



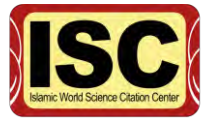
جمهوری اسلامی ایران
وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

شماره مجوز کنگره از وزارت علوم: ۷۶۸۶۸۶۹

4th International Congress of Developing Agriculture, Natural Resources, Environment and Tourism of Iran

13-15 Feb. 2019, Tabriz Islamic Art University

In cooperation with Shiraz University and Yasouj University



شماره مجوز نمایه در پایگاه استنادی
علوم جهان اسلام ۷۰۱۰۱ - ۹۷۱۸۰

محاسبه غلظت نمک ترسیب و انحلال یافته در دریاچه ارومیه به کمک مدل سازی معکوس

ندا امامی^{۱*}، مسعود تجریشی^۲، محمد امین طالقانی^۳

۱- کارشناس ارشد مهندسی عمران-مدیریت منابع آب، دانشگاه صنعتی شریف، N.emami2018@gmail.com

۲- استاد دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی شریف، Tajrishy@sharif.ir

۳- کارشناس ارشد مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران، Amin_taleghani@yahoo.com

⋮

چکیده

دریاچه ارومیه به منزله یک الکترولیت قوی که حاوی نمک‌های گوناگون می‌باشد، از یک هویت ترمودینامیکی برخوردار است. با افزایش تبخیر و دمای آب دریاچه، غلظت یون‌های موجود در دریاچه تغییر یافته و در صورت گذر از حالت حدی اشباع، نمک‌ها ترسیب و با ورود آب شیرین در صورت فراهم بودن شرایط مجدداً حل می‌شوند. هدف از این مقاله تعیین میزان ترسیب و انحلال نمک کلراید سدیم در دریاچه ارومیه در بازه زمانی ماهانه ۱۳۹۲-۱۳۸۶ می‌باشد. بدین منظور از نرم‌افزار PHREEQC و پایگاه اطلاعاتی Pitzer استفاده شده است. با استفاده از مدل‌سازی معکوس، نحوه تغییرات زمانی غلظت کلراید سدیم موجود در آب دریاچه تعیین شده است. از تاریخ شهریور ۱۳۸۶ تا خرداد ۱۳۹۲ مجموعاً به ترتیب ۹۷ و ۱۴۰ میلیون تن نمک کلراید سدیم در دریاچه رسوب و یا حل شده است.

واژه‌های کلیدی: دریاچه ارومیه، ترسیب، انحلال، مدل معکوس، PHREEQC، Pitzer

۱- مقدمه

دریاچه‌های شور، دریاچه‌هایی بسته با درجات متفاوت شوری با ویژگی‌های منحصر به فرد در مناطق خشک و نیمه خشک جهان واقع هستند. دلیل این شوری، بیشتر بودن تبخیر از جریان‌های ورودی، و یا ورودی آب شور و یا هر دو عامل است [۱]. دریاچه ارومیه بزرگترین دریاچه فوق اشباع نمکی ایران است که در سال‌های اخیر با توجه به کمبود آب ورودی و افزایش دما، حاشیه و بیشتر بخش جنوبی دریاچه خشک شده، به‌صورتی که دریاچه شروع به دگرگونی کرده، شوری و دمای آن مرتباً زیاد شده و سطح آب کاهش یافته و شوری آن به بیش از ۴۰۰ گرم در لیتر رسیده است. در پی خشک شدن دریاچه، رسوبات شیمیایی، شامل رسوبات کربناته، سولفات و کلروره در بستر آن نمایان شده است. شوری بالای دریاچه موجب شده که کلراید سدیم آستانه اشباع بودن را گذر نموده و در کف دریاچه ترسیب شود. با ورود آب‌های شیرین در فصل بهار، مجدداً نمک کف در آب حل شده و شوری آب دریاچه را افزایش می‌دهد. پدیده افزایش نمک می‌تواند تاثیرات مخربی بر اکوسیستم، منابع آب و پارامترهای اقلیمی داخل و اطراف آن داشته باشد [۲]. بنابراین اطلاع از میزان نمک‌ها در آب و پیش‌بینی تغییرات ترسیب و حل آن در آینده می‌تواند در مدیریت این اکوسیستم موثر باشد.

