الخصائص الهيدروكيميائية للمحلول الملحي لمملحة طوز خورماتو وتحسين الطريقة التقليدية لانتاج الملح

د. أحمد فاتح عمر

المرتبة العلمية : مدرس – دكتوراه جيوكيمياء

العنوان الوظيفي : المعهد التقني كركوك / الجامعة التقنية الشمالية – العراق

البريد الالكتروني : sd_ahmad777@yahoo.com

الملخص :

تقع منطقة الدراسة في محافظة صلاح الدين بين دائرتي خطي الطول (′33 °44 - ′40 °44) شرقا و دائرتي خطي العرض (′50 °34 - ′55 °34) شمالا وعلى بعد حوالي 70 كم جنوب مدينة كركوك، حيث تعد هذه المنطقة من الناحية المناخية بصورة عامة منطقة شبه جافة وذلك بسبب ارتفاع درجات الحرارة وجفاف الهواء فيها.

تضمنت الدراسات الهيدروكيميائية لمياه المملحة تحديد نسب الايونات الرئيسية الموجبة (الصوديوم ، البوتاسيوم ، الكالسيوم ، المغنيسيوم) والايونات الرئيسية السالبة (الكلوريد ، الكبريتات ، البيكربونات) وبعض العناصر الشحيحة (النزرة) فيها بالاضافة الى دراسة الخصائص الفيزيائية (الطبيعية) للمياه . ومن خلال دراسة المكونات الموجودة في مياه المملحة تبين امكانية تشغيل المملحة وانتاج ملح كلوريد الصوديوم للاستخدامات الغذائية بسبب نسبته العالية ضمن المكونات الملحية وان نسبة المكونات الاخرى ضمن المديات المقبولة حسب المواصفات القياسية. ولغرض تحسين نقاوة الملح المنتج من المملحة تطرقت الدراسة الى ادخال بعض الخطوات والاجراءات الاضافية ضمن مراحل انتاج الملح من الاحواض المخصصة لترسيب الاملاح وذلك من خلال جعل ترسيب الاملاح يمر بثلاث مراحل وبالشكل الآتي :

ففي المرحلة الاولى تستبعد الاملاح المترسبة في البداية داخل الاحواض ، بمعنى آخر عزل الاملاح التي تمتلك قابلية ذوبان قليلة مثل مركبات الكالسيوم بحيث جعل المياه المالحة المتبقية تنتقل الى احواض اخرى لتبدأ المرحلة الثانية من الترسيب والتي تضم ترسيب املاح كلوريد الصوديوم بنقاوة عالية واستخلاصها من المحلول المتبقي الحاوي على الاملاح المرة التي تمتلك قابلية ذوبان عالية ، وفي المرحلة الاخيرة وبعد استخلاص املاح كلوريد الصوديوم تتم عملية تبخير المياه كليا في الاحواض لترسيب الاملاح المرة المتبقية في المحلول مثل املاح البوتاسيوم والمغنيسيوم .

الكلمات الدالة : طوزخورماتو ، المملحة ، كلوريد الصوديوم ، الخصائص الهيدروكيميائية.

Hydochemical Characteristics of Tuz Khurmatu Saltern Brine and improvement of traditional salt production process

Abstract The studied area is located in Salahaddin governorate between longitudes) (44° 40′ – 44° 33′ and latitudes (34° 55′ – 34° 50′) about 70 km south of Kirkuk city. The area is generally considered as a semi-arid region due to high temperature and dry weather.

Hydrochemical studies of the saline water included determination of the Cations and anions with some trace elements, in addition to the study of physical properties of the water. A study of the saline water components revealed that the site can be used for production of salt for food uses because of its high percentage of sodium chloride component compared to other components.

In order to improve the purity of the produced salt, the study referred to some additional steps and procedures within the stages of salt production from the ponds by making the deposition of salts pass through three stages and as follows:

In the first stage, the salts which were initially deposited in the ponds are excluded. In other words, the salts that have low solubility such as calcium compounds are isolated so that the remaining saline water is transferred to other ponds to start the second phase of deposition, which involves deposition of sodium chloride salts with high purity. In the final stage, after the extraction of sodium chloride salts, the remaining saline water which contains bitter salts that have high solubility is completely evaporated in the ponds to produce the bitter salts such as potassium and magnesium salts.

