

تعیین فراوانی لیتیم در آبهای سواحل جنوبی دریای خزر و مصب رودخانه ها

مینو پوراآقابرار^۱، مجتبی شکراله زاده طالشی^{۱*}، محمد جواد چائیچی^۲

۱. گروه شیمی دریا، دانشکده علوم دریایی و اقیانوسی، دانشگاه مازندران، بابلسر

۲. گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۲/۰۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۹/۱۷

شناسه دیجیتال (DOI): [10.22113/jmst.2018.109755.2088](https://doi.org/10.22113/jmst.2018.109755.2088)

چکیده

دریای خزر علاوه بر جاذبه‌های طبیعی و توریستی، حاوی مقادیر با ارزشی از املاح و عناصر معدنی در خود می‌باشد که بهره‌برداری اصولی از آن‌ها بی‌شک تأثیر مهمی در رونق اقتصادی منطقه خواهد داشت. دریا منبع غنی از لیتیم است. آنالیز آن در دریای خزر، با روش طیف‌سنجی نشراتی شعله‌ای به‌عنوان روشی ساده، سریع و قابل اطمینان که دقت و حساسیت بالایی دارد، مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته است. نمونه‌های سطحی و عمقی آب دریای خزر از ایستگاه‌های بابلسر، فریدونکنار و محمودآباد و نمونه‌های آب مصب رودخانه‌ها در سه ایستگاه فوق جمع‌آوری شد. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، مقدار لیتیم در نمونه‌های آب با روش افزایش استاندارد و دستگاه نشراتی اندازه‌گیری شد. میانگین مقدار لیتیم در نمونه‌های آب مصب رودخانه‌ها $1.1 \pm 1.5 \mu\text{gL}^{-1}$ ، $2.2 \pm 1.4 \mu\text{gL}^{-1}$ و $3.3 \pm 4.2 \mu\text{gL}^{-1}$ در آبهای سطحی $60.9 \pm 181.7 \mu\text{gL}^{-1}$ ، $280.0 \pm 220.0 \mu\text{gL}^{-1}$ و $222.2 \pm 10.8 \mu\text{gL}^{-1}$ در آبهای عمقی $1.8 \pm 1.4 \mu\text{gL}^{-1}$ ، $4.2 \pm 175.8 \mu\text{gL}^{-1}$ و $5.2 \pm 196.2 \mu\text{gL}^{-1}$ به ترتیب در ایستگاه‌های بابلسر، فریدونکنار و محمودآباد اندازه‌گیری شد. نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد که مقدار لیتیم با افزایش فاصله از خط ساحلی کاهش می‌یابد، درحالی‌که تفاوت غلظت لیتیم بین آبهای سطحی و عمقی برای هر سه ایستگاه تفاوت آشکاری را نشان نمی‌دهند.