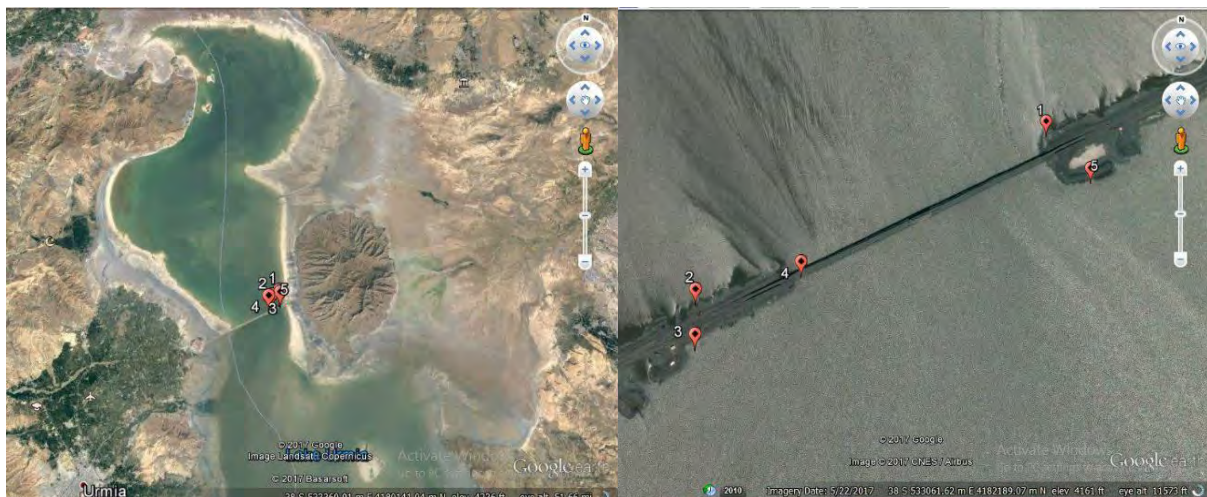
۲- بحث و روش تحقیق

حلالیت ماده حل شونده به صورت ماکزیمم غلظت یک ماده در محلول می باشد که تحت تاثیر عوامل مختلفی نظیر pH، اثر یون مشترک و غیرمشترک، واکنش های جانبی تشکیل کمپلکس، نوع حلال و دما قرار می گیرد. در صورتی که غلظت ماده حل شونده در محلول تحت تاثیر شرایط به وجود آمده افزایش یابد، محلول فوق اشباع حاصل و نمک ترسیب می شود. در فرایند گرمازا با افزایش دما حلالیت کاهش می یابد، اما در فرایند گرماگیر با افزایش دما حلالیت افزایش می یابد [۳].

نتیجه مطالعات طلوعی (۱۳۷۵) در مورد اثر درجه حرارت بر میزان املاح در دریاچه ارومیه نشان داد که غلظت یون های سدیم و سولفات در املاح نمونه برداری شده در هر روز به هنگام صبح، به ترتیب مقادیر حداکثر و حداقل و به هنگام عصر، به ترتیب مقادیر حداقل و حداکثر را نشان می دهد. املاح سولفات دار نسبت به درجه حرارت حساس بوده و حلالیت آن با افزایش درجه حرارت به مقدار قابل ملاحظه ای افزایش می یابد. از اینرو، مقدار یون سولفات در نمونه های جامد در طول شبانه روز و در طول سال به مقدار زیاد تغییر می یابد. بخشی از یون سولفات در طول فصل زمستان به صورت نمک های سولفاته نظیر میرابیلیت و اپسومیت از محیط شوراب خارج می شود [۴].

با توجه به اینکه یون های مختلفی در دریاچه ارومیه حضور دارند، مشخصات ترمودینامیکی آنها تحت تاثیر دما می باشد که در این پژوهش تغییرات دما و pH در هر ماه به عنوان ورودی به مدل اعمال شده است. همچنین با توجه به قدرت یونی بالای آب دریاچه ارومیه، برای محاسبات مربوط به ویژگی های شیمی فیزیکی آن از معادلات Pitzer که در پایگاه اطلاعاتی PHREEQC موجود است، استفاده گردید.

در این تحقیق از داده های اندازه گیری شده توسط سازمان آب منطقه ای آذربایجان شرقی استفاده شد. پنج نقطه اندازه گیری شده از نظر مکانی در اطراف بزرگراه (شمال و جنوب) و از نظر زمانی به صورت ماهانه می باشند. محل برداشت نمونه ها در شکل ۱ نمایش داده شده است. باتوجه به اینکه بزرگراه در وسط دریاچه است، می تواند نماینده مناسبی از کل دریاچه باشد. بزرگراه به طول ۱۵ کیلومتر است که یک بازشدگی به طول ۱۲۵۰ متر نزدیک به ساحل شرقی، دو قسمت دریاچه را به هم ارتباط داده است. جریان تبدالی از شمال به جنوب و از جنوب به شمال در محل بازشدگی میانگذر در اکثر روزهای سال به جز فصل بهار یکسان می باشد. در فصل بهار به دلیل حجم آب زیادی که از طریق رودخانه ها به قسمت جنوبی دریاچه می ریزد، جریان جنوب به شمال بیشتر از شمال به جنوب است [۵]. با گذر از فصل بهار، در ماه هایی که دبی رودخانه ها کم می باشد، مقدار چگالی (شوری) بخش شمالی و جنوبی تقریباً به هم نزدیک تر می شوند؛ به طوریکه از اواخر تابستان تا اواسط پاییز در دو بخش دریاچه برابر می باشند [۶]. بنابراین اختلاف غلظت یون ها فقط در فصول پربارش مشاهده می گردد که در ادامه تغییرات یون ها دقیق تر بررسی می گردد.