المقدمة

يعد الملح الطبيعي واحدا من اكثر المعادن الغير العضوية انتشارا في الطبيعة ومن ارخصها ثمنا فهو يمثل قيمة اقتصادية بالغة الاهمية كونه أحد العناصر التي تدخل في اغلب الصناعات سواء بشكل مباشر او غير مباشر ، بالاضافة الى أنه من احد العناصر الاساسية التي تدخل في تركيب المواد الغذائية . كما ويعد الملح اول معدن استخدمه الانسان في طعامه وبشكل مباشر بالاضافة الى استخدامه في عملية حفظ الطعام .

أما بالنسبة لمصادر انتاج الملح في العالم عامة وفي الوطن العربي بشكل خاص فهي متعددة وتشمل ترسبات الملح الصخري ، مياه البحار والمحيطات أو البحيرات الملحية ، الترسبات السطحية والصبخات ، أو عن طريق المياه المالحة الموجودة في طبقات الصخور الرسوبية ، ومن حيث الطرق المستخدمة في انتاجه فهي ايضا متعددة ، فيتم انتاجه اما بواسطة التعدين كقطع صخرية مشابهة لاستخراج الخامات المعدنية أو ترسبات الفحم ، أو عن طريق التبخير الشمسي (الطبيعي) أو التبخير الاصطناعي للمياه المالحة.

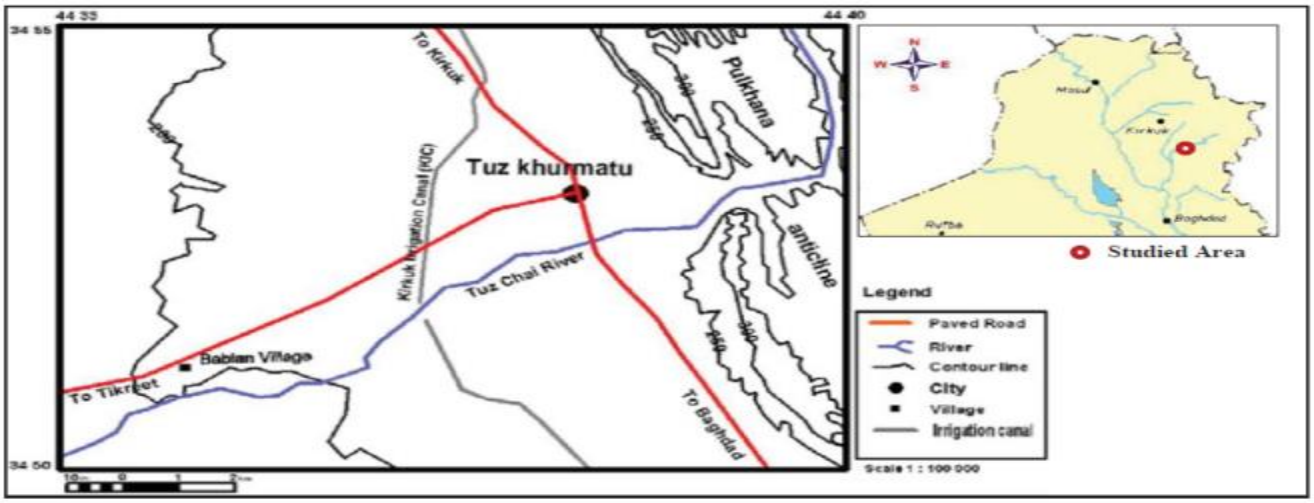
اما من حيث تواجد الاملاح في العراق فهنالك الكثير من المواقع الملحية منتشرة في مناطق مختلفة من البلد تختلف في ما بينها من حيث سعتها وفي تركيبها الكيمياوي ومصادر الملح فيها (الفياض والشمسي، 1978)، (Al-Sinawi & Saadallah, 1974) لذا فان الدراسة الحالية لموقع مملحة طوزخورماتو تهدف الى دراسة هيدروكيميائية المياه المالحة في المملحة ومعرفة صفاتها الفيزياوية وتحسين طريقة انتاج الملح فيها.