واژگان کلیدی: لیتیم، طیف‌سنجی نشراتی، مصب رودخانه‌ها، دریای خزر

* نویسنده مسئول، پست الکترونیک: ms.taleshi@umz.ac.ir

۱. مقدمه

یکی از زمینه‌های مطالعه در رشته ی ژئوشیمی دریا، مطالعه ی چرخه های ژئوشیمیایی عناصر است، به‌ویژه آنهایی که در مقادیر کم در آب دریا به طور رایج وجود دارند. اطلاعات کمی از ژئوشیمی دریایی لیتیم وجود دارد. لیتیم عنصری تک ظرفیتی و هرگز در طبیعت به صورت آزاد یافت نمی‌شود بلکه همیشه به صورت ترکیب با یک یا چند عنصر یا ترکیب دیگر دیده می‌شود. لیتیم یکی از فلزات قلیایی کمیاب می‌باشد که کاربردهای زیادی در صنایع شیمیایی همچون داروسازی، باتری‌سازی، آلیاژهای منیزیم و آلومینیم، صنایع هسته‌ای، حذف اکسیژن در متالورژی و ... دارد (Hajikarimi, 2013). نمک‌های لیتیم از آب چشمه‌های معدنی، شورآبه‌ها و رسوبات نمکی استخراج می‌شوند. شورآبه‌های طبیعی حاوی مقادیر ناچیز از یون‌های لیتیم هستند به طوری‌که این عنصر به عنوان یک محصول فرعی همراه با سایر نمک‌های دیگر بازیابی و استخراج می‌شود. شورآبه‌های حاوی لیتیم عمدتاً شورآبه‌های کلریدی هستند و نسبت مولی لیتیم به کل کاتیون‌های موجود در شورآبه‌ها بسیار پایین و در حدود 0.0001 گرم بر لیتر می‌باشد (Taghdri and Saffar, 2010). ذخایر شناسایی لیتیم در سراسر جهان در سال ۲۰۰۸ توسط سازمان زمین شناسی ایالات متحده ۱۳ میلیون تن تخمین زده شد (Brian, 2015). شیلی و آرژانتین بعنوان بزرگترین تولیدکننده، لیتیم را از شورآبه‌ها استخراج می‌کنند (United States Geological Survey). دریا یک منبع مهم از لیتیم با مقدار تخمینی $10^{11} \times 4.2$ تن می‌باشد. غلظت لیتیم در آب دریا در حدود 0.173 گرم بر لیتر است (Forstner and Wittmann, 1981; Brewer, 1975). بنابراین، استخراج آن از آب دریا این اجازه را می‌دهد که مقدار زیادی از این عنصر به صورت ارزان به دست آید (Tsuyoshi, 2015). کشور ژاپن، سرمایه‌گذاری فراوانی برای استخراج فلزاتی

نظیر اورانیوم و لیتیم از آب دریا انجام داده است (Rao, 2011).

از آنجایی که دریا منبع غنی از لیتیم است، از روش‌های متعددی مانند طیف‌سنجی شعله‌ای (1933 Thomas and Thompson)، کروماتوگرافی یونی‌طیف‌سنجی شعله‌ای (Leont'eva and 1972) Jabeen et al., (Vol'khin, 2003)، پلاسما ی جفت شده القایی- طیف‌سنجی جرمی (Choi et al., 2010) و طیف‌سنجی فلوروسنجی اشعه ایکس (Zawisza and 2011) Sitko, جهت اندازه‌گیری غلظت لیتیم در آب دریا استفاده شده است. در پژوهشی توماس و تامسون نمونه‌هایی از آب دریای شمال^۱ را به روش تبخیر و رسوبگذاری در محلول الکلی تغلیظ نمودند. با استفاده از روش طیف‌سنجی نشر شعله‌ای غلظت لیتیم در دریای شمال را 100 میکروگرم بر لیتر نشان داد (Thomas and Thompson, 1933). طبق پژوهش رایلی و تونگودای، لیتیم در 27 نمونه از آب اقیانوس‌ها با روش تبادل یونی تغلیظ شده و با طیف‌سنجی نشر شعله‌ای میانگین مقدار لیتیم را 3 ± 183 میکروگرم بر لیتر تعیین شد (Rilly and 1964) Tongudai).

گلداشمیت و همکارانش نیز در پژوهشی غلظت لیتیم در یک نمونه از آب دریای شمال را با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی اندازه‌گیری کردند. نتایج این پژوهش میزان غلظت لیتیم در این دریا را 72 میکروگرم بر لیتر نشان داد (Gold Schmidt et al., 1933). در پژوهش حاضر، به دلیل مصارف صنعتی و گران‌قیمت بودن لیتیم، آنالیز آن در آب‌های سواحل جنوبی دریای خزر و مصب رودخانه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. روش‌های طیف‌سنجی شعله‌ای، می‌تواند روشی نسبتاً سریع برای اندازه‌گیری لیتیم در

^۱ North Sea (In Atlantic ocean)

سطحی مختلف ۱، ۵۰، ۱۰۰ و ۵۰۰ متری از ساحل و مصب رودخانه جمع‌آوری شدند (شکل ۱). نمونه‌برداری عمقی آب دریا بوسیله دستگاه نمونه بردار آب (TPN Water Sampler) در سطح، ۲۰ و ۵۰ متری عمق در هر سه ایستگاه فوق انجام شد. نمونه‌های آبی به‌طور جداگانه درون ظروف پلاستیکی جمع‌آوری و سپس به آزمایشگاه انتقال یافته و تا زمان آنالیز بعدی در یخچال نگهداشته شدند.

نمونه‌های آبی باشد که با مزاحمت‌های کمتری از یون‌های اصلی موجود در دریا مانند سدیم، کلسیم و منیزیم همراه است.

