبخیر، داده‌های مربوط به سرعت وزش باد و میزان رطوبت به‌طور روزانه از اداره هواشناسی استان آذربایجان شرقی دریافت شد. پس از اندازه‌گیری میزان بیشینه و کمینه دما در محل استقرار حوضچه تبخیر، از فرمول زیر میزان تبخیر بر حسب میلی‌متر در روز محاسبه شده است.

$$E=0.35 (E_s - E_d) \times (0.5+U_2/100)$$

$$E_s - E_d = \left[\exp\left(\frac{16.78 T - 116.9}{T + 237.3}\right) \right] \times (1 - RH/100)$$

1. Flame photo meter Corning

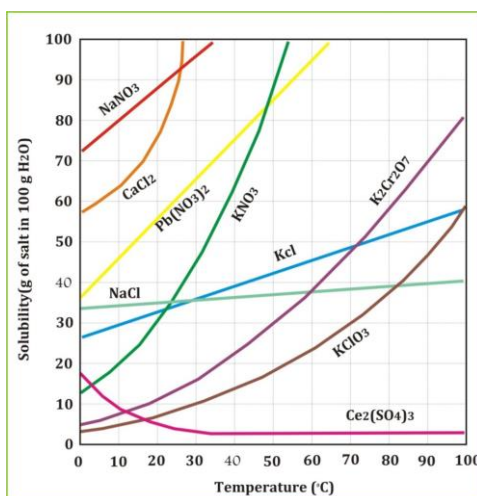
E تبخیر از سطح آب آزاد (بر حسب میلی‌متر بر روز)، U_2 سرعت متوسط روزانه باد در ارتفاع ۲ متری سطح زمین، Es فشار بخار اشباع، RH مقدار متوسط رطوبت نسبی بر حسب درصد، T دمای روزانه بر حسب سانتی‌گراد، Ed فشار واقعی بخار آب (بر حسب میلی‌متر جیوه)، $E_s - E_d$ بر حسب کیلو پاسگال است (علیزاده، ۱۳۹۴: ۲۳۴-۲۳۵). بدین ترتیب، میزان متوسط دما برای دوره ۹۶ روزه ۲۳/۳۱ درجه سانتی‌گراد، متوسط سرعت باد ۱۹۷ مایل بر روز، درصد رطوبت ۰/۳۶ و میزان متوسط تبخیر ۱۰/۱۷ میلی‌متر در روز است. در شکل ۲ ارتباط معنادار بین میزان افزایش دما و نرخ تبخیر مشاهده می‌شود.



شکل ۲. ارتباط بین دما (بر حسب سانتی‌گراد) و تبخیر (بر حسب درصد) در تشت تبخیر

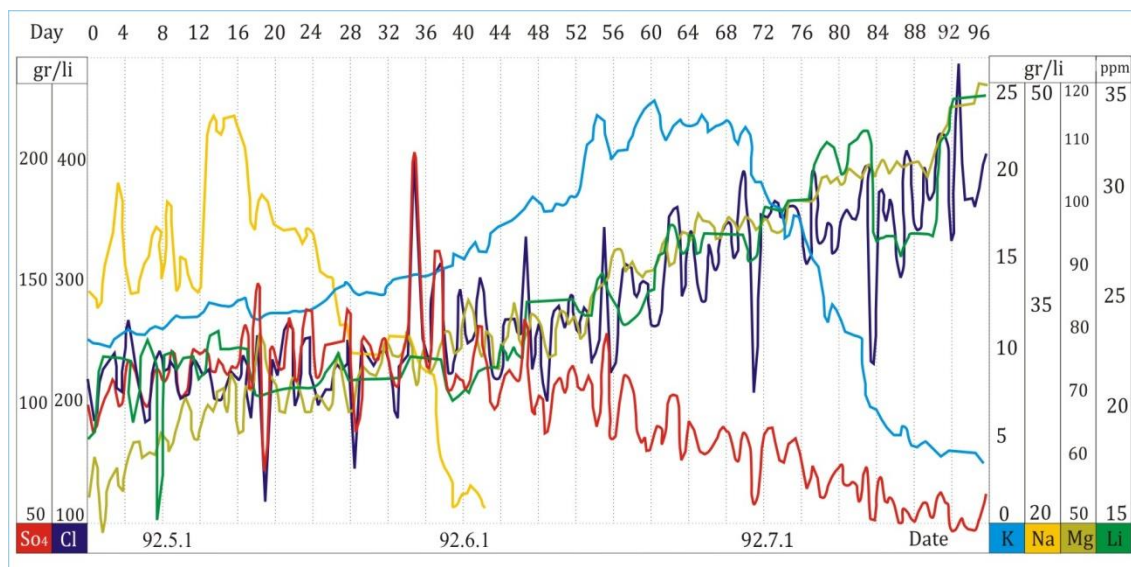
پارامترهای فیزیکی و شیمیایی شورابه و نمک‌های برجای مانده