شکل ۱: موقعیت مکانی ۵ نقطه نمونه برداری شده در دریاچه ارومیه

طبق شکل ۲ غلظت کلر در آب دریاچه بالا بوده و در حالت کلی تغییرات چندانی با زمان نداشته است. کلر در بین سایر عناصر بیشترین مقدار را داشته و معمولاً از یون‌های اصلی در آب‌های شور می‌باشد. به طور کلی غلظت کلر در ۵ نقطه بسیار به هم نزدیک می‌باشند و بیشترین تفاوت‌ها بعد از سال ۱۳۹۰ رخ داده است.

طبق شکل ۲ سدیم در دوره مورد بررسی دارای روند نزولی است. در بازه زمانی خرداد ۱۳۸۷ تا شهریور ۱۳۹۰ می‌توان گفت که تغییرات غلظتی در هر پنج نقطه مثل هم هستند. در قبل و بعد از این دوره زمانی بین داده‌ها اختلاف اندکی وجود دارد. بیشترین اختلاف بین این پنج نقطه در مورد غلظت سدیم و کلر در فروردین و اردیبهشت ۱۳۹۲ می‌باشد و نمودار تغییرات این یون‌ها به طور یکسانی رفتار می‌کند. غلظت سدیم و کلراید در محل برداشت نمونه در ایستگاه شماره ۱ (شمال بزرگراه) کمتر از سایر نقاط است. با توجه به اینکه در این زمان کلراید سدیم ترسیب شده است، با ورود آب شیرین به قسمت جنوبی، کلراید سدیم مجدداً انحلال می‌یابد و غلظت سدیم و کلراید زیاد می‌شود. همچنین امکان دارد این نمونه برداشت شده در زمان فروردین و اردیبهشت ۱۳۹۲ دارای خطای آزمایشگاهی باشد، زیرا که این نقطه در مورد همه یون‌ها در این زمان عدد کوچکتری را نشان می‌دهد.

منیزیم در طی دوره مورد مطالعه روند افزایشی دارد و در سال‌های ۱۳۹۲-۱۳۹۱ به بیش از سه برابر غلظت آن در دریاچه در سال‌های اولیه رسیده است. پنج نقطه اندازه‌گیری شده تا مهر ۱۳۹۰ تقریباً یک غلظت را دارا می‌باشند، ولی بعد از این تاریخ اختلاف بین پنج نقطه مشاهده می‌شود. این اختلاف نشان می‌دهد که از مهر ۱۳۹۱ اختلاط در محدوده بزرگراه به خوبی صورت نمی‌گیرد.

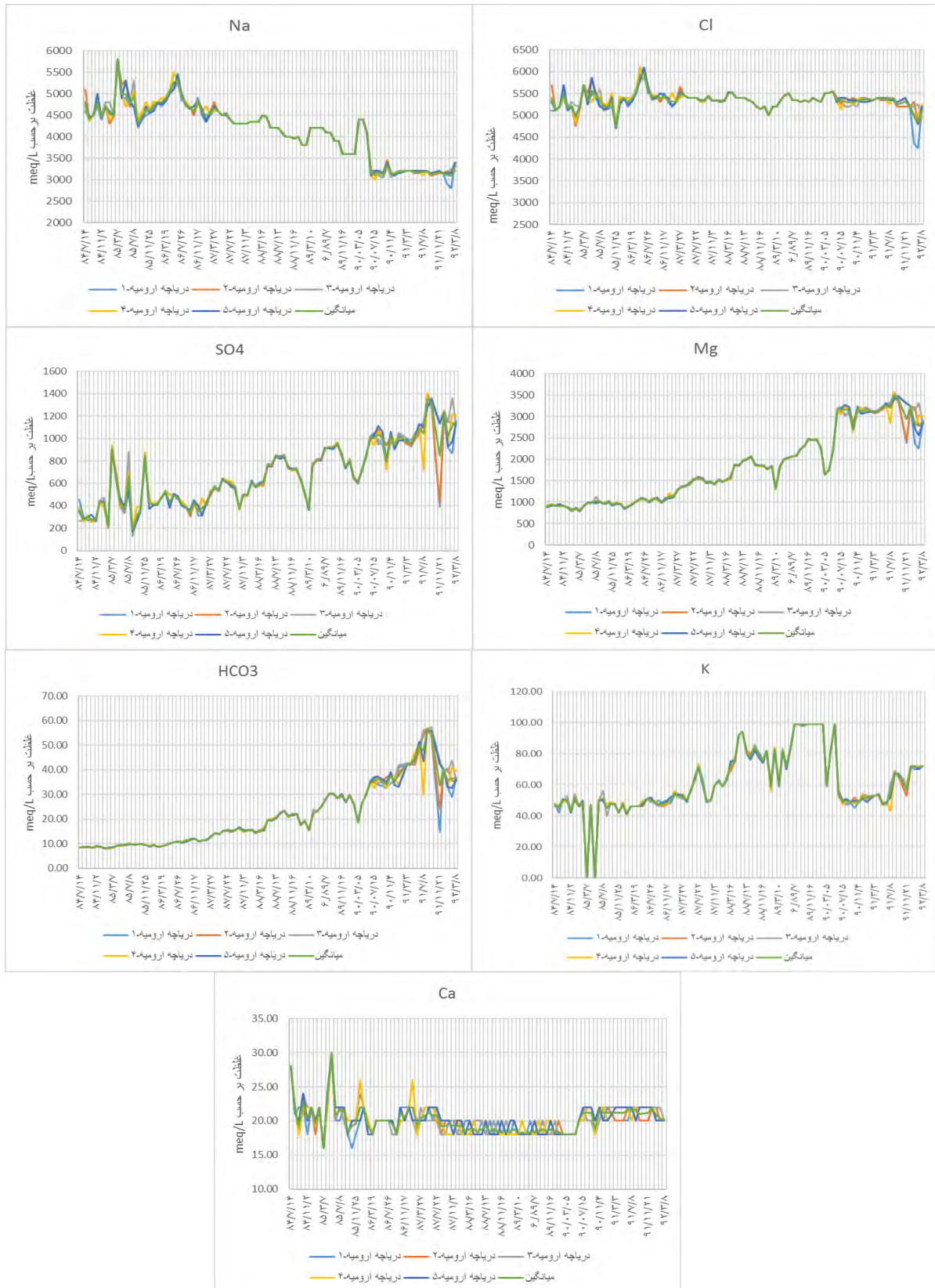
میانگین غلظت یون سولفات در دوره زمانی مورد مطالعه دارای روند افزایشی می‌باشد (شکل ۲). داده‌های برداشت شده در شمال بزرگراه میزان منیزیم و سولفات را در بهمن ۱۳۹۱ کمتر نشان می‌دهند که دلیل آن می‌تواند ترسیب ترکیبات سولفات منیزیم و خروج این دو یون از آب دریاچه باشد.