۲. مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری

نمونه‌های سطحی آب از سواحل جنوب مرکزی دریای خزر (استان مازندران) در فصل بهار در سه ایستگاه مختلف بابلسر، فریدونکنار و محمودآباد و در فواصل



شکل ۱. مناطق نمونه‌برداری حوضه جنوب مرکزی دریای خزر (بابلسر با طول جغرافیایی $39^{\circ} 52'$ و عرض $36^{\circ} 43'$ و محمودآباد با طول جغرافیایی $39^{\circ} 21'$ و عرض $36^{\circ} 25'$ و فریدونکنار با طول جغرافیایی $39^{\circ} 52'$ و عرض $36^{\circ} 43'$)

است. صحت روش آزمایش نیز با روش اسپایک کردن یک نمونه آب از ساحل بابلسر با استاندارد لیتیم و در سه تکرار بررسی شد. بازده لیتیم اندازه‌گیری شده در محدوده $\pm 10\%$ از مقادیر اسپایک بود. همچنین از آب مقطر بعنوان شاهد، به‌مراه آماده سازی نمونه‌ها استفاده شد، که خطای مثبت مشاهده نگردید.

۳. نتایج و بحث

میانگین مقدار لیتیم در نمونه‌های مصب رودخانه و فاصله‌های سطحی ۱، ۵۰، ۱۰۰ و ۵۰۰ متری از سواحل سه ایستگاه مورد مطالعه در جدول ۱ آورده شده است. بیشترین مقدار لیتیم در آب مصب رودخانه ایستگاه محمودآباد $42.3 \pm 3.3 \mu\text{gL}^{-1}$ بوده

آماده‌سازی نمونه

۳۰۰ میلی‌لیتر از نمونه (آب دریا) با استفاده از کاغذصافی (۰/۷ میکرومتر) صاف شده تا برای مرحله تغلیظ آماده شود. نمونه صاف شده تحت حرارت به مدت ۹۰ دقیقه تا حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر تغلیظ شدند. هر یک از نمونه با استانداردهای لیتیم (mgL^{-1}) ۱۰۰۰، Fluka، آلمان) افزایش استاندارد شده و سپس مقدار لیتیم با طیف‌سنج اتمی شعله‌ای مدل Analytikjena novAA (400P) (آلمان) و سوخت استیلن/هوا در طول موج نشری ۶۷۰/۸ نانومتر اندازه‌گیری شدند. برای کاهش خطای آزمایش، تمام نمونه‌های سطحی و عمقی در هر ایستگاه سه مرتبه آماده‌سازی و تکرار شدند و میانگین آنها گزارش شده

است. نتایج مطالعه حاضر نشان داد که بیشترین غلظت لیتیم در هر سه ایستگاه در آبهای سطحی در فاصله ۱ متری از ساحل به ترتیب $5.5 \mu\text{gL}^{-1} \pm$ (فریدونکنار)، $3.5 \mu\text{gL}^{-1} \pm 246.7$ (بابلسر) و $8.5 \mu\text{gL}^{-1} \pm 235.3$ (محمودآباد) بوده است. کمترین مقدار لیتیم در فاصله ۵۰۰ متری از ساحل برای ایستگاههای بابلسر، فریدونکنار و محمودآباد به ترتیب $1.4 \mu\text{gL}^{-1} \pm 113.3$ ، $5.3 \mu\text{gL}^{-1} \pm 190.0$ و $2.8 \mu\text{gL}^{-1} \pm 212.3$ است. میانگین غلظت لیتیم (بر حسب μgL^{-1}) برای نمونه‌های آب مصب رودخانه و فاصله‌های سطحی ۱، ۵۰، ۱۰۰ و ۵۰۰ متری از

۲/۸ ± 212.3 اندازه‌گیری شده است. میانگین مقدار لیتیم در نمونه‌های آب سطحی و عمقی دریای خزر در ایستگاههای بررسی شده، به ترتیب $208 \mu\text{gL}^{-1}$ در ایستگاههای بررسی شده، به ترتیب $208 \mu\text{gL}^{-1}$ در ایستگاههای بررسی شده است. در نمونه‌های آب ساحلی محمودآباد نسبت به ایستگاههای دیگر، مقدار بالاتری از لیتیم اندازه‌گیری شده است که این افزایش مقدار لیتیم را احتمالاً می‌توان ناشی از ورود بیش از حد معمول رواناب‌ها در این ایستگاه دانست.