رسوبات شیمیایی عمده‌ترین رسوبات دریاچه‌های فوق‌اشباع از نمک است. به‌طور کلی، با افزایش درجه شوری، به‌ترتیب کربنات‌ها، سولفات‌ها (ژپیس و انیدریت) و کلورورها (از جمله هالیت) تشکیل می‌شود (شکل ۳). تکامل ژئوشیمیایی دریاچه‌های شور، با ترکیب شیمیایی آب‌های وارده، جدایش انتخابی املاح و تغلیظ در اثر تبخیر صورت می‌گیرد (وارن، ۲۰۰۶).



شکل ۳. قابلیت انحلال نمک در ۱۰۰ گرم آب در اثر افزایش دمای محیط (کایه و لابی، ۱۹۹۵)

افزایش غلظت و چگالی شورابه در حوضچه، به واسطهٔ تبخیر در مدت سه ماه (۹۶ روز)، سبب ته‌نشست کانی‌های تبخیری، تفکیک املاح و تفریق ژئوشیمیایی عناصر موجود در شورابه و تکامل آن شده است. روند تغییرات عناصر اقتصادی در حوضچهٔ مورد مطالعه در جدول ۱ و شکل ۴ قابل مشاهده است.



شکل ۴. روند تغییرات عناصر شورابهٔ حوضچه در مدت سه ماه

بحث

فرایندهایی که در حوضهٔ بسته باعث تکامل آب‌های ورودی به شورابه‌های تغلیظ‌یافته می‌شود، شامل تبخیر، گردش مجدد هم‌زمان با رسوبگذاری کانی‌های از قبل ایجاد شده، واکنش‌های دیاژنتیکی، تبادل با سیالات درون حفره‌ای، احیای سولفات و تبادل یونی است (ایگستر و هاردی، ۱۹۷۸: ۲۳۷-۲۹۳). تغییرات اندک آب‌وهوا در دوره‌های زمانی سبب می‌شود آب‌های ورودی و میزان تبخیر متأثر شود، در نتیجه تأثیر روی سطح آب دریاچه بگذارد که خود سبب تغییر در ترکیب شورابه می‌شود (آرنو، ۱۹۶۰). در واقع، مراحل مختلف تکامل شورابه یا به عبارت دیگر نوع کانی‌های تبخیری که در حوضه ته‌نشست می‌کند سبب تغییر در ترکیب شورابه می‌شود. آب‌های رقیق وقتی وارد حوضه می‌شود، فرایند شیمیایی تکامل شورابه را طی می‌کند (ایگستر، ۱۹۸۰: ۳۵-۶۳). همچنین، بخش عظیمی از کانی‌های تبخیری تشکیل شده در کف حوضه در دورهٔ پرآبی مجدداً حل می‌شود و ترکیب شورابه را تغییر می‌دهد (لک، ۱۳۸۶).

ارزیابی پتانسیل عناصر اقتصادی

عناصر اقتصادی شورابه‌ها عمدتاً پتاسیم، منیزیم و لیتیم است. در اینجا به رفتار آن‌ها در شورابهٔ دریاچهٔ ارومیه در روند تبخیر می‌پردازیم. البته، عناصر اقتصادی دیگری از قبیل برم و نیترات نیز اقتصادی است که موضوع این تحقیق نیست.