همچنین غلظت پتاسیم و بی‌کربنات در دوره زمانی مورد مطالعه افزایش یافته است. مقدار زیادی از کلسیم توسط نمک‌های کلسیم‌دار نظیر آراگونایت (CaCO_3)، ژپس ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) و انیدریت (CaSO_4) از محلول خارج شده‌اند ولی یون کلسیم به طور کلی اندکی افزایش یافته است. از طرفی مقدار زیادی از کلسیم توسط رودخانه‌های آب شیرین به قسمت جنوبی دریاچه وارد می‌شود که می‌تواند باعث اختلاف غلظت در شمال و جنوب دریاچه می‌شود.

به منظور مدل‌سازی با توجه به اینکه اختلاف در پنج نقطه در تمامی یون‌ها قابل اغماض است، میانگین پنج نقطه به عنوان غلظت ماهانه دریاچه انتخاب می‌شود. اکثر اختلافات در یک سال پایانی دوره مورد مطالعه اتفاق افتاده است؛ بنابراین، این سال با دقت بیشتری باید بررسی شود.

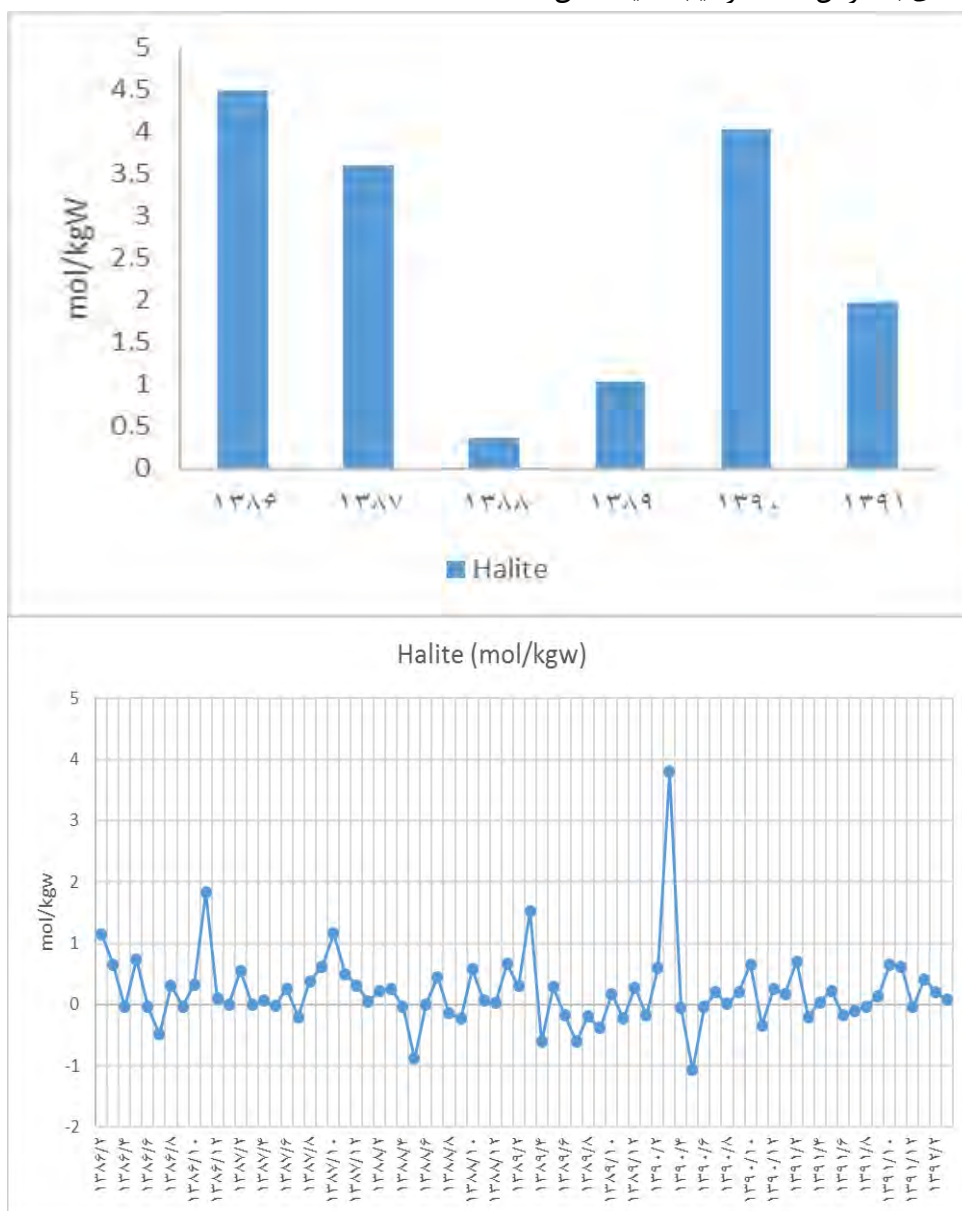
به کمک مدل‌سازی معکوس و نرم افزار PHREEQC، میزان کانی‌های حل و یا ترسیب شده در بازه زمانی فروردین ۱۳۸۶ تا خرداد ۱۳۹۲ برای هر ماه بدست می‌آید؛ به این صورت که به طور مثال فروردین ۱۳۸۶ به عنوان محلول اولیه و اردیبهشت ۱۳۸۶ به عنوان محلول ثانویه انتخاب شدند. در هر مرحله از شبیه‌سازی شش فاز انیدریت، آراگونایت، هالیت، سیلویت، کیزریت و آب انتخاب گردید. مدل، تعادل مولی دسته‌ای از مول‌های انتقال یافته در هر فاز و یا واکنش‌دهنده که موجب تغییر در ترکیب محلول در طی فرآیند می‌شوند را تعیین می‌کند [۷].