الموقع والمميزات العامة لمنطقة الدراسة :

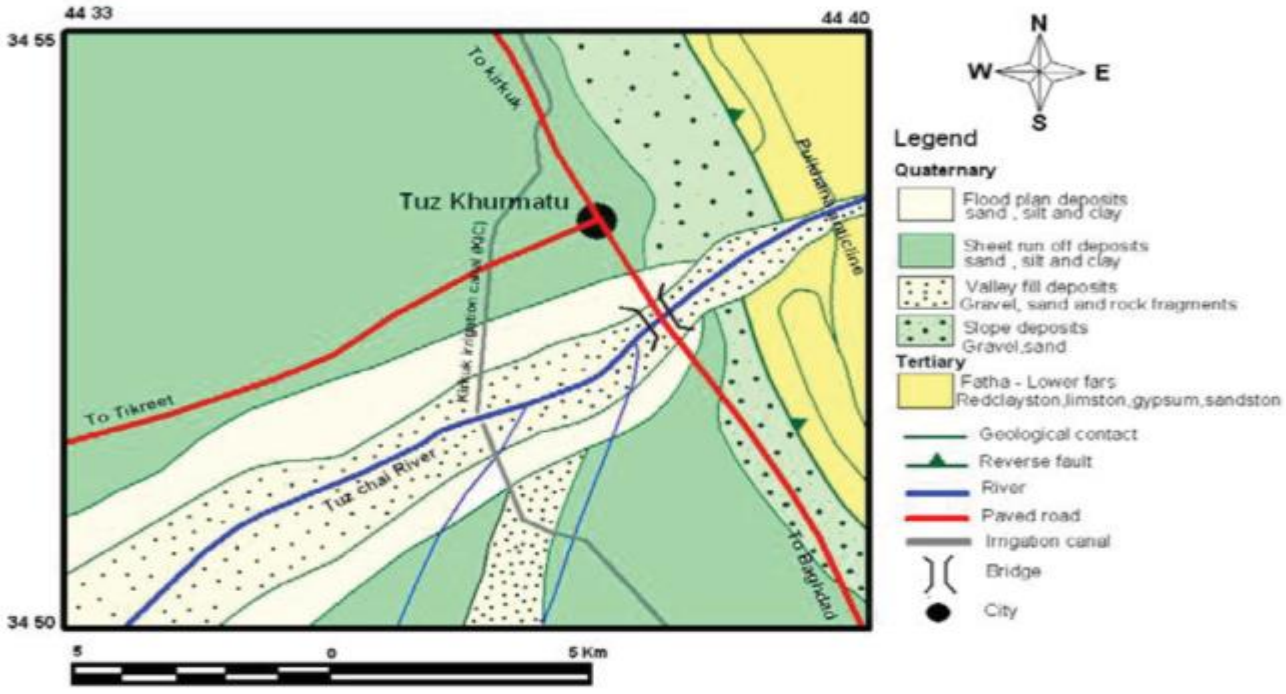
تقع هذه المملحة على بعد حوالي 70 كم جنوب مدينة كركوك على طريق مدينة كركوك – والعاصمة بغداد بين دائرتي خطي الطول (′33 °44 - ′40 °44) شرقا و دائرتي خطي العرض (′50 °34 - ′55 °34) شمالا (الشكل 1) ، كما وتبعد بمقدار 2.5 كم الى الشرق من قضاء طوزخورماتو نفسها على الجانب الايسر من وادي آق صو (نهر طوزخورماتو) .

المملحة عبارة عن مجموعة من الاحواض الاصطناعية ومعظم هذه الاحواض مبطن بالكونكريت ، وأن مصدر الملح في المملحة هو الطبقات الملحية في تكوين الفتحة (الفارس الاسفل سابقا) (Middle Miocene) والتي تتألف بشكل اساسي من صخور الحجر الجيري والحجر الطيني والسلتي بالاضافة الى ترسبات الصخور الجبسية والانيدرايت مع ترسبات الملح الصخري (Buday, 1980) (الشكل 2)، حيث ان الماء المالح يستخرج من البئر ويضخ عبر ساقية صغيرة باتجاه الاحواض الاصطناعية لغرض انتاج الملح بعملية التبخير الطبيعي تحت اشعة الشمس (الشكل 3).

وبالنسبة للمناخ فتعتبر منطقة الدراسة من المناطق الحارة والجافة صيفا والباردة الممطرة شتاءا اذ تتراوح درجة الحرارة مابين اقل من عشر درجات في فصل الشتاء الى اكثر من خمسة وثلاثين درجة مئوية في فصل الصيف (Al-Janabi, 2008) لذلك فان فترة انتاج الملح من الاحواض الكونكريتية للمملحة عادة تبدأ بعد شهر نيسان وتستمر حتى نهاية شهر تشرين الاول .



الشكل (1) خارطة تبين موقع منطقة الدراسة (Rasheed, 2012)



الشكل (2) خارطة جيولجية لمنطقة الدراسة. محورة من (Barwary & Selwa, 1995)

الشكل (3) صورة لموقع المملحة تبين الاحواض الملحية لانتاج الملح

الاعمال الحقلية والمختبرية

جرى العمل الحقلي في نهاية شهر تشرين الاول وذلك بأخذ 10 لتر من المياه المالحة للمملحة حيث تم حفظها في قناني بلاستيكية نظيفة سعة كل منها 1 لتر لغرض اجراء الفحوصات المختبرية لاحقا .

فيما يخص العمل المختبري فقد تضمن دراسة الصفات الفيزياوية (الطبيعية) للمحلول الملحي حيث شملت قياس كلا من الدالة الحاضية (pH)، والتوصيلة الكهربائية (EC)، وقياس الوزن النوعي باستخدام اداة المكثاف (Hydrometer)، وايجاد كمية المواد الذائبة الكلية Total (dissolved solids (T.D.S.) بطريقة التبخير.

أما بالنسبة للمكونات الكيمياوية فيه فقد اتبعت طرق التحاليل الكيمياوية القياسية لفحوصات المياه ومياه الفضلات (APHA, AWWA & WEF, 1999) فشملت الدراسة على تقدير كلا من الأيونات الرئيسية الموجبة (الكالسيوم Ca ، الصوديوم Na ، المغنيسيوم Mg ، البوتاسيوم K) ، والأيونات الرئيسية السالبة (الكبريتات SO_4 ، الكلوريد Cl ، البيكربونات HCO_3) ، وايضا تقدير تراكيز العناصر الشحيحة (النزرة) المهمة باستخدام جهاز الامتصاص الذري (Atomic Absorption Spectrometer) مثل (الحديد Fe ، النحاس Cu ، الخارصين Zn ، الرصاص Pb ،المنغنيز Mn) .

مناقشة النتائج :

أظهرت النتائج لفحوصات الخصائص الفيزياوية (الطبيعية) للمحلول الملحي للمملحة (الجدول 1) بأن قيمة الدالة الحامضية للمياه تشير الى ان مياه المملحة تميل الى القاعدية الضعيفة (pH =7.16) وهذه الحالة بدورها

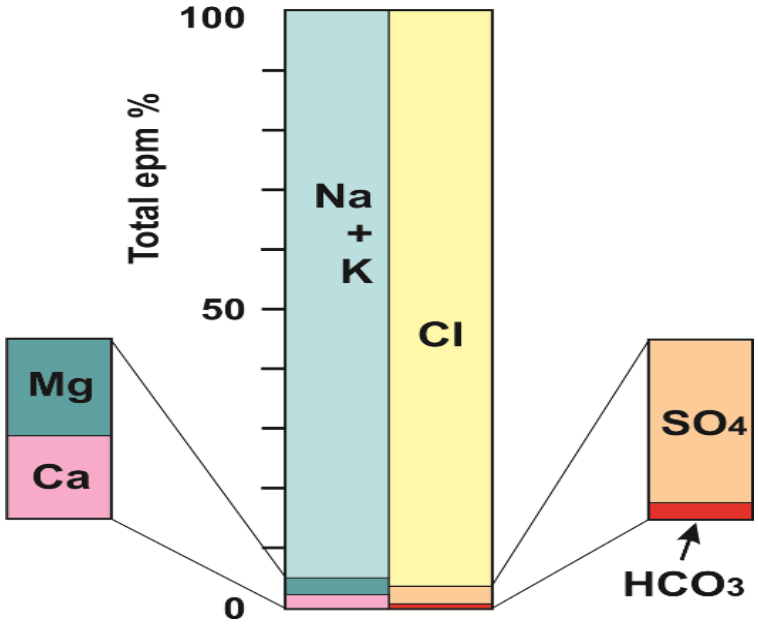
تعكس وجود نسبة قليلة من $Ca(HCO_3)_2$ في مياه المملحة . كما ان التوصيلة الكهربائية (EC) والوزن النوعي (S.G.) وكمية المواد الذائبة الكلية (T.D.S.) كانت بالشكل التالي (312.7 ms/cm) ، (1.148) ،

الخواص الطبيعية	T.D.S. gm/L	EC ms/cm	Sp.Gr.	pH
	264.6	312.07	1/148	7.16

(264.6 gm/l) على التوالي مما يشير الى ان مياه المملحة ذات ملوحة عالية وبمحتوى تركيز عالي للمواد الذائبة فيها.

جدول (1) الخواص الفيزيائية (الطبيعية) للمحلول الملحي للمملحة

من جهة اخرى بينت نتائج التحليلات الكيميائية لنسب المكونات الرئيسية للمحلول الملحي بالمكافىء الكلي بالمليون (equivalent per million) (epm%) (الشكل 4) ، بأن ايونات الصوديوم والكلوريد شكلتا النسبة العظمى من مكونات مياه المملحة مما يشير الى ان مصدر هذه الايونات هو بسبب اذابة الترسبات الملحية التحت السطحية الحاوية على كلوريد الصوديوم (Rock Salt) المتمثلة بطبقات الصخور التابعة لتكوين الفتحة .



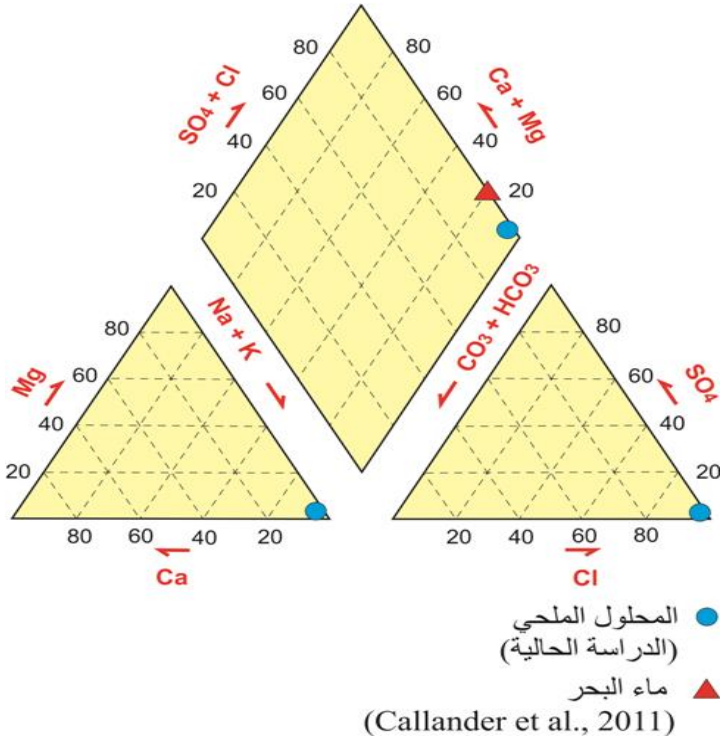
شكل (4) مخطط بياني يبين نسب المكونات الرئيسية في المحلول الملحي بشكل نسبة مئوية (epm%)

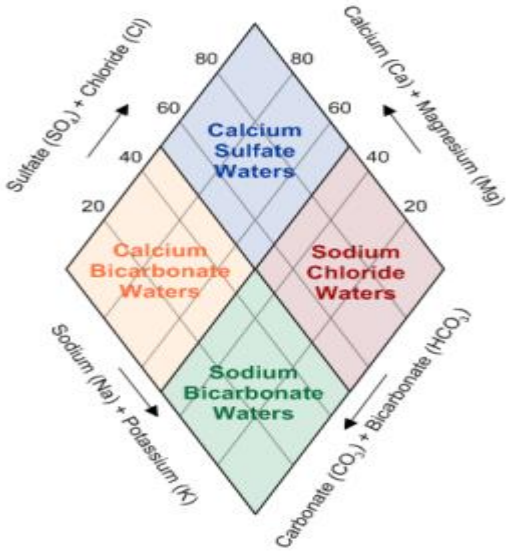
أما بالنسبة للايونات الرئيسية الموجبة (البوتاسيوم والمغنيسيوم والكالسيوم) فكانت بنسب معتدلة (0.53) ، (2.77) ، (2.32) على التوالي مع وجود نسب قليلة ايضا من الايونات السالبة الكبريتات والبيكربونات (3.74) ، (0.03) على التوالي ، وبهذا تتفق مع بعض المالح العراقية في المواقع الاخرى (الجدول رقم 2) .

جدول (2) تراكيز الايونات الرئيسية في المحلول الملحي للملحة وفي محليل ملحية من مواقع اخرى بشكل نسبة مئوية (epm%)

الايونات epm%	الدراسة الحالية	مملحة الخليفة Kh1 (Salih et al., 2002)	مملحة السماوة (Samaan, 1985)	مملحة الطويل – البوغارس (Al-Baidari, 1988)	مملحة الشاري (Omer, 1989)
K^+	0.53	0.25	2.502	3.26	0.14
Na^+	94.38	94.41	79.402	90.17	91.8
Ca^{++}	2.32	2.11	1.488	2.054	0.16
Mg^{++}	2.77	3,23	16.597	4.32	7.55
SO_4^{--}	3.74	2.53	5.736	1.48	25.45
Cl^-	96.23	97.45	94.187	98.5	74.5
HCO_3^-	0.03	0.02	0.007	0.014	0.03

ومن جهة اخرى من خلال تسقيط نسب المكونات الرئيسية للمحلول الملحي على الشكل الثلاثي لبايبر (Piper Trilinear diagram) (الشكل 5) يتبين بان المحلول الملحي للمملحة يقع بالقرب من ماء البحر ضمن الزاويا اليمنى من الشكل العلوي (Shah et al., 2019)، واستنادا الى التصنيفات المذكورة في (Hounslow, 1995) فان مياه المملحة تسيطر عليها ملوحة اولية وبتركيز عال من ايونات الكلوريد والصوديوم (الشكل 6).

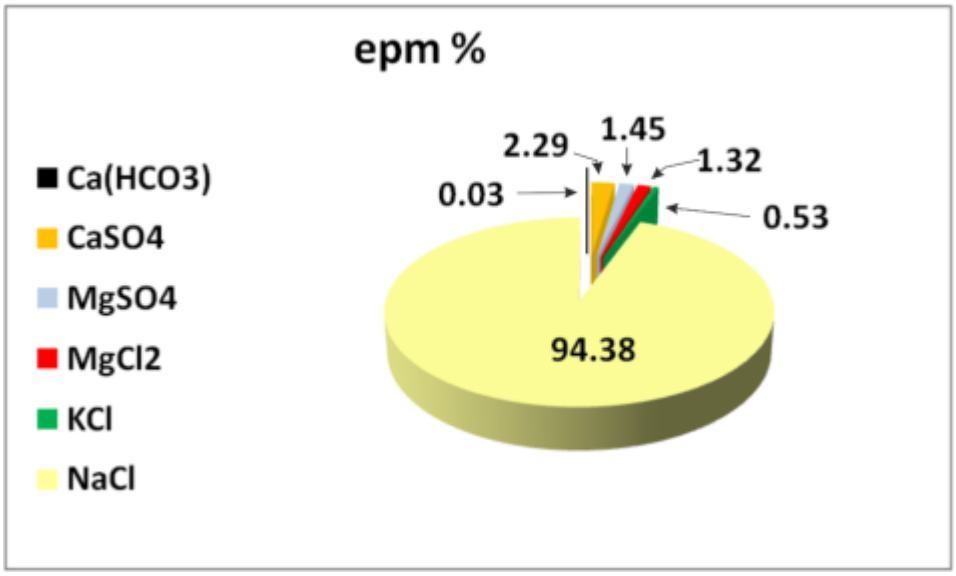




شكل (5) التمثيل الثلاثي لنتائج التحليل (epm%) بطريقة بايبر للمحلول الملحي للمملحة

شكل (6) الجزء العلوي لمخطط بايبر يظهر فيه انواع المياه **(Shah et al., 2019)**

ومن خلال ايجاد نسب الاملاح الافتراضية حسابيا في المحلول الملحي (Hypothetical salts) كما هو موضح في (الشكل 7) تبين بان كلوريد الصوديوم يأتي بالمرتبة الاولى ضمن مكونات المحلول الملحي للمملحة مقارنة بالمكونات الاخرى وبذلك تتفق مع بعض الممالح العراقية من حيث محتواها الاساسي (الجدول 3) .



الشكل (7) مخطط بياني دائري يبين النسب الافتراضية في المحلول الملحي للمملحة

جدول (3) النسب الافتراضية للاملاح للمحلول الملحي للمملحة ومن مواقع ملحية اخرى .

المكونات الافتراضية للاملاح	الدراسة الحالية	مملحة الخليفة Kh1 (Salih et al., 2002)	مملحة السماوة (Samaan, 1985)	مملحة الطويل – البوغارس (Al-Baidari, 1988)	مملحة الشاري (Omer, 1989)
NaCl	94.38	94.41	80.61	92.6	71.16
KCl	0.53	0.25	2.484	1.2	0.59

$MgCl_2$	1.32	2.79	11.819	3.5	----
$MgSO_4$	1.45	0.44	4.151	----	7.49
$CaSO_4$	2.29	2.09	1.402	1.7	0.14
Na_2SO_4	----	----	----	----	20.55
$Ca(HCO_3)_2$	0.03	0.02	0.007	0.01	0.043

أما بالنسبة الى محتوى الاملاح للعناصر الشحيحة (النزرة) فقد كانت ضئيلة ايضا بحيث تعتبر ضمن المديات المقبولة حسب المواصفات العراقية للملح للاستعمالات الغذائية (الجدول 4) .

جدول (4) نسب العناصر الشحيحة (النزرة) في الملح المنتج من المملحة بالمقارنة مع المواصفات العراقية لملح الطعام للاستعمالات الغذائية (الجهاز المركزي للتقييس والسيطرة النوعية)

نوع الملح	الحديد (Fe)% حد اقصى	النحاس (Cu)% حد اقصى	الخارصين (Zn)% حد اقصى	الرصاص (Pb)% حد اقصى	المنغنيز (Mn)% حد اقصى
ملح الطعام	0.005	0.00005	---	0.0002	---
ملح منتج من المملحة	0.0038	0.00042	0.0002	0.0001	0.0001

ومن أجل رفع نسبة كلوريد الصوديوم وتحسين نقاوة انتاج الملح داخل الاحواض المخصصة بعملية التبخير الطبيعي للمياه المالحة تحت اشعة الشمس كان لابد من ادخال بعض الاجراءات الاضافية بحيث يجري ترسيب الاملاح باكثر من مرحلة وليس بمرحلة واحدة كما هي الحالة التقليدية المعتادة من قبل منتجي ملح الطعام في المملحة والغاية عدم حصول ترسيب الاملاح غير المرغوب بها وامتزاجها مع ملح كلوريد الصوديوم ضمن نفس الحوض، حيث ان عزل الاصناف المختلفة من الاملاح الذائبة في المحلول الملحي ومن ضمنها كلوريد الصوديوم يتطلب الى تبخير المحلول الملحي بشكل تتابع ترسيبي حسب قابلية ذوبان كل نوع من المركبات

الموجودة في المحلول الملحي (Omer, 1989) وبذلك تم وضع مقترح لتطبيق الاجراءات التالية عند عملية انتاج الملح من المملحة وهي :