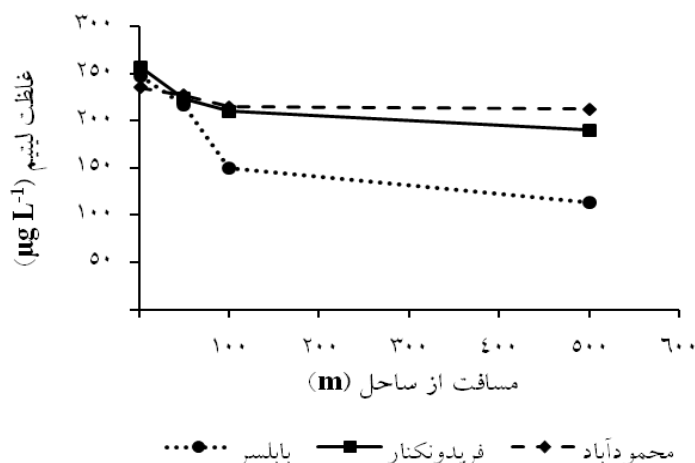
جدول ۱. میانگین غلظت لیتیم (بر حسب μgL^{-1}) برای نمونه‌های آب مصب رودخانه و فاصله‌های سطحی ۱، ۵۰، ۱۰۰ و ۵۰۰ متری از

ایستگاه نمونه برداری	مصب رودخانه	۱ (m)	۵۰ (m)	۱۰۰ (m)	۵۰۰ (m)
بابلسر	15.2 ± 1.1	246.7 ± 3.5	216.7 ± 2.3	150.0 ± 3.6	113.3 ± 1.4
فریدونکنار	14.6 ± 2.2	256.7 ± 5.5	223.3 ± 5.8	210.0 ± 8.0	190.0 ± 5.3
محمودآباد	42.3 ± 3.3	235.3 ± 8.5	226.7 ± 4.9	214.3 ± 3.8	212.3 ± 2.8

ساحل سه ایستگاه مورد مطالعه (میانگین غلظت \pm انحراف استاندارد)

بررسی تغییرات سطحی مقدار لیتیم نشان داده است که مقدار لیتیم با افزایش فاصله از خط ساحلی کاهش یافته است. همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، تغییرات مقدار لیتیم و شیب کاهشی این تغییرات در ایستگاه بابلسر نسبت به دو ایستگاه دیگر

فریدونکنار و محمودآباد) شدت بیشتر بوده است. توضیح جامعی برای این موضوع در حال حاضر وجود نداشته، با این حال، این مشاهده می‌تواند به میزان ورودی کمتر لیتیم، در ایستگاه بابلسر نسبت به دو ایستگاه دیگر مرتبط باشد.



شکل ۲. نمودار غلظت لیتیم - فاصله سطحی از ساحل برای نمونه‌های آب سه ایستگاه مورد مطالعه

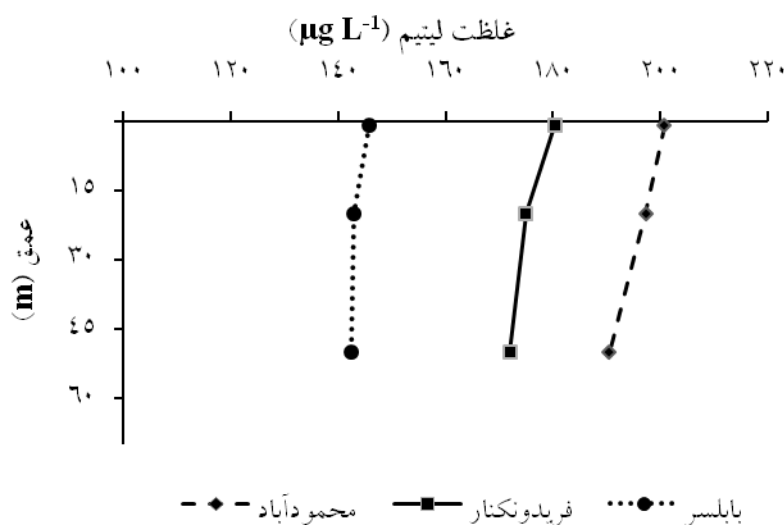
جدول ۲ آورده شده است. نتایج نشان داد که تفاوت غلظت لیتیم بین آبهای سطحی و عمق‌های ۲۰ و ۵۰