عمده تعداد مول‌های انتقال یافته مربوط به هالیت و آب است؛ به همین دلیل در این مقاله تنها به تحلیل تغییرات هالیت پرداخته شده است. میزان مول هالیت انتقال یافته در هر کیلوگرم آب در شکل ۳ به صورت ماهانه و تجمعی سالانه ارائه شده است. علامت منفی به معنی ترسیب و خروج فاز از محلول و علامت مثبت به معنی انحلال است. بیشترین انحلال هالیت در سال‌های ۱۳۸۶ و ۱۳۹۰ و کمترین در سال‌های ۱۳۸۸ و ۱۳۸۹ رخ داده است. بازه تغییرات هالیت تجمعی انتقال یافته به آب از ۰٫۳۶ مول در سال ۱۳۸۸ تا ۴٫۵ مول در سال ۱۳۸۶ در هر کیلوگرم آب می‌باشد.



شکل ۲: نمودار مقایسه تغییرات غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌ها با زمان در ۵ نقطه اندازه‌گیری شده در دریاچه

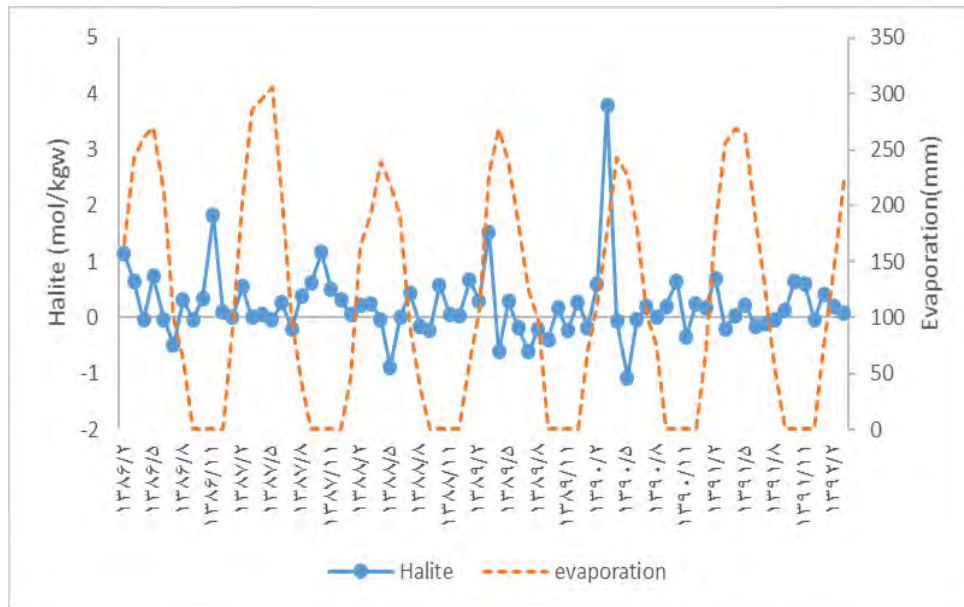
در اکثر ماه‌های سال ۱۳۸۶ غلظت کلراید سدیم در دریاچه در حال افزایش است؛ در نتیجه مجموعاً هالیت در این سال در حال افزایش غلظت و میزان ترسیب کم بوده است. در خرداد ۱۳۹۰ مقدار زیادی هالیت (3.8 mol/kgw) حل شده است که این عدد بزرگ بر جمع تجمعی دیگر ماه‌های سال اثر گذاشته و باعث شده نمودار سال ۱۳۹۰ میزان هالیت انحلال یافته را بیشتر از ترسیب شده اعلام کند. در مرداد ۱۳۸۸ میزان زیادی هالیت (0.88 mol/kgw) ترسیب شده که باعث کوچک شدن مجموع نمک ترسیب و انحلال یافته در دریاچه شده است. در خرداد ۱۳۸۹ مقدار زیادی هالیت (1.53 mol/kgw) در دریاچه حل شده و در ماه‌های بعد از آن عمدتاً ترسیب هالیت اتفاق افتاده است.