المرحلة الاولى : تبخير المياه المالحة كمرحلة ابتدائية في احواض مخصصة فقط لترسيب المجموعة الاولى من الاملاح والتي تضم المركبات التي تمتلك قابلية ذوبان قليلة مثل مركبات الكالسيوم ومن ثم جعل المياه المركزة المتبقية من المرحلة الاولى تنتقل الى احواض اخرى لتبدأ المرحلة الثانية من الترسيب والتي تخص ترسيب املاح كلوريد الصوديوم بنقاوة عالية بعملية التبخير الطبيعي ولفترة زمنية معينة بشرط ان لايحصل تبخير كلي للمياه ، وفي هذه المرحلة يتم استخلاص الاملاح بنقاوة عالية ومن ثم عزلها عن المحلول المتبقي الاكثر تركيزا والحاوي على الاملاح المرة التي لها قابلية ذوبان عالية . وفي المرحلة الاخيرة وبعد استخلاص املاح كلوريد الصوديوم تتم عملية تبخير المياه المتبقة بشكل كلي من اجل ترسيب الاملاح المرة مثل املاح البوتاسيوم والمغنيسيوم لغرض الاستخدامات الاخرى.

المصادر (References)

1- الفياض، حميد رشيد والشمسي، غالب ناجي، (1978) 'الملح: الانتاج والاستهلاك' ، وزارة التخطيط، مديرية التخطيط والمتابعة–الابحاث والاحصاء، المكتبة المركزية – بغداد، 74 صفحة.

2- Al-Sinawi, S. A. & Saadallah, A. A. (1974) 'Geology of Salt and Salt Bearing Formations in Iraq'. In 4th Symposium on Salt, Northern Ohio Geological Society, Inc. Cleveland, Ohio, vol. 1, pp. 147- 151.

3- Buday, T. (1980). 'The Regional Geology of Iraq'. Vol. 1, Stratigraphy and Paleogeography. (Ed. By I. M. Kassab and S. Z. Jassim), Baghdad, Dar El-Kutib Publ. House, Univ. of Mosul, 445 pp.

4- Al-Janabi, M. A. J. (2008) 'Hydrochemistry of the unconfined aquifer and the relationship of unsaturated zone sediments on the groundwater quality in Tikrit-Samara Basin (East Tigris)' PhD thesis, Baghdad Uni. 173 pp.

5- Rasheed, A. A. (2012) 'Hydrogeology and Hydrochemistry of Groundwater in Tuz-Khurmatu area', M.Sc. thesis. Baghdad Uni. 104 pp.

6- Barwary, A. M. & Slewa, N. A. (1995)' The geology of Samarra Quadrangle sheet NI-38-6, scale 1:250000'. Baghdad, Iraq, Geosurv. int. rep. no. 2227.

7- APHA (American Public Health Association), AWWA (American Water Works Association) & WEF (Water Environment Federation), (1999)' Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater' Washington, USA, 20th Edition. 1220 pp.

8- Salih, A. S., Alaiwi, J. H. & Abdulkarim, I. H. (2002)' Hydrochemistry of Springs Water in Al-Khalifah Salttern -North of lraq and Optimum Method to Produce the Salt', Tikrit Joumal for Pure Science Vol. 8 No.1. PP. 278-293.

9- Samaan, S. Y. (1985)' Geochemistry and Mineralogy of Samawa Saltern Southern Iraq' M. Sc. Thesis Baghdad Uni. 183 pp.

10- Al-Baidari, A. P. Y. (1988)' Genesis and Geochemistry of some salt deposits in Iraq' M. Sc. Thesis Baghdad Uni. 124 pp.

11- Omer, A. S. F. (1989)' Geochemical and Mineralogical study of the Shari saltern near Samara – Iraq' M. Sc. Thesis Baghdad Uni. 113 pp.

12- Shah, M., Sircar, A., Shaikh, N., Patel, K., Sharma, D. & Vaidya, D. (2019)' Comprehensive geochemical / hydrochemical and geo-thermometry analysis of Unai geothermal field, Gujarat, India, Acta Geochim, 38(1), pp. 145–158.

13- Hounslow, W. (1995)' Water Quality Data: Analysis and Interpretation' Boca Raton, Florida, CRC Press, 416 pp.

14- Callander, P., Lough, H. & Steffens, H. (2011)' New Zealand Guidelines for the Monitoring and Management of Sea Water Intrusion Risk on Groundwater, Envirolink Project 420-NRLC50, 104 pp.

15- المواصفة العراقية رقم (111) لملح الطعام للاستعمالات الغذائية (الجهاز المركزي للتقييس والسيطرة النوعية).