نتایج حاصل از آنالیز لیتیم نمونه‌های آب دریای خزر در عمق‌های مختلف از سه منطقه مورد مطالعه در

متری برای هر سه ایستگاه تفاوت آشکاری را نشان سطح دریا نسبت داد. نمودارهای عمق- غلظت نمی‌دهند. ایستگاه نمونه برداری غلظت لیتیم ($\mu\text{g L}^{-1}$) در عمق‌های مختلف نمونه‌های آب دریای خزر از سه منطقه

مورد مطالعه در	غلظت لیتیم ($\mu\text{g L}^{-1}$) در عمق‌های مختلف			ایستگاه نمونه برداری
	سطحی	۲۰ (m)	۵۰ (m)	
منطقه	145.7 ± 3.1	143.0 ± 6.1	142.4 ± 3.6	بابلسر
مورد	180.3 ± 7.8	175.0 ± 2.2	172.0 ± 2.9	فریدونکنار
مطالعه در	200.7 ± 2.9	197.3 ± 1.8	190.5 ± 2.0	محمودآباد

نسبت به عمق دریا را می‌توان به نرخ تبخیر بالا در شکل ۳ نشان داده شده است. جدول ۲. میانگین غلظت لیتیم برای نمونه‌های آب در عمق‌های ۰، ۲۰ و ۵۰ متری از سه ایستگاه مورد مطالعه



شکل ۳. نمودار غلظت لیتیم - عمق برای نمونه‌های آب سه ایستگاه مورد مطالعه

نتیجه‌گیری

سراسر دنیا برای دستیابی به این منابع و یا هر چه نزدیک‌تر شدن به هدف موردنظر، طرح‌های تحقیقی مختلفی را پیشنهاد می‌کنند. برآورد و تخمین میزان منابع موجود و همچنین خالص‌سازی منابع بهره‌برداری شده از اهمیت بسیار بالایی برخوردار

امروزه در کشورهای توسعه‌یافته یا در حال توسعه، برنامه‌ریزی، طرح و بهره‌برداری بهینه از منابع آبی و معادن جهت استحصال و افزایش بهره‌برداری اهمیت ویژه‌ای پیدا کرده است به طوری که محققان زیادی در

(Lahijan), Mines Exploration and Economic Geology Magazine, Islamic Azad University, Lahijan Branch.

Jabeen N., Rehman E., Ahmed S. 2003. Determination of lithium isotopic composition by thermal ionization mass spectrometry in seawater. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 258(2): 427-430.

Leont'eva GV., Vol'khin VV. 1972. Determination of the lithium content of solutions with high mineral contents by means of ISM-1 cation exchange. *Journal of Analytical Chemistry*, 28(6):1209-1211.

National Geoscience Database of Iran, Iran Mineral Database, Lithium, Lithium Status Study in the World and Iran, Lithium Production, Lithium Production Rate and Process in the World.

Rao L. 2011. Recent international R&D activities in the extraction of uranium from seawater. Lawrence Berkeley National Laboratory. California, USA.

Rilly JP. and Tongudai M. 1964. The lithium content of seawater. *Deep-Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 11(4): 563-568.

Soldan AL. and Curtius AJ. 1977. Determination of Lithium in Sea Water by Atomic Absorption and by Flame Emission Spectrophotometry. *Mikrochimica Acta*, 1: 167-171.

Taghdri M. and Saffar MR. 2010. Extraction and measurement of very low amounts of lithium in highly concentrated solutions of mineral and natural salts, mineral industry conference, Kerman.

https://www.civilica.com/Paper-MININDC01-MININDC01_025.html.

Thomas BD. and Thompson TG. 1933. Lithium in sea water. *Science*, 77: 547-548.

Tsuyoshi H. 2015. Innovative lithium recovery technique from seawater by using world-first dialysis with a lithium ionic superconductor, *Desalination*, 359: 59-63.

United States Geological Survey (USGS). Mineral Commodities Summary; accessed on July 21, 2009.