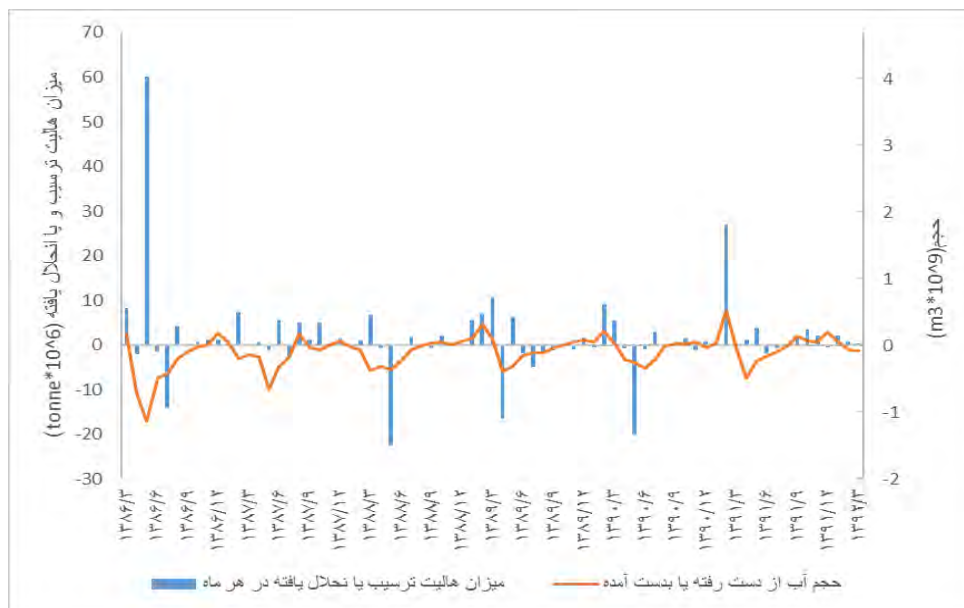
شکل ۳: مقدار مول کلراید سدیم انتقال یافته در هر کیلوگرم آب در بازه زمانی مورد مطالعه (بالا: تجمعی سالیانه، پایین: ماهانه)

با مقایسه نمودارهای ارتباط مقدار کلراید سدیم انتقال یافته در هر کیلوگرم آب با تبخیر ماهانه (ایستگاه سینوپتیک ارومیه) متوجه ارتباط مستقیم رسوب هالیت و افزایش تبخیر می‌شویم؛ به اینصورت که در زمان‌هایی که تبخیر بالاست، ترسیب هالیت رخ داده و منحنی انتقال یون‌ها در آن زمان نسبت به نقاط اطراف خود در حداقل قرار گرفته است (شکل ۴).

برای پاسخگویی به این سوال که کیلوگرم هالیت در هر ماه ترسیب یا حل می‌شود، حاصلضرب چگالی آب دریاچه در حجم آب از دست رفته از دریاچه، کیلوگرم آب از دست رفته از دریاچه (یا بدست آمده) را می‌دهد؛ که با ضرب این عدد در مقدار هالیت انتقال یافته بر حسب (mol/kgw)، مقدار هالیت ته‌نشین شده یا انحلال یافته برحسب مول بدست می‌آید. با ضرب این عدد در وزن مولکولی هالیت ($\mu=58.43\text{gr/mol}$) مقدار کیلوگرم هالیت که در هر ماه حل یا رسوب می‌کند، تخمین زده می‌شود(شکل ۵).