سدیم

با توجه به شکل ۳ و جدول ۳ و ۴، میل ترکیبی سدیم با کلر در فاز جامد بیش از سدیم و سولفات است. از همین نمودار می‌توان نتیجه گرفت سدیم بیشتر به صورت کانی هالیت^۱ با فرمول شیمیایی NaCl از فاز محلول وارد فاز جامد می‌شود. کلر اصلی‌ترین آنیون موجود در شورابه است که وظیفهٔ حمل بیشتر کاتیون‌ها را برعهده دارد، لذا فقط به میزان سدیم موجود در شورابه شروع به رسوبگذاری می‌کند و بقیهٔ میزان کلر برای تشکیل پیوند با منیزیم و پتاسیم در شورابه باقی می‌ماند. طبق بررسی ضرایب انحلال‌پذیری، میزان انحلال‌پذیری کانی هالیت به میزان ۳۵/۹ گرم در ۱۰۰ گرم آب با

1. Halite

دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد است (کایه و لابی، ۱۹۹۵؛ شکل ۳). از سوی دیگر، میزان سدیم بیش از تمامی عناصر موجود در شورابه است. لذا، با آغاز تبخیر و افزایش دما ترکیب هالیت سریع‌تر وارد محدوده بالای نمودار انحلال‌پذیری می‌شود و به حالت فوق‌اشباع می‌رسد (داوری و همکاران، ۱۳۹۳ الف). در این وضعیت تعادل سیستم برهم‌می‌خورد و کانی هالیت شروع به رسوبگذاری می‌کند. در ادامه، میزان سدیم تا پایان تبخیر، روند کاهشی را دنبال می‌کند (جدول ۱) و همبستگی سدیم با کلر در فاز محلول ۰/۴۹۶- و در فاز جامد تقریباً برابر با ۱ است (جدول ۴). طبق نتایج آنالیز عنصری و کانی‌شناسی (XRF & XRD) بر روی فاز جامد املاح، همچنین ضریب انحلال‌پذیری می‌توان نتیجه گرفت اولین ترکیبی که وارد فاز جامد می‌شود نمک طعام با فرمول شیمیایی NaCl است و آنیون کلر اصلی‌ترین حامل آنیونی در کنار سدیم از فاز محلول خارج می‌شود (جدول ۳ و شکل ۳). میزان همبستگی آنیون کلر و کاتیون سدیم در شورابه منفی است و میزان کلری که از فاز محلول خارج می‌شود به میزان سدیم بستگی دارد. همچنین، با گذشت زمان از میزان سدیم در فاز محلول کاسته شده است (جدول ۴).

جدول ۴. ضریب همبستگی عناصر در شورابه و نمک‌های برجای مانده

Spearman's rho	منیزیم		پتاسیم		لیتیم		سدیم		سولفات		کلر	
	محلول	جامد	محلول	جامد	محلول	جامد	محلول	جامد	محلول	جامد	محلول	جامد
منیزیم	۱	۱										
پتاسیم	۰.۰۷	۰.۵	۱	۱								
لیتیم	۰.۸۳	۰.۵	۰.۵۱	۱	۱	۱						
سدیم	-۰.۹۴	-۰.۵	۰.۰۵	-۱	-۰.۸۴	۰.۵	۱	۱				
سولفات	-۰.۷۲	۱	۰.۱۷	۰.۵	-۰.۷۵	۰.۵	۰.۷۷	-۰.۵	۱	۱		
کلر	۰.۸	-۰.۵	۰.۰۲	-۱	۰.۷۳	۰.۵	-۰.۸۰	۱	-۰.۴۶	-۰.۵	۱	۱

پتاسیم

ضریب انحلال‌پذیری ترکیب KCl در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد ۳۴/۲ گرم در ۱۰۰ گرم آب است (کایه و لابی، ۱۹۹۵؛ شکل ۳). با اینکه ضریب انحلال‌پذیری سیلویت کمتر از هالیت است، به دلیل اینکه حجم پتاسیم کمتر از سدیم است و با افزایش دما، روند حلالیت افزایش می‌یابد و میزان پتاسیم بیشتری لازم است تا وارد فاز فوق‌اشباع شود، رسوبگذاری ترکیب سیلویت با افزایش روند تبخیر به نسبت هالیت دیرتر اتفاق می‌افتد (جدول ۳).

با توجه به نتایج آنالیز کانی‌شناسی، اصلی‌ترین حامل پتاسیم آنیون کلر است که با نیمی از پتاسیم موجود در شورابه وارد واکنش می‌شود و کانی سیلویت (KCl) را به‌عنوان اولین ترکیب پتاسیم‌دار به‌وجود می‌آورد. نیم‌دیگر، با شرکت در ترکیب کلرید منیزیم به‌همراه کلرید پتاسیم کانی کارنالیت ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) را ایجاد می‌کند. در شه‌ریور که مقدار پتاسیم بالامی‌رود، با برجای گذاشتن سیلویت و کارنالیت، مقادیر پتاسیم در شورابه رو به کاهش می‌رود و در مهر مقدار آن کاهش می‌یابد (جدول ۱ و ۳، شکل ۴)، زیرا ضریب انحلال‌پذیری ترکیب کلرید منیزیم در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد ۵۴/۶ گرم در ۱۰۰ لیتر آب است که به میزان ۲۰/۴ از ضریب انحلال‌پذیری ترکیب کلرید پتاسیم بیشتر است و میل رسوبگذاری کمتری نسبت به سیلویت دارد. با وجود این، با افزایش دما و روند تبخیر ضریب انحلال‌پذیری کاهش می‌یابد و در نقطه شورابه‌ای غنی از عنصر پتاسیم ایجاد می‌شود که به مرحله بحرانی و فوق‌اشباع رسیده است. از این مرحله به بعد رسوبگذاری کلرید پتاسیم به آرامی صورت می‌گیرد. اقتصادی‌ترین زمان برداشت شورابه غنی از پتاسیم در همین زمان است، زیرا در این مرحله بیشتر عناصر غیراقتصادی مانند سدیم از محیط خارج شده است و ترکیبات باارزشی چون پتاسیم، منیزیم و لیتیم در حال تمرکز در شورابه است (جدول ۲ و شکل ۴). با توجه به میزان ضعیف همبستگی (جدول ۴)، افزایش میزان کلر با غنی‌شدگی پتاسیم در شورابه ارتباطی ندارد، به‌طوری که با افت شدید پتاسیم هنگام رسوبگذاری، همچنان میزان کلر افزایش می‌یابد. یکی از مهم‌ترین علت‌های این همبستگی معنادار، ضریب انحلال‌پذیری تقریباً مشابه در ترکیبات سولفات منیزیم و ترکیب کلرید پتاسیم است.

منیزیم

با گذشت زمان بر میزان منیزیم موجود در فاز جامد افزوده می‌شود. رفتار منیزیم مانند پتاسیم و سدیم تا حد زیادی به ضریب انحلال‌پذیری بستگی دارد. ضریب انحلال‌پذیری ترکیبات سولفات منیزیم در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد برابر با میزان ۳۳/۷ گرم و در ترکیبات کلرید منیزیم برابر با ۵۴/۶ گرم در ۱۰۰ لیتر آب است (کایه و لابی، ۱۹۹۵). این ضریب برای ترکیبات سولفات منیزیم از کلرید سدیم و کلرید پتاسیم هم پایین‌تر است، ولی به دلیل اینکه در اوایل روند تبخیر از حجم ناچیزی برخوردار است، کمی دیرتر از کلرید سدیم و کلرید پتاسیم رسوب می‌کند. بر اساس نتایج حاصل از کانی‌شناسی با دستگاه پراش پرتو ایکس در نمک‌های ترسیب‌شده بر دیواره حوضچه تبخیر، حالت‌های تبلور کانی‌های حاوی منیزیم شامل کانی پنتاهدريت ($MgSO_4 \cdot 5H_2O$)، پلی‌مرف منیزیم سولفات آبدار ($MgSO_4 \cdot 1.25H_2O$)، کارنالیت ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$)، بیشوفیت ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) است (جدول ۳). زمانی که ترکیبات سولفات منیزیم (مانند پنتاهدريت) در حال رسوبگذاری است (تیر و مرداد ماه)، کانی هالیت و سیلیت نیز رسوبگذاری می‌کند. با گذر زمان و افزایش روند تبخیر، میزان سولفات در شورابه کاهش و میل ترکیبی منیزیم و کلر افزایش می‌یابد و ترکیب کلرید منیزیم در صورت حضور پتاسیم (کارنالیت) وارد فاز جامد می‌شود (شهریور ماه). در مراحل پایانی و با افزایش تبخیر و کاهش ضریب انحلال، پتاسیم در شورابه به حداقل مقدار می‌رسد و ترکیبات کلرید منیزیم (بیشوفیت) به صورت مستقل دیده می‌شود (مهرماه، جدول ۳). میزان همبستگی بالای منیزیم با کلر در فاز محلول نشان‌دهنده عدم تمایل دو عنصر به رسوبگذاری است. میزان بالای این عناصر در شورابه تا آخرین مراحل رسوبگذاری تأییدی بر این مسئله است. میزان همبستگی در فاز جامد بین منیزیم و کلر به دلیل همبستگی بالای سولفات و کلر و خروج منیزیم در مراحل ابتدایی تبخیر در قالب ترکیبات سولفات منیزیم است که باعث می‌شود همبستگی قابل‌انتظار در فاز جامد بین منیزیم و کلر دیده نشود (جدول ۴).

لیتیم

رفتار لیتیم هم مانند منیزیم، پتاسیم و سدیم تا حد زیادی به ضریب انحلال‌پذیری بستگی دارد و با گذر زمان بر میزان لیتیم محلول در شورابه افزوده می‌شود. ترکیبات لیتیم به مزاحمت‌های سایر نمک‌ها حساسیت بالایی دارد، به طوری که روش‌های معمول طیف‌سنجی شعله‌ای یا جذب اتمی برای اندازه‌گیری لیتیم در محیط‌های با شوری کمتر از ۷ گرم بر لیتر منطقی به نظر می‌رسد.

در مورد شورابه‌های طبیعی که غلظت نمک‌های محلول بیش از ۳۰۰ گرم در لیتر است، اندازه‌گیری مقادیر کم لیتیم به روش‌های ذکر شده امکان‌پذیر نیست، مگر اینکه طی فرایندی که روی شورابه‌های طبیعی انجام می‌گیرد، نمک لیتیم از سایر نمک‌ها استخراج شود؛ به عبارت دیگر نمک‌های مزاحم از سیستم حذف شود و لیتیم در محلول باقی بماند. در صورت بهره‌گیری از روش‌های نوین شیمیایی در راستای حذف اثر سایر کاتیون‌ها، میزان لیتیم شورابه دریاچه ارومیه طی روند تبخیر در حوضچه استحصال بین ۳ تا ۴ گرم در لیتر افزایش خواهد یافت (تقدیری و صفار، ۱۳۸۹).

مقایسه رفتار کاتیون سدیم، پتاسیم، منیزیم و لیتیم

همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود، ترتیب رسوبگذاری و رفتار هر یک از عناصر متفاوت است و روند رسوبگذاری مطابق با ضریب انحلال‌پذیری و میزان اولیه عناصر محلول در شورابه تغلیظ‌نشده دو عامل تعیین‌کننده در رسوبگذاری ترکیبات مختلف نمک‌هاست. در این بین مطالعه روابط همبستگی بین عناصر نشان می‌دهد، در زمانی که ترکیب کلرید سدیم در حال رسوبگذاری است، ترکیب کلرید منیزیم در حال افزایش غلظت است و رسوبگذاری ندارد (جدول ۱ و شکل ۴). در نهایت، با افزایش روند تبخیر، ترتیب رسوبگذاری کانی‌های تبخیری در شورابه غنی از منیزیم و پتاسیم به ترتیب، هالیت، پنتاهدريت، سیلیت، کارنالیت، پلی‌مرف سولفات منیزیم و بیشوفیت است (جدول ۳). با توجه به جدول ۴، همبستگی معنادار در بین دو گروه کاتیون سدیم و منیزیم - منیزیم و لیتیم دیده می‌شود. با افزایش غلظت سدیم در شورابه، منیزیم در حداقل غلظت است و با افزایش غلظت منیزیم در شورابه، غلظت لیتیم نیز افزایش می‌یابد (شکل ۴).

نتیجه گیری

- مطالعه شورابه دریاچه ارومیه و پایش روند تغییرات مقادیر عناصر اصلی آن طی سه ماه تخییر نتایج زیر را به دنبال داشت.
- با توجه به اندازه گیری چگالی آب در ده منطقه در پیکره آبی دریاچه با استفاده از دانسیتومتر، شورابه شمال غرب دریاچه، منطقه باری و کاظم خان داشی دارای بیشترین چگالی (برابر با ۱/۳۲۰ گرم بر میلی لیتر) است.
 - در طول پایش ۹۶ روزه، میزان شورابه موجود در حوضچه تخییر با کاهش حجم شورابه از ۲۰۲۵ به ۸۸۱/۲۵ لیتر (کاهش ۲/۳ برابری)، غلظت منیزیم از ۵۶ گرم در لیتر به ۱۰۴ گرم در لیتر (افزایش ۱/۸۵ برابری)، غلظت پتاسیم از ۱۰ گرم در لیتر به ۲۳ گرم در لیتر (افزایش ۲/۳ برابری) و میزان لیتیم از ۲۱ ppm به ۳۴ ppm (افزایش ۱/۶۱ برابری) افزایش نشان داد و میزان سدیم از ۳۷ گرم در لیتر به ۴ گرم در لیتر (کاهش ۹/۲۵ برابری) کاهش یافت.
 - کلر اصلی ترین آنیون موجود در شورابه است که وظیفه حمل بیشتر کاتیون ها را برعهده دارد. لذا، فقط به میزان سدیم موجود در شورابه درگیر پیوند شیمیایی با کلر می شود و شروع به رسوبگذاری هالیت می کند و بقیه میزان کلر برای تشکیل پیوند با منیزیم و پتاسیم در شورابه باقی می ماند. به عبارتی، با به اتمام رسیدن سدیم بر میزان کلر موجود در شورابه افزوده می شود.
 - با افزایش دما، روند حلالیت یون ها افزایش می یابد و میزان پتاسیم بیشتری لازم است تا وارد فاز فوق اشباع شود، لذا رسوبگذاری ترکیب سیلویت با افزایش روند تخییر به نسبت هالیت دیرتر اتفاق می افتد.
 - ترتیب ته نشینست ترکیبات پتاسیم دار به صورت کانی سیلویت (KCl) اولین ترکیب پتاسیم دار، ترکیبات کلرید منیزیم به همراه کلرید پتاسیم کانی کارنالیت (KCl.MgCl₂.6H₂O) و در نهایت ترکیبات کلرید پتاسیم است.
 - ترکیبات سولفات منیزیم (مانند پنتاهدریت) هم زمان با کانی هالیت و سیلویت وارد فاز جامد می شود. با گذر زمان میزان سولفات در شورابه کاهش می یابد، میل ترکیبی منیزیم و کلر افزایش می یابد و ترکیب کلرید منیزیم در صورت حضور پتاسیم (کارنالیت) وارد فاز جامد می شود. در مراحل پایانی پتاسیم در شورابه به حداقل مقدار رسیده است و ترکیبات کلرید منیزیم (بیشوفیت) به صورت مستقل دیده می شود.
 - در شورابه ای طبیعی که غلظت نمک های محلول بیش از ۳۰۰ گرم در لیتر است، اندازه گیری مقادیر کم لیتیم به روش های ذکر شده امکان پذیر نیست، مگر اینکه طی فرایندی که روی شورابه های طبیعی انجام می گیرد، نمک لیتیم از سایر نمک ها استخراج یا به عبارت دیگر نمک های مزاحم از سیستم حذف شود و لیتیم باقی مانده در شورابه با روش های نوین شیمیایی و به صورت جداگانه اندازه گیری شود.
 - همبستگی معناداری در بین دو گروه کاتیون سدیم و منیزیم - منیزیم و لیتیم دیده می شود. با افزایش غلظت سدیم در شورابه، منیزیم در حداقل غلظت است و با افزایش غلظت منیزیم در شورابه، غلظت لیتیم نیز افزایش می یابد.

منابع

- اسلامی، ل. (۱۳۸۰). ارزیابی آثار توسعه بر محیط زیست دریاچه ارومیه با استفاده از مدل تخریب، رساله کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران.
- تقدیری، م. و صفار، م. (۱۳۸۹). استخراج و اندازه گیری مقادیر بسیار کم لیتیم موجود در محلول های بسیار غلیظ نمک های معدنی و شورابه های طبیعی، اولین همایش صنایع معدنی، پژوهشکده صنایع معدنی، دانشگاه شهید باهنر کرمان.
- داوری، ن.؛ لک، ر.؛ علیپور، ص. و روزبه کارگر، س. (۱۳۹۳ الف). توالی رسوب گذاری عناصر اقتصادی موجود در شورابه دریاچه ارومیه، یازدهمین همایش بین المللی سواحل، بنادر و سازه های دریایی، تهران، سازمان بنادر و دریانوردی، http://www.civilica.com/Paper-ICOPMAS11-ICOPMAS11_120.html
- داوری، ن.؛ لک، ر. و روزبه کارگر، س. (۱۳۹۳ ب). نگرش بر مبانی اقتصاد مقاومتی در بخش معدن با مقایسه پتانسیل شورابه دریاچه ارومیه و ظرفیت های مشابه در دریاچه بزرگ نمک آمریکا، کنفرانس ملی علوم معدنی، ساری، سازمان نظام مهندسی معدن استان مازندران، http://www.civilica.com/Paper-ICMSM01-ICMSM01_020.html
- داوری، ن. (۱۳۹۳). پتانسیل اقتصادی املاح و نمک های بستر دریاچه ارومیه، رساله کارشناسی ارشد، پژوهشکده علوم زمین.

- درویشی خاتونی، ج. (۱۳۹۰). گزارش لیمنولوژی و پالتولیمنولوژی دریاچه ارومیه، فاز IV: هیدروژئوشیمی دریاچه ارومیه، سازمان زمین‌شناسی کشور، ۸۰ ص.
- سازمان حفاظت از محیط زیست (۱۳۹۳). محاسبه میزان حجم نمک دریاچه ارومیه، گزارش داخلی.
- صالحی پور میلانی، ع.ر.؛ درویشی خاتونی، ج. و محمدی، ع. (۱۳۹۰). گزارش لیمنولوژی و پالتو لیمنولوژی دریاچه ارومیه، فاز II: بررسی نوسانات سطح تراز دریاچه ارومیه از سال ۱۳۵۵-۱۳۹۰.
- صالحی پور میلانی، ع. ر.؛ محمدی، ع. و درویشی خاتونی، ج. (۱۳۸۹). مدل سازی فضایی و زمانی نوسانات دریاچه ارومیه با استفاده از داده‌های ماهواره‌ای، چهاردهمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران و بیست و هشتمین گردهمایی علوم زمین، ارومیه.
- طلوعی، ج. (۱۳۷۴). مطالعه و بررسی ژئوشیمیایی و هیدروژئوشیمیایی و شناخت فازهای رسوبات شیمیایی، حوضه انجمن زمین‌شناسی ایران و بیست و هشتمین گردهمایی علوم زمین، ارومیه.
- علیزاده، ا. (۱۳۹۴). اصول هیدرولوژی کاربردی، انتشارات دانشگاه امام رضا (ع)، ۸۰۰ ص، چاپ ۲۸: ۲۳۴-۲۳۵.
- لک، ر. (۱۳۸۶). گزارش بررسی زمین‌شناسی دریاچه مهارلو، فاز I: هیدروژئوشیمی و هیدروژئوشیمی، سازمان زمین‌شناسی کشور، ۷۰ ص.
- لک، ر.؛ درویشی خاتونی، ج.؛ محمدی ع. (۱۳۹۰) رسوبی تبخیری دریاچه ارومیه، رساله کارشناسی ارشد زمین‌شناسی، دانشگاه تهران، ۲۱۰ ص.
- محمدی، ع. (۱۳۸۴). بررسی تاریخچه رسوبگذاری هولوسن، دریاچه ارومیه بر اساس مطالعه مغزه‌های تهیه‌شده در مسیر بزرگراه شهید کالانتی، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده علوم، دانشگاه تهران، ۱۲۷ ص.
- محمدی، ع.؛ درویشی خاتونی، ج. و لک، ر. (۱۳۸۹). بررسی تغییرات فراوانی پلت آرتمیا در رسوبات دریاچه ارومیه بر اساس مطالعه مغزه‌های رسوبی تهیه‌شده از غرب دریاچه، چهاردهمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران، ارومیه.
- محمدی، ع.؛ لک، ر. و درویشی خاتونی، ج. (۱۳۸۹). بررسی تاریخچه رسوبگذاری دریاچه ارومیه بر اساس مغزه‌های تهیه‌شده از غرب دریاچه (جنوب بزرگراه شهید کالانتی)، چهاردهمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران، ارومیه.
- Alipour, S. (2006). Hydro geochemistry of seasonal variation of Urmia Salt Lake, Iran, *Saline Systems*, 2(9): 19. doi: 10.1186/1746-1448-1182-1189.
- Arnow, Ph. (1960). Foreign Trade and Collective Bargaining, Paper for the Spring Meeting, Industrial Relations Research Association.
- Bioeconomics, Inc. (2012). Economic significance of the Great Salt Lake to the State of Utah, *Prepared for the State of Utah Great Salt Lake Advisory Council*, Salt Lake City, Utah. pp.50.
- Darvishi khtooni, J. (2011). Report of limnology and paleo limnology of Urmia Lake, phase IV: hydrochemistry of Urmia Lake, geological survey of Iran. pp. 80, (in Persian).
- Darvishi khatouni, J.; Lak, R. and Mohammadi, A. (2015). Urmia lake water hydro geochemical Study during the 2007-2012, *Geo Sciences Journal, Geological Survey of Iran*, 26(95): 239-252.
- Davari, N.; Lak, R. and Roozbeh Karegar, S. (2014a). Review of the fundamentals of resistive economic in the mining sector, by comparing the potential of the Urmia lake brine with the same capacity in America's Great Salt Lake, *Sari Mineral Sciences Conference* (in Persian).
- Davari, N.; Lak, R.; Alipour, S.; Roozbeh Karegar, S. and Darvishi Khtooni, J. (2014b). Sedimentation sequence analysis of economic elements in the Urmia Lake brine 11th Coasts, *Ports and Marine Structures International Conference* (in Persian).
- Davari, N. (2014). The economic potential of minerals and salt pans in Urmia lake, master's thesis, Geological Survey of Iran, Research Institute for Earth Sciences (in Persian).
- Eugster, H.P. and Hardie, L.A. (1978). Saline lakes, In A.Lerman(ed), *Lakes, Chemistry, Geology and Physics*. Springer-Verlag: 237-293.
- Eugster, H.P. (1980). Geochemistry of evaporitic lacustrine deposits, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 8: 35-63.
- Golder Associates Inc. (2008). Evaporation pond design report Piñon Ridge Project, Montrose County, 44 nion Boulevard, Suite 300 Lakewood, Colorado 80228.
- Kaye, G.W.C. and Labey, T.H. (1995)., Tables of physical and chemical constants / originally compiled by G.W.C. Kaye and T.H. Laby; now prepared under the direction of an editorial, 16 Th edition, Essex, England; New York: Longman Scientific & Technical: 611.
- Kelts, K. and Shahrabi, M. (1986). Holocene sedimentology of hypersaline Urmia Lake Northwestern Iran, *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 54:pp. 105-130.
- Lak, R.; Darvishi Khatouni, J. and Mohammadi, A. (2012). Paleo limnology study and causes of Sudden decrease in water level of Urmia Lake. *Journal of Applicable Geology*, Zahedan University press, 4: 357-372(in Persian).
- Mohammadi, A. (2005). Depositional history of Holocene Deposits in Urmia Lake based on the cores collected along the SH-K Highway. M.Sc thesis. In *Sedimentology and sedimentary petrology*, Tehran University, pp.127, (in Persian).
- Mohammadi, A.; Darvishi khatouni, J. and Lak, R. (2010). Study Abundance Changes of Artemia pellets in lake sediments by Cores in the west of Urmia Lake, *14th Geological Community Conference of Iran and 28th Geo Science Congress*, Urmia, Iran (in Persian).
- Mohammadi, A.; Lak, R. and Darvishi khatouni, J. (2010). Study history of sedimentation by Cores in the west of Urmia Lake (south of shahid kalantari highway), *14th Geological Community Conference of Iran and 28th Geo Science Congress*, Urmia. Iran (in Persian).
- Salehipour Milani, A.R.; Darvishi khtooni, J. and Mohammadi, A. (2011). Report of limnology, paleo limnology of Urmia Lake, phase II: Study fluctuations level change of Urmia Lake between 1976- 2011, pp.120, (in Persian).

- Salehipour Milani, A.R.; Mohammadi, A. and Darvishi Khtooni (2010). Spatial Temporal Modelling of Urmia Lake fluctuation Using Satellite Images, *14th Geological community Conference of Iran and 28th Geo Science Congress*, Urmia, Iran (in Persian).
- Taghdiri, M. and Saffar, M. (2010). Extraction and determination of very low values lithium in very concentrated solutions in mineral salts and natural brines, *First Mining Industries Conference* (in Persian).
- Technical Committee on Evaporation Ponds (1999). Evaporation Ponds, final report, pp.72.
- Touloie, J. (1998). HydroGeochemistry of Urmia Lake, *The First Oceanology Conference of Iran*: 20-23 (in Persian).
- Warren, J. (2006). *Evaporates: Sediments, Resources and Hydrocarbons*, Springer, pp.1035.