<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/index.html>.

Zawisza B. and Sitko R. 2011. Determination of lithium in mineral water samples by X-ray fluorescence spectrometry. *Applied spectroscopy*, 65(10), 1218-1221.

است به طوری که یکی از پایه‌های اصلی صنایع و اقتصاد هر کشور به شمار می‌رود. با توجه به مطالب ارائه شده دریای خزر همانند بسیاری از دریاهای دیگر، پتانسیل بالایی را جهت استحصال و تهیه ترکیبات معدنی به صورت خالص و ارزان قیمت را نشان می‌دهد. آب دریای خزر غنی از لیتیم است، بنابراین اندازه‌گیری صحیح آن در منابع موجود به منظور برآورد اقتصادی بودن استخراج آن ضروری به نظر می‌رسد. میانگین مقدار لیتیم در نمونه‌های آب دریای خزر از ایستگاههای بابلسر، فریدونکنار و محمودآباد در فاصله‌های سطحی $208 \mu\text{gL}^{-1}$ و عمقی $183 \mu\text{gL}^{-1}$ در مقایسه با میانگین مقدار لیتیم $172 \mu\text{gL}^{-1}$ در آبهای اقیانوسی (Soldan and Curtius, 1977)، نشان می‌دهد که دریای خزر همانند بسیاری از دریاهای دیگر پتانسیل بالایی در جهت استحصال و تهیه لیتیم دارا می‌باشد.

منابع

Brewer PG. 1975. Minor elements in sea water. Chapter 7. In: *Chemical Oceanography*, vol. 1 (J. P. Riley and G. Skirrow, Eds). Academic press, London, New York, San Francisco.

Brian WJ. 2016. Lithium Statistics and Information, 703: 648-4908. (U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries).

Choi MS., Shin HS., Kil YW. 2010. Precise determination of lithium isotopes in seawater using MC-ICP-MS. *Microchemical Journal* 95(2): 274-278.

Forstner U., Wittmann GTW. 1981. Metal pollution in the aquatic environment. Berlin Heidelberg New York. Department of Chemistry. University of Pretoria, South Africa.

Goldschmidt VM., Bermann H., Hauptmann H., Peters C. 1933. Zur Geochemie der Alkalimalle. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 40(35,36): 235-244.

Hajikarimi H. 2013. Geological explorations

Determination of Lithium Abundances in Seawater in the Southern Coast of the Caspian Sea and River Estuaries

Minoo Pouraghabarar¹, Mojtaba S. Taleshi^{1*}, Mohammad Javad Chaichi³

1. Faculty of Marine and oceanic Sciences, Marine Chemistry, University of Mazandaran, Babolsar, Iran
2. Faculty of Chemistry, Analytical Chemistry, University of Mazandaran, Babolsar, Iran

Abstract

The mineral resources of the Caspian Sea attract the most attention and this region been one of the most significant geopolitical and economic centers in Eurasia. The utilization of valuable minerals will have a significant effect on the economic development of the region. The sea is a rich source of lithium; its analysis in the Caspian Sea has been evaluated using the flame atomic emission spectroscopy as a simple, fast and reliable method with high accuracy and sensitivity. In this study, water samples were collected from estuaries, surface and depth waters of Babolsar, Mahmoudabad, Freydonkenar in the central southern coast of the Caspian Sea. After sample treatments, the lithium in water samples was measured by standard addition and atomic emission spectrophotometer. The average amount of lithium were determined in estuaries: 15.3 ± 1.1 , 14.6 ± 2.2 and $42.3 \pm 3.3 \mu\text{gL}^{-1}$, in surface waters: 181.7 ± 60.9 , 220.0 ± 28.0 and $222.2 \pm 10.8 \mu\text{gL}^{-1}$, in depth waters 143.7 ± 1.8 , 175.8 ± 4.2 and $196.2 \pm 5.2 \mu\text{gL}^{-1}$ in stations Babolsar, Freydonkenar and Mahmoudabad respectively. The results show that concentration of lithium is reduced with increasing distance from the coastline. The difference between lithium concentration in surface and depth waters have not showed a significant difference in three stations.

Keyword: Lithium, Atomic Emission Spectroscopy, River Estuaries, Caspian Sea

*Corresponding author, E-mail: ms.taleshi@umz.ac.ir