شکل ۴: مقدار مول کلراید سدیم انتقال یافته در هر کیلوگرم آب و تبخیر ماهانه (ایستگاه سینوپتیک ارومیه) در بازه زمانی مورد مطالعه



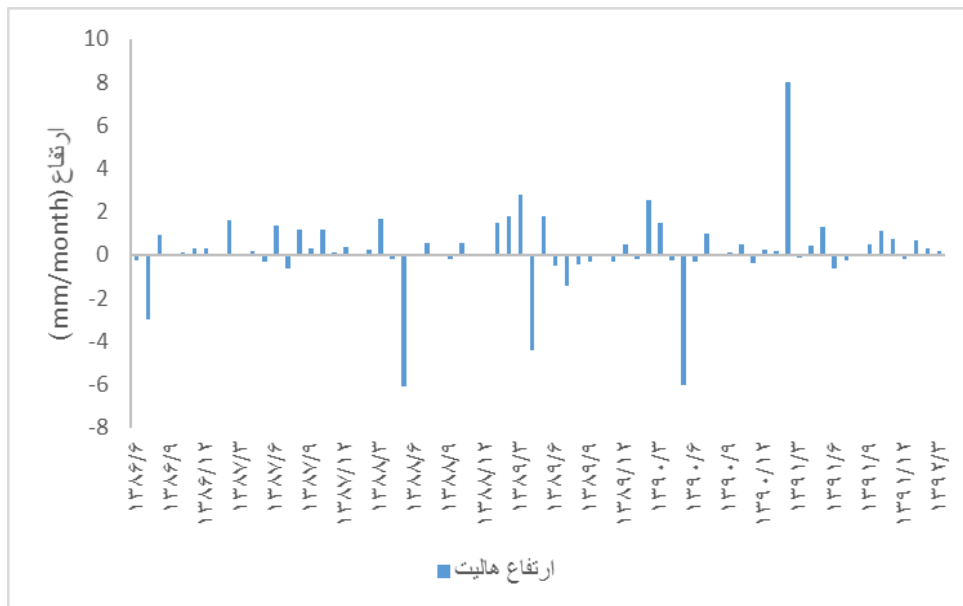
شکل ۵: نحوه تغییرات حجم آب و جرم کلراید سدیم با زمان

از خرداد ۱۳۸۶ تا مرداد ۱۳۸۶ دریاچه حجم قابل توجهی از آب خود را از دست داده است؛ به این صورت که از ۹,۵۸ میلیارد مترمکعب در خرداد ۱۳۸۶ به ۸,۸۷ در تیر ۱۳۸۶ و سپس به ۷,۷۳ میلیارد متر مکعب در مرداد ۱۳۸۶ رسیده است. در نتیجه تبخیر و کاهش حجم، غلظت نمک در این زمان بالا می‌رود (شکل ۵).

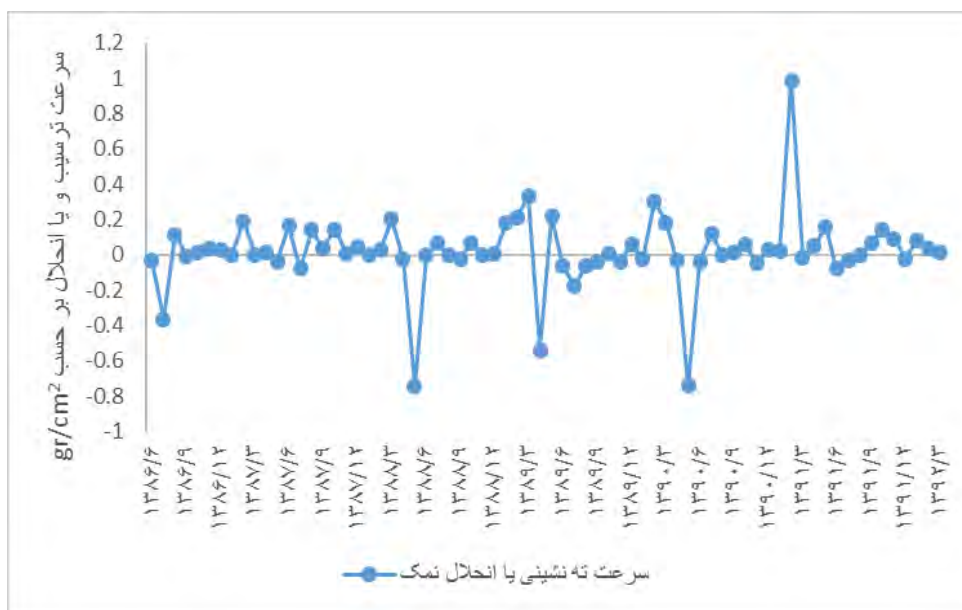
در زمان‌هایی مانند مرداد ۱۳۸۸، تیر ۱۳۸۹ و مرداد ۱۳۹۰ علیرغم کاهش حجم، ترسیب‌هایت افزایش یافته است. این نتیجه بدست می‌آید که دریاچه از حد اشباع سدیم رد شده است و دیگر تبخیر موجب افزایش غلظت نمک در آن نمی‌شود، بلکه تا جایی آن را حل می‌کند و سپس ترسیب می‌کند.

در اردیبهشت ۱۳۹۱ بر خلاف مرداد ۱۳۸۶ که با افزایش حجم آب مواجه‌ایم، مجدداً غلظت نمک در دریاچه افزایش می‌یابد. در این زمان حجم زیادی آب شیرین وارد دریاچه شده که حجم آب را از ۳ میلیارد مترمکعب در فروردین ۱۳۹۱ به ۳,۵۴ میلیارد مترمکعب در اردیبهشت ۱۳۹۱ رسانده است. در این زمان نمک ته‌نشین شده در کف، مجدداً حل شده است.

بنابراین، افزایش غلظت نمک کلراید سدیم در آب دریاچه گاهی در اثر تبخیر و کاهش حجم آب دریاچه و گاهی در اثر ورودی آب شیرین و انحلال مجدد نمک است. در سال‌های اولیه دوره مورد مطالعه عمدتاً افزایش تبخیر موجب افزایش شدید غلظت شده، ولی بعد از این دوران افزایش تبخیر موجب رسوب‌هایت و ورود آب شیرین، موجب انحلال مجدد‌هایت می‌شود. اگر میزان جرم‌هایت ترسیب یا انحلال یافته را تقسیم بر (مساحت دریاچه × چگالی‌هایت) کنیم، میزان نمک ترسیب و یا حل شده در دریاچه بر حسب میلی‌متر در هر ماه به دست می‌آید. نمودار برای زمانی که تقریباً کاهش حجم آب دریاچه باعث افزایش شدید غلظت نمی‌شود - از خرداد ۸۶ - رسم گردیده است (شکل ۶). با ضرب مقدار‌هایت ته‌نشین شده در هر ماه بر حسب میلی‌متر در دانسیته آب دریاچه، سرعت ته‌نشینی یا انحلال نمک در هر ماه بدست می‌آید (شکل ۷).



شکل ۶: ارتفاع سدیم کلراید ترسیب شده و یا انحلال یافته در بازه زمانی مورد مطالعه



شکل ۷: سرعت نمک سدیم کلراید ترسیب شده و یا انحلال یافته در بازه زمانی مورد مطالعه

۳- نتیجه گیری

ترسیب نمک در دریاچه ارومیه بسیار تحت تاثیر میزان تبخیر است. از تاریخ شهریور ۱۳۸۶ تا خرداد ۱۳۹۲ مجموعاً به ترتیب ۹۷ و ۱۴۰ میلیون تن نمک کلراید سدیم در دریاچه رسوب و یا حل شده است. در نیمه اول سال ۱۳۸۶ حجم قابل توجهی از آب دریاچه در اثر تبخیر از دست رفته است. با تبخیر آب و کاهش حجم دریاچه غلظت کلراید سدیم در دریاچه بالا می‌رود. در سال‌های بعدی با افزایش تبخیر هالیت ترسیب می‌شود و غلظت نمک حل شده در دریاچه کاهش و در فصول تر نمک ته‌نشین شده در کف مجدداً انحلال می‌یابد. بنابراین عدد ۱۴۰ میلیون تن نمک انحلال یافته، همیشه به معنی انحلال مجدد نمک رسوب شده نیست و گاهی به معنی افزایش غلظت در اثر تبخیر است. بیشترین ترسیب هالیت در مرداد ۱۳۸۸ و ۱۳۹۰ با ارتفاعی حدود ۶ میلیمتر و با سرعتی معادل ۰,۷۴ گرم بر سانتیمتر مربع اتفاق افتاده است.

مراجع

- [1] Eugster HP, Hardie LA. Saline lakes. In: Lakes 1978. Springer, New York, NY.
- [2] طرح استحصال صنعتی املاح با ارزش دریاچه ارومیه با رعایت ملاحظات زیست محیطی، "ارزیابی تطبیقی متودولوژی های استحصال صنعتی املاح با ارزش دریاچه ارومیه با رعایت ملاحظات زیست محیطی"، گزارش نهایی، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۳۹۴.
- [3] Hounslow A. Water quality data: analysis and interpretation. CRC press; 2018 Feb 6.
- [4] طلوعی، ج.، مطالعه و بررسی ژئوشیمیایی و هیدروشیمیایی و شناخت فازهای رسوبات شیمیایی حوضه رسوبی تبخیری دریاچه ارومیه، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، ۱۳۷۶.
- [5] Marjani A, Jamali M. Role of exchange flow in salt water balance of Urmia Lake. Dynamics of Atmospheres and Oceans. 2014 Mar 1;65:1-6.
- [6] مرجانی، ع.، جمالی، م.، مدلسازی سه بعدی تعادل آب و انتقال آب شوری در دریاچه ارومیه، چهارمین کنگره ملی مهندسی عمران، دانشگاه تهران، ۱۳۸۷.



جمهوری اسلامی ایران
وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

شماره مجوز کنگره از وزارت علوم: ۷۶۸۶۸۶۹

4th International Congress of Developing Agriculture, Natural Resources, Environment and Tourism of Iran

13-15 Feb. 2019, Tabriz Islamic Art University

In cooperation with Shiraz University and Yasouj University



شماره مجوز نمایه در پایگاه استنادی
علوم جهان اسلام ۷۰۱۰۱ - ۹۷۱۸۰

- [7] Parkhurst DL, Appelo CA. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations.