



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة قاصدي مرباح ورقلة  
كلية الرياضيات وعلوم المادة  
قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة ضمن استكمال متطلبات نيل شهادة ماستر أكاديمي  
الكيمياء.  
التخصص كيمياء المحيط

:

- لغويطر يحي
- رحماني عماد الدين

بـعـنـوان

استخلاص وتقدير العناصر الكيميائية ذات الأهمية البيئية والطاقوية من  
المسطحات المائية في ورقلة

*Extraction et estimation des éléments chimiques d'importance  
environnementale et énergétique à partir des plans d'eaux à Ouargla*

نوقشت علنا يوم: 2025/06/11

أمام لجنة المناقشة

رئيسا		أستاذ تعليم عالي
مناقشا		أستاذ تعليم عالي (ة)
مؤطرا	رحماني زهور	أستاذ تعليم عالي (ة)
مساعد مؤطر	رحماني زينب	

السنة الجامعية: 2025 / 2024

## الاهداء 1

الحمد لله وكفى والصلاة والسلام على الحبيب المصطفى وأهله وصحبه ومن وفى واما بعد  
الحمد لله الذي وفقنا لثمين هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية بمذكرتنا هذه، ثمرة الجهد  
والنجاح بفضل الله تعالى مهداة الى الوالدين الكريمين حفظهما الله وادامهما نورا لطريقي

لكل العائلة الكريمة التي ساندتني ولا تزال من اخوتي واخواتي حفظهم الله ورعاهم

اساتذتي المؤطرين الذين كانوا دعما وسندا لي طوال المشوار الجامعي وطوال فترة انجاز المذكرة

ولكل من ساعدنا ووقف بجانبنا بالدعاء وبالكلمة الطيبة

لغويطر يحي

## الاهداء 2

الحمد لله وكفى والصلاة والسلام على الحبيب المصطفى وأهله وصحبه ومن وفى واما بعد  
الحمد لله الذي وفقنا لشمين هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية بمذكرتنا هذه، ثمرة الجهد  
والنجاح بفضل الله تعالى مهداة الى الوالدين الكريمين حفظهما الله وادامهما نورا لطريقي

لكل العائلة الكريمة التي ساندتني ولا تزال من اخوتي واخواتي حفظهم الله ورعاهم

اساتذتي المؤطرين الذين كانوا دعما وسندا لي طوال المشوار الجامعي وطوال فترة انجاز المذكرة

ولكل من ساعدنا ووقف بجانبنا بالدعاء وبالكلمة الطيبة

رحماني عماد الدين

## التشكرات

﴿وَقُلْ أَعْمَلُوا ۖ فَسَيَرَى اللَّهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ﴾

[سورة التوبة: 105]

﴿وَقُلْ رَبِّ زِدْنِي عِلْمًا﴾

[سورة طه: 114]

بحمد الله وتوفيقه، الذي من علينا بنعمة العلم وسعة الفهم، نضع بين أيديكم ثمرة جهدنا المتواضع، بعد رحلة علمية حافلة بالتحديات والطموحات.

أتقدم بخالص الشكر وعظيم الامتنان إلى أستاذتنا المشرفين الأستاذة رحمانى زهور والأستاذة رحمانى زينب، الذين كانوا لنا خير سند ومرشد، فبفضل توجيهاته القيمة ونصائحه النيرة، تمكنا من إتمام هذه المذكرة.

كما لا يفوتني أن أشكر جميع أساتذة قسم الكيمياء على ما بذلوه من جهد في تعليمنا وتكويننا طوال سنوات الدراسة، وحرصهم الدائم على دعم الطلبة علمياً وأخلاقياً.

أجدد شكري كذلك إلى الطاقم الإداري والتقني وكل من ساعدنا من قريب أو بعيد في إنجاز هذا العمل، وأخص بالذكر من وفروا لنا المعلومات أو سهّلوا عمليات التحليل وجمع العينات.

نسأل الله أن يجعل هذا العمل خالصاً لوجهه الكريم، وأن يوفقنا لما فيه خير وصلاح، إنه ولي ذلك والقادر عليه

## قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الرقم
10	ذوبانية بعض أملاح الليثيوم معبر عنها بالجرام لكل 100 جرام من المحلول	1. I
26	الأجهزة والمواد المستخدمة في العمل التطبيقي	1. II.
32	نتائج قياس نسبة الاملاح الذائبة في الماء	1. III
34	نتائج قياس الناقلية الكهربائية في الماء	2. III
35	نتائج قياس درجة الحموضة في الماء	3. III
38	نتائج تحليل الطيف الذري	4. III

## قائمة الاشكال

الرقم	الشكل	الصفحة
1. I	عدد السيارات الكهربائية الهجينة المباعة عالمياً من عام 2011 إلى عام 2022	19
1. II	موقع ولاية ورقلة على الخريطة	23
2. II	عينات المياه المأخوذة من المصدر	24
3. II	جهاز الرج المغناطيسي (TMA)	27
4. II	حمام تسخين مائي	27
5. II	R-210 جهاز المبخر الدوار	27
6. II	جهاز مطيافية الامتصاص الذري (SAA)	27
7. II	جهاز قياس متعدد المعايير	27
8. II	جهاز MEB	27
9. II	بروتكول تجريبي لاستخلاص الليثيوم	28
1. III	اعمدة بيانية تمثل نتائج قياس نسبة الاملاح الذائبة في الماء	32
2. III	اعمدة بيانية تمثل نتائج قياس الناقلية الكهربائية في الماء	34
3. III	اعمدة بيانية تمثل نتائج قياس درجة الحموضة في الماء	35
4. III	منحنى معايرة لعنصر الليثيوم (Li)، باستخدام جهاز تحليل الامتصاص الذري بالتقنية الشعاعية	37
5. III	اعمدة بيانية تمثل نتائج تحليل الطيف الذري في العينات لعنصر الليثيوم	38
6. III	صور مجهرية SEM-EDX للترسيب بعد تطبيق Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (أ) صورة العينة، (ب) ذروة الترسيب EDX لعينة L-N	40
7. III	صور مجهرية SEM-EDX للترسيب بعد تطبيق Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (أ) صورة العينة، (ب) ذروة الترسيب EDX لعينة S-N	40
8. III	صور مجهرية SEM-EDX للترسيب بعد تطبيق Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (أ) صورة العينة، (ب) ذروة الترسيب EDX لعينة S-CH	41
9. III	صور مجهرية SEM-EDX للترسيب بعد تطبيق Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (أ) صورة العينة، (ب) ذروة الترسيب EDX لعينة L-CH	41
10. III	صور مجهرية SEM-EDX للترسيب بعد تطبيق Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (أ) صورة العينة، (ب) ذروة الترسيب EDX لعينة E-HBK	42
11. III	نتائج تحليل DRX لعينة E-HBK (أ) تحليل XRD - حيود الأشعة السينية (ب) تحليل EDS أو XRF - التركيب العنصري	43
12. III	نتائج تحليل DRX لعينة E-HBK (أ) تحليل XRD - حيود الأشعة السينية (ب) تحليل EDS أو XRF - التركيب العنصري	44

## قائمة الرموز

(NPK)	الأمسدة التي تحوي النيتروجين، الفوسفور والبوتاسيوم
DLE	الاستخلاص المباشر لليثيوم
BEVs	المركبات الكهربائية المعتمدة على البطاريات
PPm	جزء في المليون
EVs	المركبات الكهربائية
LIB	بطاريات أيونات الليثيوم
HEVs	السيارات الهجينة
HBK	حوض بركاوي
CRAPC	الارضية التقنية للتحليل الفيزيائية والكيميائية
PH	الرقم الهيدروجيني
TMA	جهاز الرج المغناطيسي
SAA	جهاز مطيافية الامتصاص الذري
TDS	المواد الصلبة الذائبة الكلية
SEM	المجهر الإلكتروني الماسح
EDX	الأشعة السينية المشتتة للطاقة
S-CH	عينة مأخوذة من ملح سبخة عين البيضاء مذاب في الماء
L-CH	عينة مأخوذة من مياه سبخة الشط عين البيضاء
E-HBK	عينة مأخوذة من المياه النفطية (عند المدخل)
S-HBK	عينة مأخوذة من المياه النفطية (عند المخرج)
S-N	عينة مأخوذة من ملح سبخة حي النصر مذاب في الماء
L-N	عينة مأخوذة من مياه سبخة حي النصر

## الفهرس

ص	المحتوى
<i>i</i>	الإهداء 1
<i>ii</i>	الاهداء 2
<i>iii</i>	شكر و عرفان
<i>iv</i>	قائمة الجداول
<i>v</i>	قائمة الأشكال
<i>vi</i>	قائمة الرموز
1	المقدمة العامة (الهدف والاشكالية)
<b>الفصل الأول</b> .....	
3	1. المسطحات المائية في الجزائر
3	2.1. تعريف الشطوط والسباخ
3	3.1. الخصائص العامة للسباخ والشطوط
3	1.3.1. الموقع الجغرافي
4	2.3.1. الخصائص المناخية
4	4.3.1. التكوين الجيولوجي للسباخ والشطوط
5	4.1. دور الشطوط والسباخ في التوازن البيئي
5	5.1. الشطوط والسباخ كمصدر للموارد المعدنية
5	6.1. الشطوط والسباخ في مجال الطاقة

6	7.1. الأهمية البيئية والاقتصادية والسياحية.
6	2. تعريف المياه النفطية
7	3. تعريف عنصر الليثيوم
7	1.3. تاريخ اكتشاف الليثيوم
8	2.3. الخصائص الفيزيائية، الكيميائية، والفسولوجية
09	1.2.3. الخصائص الفيزيائية للذرة والأيون
09	2.2.3. الخصائص الكيميائية
10	3.2.3. الخصائص الفيزيولوجية
10	3.3. تواجد الليثيوم
10	1.3.3. وجود الليثيوم في المملكة النباتية
10	2.3.3. وجود الليثيوم في المملكة الحيوانية
12	3.3.3. المصادر التقليدية لليثيوم
13	4.3.3. المياه الجوف حرارية والسوائل الملحية النفطية
14	4.3. استرجاع الليثيوم
14	1.4.3. الاستخلاص المباشر لليثيوم (DLE)
15	2.4.3. استرجاع الليثيوم باستخدام مذيب عضوي
15	3.4.3. الاسترجاع عن طريق الامصاص
16	4.4.3. الاسترجاع عن طريق الترسيب واستخدام الراتنجات والتبادل الأيوني
16	5.4.3. الاسترجاع عن طريق التبخير والتبلور والتحلال الحراري
16	5.3. استخدامات الليثيوم
17	6.3. الاعتبارات البيئية والاقتصادية لاستخراج الليثيوم

18	7.3. التخفيف من الآثار البيئية
18	4. السيارات الهجينة بطاريات الليثيوم
18	1.4. مزايا بطاريات الليثيوم في السيارات الهجينة
19	2.4. التحديات المرتبطة باستخدام بطاريات الليثيوم
19	3.4. الدور البيئي
21	المراجع
<b>الفصل الثاني</b>	
<b>المواد والطرق التجريبية</b>	
24	1. الموقع الجغرافي لحوض بركاوي
24	2. الموقع الجغرافي لولاية ورقلة
25	3. أخذ العينات
25	4. مكان التجربة
25	5. التحاليل الفيزيائية والكيميائية
25	1.5. الرقم الهيدروجيني (pH)
26	2.5. الناقلية الكهربائية
26	3.5. قياس الملوحة ونسبة المواد الصلبة الذائبة الكلية (TDS)
28	6. البروتوكول التجريبي
28	1.6. تحديد TDS المناسبة لاستعادة الليثيوم
28	2.6. طريقة ترسيب $Ca(OH)_2$ و $Mg(OH)_2$ ودراسة ترسيب الليثيوم من المياه
28	1.2.6 المرحلة الأولى التخلص من الكبريتات $SO_4^{2-}$
29	2.2.6 تشكيل كلوريدات المعادن الذوابة في الماء

29	3.2.6 إزالة أكسيد السيلينيوم SiO <sub>2</sub>
30	4.2.6 ترسيب هيدروكسيدات المعادن
30	5.2.6 ترسيب فوسفات الليثيوم
31	6.2.6 غسل راسب فوسفات الليثيوم
32	المراجع
<b>الفصل الثالث</b>	
<b>النتائج ومناقشتها</b>	
34	نسبة الاملاح الذائبة TDS
36	1. الناقلية الكهربائية
37	2. درجة الحموضة PH
39	3. مطيافية الامتصاص الذري (SAA)
41	4. نتائج SEM-EDX
44	5. نتائج تحليل DRX
46	6. تفسير علمي لاختلاف نواتج ترسيب الليثيوم
48	خاتمة وفاق مستقبلية
50	الملاحق
52	

# المقدمة العامة

تُعد المسطحات المائية من أهم العناصر البيئية التي تساهم في الحفاظ على التوازن الطبيعي وضمان استمرارية الحياة، كما أنها تمثل ركيزة أساسية في عمليات التنمية الاقتصادية والاجتماعية، خاصة في المناطق الجافة وشبه الجافة مثل الجزائر [1] ، وتتنوع هذه المسطحات بين البحيرات والأودية والسدود والمياه الجوفية، حيث تشكل هذه الأخيرة المورد الرئيسي للماء في المناطق الصحراوية. وتُعتبر ولاية ورقلة نموذجاً متميزاً في هذا السياق، إذ تحتوي على أحد أكبر الأحواض الجوفية في الجزائر، وهو الحوض الصحراوي الكبير، الذي يمثل شريان الحياة لسكان المنطقة [2] .

وفي ظل التحولات العالمية نحو الطاقات المتجددة والتكنولوجيا النظيفة، برز عنصر الليثيوم كأحد المعادن الاستراتيجية التي تلعب دوراً أساسياً في صناعة البطاريات الكهربائية، لا سيما تلك المستخدمة في السيارات الكهربائية والهواتف الذكية [3] . وتشير دراسات جيولوجية أولية إلى احتمال وجود كميات واعدة من الليثيوم في بعض ولايات الجنوب الجزائري، من بينها ورقلة، ما يمثل فرصة اقتصادية كبيرة للبلاد، إذا ما تم استغلالها في إطار من الحوكمة البيئية الرشيدة [4].

إن الجمع بين استغلال هذا المورد المعدني الحيوي، والحفاظ على المنظومة البيئية الهشة للمسطحات المائية في المناطق الصحراوية، يطرح تحدياً كبيراً يتطلب توازناً دقيقاً بين متطلبات التنمية الاقتصادية ومتطلبات الاستدامة البيئية.

وعليه يمكن طرح هذه الإشكالية كيف يمكن التوفيق بين استغلال عنصر الليثيوم كمورد معدني استراتيجي في ولاية ورقلة، والمحافظة على استدامة المسطحات المائية في ظل التحديات البيئية والمناخية والاقتصادية التي تواجه المنطقة؟

في هذا الإطار فإننا نبحت في هذا العمل عن استخراج الليثيوم من بعض المسطحات المائية في مدينة ورقلة التي تقع بجنوب الجزائر وقد اعتمدنا في بحثنا هذا على تقسيم المذكرة الى جزئين نظري وتجريبي في النظري كتبنا فصل واحد شامل عن المسطحات المائية و خصائص الليثيوم و أهميته البيئية و الصناعية. اما الجانب التطبيقي تناولنا فيه المواد و الطرق التجريبية و النتائج و المناقشة و ختمنا عملنا هذا بخاتمة عامة.

- .1 Arezki, A. and M. Abdelhakim, *Eléments d'analyse sur le développement territorial en Algérie* .2019 , : (1)26p. 87-114.
- .2 Sinan, M. and A. Belhouji, *Impact du changement climatique sur le climat et les ressources en eau du Maroc aux horizons 2020 2050 ,et 2080 et mesures d'adaptation*. La Houille Blanche, 2016(4): p. 32-39.
- .3 Kim, T.-Y., et al., *The role of critical minerals in clean energy transitions*. International Energy Agency: Washington, DC, USA, 2021: p. 70-71.
- .4 Iguenane, S. and K. Zeher ,*Etude géologique et gîtologique de l'indice de kaolin de Sidi Ali Bounab, Socle de Grande Kabylie*, 2023, Université Mouloud Mammeri.

# الفصل الأول

عموميات ودراسات سابقة

## 1. المسطحات المائية في الجزائر

تمتد الشطوط والسبخ على مساحات شاسعة في شمال أفريقيا والصحراء الجزائرية وهي أحواض مائية مغلقة طبيعية تميز عموماً المناطق الجافة وهي امتداد طبيعي متناغم مع اتجاه جريان المياه السطحية مما يسمح لها بتلقي كميات كبيرة من المياه والمواد المنحلة وذلك ما يجعلها ذات أهمية خاصة [1].

تصنف هذه البحيرات الملحية إلى أحواض داخلية قارية مغلقة أي ليست لها علاقة بالبحر وتصنف السبخ الأخرى بالأحواض المفتوحة والتي تكون مع علاقة بالبحر كبحيرات القالة وام الطبول بولاية الطارف. كما تصنف هذه البحيرات المالحة في غالب الأحيان كمناطق رطبة، وبدورها تصنف البحيرات الملحية بديمومتها [2, 3] والتي تغطي طوال السنة بالمياه وعادة ما تكون مياهها عميقة قد تصل إلى عدة أمتار أما المؤقتة فتملئ في فترة الشتاء وتفقد كل مياهها أثناء فترات التبخر الشديدة في فصل الصيف أين تفقد وترسب كل محتوياتها في قعر الحوض وتتميز عموماً بمياه ضحلة لا تتعدى في غالب الأحيان الثلاث أمتار (3م). تؤدي البحيرات المالحة أدواراً طبيعية مميزة منها العلمية البيئية الاقتصادية والسياحية.

### 2.1. تعريف الشطوط والسبخ

الشطوط والسبخ هي مناطق منخفضة تتجمع فيها المياه المالحة أو شديدة الملوحة موسمياً أو دائماً، وتنتشر في المناطق الجافة وشبه الجافة مثل شمال إفريقيا والخليج العربي وأجزاء من آسيا الوسطى. تُعرف هذه المناطق بخصائصها الفيزيائية والكيميائية الفريدة، ما يجعلها ذات أهمية بيئية واقتصادية متزايدة في العقود الأخيرة.

### 3.1. الخصائص العامة للسبخ والشطوط

#### 1.3.1. الموقع الجغرافي

تمتد السبخ والشطوط عبر الصحراء الشمالية الجزائرية لمسافة تقارب 700 كيلومتر، من منطقة المنيعية في الجنوب الغربي وصولاً إلى شط ملغيغ في الشمال الشرقي. ويضم هذا الامتداد عدة شطوط وسبخ بارزة، منها بحيرة المنيعية، شط عين البيضاء بورقلة، شط بغداد بمدينة الحجيرة، شط مروان، وشط ملغيغ.

### 2.3.1. الخصائص المناخية

تتميز الصحراء الشمالية الشرقية الجزائرية بمناخ صحراوي قاسٍ، حيث تتفاوت درجات الحرارة بين الصفر شتاءً وتصل إلى 48 درجة مئوية خلال فصل الصيف. كما أن معدلات التساقط السنوية نادرة جداً، إذ لا تتجاوز 70 ملم، في حين تسجل هذه المناطق أعلى معدلات التبخر خلال شهر يوليو، متجاوزة 450 ملم [3].

تخضع هذه المناطق لظروف مناخية خاصة، إذ تتجاوز درجات الحرارة خلال الصيف في بعض الأحيان 50 درجة مئوية في شهر يوليو، بينما تنخفض إلى ما دون الصفر في شهر يناير. ونتيجة لهذه التغيرات، تمر الأحواض المغلقة بفترة امتلاء خلال فصل الشتاء، حيث تكون تراكيز المواد الذائبة منخفضة. ومع ارتفاع درجات الحرارة التدريجي في نهاية شهر مارس، تبدأ عملية التبخر، مما يؤدي إلى ترسيب الأملاح. بحلول نهاية شهر يونيو وبداية يوليو، تفقد البحيرات المالحة أكثر من 80% من مياهها، بينما تتسرب الكمية المتبقية إلى الفراغات البينية في قاع الحوض.

### 4.3.1. التكوين الجيولوجي للسهل والشطوط

تنتهي السهول والشطوط إلى الحوض الرسوبي للصحراء، والذي يتميز بقشرة رسوبية يصل سمكها في بعض المناطق إلى 6000 متر. يختلف هذا السمك بين الأجزاء المختلفة للحوض، حيث يكون أقل في الحواف الجنوبية ويزداد في وسط الصحراء، نتيجة تعاقب الترسبات البحرية والقارية من الأسفل إلى الأعلى، والتي تشمل رسوبيات عضارية، رسوبيات كلسية، ورسوبيات رملية.

تعتمد هذه الأحواض المغلقة على رسوبيات الحقب الرباعي، مع وجود تباين في النظريات الجيولوجية حول كيفية تشكلها. تشير بعض الفرضيات إلى أن السهول والشطوط هي بقايا بحر الميوسيني، بينما تفترض فرضية أخرى أنها نشأت خلال الحقبة المطرية قبل حوالي 12 ألف سنة.

يحتوي جنوب الجزائر على احتياطي مائية ضخمة، تُعد من بين أكبر التجمعات المائية في العالم، وفقاً للمرجع [3] وتشمل هذه الموارد طبقتي التداخل القاري والقاري النهائي، بالإضافة إلى انتشار الطبقة المائية الحرة السطحية في معظم المناطق.

#### 4.1. دور الشطوط والسباخ في التوازن البيئي

تلعب الشطوط والسباخ دوراً مهماً في الحفاظ على التوازن البيئي المحلي، رغم أنها غالباً تُعتبر مناطق هامشية. فهي توفر بيئة فريدة لأنواع من الكائنات الحية الدقيقة والنباتات والحيوانات المتكيفة مع الملوحة العالية والظروف القاسية، مثل الطيور المهاجرة التي تعتمد عليها كمحطات توقف أو أماكن للتكاثر.

كما تعمل هذه المناطق كمصادر طبيعية لمياه السيول، مما يساهم في تخفيف الفيضانات وتنظيم تدفق المياه الجوفية. وتسهم عمليات التبخر فيها في تدوير الأملاح والمعادن ضمن دورة طبيعية تحافظ على استقرار الملوحة في التربة المجاورة [4].

#### 5.1. الشطوط والسباخ كمصدر للموارد المعدنية

تعد الشطوط والسباخ خزانات طبيعية غنية بالأملاح والمعادن نتيجة التبخر الشديد وقلة التصريف. من أهم هذه الموارد: الليثيوم، البوتاسيوم، المغنيسيوم، الصوديوم، البروم، والتي تُستخدم في عدة صناعات طاقة وكيميائية.

الليثيوم، مثلاً، يُستخرج من السبخت المالح ويُعد مكوناً رئيسياً في البطاريات القابلة لإعادة الشحن، الضرورية لتكنولوجيا السيارات الكهربائية والطاقة الشمسية. أما البوتاسيوم والمغنيسيوم فلهما استخدامات واسعة في الصناعات الكيميائية والزراعية، وكذلك في مفاعلات توليد الطاقة [5, 6].

#### 6.1. الشطوط والسباخ في مجال الطاقة

تلعب الشطوط والسباخ دوراً غير مباشر لكنه حيوي في دعم التحول نحو الطاقة النظيفة، عبر كونها مصدراً أساسياً لمواد أولية تُستخدم في تكنولوجيا الطاقة الحديثة. فمشاريع استخراج الليثيوم من السبخت المالح تُعد من أكثر المصادر كفاءة واستدامة مقارنةً بالتعدين الصلب [7, 8].

كما أن بعض السبخت تُستخدم كمواقع لتخزين الطاقة الحرارية الشمسية أو كمواقع ملائمة لمحطات الطاقة الشمسية المركزة، بفضل الانبساط الكبير والانعكاسية العالية للأرضية المالحة.

## 7.1. الأهمية البيئية والاقتصادية والسياحية.

إن الدراسة العلمية لهذه الأوساط تسمح بمتتبع آليات تبلور المعادن وترسبها من خلال عمليات التبخر حيث في فترة الشتاء تكون البحيرة مملوءة خلال شهر جانفي وفيفري وفي منتصف شهر مارس ومع ازدياد درجة الحرارة تبدأ عمليات التبخر حيث تتشكل لنا السلاسل البخارية من الكلس وملح الطعام الجبس .... إلى إن نصل إلى شهر جوان أين يفقد الوسط مياهه كلها وبذلك يمكن محاكاة ذلك بما يتم في أعماق الأرض وفي الغرف المغماتية. كما يمكن حساب سرعة ترسب المعادن في الميدان وتعتبر هذه الأوساط مخبر جيوكيميائي في الهواء الطلق.

كما تلعب هذه السباح والشطوط دورا بيئيا هاما ذلك أنها تساعد على ضمان التنوع البيئي النباتي والحيواني كما تعد مناطق راحة للطيور المهاجرة حيث تعد الجزائر من أكبر 5 دول في العالم استقطابا للطيور المهاجرة.

أما البعد الاقتصادي فإن هذه الأوساط تعد بديل اقتصادي متميز حيث أنها تتميز بحمولة ملحية كبيرة وخاصة ملح الطعام حيث توفر هذه الأوساط ملايين الأطنان والجزائر تعد من أكبر الدول المصدرة لهذه المادة ويصل سعر الطن في السوق العالمية إلى 20 دولار وهذا في حد ذاته بديل اقتصادي محلي مهم فشط مروان لوحده والواقع بالمغرب له قدرة إنتاج تفوق مليوني طن سنويا،

كما أن شط عين البيضاء بورقلة كان مصدر مادة الملح إلى دول افريقية. كما يعتبر البوتاسيوم من أهم العناصر ذات التراكم العالية ويدخل في تكوين (NPK) وهو أهم الأسمدة الزراعية. أما الليثيوم فهو عنصر استراتيجي وهو ضرورة ملحة في الثورة الصناعية الرابعة الواعدة [3, 9].

## 2. تعريف المياه النفطية

هي المياه المصاحبة التي تُنتج مع النفط الخام أو الغاز الطبيعي أثناء عمليات الاستخراج من باطن الأرض، وتُعد من أكبر مصادر النفايات السائلة في صناعة النفط [10] تتشأ هذه المياه إما من الخزان النفطي نفسه (المياه التكوينية)، أو تكون من المياه المُحقنة في الآبار لزيادة الضغط وتحفيز الإنتاج، وتعود إلى السطح ممزوجة بالنفط والغاز [11]. تحتوي المياه النفطية

على مكونات معقدة تشمل: الأملاح الذائبة (مثل كلوريد الصوديوم والكالسيوم والمغنيسيوم)، مركبات هيدروكربونية (زيوت وغازات مذابة)، معادن ثقيلة (كالحديد والباريوم)، ومواد كيميائية مضافة أثناء الحفر والمعالجة [12].

### 3. تعريف عنصر الليثيوم

الليثيوم هو عنصر كيميائي فلزي يرمز له بالرمز (Li) ورقمه الذري (3) في الجدول الدوري. يُعد أخف العناصر الفلزية وزناً، وينتمي إلى مجموعة الفلزات القلوية [13]. يتميز بلونه الفضي ونعومته وسهولة قطعه، كما أنه شديد التفاعل، خاصة مع الماء، حيث ينتج عنه غاز الهيدروجين وهيدروكسيد الليثيوم [14].

### 1.3. تاريخ اكتشاف الليثيوم

منذ بداية القرن التاسع عشر، كان الليثيوم موضوعاً للعديد من الدراسات، بدأت فيزيائية وكيميائية، ثم امتدت إلى الجيوكيمياء والفيزيولوجيا، وذلك بسبب وجوده في العديد من المواد الطبيعية مثل الصخور والتربة والمياه والأنسجة الحيوانية والنباتية.

وقد كانت الدراسة الجيوكيميائية لليثيوم في البداية نوعية، تهدف إلى إثبات وجود هذا العنصر أو عدمه، ثم ومع ظهور أولى طرق التحليل الكمي، تطورت دراسة كمية لليثيوم؛ لكنها كانت صعبة إلى حد ما، نظراً لوجود هذا العنصر غالباً في شكل آثار دقيقة. في عام 1817، قام الكيميائي السويدي يوهان أوغست أرفويدسون باكتشاف رائد عندما اكتشف عنصراً جديداً. ملح قلوي. كان هذا الملح مستخرجاً من معدن البيتايت، الذي تم العثور عليه في منجم أوتو (السويد)، حيث كانت تركيبته كالتالي: 80% سيليكات (SiO<sub>2</sub>) 17% ألومينا (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 3% من الملح القلوي الجديد. تم عزل الليثيوم عن هذا المعدن عن طريق تكليس البيتايت مع كربونات الباريوم، ثم فصل المكونات الثلاثة الرئيسية.

أطلق برزيليوس [15] على هذا العنصر الجديد اسم "ليثيون"، للإشارة إلى أنه تم اكتشافه في المعادن، كما اقترح تسمية "ليثين" للملح المحتوي عليه في فرنسا.

في نفس العام، أكد م. فوكيلان [16] في فرنسا هذا الاكتشاف بعد أن قام أيضاً بتحليل البيتا ليت من أوتو، حيث وجد أنه يحتوي على 7% من الليثيوم. كما أكمل البيانات الفيزيائية والكيميائية الأولية التي وضعها كل من آرفيدسون و برزيليوس، وخلص إلى أن التركيب الكيميائي لليثيوم يتكون من: 56.5% ليثيوم و 43.5% أكسجين أطلق على هذا العنصر اسم الليثيوم، والذي أصبح لاحقاً مكوناً أساسياً في مختلف مجالات العلوم والصناعة. فتح اكتشاف آرفويدسون الباب أمام استكشاف خصائص الليثيوم وإمكاناته. وبعد عام واحد فقط، في عام 1818، نجح السير همفريديفي، وهو كيميائي بريطاني بارز، في عزل الليثيوم في صورته النقية من خلال عملية التحليل الكهربائي. مثل هذا الإنجاز خطوة مهمة في مجال الكيمياء، حيث أظهر إمكانية عزل معدن غير معروف سابقاً.

في البداية، وجد الليثيوم تطبيقاته المبكرة في الطب والصناعة. ونظراً لخصائصه الفريدة، استخدمت مركبات الليثيوم لأغراض طبية، خاصة في علاج بعض الاضطرابات المزاجية. أما في المجال الصناعي، فقد تم استخدام كلوريد الليثيوم، وهو أحد مشتقاته الكيميائية، في عمليات ذات درجات حرارة عالية، مثل إنتاج السيراميك والزجاج [17-19]. ولكن الرحلة التحويلية لليثيوم بدأت بالفعل في سبعينيات القرن العشرين، بعد ما يقرب من قرن ونصف من اكتشافه وعزله. خلال هذه الفترة، بدأ ستانلي ويتينغهام، الكيميائي والمهندس الأمريكي، في إجراء أبحاث رائدة أحدثت ثورة في عالم تخزين الطاقة. قاد عمل ويتينغهام الرائد إلى تطوير أول بطارية ليثيوم-أيون عملية.

### 2.3. الخصائص الفيزيائية، الكيميائية، والفسولوجية

الليثيوم، ذو العدد الذري 3، ينتمي إلى المجموعة الأولى في الجدول الدوري لمندليف، والتي تضم المعادن القلوية: الصوديوم، البوتاسيوم، الروبيديوم، والسيزيوم. يوجد لليثيوم نظيران طبيعيان هما  $Li^6$  و  $Li^7$ ، حيث تبلغ نسبة وجودهما في الطبيعة 11.53% و 0.29% على التوالي، بالإضافة إلى نظيرين مشعنين اصطناعيين هما  $Li^8$  و  $Li^9$ ، واللذان يمتلكان عمراً نصف أقل من الثانية.

عند قطع الليثيوم حديثاً، يكون أبيض اللون ولامعاً مثل الفضة. وهو أقل العناصر كثافة عند درجة الحرارة العادية، حيث تبلغ كثافته 0.534 عند 20° مئوية، و0.562 عند الصفر المطلق. يعطي الليثيوم لوناً أحمر قرمزياً عند تعرضه للهيب الشديد أو القوس الكهربائي (في غياب الستروننتيوم)، والذي يظهر في الطيف على شكل:

- خط أحمر ساطع عند (6707.84 Å)
- خط برتقالي عند (6103.64 Å)
- خط أزرق عند (4602.82 Å)
- خط في الأشعة فوق البنفسجية عند (3232.61 Å) [20]

### 1.2.3 الخصائص الفيزيائية للذرة والأيون

يمتلك ذرة الليثيوم التوزيع الإلكتروني:  $1s^2 2s^1$ ، أي إلكترونين في الطبقة K وإلكترون واحد في الطبقة L، مما يجعله في مقدمة عمود الفلزات القلوية. تبلغ كتلته الذرية 6.94، أما نصف قطره الذري فهو 1.52 Å عند 20°C.

أما عند تحوله إلى أيون  $Li^+$ ، فإنه يمتلك تكافؤ +1، ويبلغ نصف قطره الأيوني 0.70 Å. وعندما يكون في الحالة المميهة، فإن نصف قطره يصل إلى 2.31 Å، مما يجعله الأكبر بين الفلزات القلوية في هذه الحالة. أما جهد الاختزال والأكسدة لليثيوم في الماء فهو  $V \approx -3.04$  Li/Li<sup>+</sup>.

### 2.2.3 الخصائص الكيميائية

تُظهر الخصائص الفيزيائية والكيميائية لفلز الليثيوم ومركباته تشابهاً مع خصائص المغنيسيوم. تُستخدم بعض هذه الخصائص في تحديد كميته، مثل الذوبانية وتكوين المعقدات وغيرها.

تتميز بعض أملاح الليثيوم، مثل كلوريد الليثيوم، وكبريتات الليثيوم، ونيترات الليثيوم، بقابلية ذوبان عالية في الماء، في حين أن أملاحاً أخرى، مثل فوسفات الليثيوم وفلوريد الليثيوم، تكون أقل قابلية للذوبان بشكل ملحوظ.

**جدول I 1.** ذوبانية بعض أملاح الليثيوم معبر عنها بالجرام لكل 100 جرام من المحلول [21].

اسم الملح	التركيبية	T=0°C	25°C	35°C
Phosphate de lithium	Li <sub>3</sub> po <sub>4</sub>	0.022	0.030	-
Fluorure de lithium	LiF	0.12	0.133	<b>0.136</b>
Carbonate de lithium	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.54	1.29	<b>1.17 (40°)</b>
Sulfate de lithium	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	26.5	25.6	<b>25.30</b>
Chlorure de lithium	Li Cl	40.20	45.70	<b>46.20 (30°)</b>
Nitrate de lithium	Li NO <sub>3</sub>	34.8	46.0	<b>58.50 (31°)</b>

### 3.2.3. الخصائص الفيزيولوجية

يوجد الليثيوم في الكائنات الحية، لكنه لا يبدو ضرورياً للحياة في الوقت الحالي. في العمليات الأيضية، يبدو أنه قادر على الحلول محل البوتاسيوم أو الصوديوم، ولكن بشكل محدود [22].

### 3.3. تواجد الليثيوم

#### 1.3.3. وجود الليثيوم في المملكة النباتية

وجد بلاك وميتشل (1952) أن متوسط تركيز الليثيوم في النباتات البحرية يبلغ 5 جزء في المليون من الوزن الجاف. وفي عام 1966، اقترح بوين أن تركيز الليثيوم في النباتات الأرضية يبلغ حوالي 0.1 جزء في المليون، مع قيم تتراوح بين 0.05 و 0.15 جزء في المليون في الأعشاب التي تنمو في المراعي [15]. تشير الاختلافات في النتائج إلى أن تركيز الليثيوم في النباتات يكون أعلى من تركيزه في التربة التي تنمو عليها.

### 2.3.3. وجود الليثيوم في المملكة الحيوانية

على الرغم من ملاحظة وجود الليثيوم في الكائنات الحية، إلا أن تركيزه لا يبدو ثابتاً. يشير د. برتراند [15] إلى أن متوسط تركيز الليثيوم في أنسجة اللافقاريات يبلغ 0.47 جزء في المليون من الوزن الجاف، بينما يكون 0.117 جزء في المليون في الفقاريات. على سبيل المثال، تم تسجيل 0.171 جزء في المليون في دم الحصان و0.5 جزء في المليون في حليب البقر.

في عام 1966، أوضح بوين وجود فرق في تركيز الليثيوم بين الحيوانات البحرية (1 جزء في المليون) والحيوانات الأرضية (0.02 جزء في المليون). لا يبدو أن وجود الليثيوم في مياه الشرب يُسبب مشكلات صحية للإنسان عند تراكيزات أقل من 5 ملغم/لتر. ويوصي ديغ ريمو [23] بتحديد الحد الأقصى لليثيوم في مياه الشرب عند 2 ملغم/لتر.

تبدو السمية الناتجة عن هذا العنصر متركزة بشكل أساسي في الكلى. فقد تبين أن جرعة يومية تبلغ 0.02 غرام لكل كيلوغرام من وزن الحيوان تؤدي إلى وفاة الكلاب خلال 14 إلى 20 أسبوعاً بعد ظهور أعراض تشمل الغيبوبة. كما أن تركيز 3.75 غرام/لتر يؤدي إلى موت السمك الذهبي خلال 22 ساعة.

### 3.3.3. المصادر التقليدية لليثيوم

يُعتبر الليثيوم من العناصر الوفيرة نسبياً في قشرة الأرض، حيث يحتل المرتبة 25 من حيث الوفرة. [24] يوجد الليثيوم في أكثر من 150 معدناً، في الرواسب الصلبة، وفي المياه الجوفية الحرارية، وفي العديد من المحاليل الملحية القارية، وكذلك في مياه البحر. ومع ذلك، فإن تركيز الليثيوم في مياه البحر منخفض جداً، حيث يبلغ متوسطه 0.17 جزء في المليون. [25] [26]

أظهرت الدراسات أن أكبر الرواسب المعروفة لليثيوم تقع في كل من بوليفيا وشيلي، حيث تحتوي هذه الدول على كميات ضخمة من الموارد الغنية بالليثيوم، وخاصة في المحاليل الملحية القارية. وتعد هذه الرواسب من بين الأكثر أهمية على مستوى العالم نظراً لتراكمها العالية، مما يجعلها مصادر رئيسية لاستخراج الليثيوم للاستخدامات الصناعية والتجارية.

توجد مصادر الليثيوم بشكل طبيعي في شكل رواسب البيغماتيت، ومياه المحاليل الملحية الغنية بالليثيوم، والرواسب الرسوبية. يمكن تصنيف مياه المحاليل الملحية إلى محاليل جيولوجية حرارية، ومياه حقول النفط، ومياه البحيرات المالحة. وعادةً ما يرتبط

استخراج الليثيوم من هذه المحاليل بالبحيرات المالحة (السبخات)، حيث يتم استخراجه على شكل هيدروكسيد الليثيوم، أو كلوريد الليثيوم، أو كربونات الليثيوم من خلال عمليات التبخر الشمسي المتعددة المراحل، والتبلور، والتنقية [27].

تعتمد تراكيز الليثيوم في السوائل الحرارية الجيولوجية على الصخور الحاضنة للخران الجوفي. ويوجد الليثيوم بشكل طبيعي في البيغماتيت، وهو صخر ناري جوفي خشن الحبيبات يتكون نتيجة تبلور الصحارة في قشرة الأرض. وتعد معادن السبودومين، والليبيدوليت، والزنوولديت من أهم رواسب البيغماتيت التي يمكن استخراج الليثيوم منها، نظراً لاحتوائها على نسبة عالية من الليثيوم، ووفرتها الكبيرة، وانتشارها الواسع [28].

في الطبيعة، لا يوجد الليثيوم بشكله الحر، ولكنه يظهر بكميات صغيرة في معظم الصخور النارية، وكذلك في مياه المحيطات والبحار، وفي مياه العديد من الينابيع المعدنية. من بين حوالي 20 معدناً معروفاً يحتوي على الليثيوم، هناك أربعة معادن فقط تتواجد بكميات كافية لتكون ذات أهمية تجارية وصناعية، وهي:

- Lepidolite ( $\text{KLi}_{1.5}\text{Al}_{1.5}[\text{Si}_3\text{O}_{10}][\text{F},\text{OH}]_2$ )
- Spodumene ( $\text{LiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ )
- Petalite ( $\text{LiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ )
- Amblygonite ( $\text{LiAl}[\text{PO}_4][\text{OH},\text{F}]$ ) [30, 29].

ويُعد معدن Spodumene ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) المصدر الأكثر أهمية لليثيوم في الصناعة. كما يوجد الليثيوم أيضاً في معادن أخرى مثل Cookeite ( $\text{LiAl}_4(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ )، والذي يتواجد في العروق الدقيقة للصخور الحرارية المائية الغنية بالكوارتز. كذلك، يوجد Taeniolite ( $\text{KLiMg}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ ) في عروق الكوارتز المدخن داخل صخور النوفاكوليت المعاد تبلورها، بينما يظهر معدن Lithiophorite ( $(\text{Al}, \text{Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$ ) في رواسب المنغنيز. ومع ذلك، تُعتبر مصادر مثل Pegmatites و Taeniolite و Lithiophorite و Cookeite غير مجدية اقتصادياً لاستخراج الليثيوم [31, 32].

بالإضافة إلى ذلك، توجد معادن ليثيوم أخرى في الصخور الرسوبية مثل الهيكثورييتو الجاداريت، وقد تم اكتشافها على نطاق واسع في الولايات المتحدة وصربيا على التوالي [33].

### 4.3.3. المياه الجوف حرارية والسوائل الملحية النفطية

بعض المياه الجيوحرارية غنية بالليثيوم، [34] مثل تلك الموجودة في منطقة سالتون سي وحوض بارادوكس (كاليفورنيا، الولايات المتحدة)، حيث تتراوح نسب تركيز الليثيوم فيها بين 200 و 400 جزء في المليون، و 66 و 170 جزءاً في المليون على التوالي.

وبالمثل، فإن بعض السوائل الملحية النفطية أو تلك المستخرجة من حقول الغاز تحتوي على نسب عالية بشكل خاص.

تحتوي السوائل الملحية في منطقة سماك أوفر على نسب ليثيوم تصل إلى 390 جزءاً في المليون في تكساس و 370 جزءاً في المليون في أركنساس [35].

يُستخرج جزء كبير من الليثيوم من المحاليل الملحية أو مياه البحر التي تحتوي على تركيز عالٍ من كربونات الليثيوم. في القشرة الأرضية، توجد محاليل ملحية تُعرف بالمحاليل الملحية القارية أو الجوفية، وهي المصدر الرئيسي لإنتاج الليثيوم (كربونات الليثيوم). وتشير الدراسات إلى أن الليثيوم موجود أيضاً في مياه البحر بتركيز يقارب 0.17 ملغم/لتر. كما يوجد الليثيوم بكميات كبيرة في محاليل آبار النفط والمياه الحرارية الجوفية. وتُعتبر هذه المصادر من المحاليل الملحية ومياه البحر أقل تكلفة مقارنةً باستخراج الليثيوم من الصخور مثل الإسبودومين، الليبيدوليت، الأمبليغونيت، والبيتاليت.

### 4.3. استرجاع الليثيوم

بدأت الدراسات حول استخراج الليثيوم من المعادن أو البيئات المائية في منتصف القرن التاسع عشر. [36] وتوجد خمس طرق رئيسية تُستخدم في عملية استخراجه.

#### 1.4.3. الاستخلاص المباشر لليثيوم (DLE)

الاستخلاص المباشر لليثيوم (DLE) هو عملية تكنولوجية متطورة تم تطويرها لاستخلاص الليثيوم من مصادر المياه المالحة، مثل الخزانات الجوفية والسبخات الملحية. وعلى عكس الطرق التقليدية التي تعتمد على ضخ المياه المالحة إلى السطح

واستخدام التبخر الشمسي لتركيز الليثيوم واستخراجه، فإن DLE مصممة لتجاوز هذه الخطوة المرهقة والتي تستغرق وقتاً طويلاً، مما يؤدي إلى تسريع كبير في عملية الاستخلاص [37] [38].

الهدف الأساسي من DLE هو النقاط أيونات الليثيوم من محلول المياه المالحة بشكل انتقائي وفعال. لا يسرع هذا النهج فقط من عملية الاستخلاص، بل يقلل أيضاً من الأثر البيئي المرتبط بأحواض التبخر الكبيرة، مما يجعل إنتاج الليثيوم أكثر استدامة. لا تزال العديد من تقنيات DLE قيد التطوير، ولكل منها أسلوبها الفريد في عزل أيونات الليثيوم بشكل انتقائي.

يبدأ سير عمل DLE، بجمع المياه المالحة الغنية بالليثيوم من الخزانات الجوفية أو السبخات. وقبل الاستخلاص، قد تُستخدم خطوات معالجة أولية لإزالة الشوائب والعناصر غير المرغوب فيها، مما يضمن الحصول على ليثيوم عالي النقاء. تكمن جوهر DLE في عملية الاستخلاص الانتقائي، والتي يمكن أن تشمل التبادل الأيوني، الاستخلاص بالمذيبات، أو التحليل الكهربائي بالأغشية، وغيرها من التقنيات. تتيح هذه الطرق النقاط أيونات الليثيوم المستهدفة بينما تسمح بمرور الأيونات الأخرى.

بعد الاستخلاص الانتقائي، تأتي الخطوة التالية المتمثلة في استرجاع الليثيوم من المستخلص أو المحلول المركز. يمكن استخدام عمليات كيميائية مختلفة، أو تفاعلات ترسيب، أو طرق الكهروتسيب للحصول على مركبات الليثيوم النقية أو معدن الليثيوم. في بعض عمليات DLE، يمكن تجديد المواد الماصة أو المواد التي تلتقط الأيونات وإعادة استخدامها، مما يقلل من النفايات وتكاليف التشغيل. [39] يخضع المنتج النهائي من الليثيوم، بعد استخلاصه واسترداده، لمزيد من المعالجة لتلبية معايير الصناعة، وقد يتم تحويله إلى مركبات مختلفة مثل كربونات الليثيوم أو هيدروكسيد الليثيوم، حسب التطبيقات المطلوبة.

تستمر تقنيات DLE في التطور، حيث تسعى المؤسسات البحثية والشركات إلى تحسين الكفاءة وتقليل البصمة البيئية وضمان توفير مستقر ومستدام لليثيوم. وبعد ذلك أمراً بالغ الأهمية لأن الليثيوم يلعب دوراً محورياً في تطوير بطاريات المركبات الكهربائية وأنظمة تخزين الطاقة المتجددة.

### 2.4.3. استرجاع الليثيوم باستخدام مذيب عضوي

تعتمد هذه الطريقة على الاختلاف في الذوبانية بين كلوريد الليثيوم وكلوريدات العناصر القلوية والقلوية الأرضية في الأوساط العضوية.

تتمتع الأحماض الفوسفورية العضوية بانتقائية عالية لأيونات الليثيوم، مثل حمض ثنائي-2-إيثيل هكسيل الفوسفوريك (D2EHPA)، والذي تم استخدامه لاستخراج الليثيوم من المياه الجوفية الحرارية. كما أن التريبوتيل فوسفات (TBP) يعزز كفاءة استخراج الليثيوم عند استخدامه معه، من خلال تأثير تآزري. [40]

### 3.4.3. الاسترجاع عن طريق الإدمصاص

تعتمد هذه الطريقة على إدمصاص الليثيوم بواسطة هيدروكسيد الألمنيوم المترسب داخل الوسط، متبوعاً بعملية استخلاص لكلوريد الليثيوم (LiCl) باستخدام مذيب عضوي مناسب [41].

### 4.4.3. الاسترجاع عن طريق الترسيب واستخدام الراتنجات والتبادل الأيوني

يستند هذا الأسلوب إلى الاختلاف في الذوبانية بين كربونات المغنيسيوم والكالسيوم مقارنةً ب البيكربونات الليثيوم، وهو الأساس الذي قامت عليه أبحاث هيرينج لفصل الليثيوم [42]. تعتمد هذه الطريقة على الفرق في استقرار المركبات المعقدة الناتجة عن تفاعل شيلات الراتنجات مع الأيونات المعدنية. تُستخدم هذه التقنية لفصل الأيونات متعددة التكافؤ عن أملاح الفلزات القلوية [43]. كما توجد راتنجات متخصصة يمكنها فصل الفلزات القلوية بشكل انتقائي [44].

### 5.4.3. الاسترجاع عن طريق التبخير والتبلور والتحلل الحراري

يؤدي التبخير الحراري لمياه البحر أو المحلول الملحي المركز إلى ترسيب كلوريد المغنيسيوم ( $MgCl_2$ )، مما يوزع الليثيوم بين الطور الصلب والسائل النهائي [44]. عند التحلل الحراري، يتحلل المركب إلى كلوريد الهيدروجين (HCl) وأكسيد المغنيسيوم (MgO) غير القابل للذوبان. بعد فصل الطور الصلب عن السائل، يتم الحصول على محلول غني بكلوريد الليثيوم (LiCl)، والذي يمكن تحويله إلى ملح الليثيوم عبر التبخير أو الكرينة باستخدام كربونات الصوديوم ( $Na_2CO_3$ ).

### 5.3. استخدامات الليثيوم

في السنوات الأخيرة، أصبحت موارد الليثيوم تكتسب أهمية متزايدة نظراً لقيمتها الاقتصادية. في الواقع، تُستخدم هذه المادة، سواء في حالتها المعدنية أو في حالتها المرتبطة، في عدة مجالات.

يُستخدم الليثيوم جزئياً على شكل معدني، ولكن بشكل أساسي على شكل مركبات كيميائية يتم تحضيرها إما من هذه المعادن أو من خلال ترسيبها من المحاليل الملحية [45, 46].

تُستخدم معادن الليثيوم، وخاصة السبودومين ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) والبيتايت ( $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ )، في صناعة السيراميك والزجاج، حيث تساعد في تقليل التمدد الحراري للمواد الحرارية. أما الليثيوم في شكله الكيميائي، بما في ذلك كربونات الليثيوم ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )، وكلوريد الليثيوم ( $\text{LiCl}$ )، وبروميد الليثيوم ( $\text{LiBr}$ )، وهيدروكسيد الليثيوم ( $\text{LiOH}$ )، فيستخدم في:

- ✓ الشحوم وزيتوت التشحيم، حيث يعمل على توسيع نطاق درجات الحرارة التي يمكن استخدامها فيها.
- ✓ إنتاج الألمنيوم، حيث يُخفض درجة الحرارة ولزوجة حمام الكريولايت.
- ✓ المطاط الصناعي، حيث يعزز مقاومته للتآكل والاحتكاك.
- ✓ بعض المنتجات الصيدلانية، حيث يعمل كعامل محفز أثناء التصنيع، وكعامل مجفف لضبط الرطوبة وضمان جودة التكييف أثناء التخزين والتسويق. [47]
- ✓ من المتوقع أن يصبح الليثيوم أحد أهم المواد الخام في القرن الحادي والعشرين، وذلك بسبب الطلب المتزايد عليه في صناعة بطاريات المركبات الكهربائية (VE). ومع التحول العالمي نحو مصادر الطاقة النظيفة وتقليل الاعتماد على الوقود الأحفوري، يُتوقع أن يكون قطاع بطاريات السيارات الكهربائية هو السوق الرئيسي لليثيوم خلال العقود القادمة، مما يعزز أهميته في مجالات التكنولوجيا المستدامة والصناعة الحديثة [28]. وقد أدى الالتزام العالمي بتقليل انبعاثات غازات الاحتباس الحراري إلى زيادة الاعتماد على المركبات الكهربائية (EVs) في قطاع النقل. وتُهيمن المركبات الكهربائية المعتمدة على البطاريات (BEVs) على سوق السيارات الكهربائية، حيث تُعتبر بطاريات أيونات الليثيوم (LIB) الخيار

المفضل [48]. من المتوقع أن يزداد إنتاج كربونات الليثيوم ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )، وهو أحد المواد الخام الأساسية لإنتاج البطاريات، من 104,860 طنًا إلى 508,440 طنًا خلال 8 سنوات [49].

### 6.3. الاعتبارات البيئية والاقتصادية لاستخراج الليثيوم

رغم الدور الحيوي الذي تلعبه عملية استخراج الليثيوم في مجالي الطاقة المتجددة وصناعة المركبات الكهربائية، فإنها تطرح تحديات بيئية كبيرة. من أبرز هذه التحديات هو الاستهلاك الكبير للمياه، خصوصاً في عمليات استخراج الليثيوم من المحاليل الملحية [50] تعتمد هذه الطريقة على ضخ المحاليل الملحية إلى السطح ثم تبخيرها في برك كبيرة، مما يؤدي إلى استنزاف المياه العذبة بشكل كبير في المناطق القاحلة، وبالتالي تفاقم مشكلات ندرة المياه [51-53].

تتمثل مشكلة بيئية أخرى في استخدام المواد الكيميائية مثل الأحماض والمذيبات في طرق استخراج الليثيوم، حيث تُستخدم هذه المواد لاستخلاص الليثيوم من الخامات أو لفصله من المحاليل الملحية. وإذا لم يتم التخلص من هذه المواد بشكل سليم، فقد تؤدي إلى تلوث التربة والمياه، مما يشكل خطراً على النظم البيئية وصحة الإنسان.

كما أن التعدين التقليدي لليثيوم، لا سيما التعدين السطحي واستغلال المسطحات الملحية (السالار)، يمكن أن يتسبب في تدمير المواطن الطبيعية وتعطيلها. وقد تؤدي هذه الأنشطة إلى تهجير الحياة البرية، وتعطيل النظم البيئية المحلية، وتغيير تدفقات المياه، مما يؤثر على البيئات البرية والمائية على حد سواء.

### 7.3. التخفيف من الآثار البيئية

تُعد الجهود المبذولة للتخفيف من الآثار البيئية الناتجة عن استخراج الليثيوم أمراً بالغ الأهمية. وتتمثل إحدى الوسائل في إعادة تدوير المياه، وذلك من خلال تطبيق أنظمة مغلقة وإعادة تدوير المياه لتقليل الطلب على المياه العذبة. يمكن أن يساهم إعادة استخدام المحاليل الملحية ومياه الصرف في تقليل الضغط على الموارد المائية المحلية بشكل كبير.

كما تُعد إدارة المواد الكيميائية جانباً مهماً في جهود التخفيف، حيث يُعد تطوير بروتوكولات صارمة لإدارة النفايات أمراً ضرورياً. ويساعد التعامل السليم مع المواد الكيميائية وتخزينها والتخلص منها على منع التلوث وتقليل المخاطر البيئية.

تلعب الممارسات التعدينية المستدامة أيضاً دوراً حيوياً في الحد من التأثيرات البيئية، حيث يمكن أن تساعد عمليات استصلاح الأراضي المسؤولة في تقليل تدمير المواطن الطبيعية وحماية النظم البيئية المحلية. كما أن إعطاء الأولوية لإعادة تأهيل مواقع التعدين بعد الانتهاء من عمليات الاستخراج يُعد أمراً أساسياً لتقليل البصمة البيئية طويلة الأمد لهذه الصناعة.

#### 4. السيارات الهجينة ببطاريات الليثيوم

تعد السيارات الهجينة (HEVs) التي تستخدم بطاريات الليثيوم واحدة من أهم الابتكارات في قطاع النقل المستدام، إذ تجمع بين محرك احتراق داخلي ومحرك كهربائي يعتمد على بطارية قابلة لإعادة الشحن. وتُعتبر بطاريات الليثيوم العمود الفقري لهذا النوع من المركبات، لما تتميز به من كثافة طاقة عالية، وزن خفيف، وعمر افتراضي طويل نسبياً مقارنةً بالبطاريات التقليدية مثل النيكل-كاديوم أو الرصاص-حمض.



#### 1.4. مزايا بطاريات الليثيوم في السيارات الهجينة

- ✓ كفاءة عالية في استهلاك الوقود لمساهمة البطارية في تقليل الاعتماد على محرك الوقود، خاصةً عند السرعات المنخفضة أو التوقف، مما يقلل الانبعاثات الكربونية [54].
- ✓ إمكانية استرجاع الطاقة عبر نظام الكبح المتجدد، حيث تُخزن الطاقة الناتجة عن الكبح في البطارية لإعادة استخدامها.
- خفة الوزن لمساهمة الليثيوم في تقليل وزن السيارة الكلي مقارنةً بأنواع البطاريات الأخرى، ما يحسن من الكفاءة العامة.

#### 2.4. التحديات المرتبطة باستخدام بطاريات الليثيوم

المصادر المحدودة لليثيوم: يُستخرج الليثيوم غالباً من المناجم أو من مياه البحيرات المالحة، ما يثير قضايا بيئية تتعلق بالاستهلاك المفرط للمياه والطاقة خلال الاستخراج [55].

قضايا السلامة: تشمل مخاطر الاشتعال أو الانفجار عند حدوث خلل في درجة الحرارة أو تلف في الخلايا.

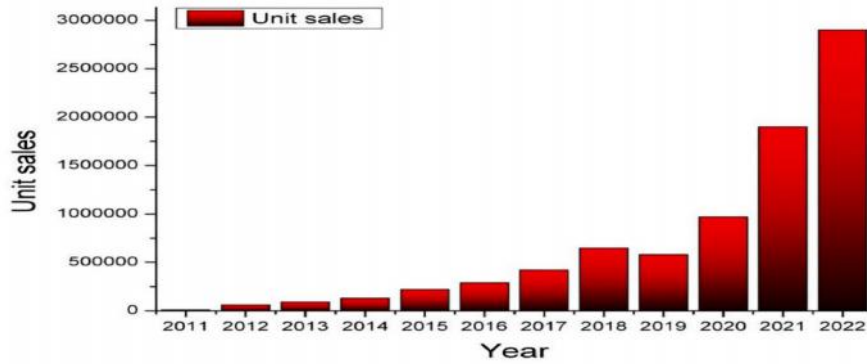
صعوبة إعادة التدوير: على الرغم من التقدم في هذا المجال، لا تزال كفاءة إعادة تدوير بطاريات الليثيوم محدودة، مما يؤدي إلى تراكم النفايات الخطرة.

### 3.4. الدور البيئي

السيارات الهجينة تمثل مرحلة انتقالية مهمة بين سيارات الاحتراق التقليدية والسيارات الكهربائية الكاملة، إذ توفر خفضاً كبيراً في انبعاثات غازات الدفيئة دون الاعتماد الكامل على البنية التحتية للشحن الكهربائي، مما يجعلها خياراً واقعياً في العديد من الأسواق النامية والمتقدمة على حد سواء.

#### الشكل 1. I. السيارات الكهربائية الهجينة المباعة عالمياً من عام 2011 إلى عام 2022

R. Krishnan and G. Gopan



يمثل هذا المدرج التكراري عدد السيارات الكهربائية الهجينة المباعة عالمياً في كل سنة من 2011 إلى 2022. حيث يُظهر بشكل واضح أن هناك نمواً متسارعاً ومستمرًا في الإقبال على هذا النوع من السيارات، خاصة بعد عام 2017، حيث ان تسارع الاعتماد على المركبات الهجينة بشكل كبير. والتوجه واضح نحو الطاقة النظيفة، خاصة مع دخول شركات كبرى في صناعة السيارات الكهربائية وتكامل سلاسل الإمداد الخاصة بالليثيوم والمعادن الأخرى.

- .1 Hacini, M., *Géochimie des sels et des saumures du chott mérrouane et calcul des vitesses de précipitation de quelque minéraux évaporitiques*, 2006, Annaba.
- .2 Yan, J., M. Hinderer, and G. Einsele, *Geochemical evolution of closed-basin lakes: general model and application to Lakes Qinghai and Turkana*. *Sedimentary Geology*, 2002. **148**(1-2): p. 105-122.
- .3 Hacini, M. and E.H. Oelkers, *Geochemistry and behavior of trace elements during the complete evaporation of the Merouane Chott ephemeral lake: Southeast Algeria*. *Aquatic geochemistry*, 2011. **17**: p. 51-70.
- .4 Arezki, A. and M. Abdelhakim, *Eléments d'analyse sur le développement territorial en Algérie* . :1)26 .2019 , p. 87-114.
- .5 Flexer, V., C.F. Baspineiro, and C.I. Galli, *Lithium recovery from brines :A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing*. *Science of the Total Environment*, 2018. **639**: p. 1188-1204.
- .6 Warren, J.K., *Evaporites: A geological compendium*2016: Springer.
- .7 Randle-Boggis, R ,.et al., *Realising co-benefits for natural capital and ecosystem services from solar parks: A co-developed, evidence-based approach*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020. **125**: p. 109775.
- .8 Bradley, D. and B.W. Jaskula, *Lithium: for harnessing renewable energy*, 2014, US Geological Survey.
- .9 Zatout, M., et al., *Saharan lithium: Brine chemistry of chotts from eastern Algeria*. *Applied Geochemistry*, 2020. **115**: p. 104566.
- .10 Lee, K. and J. Neff, *Produced water*2011: Springer.
- .11 Veil, J., *US produced water volumes and management practices in 2012*. *Groundwater Protection Council*, 2015.
- .12 Igunnu, E.T. and G.Z. Chen, *Produced water treatment technologies*. *International journal of low-carbon technologies*, 2014. **9**(3): p. 157-177.
- .13 Dean, J.A., *Lange's handbook of chemistry*1999.
- .14 Atkins, P. and L. Jones, *Chemical principles: The quest for insight*2007: Macmillan.
- .15 ALAIN, M.F., *THEBE présentée*, 1976, UNIVERSITE DE PARIS.
- .16 Fruchart, A. and M. Pinta, *Présence et origine du lithium dans les eaux de cinq nappes de la région parisienne*. *Journal français d'hydrologie*, 1976. **7**(2): p. 85-93.
- .17 Demin, S., V. Zhilov, and A.Y. Tsivadze, *Lithium and boron isotope effects in extraction systems*. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2015. **60**: p. 633-63.7
- .18 Sheng, B., et al., *Lithium extraction process from low grade Na+/K+ brines dependent on high layer charge layered double hydroxides*. *Desalination*, 2023. **565**: p. 116856.
- .19 Somrani, A., et al., *Study on Lithium Extraction from Salt Lake Brines*. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2022. **56**(6): p. 1153-1157.
- .20 Vacquand, C., *Genèse et Mobilité de l'hydrogène Naturel: Source d'énergie ou Vecteur Energétique Stockable*, 2011, Université Pierre et Marie Curie Paris, France.
- .21 Chrétien, A ,.R. Kohlmuller, and A. Rollet, *Nouveau traité de chimie minérale*. 1966.
- .22 Wedepohl, K.H., et al., *Handbook of geochemistry*. Vol. 1. 1969: Springer.
- .23 Degremont, G., *Memento Technique de l'Eau Degremont*, 1972, Paris.
- .24 Taylor, S.R. and S.M. McLennan ,*The continental crust: its composition and evolution*. 1985.

- .25 Vikström, H., S. Davidsson, and M. Höök, *Lithium availability and future production outlooks*. Applied energy, 2013. **110**: p. 252-266.
- .26 Talens Peiró, L., G. Villalba Méndez, and R.U. Ayres, *Lithium: Sources, production, uses, and recovery outlook*. Jom, 2013. **65**: p. 986-996.
- .27 Christmann, P., et al., *Global lithium resources and sustainability issues*, in *Lithium process chemistry 2015*, Elsevier. p. 1-40.
- .28 Gruber, P.W., et al., *Global lithium availability: A constraint for electric vehicles?* Journal of Industrial Ecology, 2011. **15**(5): p. 760-775.
- .29 Sadoway, D.R., *Toward new technologies for the production of lithium*. Jom, 1998. **50**: p. 24-26.
- .30 Marinsky, J.A. and Y. Marcus, *Ion Exchange and solvent extraction: a series of advances*. Vol. 10. 1987: CRC Press.
- .31 Kogel, J.E., *Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses 2006*: SME.
- .32 Miser, H. and R. Stevens, *Taeniolite from Magnet Cove, Arkansas*. American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials, 1938. **23**(2): p. 104-110.
- .33 Li, H., J. Eksteen, and G. Kuang, *Recovery of lithium from mineral resources: State-of-the-art and perspectives—A review*. Hydrometallurgy, 2019. **189**: p. 105129.
- .34 Dufresne, M., *Technical report on the lithium potential of the Fox Creek property, Swan Hills area, west-central Alberta*. 2009.
- .35 Collins, A.G. and J. Vine, *Lithium abundance in oilfield waters*. Lithium resources and requirements by the year 2000, 1976. **1005**: p. 116-123.
- .36 Mellor, J.W., *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*. 1923.
- .37 Munk, L., et al. *Origin and evolution of Li-rich brines at Clayton Valley, Nevada, USA*. in *AGU Fall Meeting Abstracts*. 2011.
- .38 Murphy, O. and M.N. Haji, *A review of technologies for direct lithium extraction from low Li+ concentration aqueous solutions*. Frontiers in Chemical Engineering, 2022. **4**: p. 1008680.
- .39 Bosch, P., J.P. Contreras, and J. Munizaga-Rosas, *Feasibility and cost minimisation for a lithium extraction problem*. Computers & Operations Research, 2020. **115**: p. 104724.
- .40 Hano, T., et al., *Recovery of lithium from geothermal water by solvent extraction technique*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1992. **10**(2): p. 195-206.
- .41 Onodera, Y., et al. *New inorganic material with high selective adsorbability for lithium ions*. Chem. Ind.(London);(United Kingdom), 1988. **24**.
- .42 Hering, H., *Séparation quantitative de traces de lithium contenues dans le calcium*. Analytica Chimica Acta, 1952. **6**: p. 340-350.
- .43 Bosholm, J., *Herstellung Reinsten alkalihalogenide durch ionenaustausch-chromatografie*. Journal of Chromatography A, 1966. **21**: p. 286-295.
- .44 Flint, G., *Great Salt Lake Minerals and Chemicals Corporation*, 1971, Academic Press.
- .45 Ebensperger, A., P. Maxwell, and C. Moscoso, *The lithium industry: Its recent evolution and future prospects*. Resources Policy, 2005. **30**(3): p. 218-231.
- .46 Naumov, A. and M. Naumova, *Modern state of the world lithium market*. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2010. **51**:(4)p. 324-330.
- .47 Elvers, B., *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Vol. 17. 1991: Verlag Chemie Hoboken, NJ.
- .48 Wijareni, A.S., et al., *Morphology and particle size of a synthesized NMC 811 cathode precursor with mixed hydroxide precipitate and nickel sulfate as nickel sources and comparison of their electrochemical performances in an NMC 811 lithium-ion battery*. Energies, 2022. **15**(16): p. 5794.
- .49 Azevedo, M., et al., *Lithium and cobalt: A tale of two commodities*. McKinsey & Company, 2018 : p. 1-20.

- .50 Wagner-Wenz, R., et al., *Recycling routes of lithium-ion batteries: A critical review of the development status, the process performance, and life-cycle environmental impacts*. MRS Energy & Sustainability, 2023. **10**(1): p. 1-34.
- .51 Bai, Y., et al., *Energy and environmental aspects in recycling lithium-ion batteries: Concept of Battery Identity Global Passport*. Materials Today, 2020. **41**: p. 304-315.
- .52 Boyden, A., V.K. Soo, and M. Doolan, *The environmental impacts of recycling portable lithium-ion batteries*. Procedia Cirp, 2016. **48**: p. 188-193.
- .53 Gaines, L.L. and J.B. Dunn, *Lithium-ion battery environmental impacts*, in *Lithium-ion batteries2014*, Elsevier. p. 483-508.
- .54 Shen, C., P. Slowik, and A. Beach, *Investigating the US battery supply chain and its impact on electric vehicle costs through 2032, 2024*, International Council on Clean Transportation. <https://theicct.org...>
- .55 Krishnan, R. and G. Gopan, *A comprehensive review of lithium extraction: From historical perspectives to emerging technologies, storage, and environmental considerations*. Cleaner Engineering and Technology, 2024: p. 100749.

# الفصل الثاني

المواد والطرق التجريبية

## 1. الموقع الجغرافي لحوض بركاوي

تقع ناحية حوض بركاوي على الطريق الوطني رقم 49 المسمى بالحوض البترولي الرابط بين غرداية ورقلة، على بعد 35 كلم غربا من ورقلة على خط عرض 30.804 شمالا وخط طول 8.030 شرقا، تنقسم المنطقة الى ثلاثة حقول بترولية أساسية

✓ حوض بركاوي (HBK)

✓ بن كحلة (BKH) تبعد بـ 14 كم من "حوض بركاوي"

✓ قلالة (GLA) تبعد بـ 27 كم من "حوض بركاوي"

عدد الآبار الموزعة على حقول الناحية هو 204 بئر، والخزانات الموجودة تتسع لـ 472 مليون م<sup>3</sup>. تعد ناحية حوض بركاوي من بين مناطق الإنتاج الأساسية في الجزائر، وهي جزء من حوض واد المية المتواجد بشمال الصحراء الجزائرية، والتي تشكيلها هو تشكيل المنخفض.



## 2. الموقع الجغرافي لولاية ورقلة

تقع ولاية ورقلة في الجنوب الشرقي من الجزائر، وتُعدّ من أبرز الولايات الصحراوية في البلاد. تحدها من الشمال ولاية الجلفة ووادي سوف، ومن الشرق الحدود مع الجمهورية التونسية ومن الجنوب ولاية تمنراست واليزي، ومن الغرب ولاية غرداية والأغواط

### الشكل II. 1. موقع ولاية ورقلة على الخريطة

بمساحة 163,233 كيلومتر مربع وتصنف ضمن المناطق الصحراوية ذات المناخ الجاف. تُعدّ مدينة ورقلة عاصمة الولاية، وتقع على خط عرض 31.95 درجة شمالاً وخط طول 5.33 درجة شرقاً، على ارتفاع 138 متراً فوق مستوى سطح البحر.

تتميز ورقلة بموقعها الجغرافي الاستراتيجي، حيث تقع على الحافة الغربية لحوض صحراوي مغلق وكبير، وتُعتبر مركزاً إدارياً لولاية ورقلة مائتة تقع عند تقاطع العديد من طرق القوافل الصحراوية.

تُعرف الولاية بثرواتها الطبيعية، خاصة في مجال النفط والغاز، حيث تضم منطقة حاسي مسعود، التي تُعد من أكبر حقول النفط في الجزائر.

### 3. أخذ العينات

من اجل انجاز هذا العمل قمنا بأخذ عينات من المياه

2024	من المياه البترولية في حوض بركاوي بتاريخ 9	✓ العينة الاولى مياه
2024	–عين البيضاء بتاريخ 22	✓ العينة الثانية مياه
2024	حي النصر بتاريخ 20	✓ العينة الثانية مياه

اخذت كمية 0.5 لتر من كل عينة



الشكل II 2. عينات المياه المأخوذة من المصدر

### 4. مكان التجربة

تم اجراء مختلف التجارب على مستوى الارضية التقنية للتحاليل الفيزيائية والكيميائية بورقلة (CRAPC) وعلى مستوى مخبر ترقية وتنمين الموارد الصحراوية ومخابر قسم الكيمياء بكلية الرياضيات وعلوم المادة جامعة قاصدي مرباح ورقلة.

## 5. التحاليل الفيزيائية والكيميائية

تهدف التحاليل الى دراسة التركيبة الطبيعية للمياه لكل العينات

### 1.5. الرقم الهيدروجيني (pH)

يعطى قياس الرقم الهيدروجيني مؤشرا على قلوية أو حموضة المياه ويعد عاملا مهما لنمو الكائنات الحية الدقيقة لذا فهو يعتبر أحد اهم معايير جودة المياه.

### 2.5. الناقلية الكهربائية

تعد الناقلية الكهربائية مؤشرا على ملوحة المياه وهي تعكس تركيز الاملاح الذائبة في الماء فكلما زاد تركيز الاملاح تزيد

الناقلية، تعرض النتائج على شاشة الجهاز متعدد المعايير ويعبر عنها بوحدة الملي سيمنس لكل سنتيمتر (mS/cm)

### 3.5. قياس الملوحة ونسبة المواد الصلبة الذائبة الكلية (TDS)

تم قياس نسبة الاملاح الذائبة بجهاز متعدد المعايير، يتم وضع قطب التوصيل المتصل بشاشة العرض داخل وعاء الماء

المراد قياسه تعرض القيم على الشاشة وتعطى بوحدة الغرام لكل لتر (g/l)

تم تقدير تركيز ايونات المغنيزيوم والكالسيوم والكلور والسلفات وفق المرجع [1]

### 4.5. تقدير العسرة الكلية (la dureté totale TH)

نأخذ حجم محدد من العينة المائية المراد تقدير عسرتها ونضيف 2 مل من 0.1 نظامي من هيدروكسيد الصوديوم الى

pH=10 نضيف قطرة من الدليل من ابيروم الاسود نعاير ب (0.01 نظامي) من Na<sub>2</sub>EDTA الى ان تكامل اللون من

البنفسجي الى الازرق.

$$TH = \text{Volume}_{EDTA} \times \text{Normalité}_{EDTA} \times 1000 / V \text{ à analysé}$$

### 5.5. تقدير تركيز الكالسيوم Ca<sup>2+</sup>

ناخذ حجم محدد من العينة المائية المراد تقدير تركيز الكالسيوم فيها و نضيف 2 مل من 0.1 نظامي من هيدروكسيد الصوديوم الى pH=13 نضيف قطرة من الدليل من الميروكسيد نعاير ب (0.01 نظامي) من Na<sub>2</sub>EDTA الى ان تكامل اللون من البنفسجي الى الازرق.

$$C_{Ca^{2+}} \text{ (mg/L)} = \text{Volume}_{EDTA} \times \text{Normalité}_{EDTA} \times 1000 / V \text{ à analysé}$$

## 6.5. تقدير تركيز المغنيزيوم Mg<sup>2+</sup>

تركيز المغنيزيوم هو الفرق بين العسرة الكلية و تركيز الكالسيوم

$$[Mg^{+2}] = [TH] - [Ca^{+2}]$$

### جدول II. 1. الأجهزة والمواد المستخدمة في العمل التطبيقي

المواد	الأجهزة
✓ كلوريد الباريوم BaCl <sub>2</sub> (BIOCHEM)	✓ جهاز الرج المغناطيسي (TMA)
✓ حمض الهيدروكلوريك HCl (Honeywell)	✓ جهاز المبخر الدوار R-210
✓ هيدروكسيد الكالسيوم Ca (OH) <sub>2</sub>	✓ جهاز مطيافية الامتصاص الذري (SAA)
✓ هيدروكسيد الصوديوم NaOH	✓ فرن التجفيف الحراري
✓ فوسفات الصوديوم Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	✓ ميزان الكتروني
✓ زجاجيات (بيشر، دورق، ماصة...)	✓ جهاز قياس متعدد المعايير
✓ ورقة ترشيح	✓ حمام تسخين مائي



الشكل II. 4. حمام تسخين مائي



الشكل II. 3. جهاز الرج المغناطيسي (TMA)



الشكل II. 6. جهاز مطيافية الامتصاص الذري (SAA)



II. 5. جهاز R-210



الشكل II. 8. جهاز MEB



الشكل II. 7. جهاز قياس متعدد المعايير (pH\_CM)

## 6. خطوات العمل :

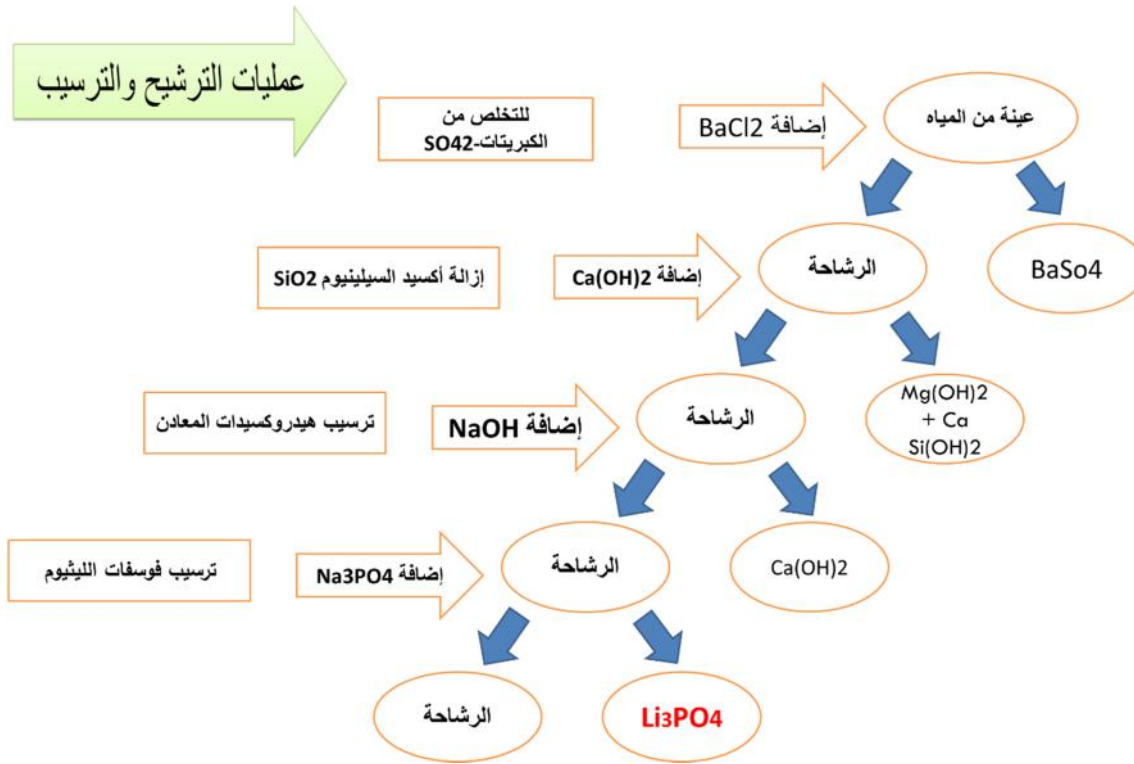
يبلغ تركيز الليثيوم في مياه البحر 0.17 mg/L فقط ، بينما يكون محتوى الليثيوم في المياه المنتجة من منطقة مارسيلوس الصخرية أعلى بكثير (حوالي 95 ملغم/لتر). وعليه، يُعد استخراج الليثيوم من المياه المنتجة من غاز الصخر الزيتي أكثر كفاءة من استخراجه من مياه البحر [2] . وعليه فإننا نتوقع ان يكون تركيز الليثيوم من المياه الناتجة عن البترول اعلى من تركيز الليثيوم في مياه المسطحات المائية.

## 1.6. تحديد TDS المناسبة لاستعادة الليثيوم

حسب ( Eunyong Jang ) ارتفاع مستوى المواد الصلبة الذائبة الكلية (TDS) في مياه إنتاج غاز الصخر الزيتي يصل حتى 200000 mg/L ، مما يعني ان تركيز الكاتيونات الأخرى العالي يعيق استخلاص الليثيوم بشكل كبير. وتخفض كفاءة استخلاص جميع الكاتيونات مع ارتفاع مستويات المواد الصلبة الذائبة الكلية، لذلك أُجريت تجارب الاستخلاص بنسب تخفيف مختلفة لمياه إنتاج غاز الصخر الزيتي (1، 10، 25، و50) لتحديد مستوى المواد الصلبة الذائبة الكلية المناسبة الأكثر كفاءة لاستخلاص الكاتيونات [2] ، وعليه فقد اجرينا تمديد لعينة بركاوي حتى وصلنا الى TDS=2.25 g/L.

### استخلاص الليثيوم

تم اعتماد المخطط التجريبي (الشكل 1.11) لاستخلاص معدن الليثيوم على شكل فوسفات الليثيوم  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  وذلك حسب ما جاء في المراجع [3-8] :



الشكل 9. II. بروتوكول تجريبي لاستخلاص الليثيوم

تم تحليل التركيب العنصري للراسب باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح مع تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة

The Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray analysis (SEM-EDX).

- .1 Rice, E.W., et al., *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 2012.
- .2 Jang, E., Y. Jang, and E. Chung, *Lithium recovery from shale gas produced water using solvent extraction*. *Applied Geochemistry*, 2017. **78**: p. 343-350.
- .3 Hamzaoui ,H., A. M'nif, and R. Rokbani, *Mineral salts removal and lithium traces determination in highly concentrated solutions and natural brines*. *Talanta*, 2006. **70**(4): p. 847-851.
- .4 Lee, J. and E. Chung, *Lithium recovery from a simulated geothermal fluid by a combined selective precipitation and solvent extraction method*. *Geothermics*, 2022. **102**: p. 102388.
- .5 Johnston, J.H., et al., *Nano-structured composite calcium silicate and some novel applications*. *Current Applied Physics*, 2008. **8**(3-4): p. 504-507.
- .6 Shin, D.J., et al., *Precipitation of lithium phosphate from lithium solution by using sodium phosphate*. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2022. **100**(12): p. 3760-3767.
- .7 Um, N. and T. Hirato, *Precipitation behavior of Ca (OH) 2, Mg (OH) 2, and Mn) OH) 2 from CaCl2, MgCl2, and MnCl2 in NaOH-H2O solutions and study of lithium recovery from seawater via two-stage precipitation process*. *Hydrometallurgy*, 2014. **146**: p. 142-148.
- .8 Annunzi, F., et al., *Recovery of Lithium from Brine by Phosphate Precipitation*. *Chemical Engineering Transactions*, 2023. **98**: p. 207-212.

# الفصل الثالث

النتائج ومناقشته

## نرمز العينات كما يلي

S-CH ملح ذائب في الماء منطقة الشط ورقلة

L-CH ماء سائل منطقة الشط ورقلة

E-HBK الماء الداخل حوض بركاوي

S-HBK الماء الخارج حوض بركاوي

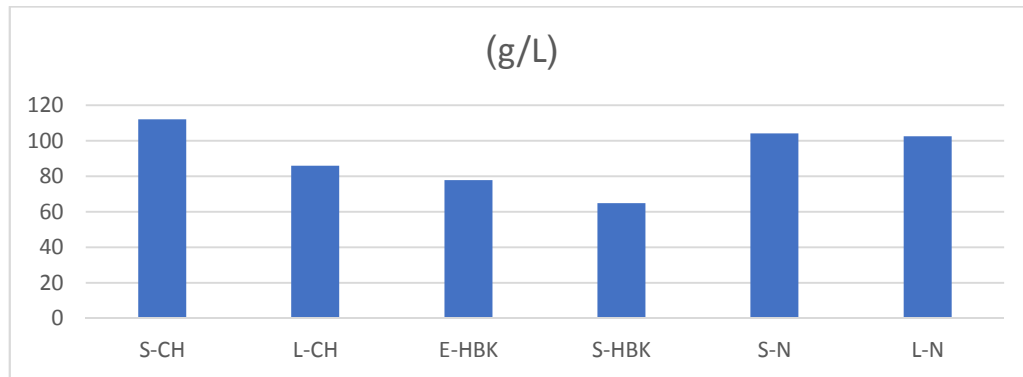
S-N ملح ذائب في الماء حي النصر ورقلة

L- N ماء سائل حي النصر ورقلة

## 1. نسبة الاملاح الذائبة TDS

جدول III. 1. نتائج قياس نسبة الاملاح الذائبة في الماء

العينة	نسبة الاملاح الذائبة (TDS)
S-CH	112(g/L)
L-CH	85.9(g/L)
E-HBK	77.9(g/L)
S-HBK	64.8(g/L)
S-N	104.2(g/L)
L-N	102.5(g/L)



الشكل III. 1. اعمدة بيانية تمثل نتائج قياس نسبة الاملاح الذائبة في الماء

تُظهر النتائج قيم نسبة الأملاح الذائبة الكلية (TDS) في ست عينات كما يلي:

الملاحظات والتحليل:

. السباخ (L-N ، S-N ، L-CH ، S-CH):

تسجل العينات السبخية قيمةً مرتفعةً من الأملاح الذائبة (بين 85.9 و 112 g/L)، وهو ما يُعد طبيعياً ومتوقِعاً في بيئات السباخ التي تتسم بملوحة عالية ناتجة عن:

✓ التبخر الشديد.

✓ محدودية تجدد المياه العذبة.

✓ الترسيب المستمر للأملاح.

أعلى قيمة ظهرت في العينة (S-CH (112 g/L ، مما يدل على منطقة سبخة ذات تركيز ملحي كثيف، ربما بسبب قربها من سطح مالح مكشوف أو ركود المياه.

المياه النفطية (E-HBK و S-HBK):

تُظهر هذه العينات نسباً أقل من الأملاح الذائبة مقارنة بعينات السباخ، حيث سجلت:

E-HBK: 77.9 g/L

S-HBK: 64.8 g/L

بالرغم من انخفاضها النسبي، إلا أن القيم لا تزال مرتفعة وتشير إلى أن المياه النفطية تحتوي على كميات معتبرة من الأملاح الذائبة نتيجة:

✓ ملوحة المياه التكوينية (formation water) المصاحبة لاستخراج النفط.

✓ اختلاطها بمياه جوفية مالحة أو بقايا معالجة صناعية.

المقارنة العامة:

العينات من السباخ أظهرت ملوحة أعلى في المتوسط من المياه النفطية.

هذا يؤكد أن التراكم الطبيعي للأملاح في بيئة السباخ، مع غياب التصريف، يؤدي إلى زيادة تركيز TDS أكثر من المياه النفطية التي قد تُصنخ أو تُعالج بشكل جزئي.

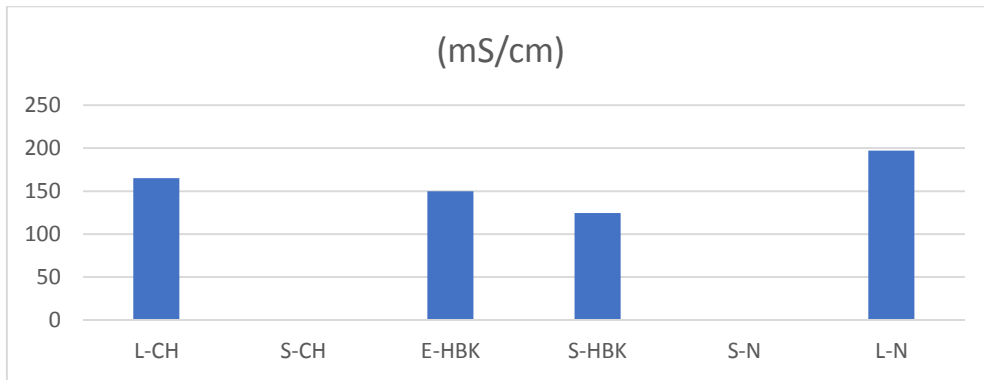
## الاستنتاج:

البيئات السبخية هي الأكثر ملوحة في هذه الدراسة، وتُظهر تبايناً بحسب الموقع والمصدر. المياه النفطية، رغم احتوائها على نسب عالية من الأملاح، تبقى دون مستويات بعض السباخ، مما يرجح أن جزءاً منها قد يكون تعرض لمعالجة أو اختلاط بمياه أقل ملوحة. هذه النتائج تدعم أهمية فهم خصائص كل نوع من المصادر المائية، خصوصاً عند تقييم استخدامها البيئي أو الصناعي الزراعي.

## 2. الناقلية الكهربائية

جدول III. 2. نتائج قياس الناقلية الكهربائية في الماء

الناقلية الكهربائية	العينة
-	S-CH
165.1(mS/cm)	L-CH
149.9(mS/cm)	E-HBK
124.7(mS/cm)	S-HBK
-	S-N
197.2(mS/cm)	L-N



الشكل III. 2. اعمدة بيانية تمثل نتائج قياس الناقلية الكهربائية في الماء

الناقلية الكهربائية تعتبر مؤشراً غير مباشر على تركيز الأملاح الذائبة في المياه، إذ ترتفع بزيادة تركيز الأيونات ( $Na^+$ ،  $Cl^-$ ، وغيرها). وعادةً ما توجد علاقة طردية بين EC وTDS، حيث يُستخدم هذا المبدأ في تحليل جودة أظهرت العينات تفاوتاً في الناقلية، حيث كانت أعلى قيمة مؤكدة في العينة (L-N (197.2 mS/cm).

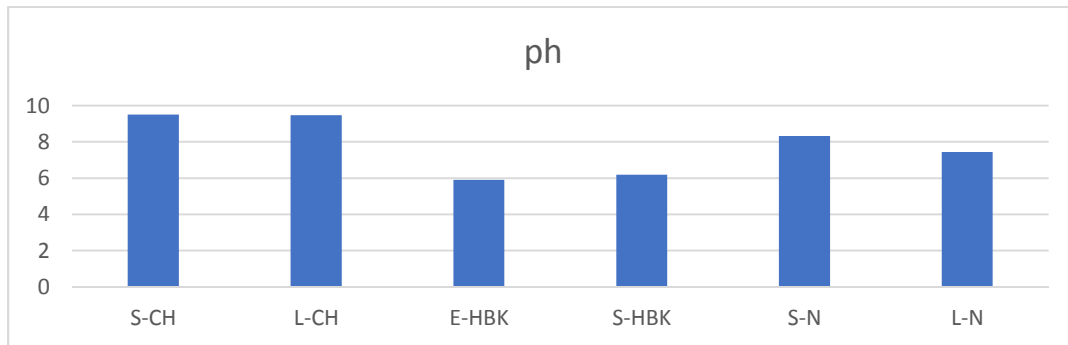
بعض العينات (مثل S-CH و S-N) لم يظهر الجهاز قراءتها، ويرجح أن ذلك يعود إلى تجاوزها الحد الأقصى لقدرة الجهاز على القياس، وهو ما يعزز فرضية ارتفاع ملوحة تلك العينات إلى مستويات قصوى.

العلاقة بين TDS و EC كانت متناسقة في العينات التي تم قياسها، إذ كلما ارتفعت نسبة الأملاح الذائبة، زادت الناقلية الكهربائية، وهو ما يتوافق مع القاعدة العلمية التي تفيد بأن الأملاح تزيد من قدرة الماء على توصيل التيار الكهربائي في المياه.

### 3. درجة الحموضة PH

جدول III. 3. نتائج قياس درجة الحموضة في الماء

العينة	درجة الحموضة pH
S-CH	9.5
L-CH	9.47
E-HBK	5.90
S-HBK	6.18
S-N	8.32
L-N	7.44



الشكل III. 3. اعمدة بيانية تمثل نتائج قياس درجة الحموضة في الماء

## تحليل النتائج :

مياه السبخة (S-ch, L-ch, S-N, L-N) تتراوح قيم pH بين 7.44 و 9.5، ما يدل على أن هذه المياه قلوية بشكل عام (pH > 7). تحتوي على أملاح قلوية مثل كربونات الصوديوم أو المغنيسيوم، وهي شائعة في البيئات السبخية.

البيئة السبخية (السبخة) تتسم بارتفاع التبخر، مما يزيد تركيز الأملاح ويؤدي غالباً إلى مياه قلوية.

ب. المياه النفطية (E-Hbk, S-Hbk) القيم منخفضة جداً، 5.90 و 3.18 تدل على أن المياه حمضية. هذا يشير إلى وجود مركبات عضوية حمضية ناتجة عن تسرب النفط أو تحلل بعض المواد الهيدروكربونية. قد تحتوي على أحماض عضوية مثل حمض الكبريتيك أو الفوسفوريك الناتجة من معالجة أو تحلل المواد النفطية. الرقم 3.18 تحديداً يمثل وسطاً شديداً الحموضة، وهو غير مألوف في المياه الطبيعية، ما يرجح تلوثاً نفطياً واضحاً أو ناتجاً عن نشاط صناعي.

التحليل العام لقيم pH:

أولاً: عينات السبخ (S ch, L-ch, S-N, L-N) تتراوح قيم pH بين 7.44 و 9.5، ما يدل على أن المياه في هذه المناطق قلوية إلى شديدة القلوية.

السبب في ذلك هو التراكم العالي للأملاح القلوية مثل كربونات الصوديوم والكالسيوم، وهي نتيجة طبيعية في بيئة السبخات التي تتعرض للتبخر العالي والترسيب الملحي.

أعلى قيمة (9.5) في العينة S ch تشير إلى ظروف قلوية قوية قد تؤثر على التنوع البيولوجي وتفاعلات التربة والمغذيات.

ثانياً: عينات المياه النفطية (S-Hbk, E-Hbk) القيم كانت 5.90 و 6.18 تقع في نطاق حمضي خفيف إلى شبه متعادل.

توضح أن المياه النفطية تحتوي على مكونات حمضية مثل الأحماض العضوية، ثاني أكسيد الكربون، أو H<sub>2</sub>S.

الفرق بين العينتين (S-Hbk أكثر قلوية قليلاً) قد يشير إلى اختلاف في المعالجة أو التعرض للتهوية أو التفاعل مع مواد معدنية أثناء التخزين.

تفسير علمي وبيئي:

الفرق الكبير بين بيئة السبخات والمياه النفطية يبرز اختلافاً في التركيب الكيميائي:

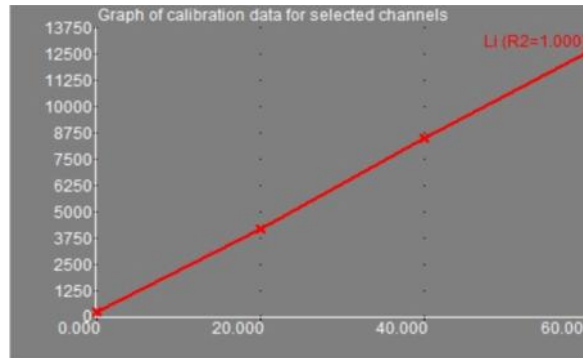
✓ السبخات تتميز بظروف قلووية، ما يخلق بيئة مناسبة لبعض أنواع البكتيريا والطحالب، لكنه قد يحدّ من تنوع الكائنات الحية الدقيقة.

✓ المياه النفطية انخفاض pH مؤشر على وجود تلوث عضوي أو غير معالج، وقد يشكل خطراً على التربة أو المياه الجوفية إذا تم تسريبها بدون معالجة.

من الناحية البيئية:

صرف المياه النفطية الحمضية في بيئة سبخية قلووية قد يؤدي إلى تفاعلات كيميائية عنيفة (مثل ترسيب أو تحلل مركبات)، ويؤثر سلباً على النظام البيئي.

#### 4. مطيافية الامتصاص الذري (SAA)



الشكل III. 4. منحنى معايرة لعنصر الليثيوم (Li)، باستخدام جهاز تحليل الامتصاص الذري بالتقنية الشعاعية

المنحنى الظاهر في الصورة هو المنحنى القياسي (Calibration Curve) لعنصر الليثيوم (Li)، تم الحصول عليه باستخدام جهاز تحليل الامتصاص الذري بالتقنية الشعاعية (SAA - Spectral Atomic Absorption أو Atomic Absorption Spectroscopy).

عبارة عن خط مستقيم أحمر، مما يدل على وجود علاقة خطية بين التركيز والإشارة (الاستجابة).

يشير إلى أن الجهاز يعطي استجابة متناسبة مع تركيز العنصر، مما يسهل حساب تركيز العينات بدقة.

معامل التحديد  $R^2 = 1.000$ ، مثالي هذا يدل على تطابق تام بين النقاط المقاسة والخط المرسوم، مما يعني أن المعايرة ممتازة ودقيقة جداً

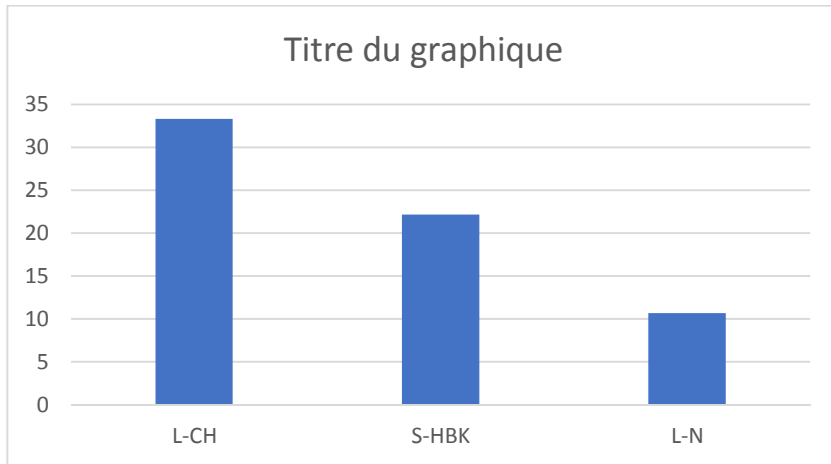
المحور الأفقي (X): يمثل تركيز الليثيوم بوحدة ppm

المحور العمودي (Y): يمثل شدة الامتصاص أو الإشارة الصادرة من الجهاز غالباً بوحدة counts أو absorbance.

يظهر وجود 4 نقاط تمت معايرتها، وتشير إلى دقة وتوزيع جيد لقيم التركيز المختلفة.

#### جدول III. 4. نتائج تحليل الطيف الذري

تركيز الليثيوم ب ppm	العينة
-	S-CH
33.31±4.37	L-CH
-	E-HBK
22.15±1.77	S-HBK
-	S-N
10.65±1.92	L-N



الشكل III. 5. اعمدة بيانية تمثل نتائج تحليل الطيف الذري في العينات لعنصر الليثيوم

## التحليل العلمي

تركيز الليثيوم في السباخ (L-ch و L-N):

L-ch = 33.31ppm: هذا تركيز مرتفع نسبياً.

L-N = 10.65 ppm: تركيز أقل، لكنه لا يزال يُعتبر مرتفعاً مقارنةً بالمياه العذبة الطبيعية.

التفسير المحتمل:

السبخات، خصوصاً المالحة أو المغلقة، تكون بيئات مناسبة لتراكم الليثيوم بسبب:

✓ ارتفاع معدلات التبخر مما يزيد تركيز الأملاح.

✓ قلة التصريف المائي.

✓ وجود رواسب ملحية غنية بعناصر قلوية مثل الليثيوم

الفرق بين L-ch و L-N قد يُعزى إلى اختلاف العمق، مصدر المياه، أو قرب العينة من مداخل مائية مختلفة أو تكوينات جيولوجية.

تركيز الليثيوم في المياه النفطية (S-Hbk = 22.15 ppm):

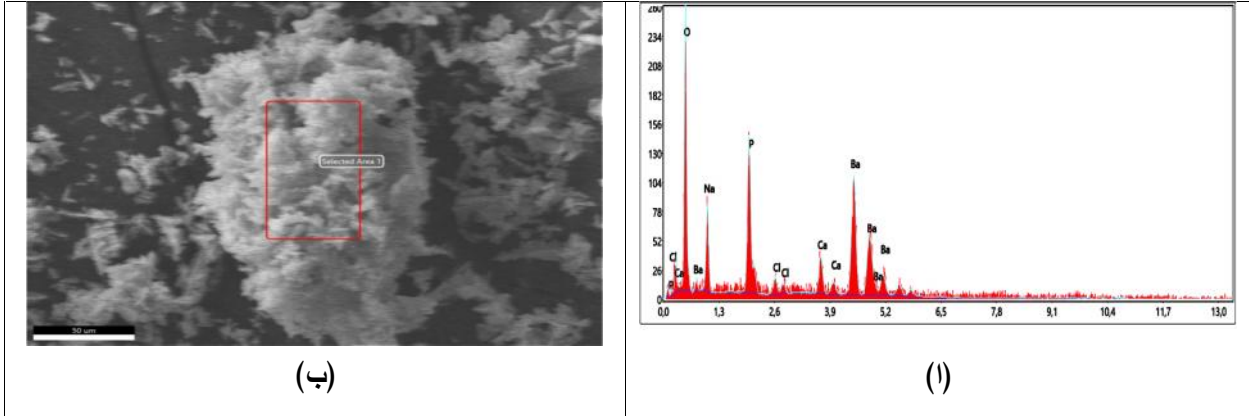
هذا التركيز مرتفع مقارنةً بالمياه العذبة يُعزى ذلك إلى أن الليثيوم يتواجد طبيعياً في بعض الخزانات الجيولوجية، ويذوب في المياه المصاحبة للنفط أثناء الاستخراج. بعض الصخور الحاملة للنفط تحتوي على معادن طينية أرسوبية غنية بالليثيوم.

بيئياً: الليثيوم بتركيزات عالية قد يكون غير ضار نسبياً مقارنةً بالمعادن الثقيلة، لكن يجب مراقبته إذا كان مصحوباً بعناصر أخرى أو في مياه تُستخدم للري أو الشرب.

أما اقتصادياً: تراكيز مثل 33.31 ppm تعتبر مشجعة في سياق استكشاف الليثيوم، خصوصاً إذا كانت السبخة كبيرة الحجم وغنية بالأملاح.

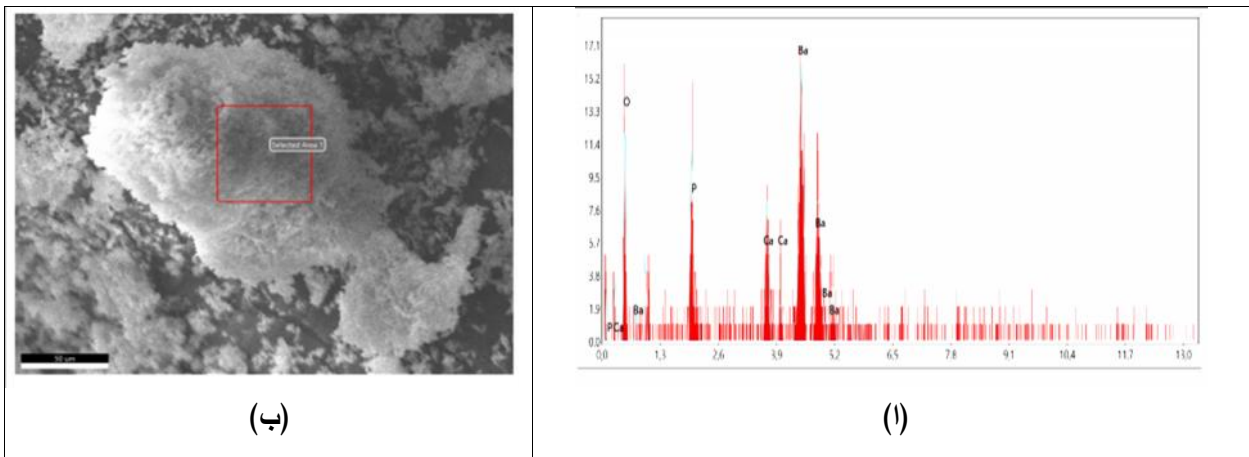
## 5. نتائج SEM-EDX

بعد ترسيب فوسفات الليثيوم وغسله بالماء وتجفيفه قمنا بأجراء تحاليل SEM-EDX فكانت النتائج كالتالي:



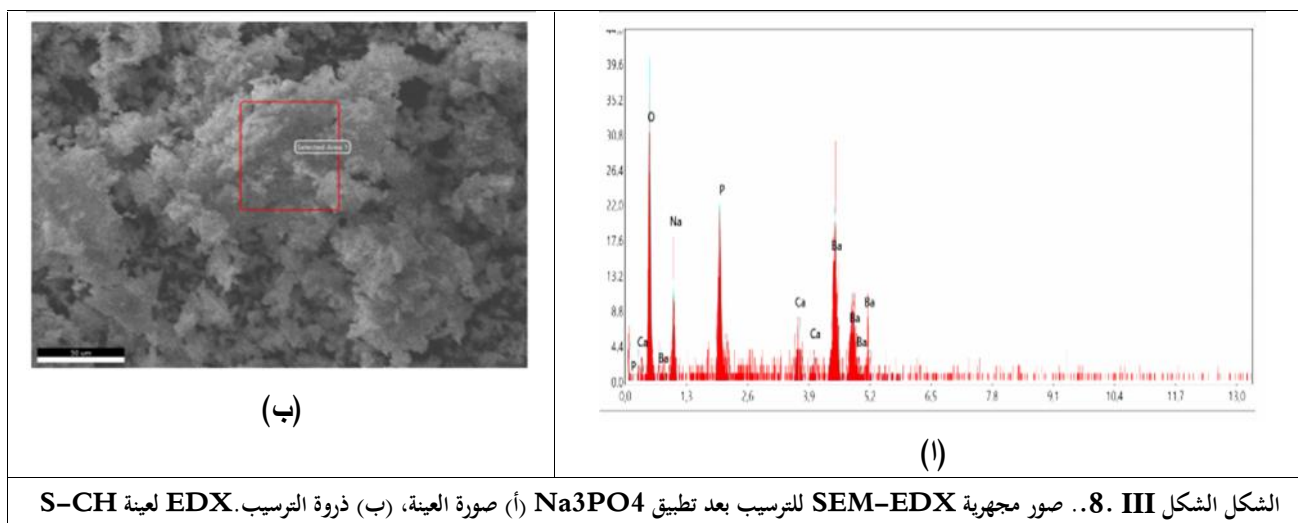
الشكل III 6. صور مجهرية SEM-EDX للترسيب بعد تطبيق  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (أ) صورة العينة، (ب) ذروة الترسيب. EDX لعينة L-N

تم تحليل التركيب العنصري للترسيب باستخدام مجهر المسح الإلكتروني مع تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة (SEM-EDX) (EM-30AX)، يوضح (الشكل III 6. أ) صورة العينة، ويوضح (الشكل III 6. ب) نتائج ذروة EDX تحتوي عينة الترسيب على مكونات عنصرية (30.6% O) ، (23.4% Cl) ، (17.5% Na) ، (10.5% Si) ، (9.8% Ca) ، و (8.3% Mg) .

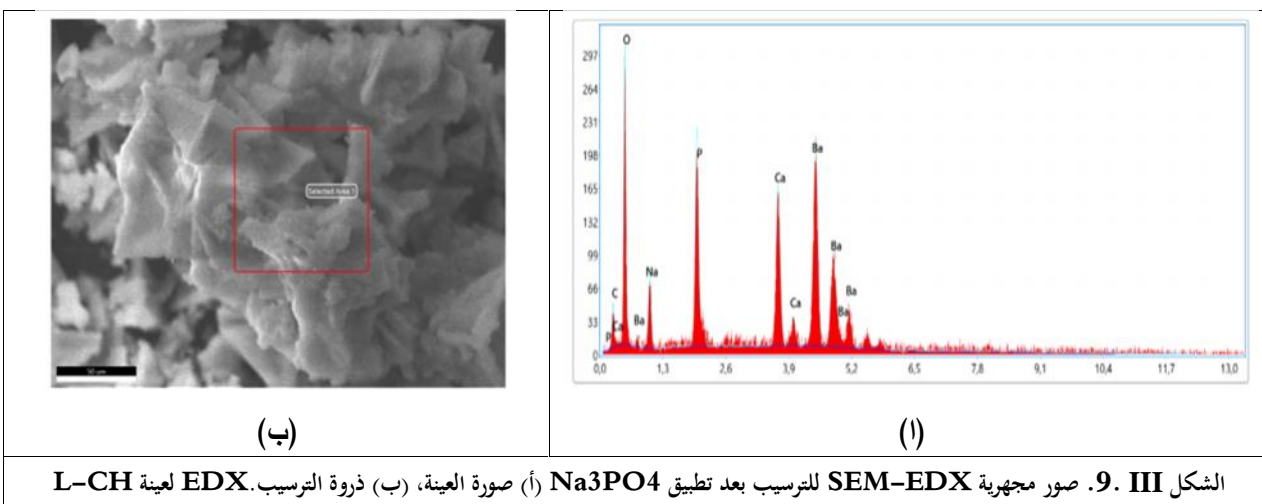


الشكل III 7. صور مجهرية SEM-EDX للترسيب بعد تطبيق  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (أ) صورة العينة، (ب) ذروة الترسيب. EDX لعينة S-N

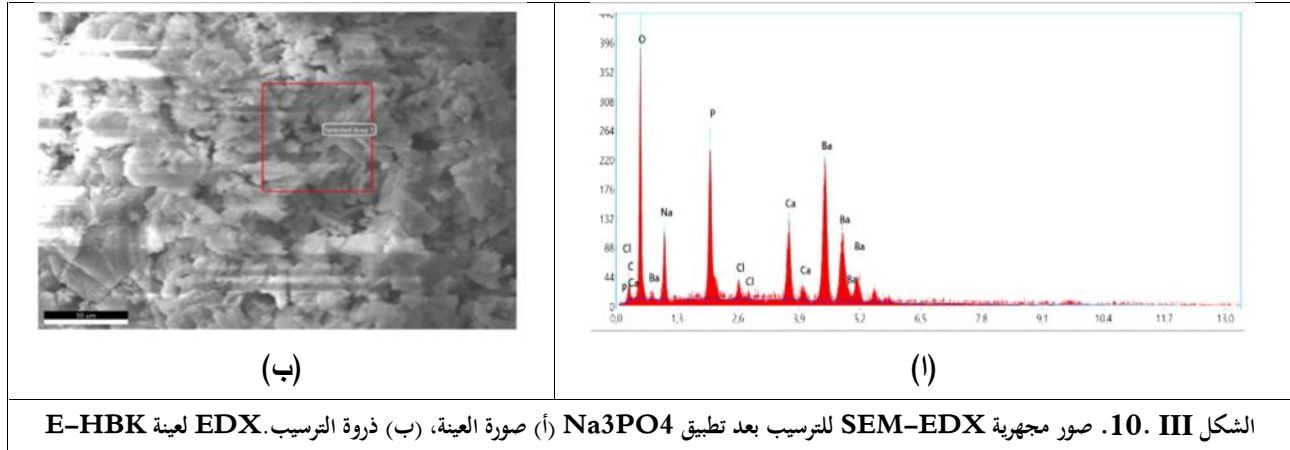
تم تحليل التركيب العنصري للترسب باستخدام مجهر المسح الإلكتروني مع تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة (SEM-EDX) (EM-30AX)، يوضح (الشكل III 7.أ) صورة العينة، ويوضح (الشكل III 7.ب) نتائج ذروة EDX تحتوي عينة الترسيب على مكونات عنصرية (O (22.39%) ، P (10.13%) ، Ca (8.21%) ، Ba (59.29%).)



تم تحليل التركيب العنصري للترسب باستخدام مجهر المسح الإلكتروني مع تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة (SEM-EDX) (EM-30AX)، يوضح (الشكل III 8.أ) صورة العينة، ويوضح (الشكل III 8.ب) نتائج ذروة EDX تحتوي عينة الترسيب على مكونات عنصرية (O (31.22%) ، Na (12.92%) ، Ba (41.08%) ، Ca (4.38%) ، و P(10.40%)



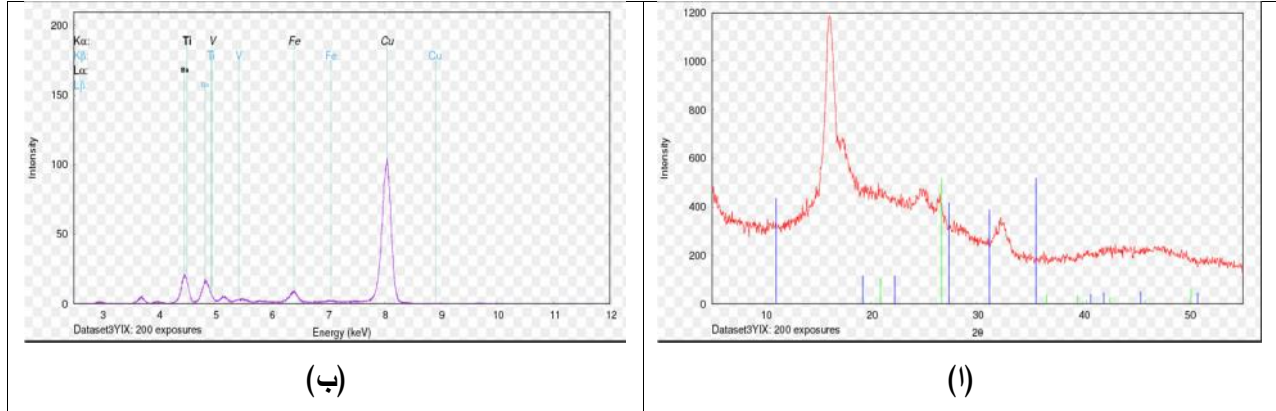
تم تحليل التركيب العنصري للترسب باستخدام مجهر المسح الإلكتروني مع تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة (SEM-EDX) (EM-30AX)، يوضح (الشكل III. 9. أ) صورة العينة، ويوضح (الشكل III. 9. ب) نتائج ذروة EDX تحتوي عينة الترسيب على مكونات عنصرية (30.6% O) ، : ، Cl (23.4%) ، Na (17.5%) ، Si (10.5%) ، Ca (9.8%) ،



تم تحليل التركيب العنصري للترسب باستخدام مجهر المسح الإلكتروني مع تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة (SEM-EDX) (EM-30AX)، يوضح (الشكل III. 10. أ) صورة العينة، ويوضح (الشكل III. 10. ب) نتائج ذروة EDX تحتوي عينة الترسيب على مكونات عنصرية (22.59% O) ، : ، Ba (47.96%) ، Na (9.47%) ، P (10.78%) ، Ca (10.47%) ، و C (2.34%).

**6. الاستنتاج :** بناءً على نتائج مجهر المسح الإلكتروني مع تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة، لاحظنا ترسبت المعادن المحتوية على Ca و Ba نتيجة الترسيب الكيميائي، كما لوحظت معادن إضافية منها Na و p و C، كما لاحظنا انخفاض كبير في الكالسيوم مما يعطينا فكرة ايجابية عن ترسيب هيدروكسيد الكالسيوم في مرحلة سابقة لترسيب فوسفات الليثيوم. بالنسبة لأيونات الليثيوم لم تظهر في التحليل وذلك يحتمل لكميته الضئيلة كذلك لصغر حجمه الذري مما يؤدي لاختفائه تحت أيونات أخرى ذات حجم أكبر مثل الفسفور أو الكالسيوم. ولذا يجب إجراء تحاليل أخرى بتقنيات أكثر دقة لكشف الليثيوم في راسب فوسفات الليثيوم.

## 7. نتائج تحليل DRX



الشكل III. 11. نتائج تحليل DRX لعينة E-HBK (أ) تحليل XRD - حيود الأشعة السينية (ب) تحليل EDS أو XRF - التركيب العنصري

بعد قراءة نتائج المحصل عليها من تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة (DRX) باستخدام برنامج High Score Plus تحصلنا على النتائج التالية

الاسم الكيميائي للمركب: **كبريتيد الذهب والليثيوم**

الصيغة التجريبية والكيميائية: **AuLiS** وهي تتكون من: ذرة ذهب (Au)، ذرة ليثيوم (Li)، ذرة كبريت (S)

المعلومات البلورية (Cristallographique Paramètres)

النظام البلوري: معيني قائم (Orthorhombique)

رمز المجموعة الفراغية (Space group): Fddd

رقم المجموعة الفراغية: 70

الأبعاد البلورية (طول الأضلاع بوحدة أنغستروم Å):

$$c = 11.2060 \text{ \AA} \quad b = 8.9690 \text{ \AA} \quad a = 8.9250 \text{ \AA}$$

الزوايا بين المحاور:

$$\text{Gamma} = 90^\circ \quad \text{Beta} = 90^\circ \quad \text{Alpha} = 90^\circ$$

(وهذا يؤكد أن الشكل البلوري معيني قائم، لأن الزوايا قائمة)

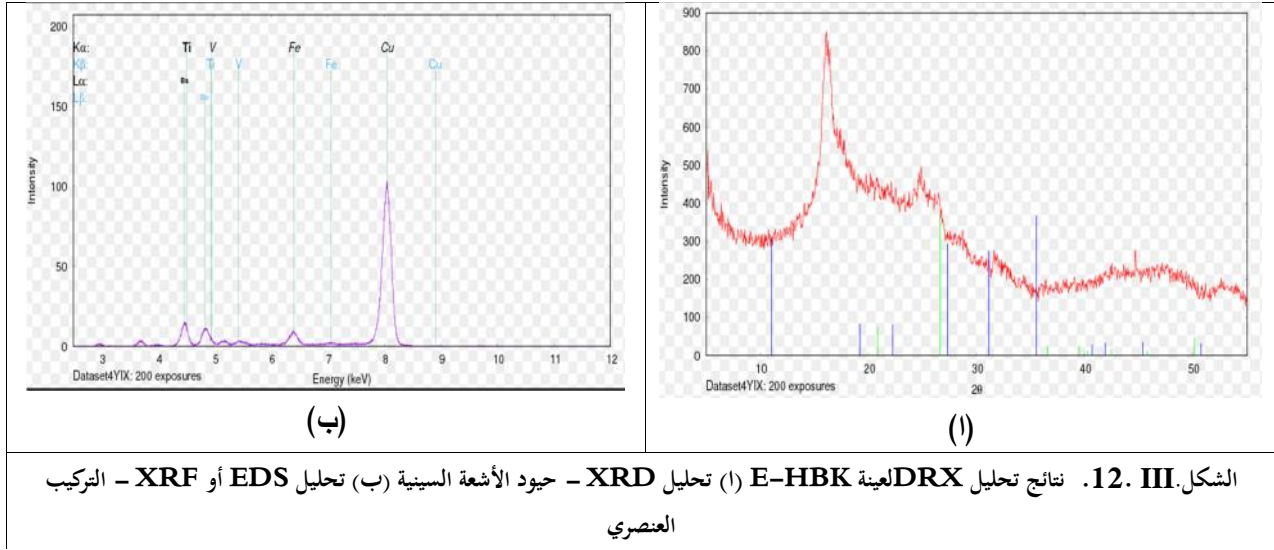
خصائص إضافية:

الكثافة المحسوبة: 6.99 غ/سم<sup>3</sup>

حجم وحدة الخلية: 897.02 × 10<sup>3</sup> pm<sup>3</sup>

عدد الوحدات في الخلية البلورية (Z): 16

RIR : 11.61 (RIR = Reference Intensity Ratio) : معامل يستخدم في تحليل حيود الأشعة السينية.



بعد قراءة نتائج المحصل عليها من تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة (DRX) باستخدام برنامج High Score Plus  
تحصلنا على النتائج التالية

اسم المركب: فوسفات أكسيد موليبيدات الباريوم والليثيوم

الصيغة التجريبية:  $Ba_{0.5}Li_5Mo_3O_{22}P_5$

الصيغة الكيميائية:  $Li_5Ba_{0.5}Mo_3P_5O_{22}$

المعاملات البلورية (Cristallographique paramètres)

المجموعة الفراغية: P-1

عدد التماثل الفراغي: 2

الأبعاد الشبكية (a, b, c) بوحدة أنغستروم:

$$c = 12.5130 \text{ \AA} \quad b = 6.4300 \text{ \AA} \quad a = 12.4320 \text{ \AA}$$

الزوايا بين المحاور (Alpha, Beta, Gamma):

$$\gamma = 90.010^\circ \quad \beta = 117.570^\circ \quad \alpha = 90.050^\circ$$

الكثافة المحسوبة: 3.05 غ/سم<sup>3</sup>

حجم الخلية:  $886.68 \times 10^{-10}$  نانومتر<sup>3</sup>

Z (عدد الوحدات في الخلية): 2

## 8. تفسير علمي لاختلاف نواتج ترسيب الليثيوم

الاختلاف في المركبات التي تم ترسيبها بدلاً من فوسفات الليثيوم يعود إلى التركيب الكيميائي المعقد للمحاليل المدروسة، إضافة إلى البيئة الكيميائية الخاصة بكل عينة.

• عينة E-HBK (المياه النفطية):

تحتوي هذه المياه عادةً على نسبة مرتفعة من الكبريت ومعادن نادرة مثل الذهب، نتيجة التفاعل مع الصخور العميقة أو السوائل الجيولوجية. عند إضافة كاشف الفوسفات لترسيب الليثيوم، من الممكن أن تكون أيونات الذهب ( $Au^3+$ ) والكبريت ( $S^2-$ ) قد تفاعلت مع الليثيوم لتشكل مركباً أكثر استقراراً (AuLiS)، بدلاً من فوسفات الليثيوم. هذا التفاعل يشير إلى وجود تنافس بين الأنيونات ( $PO_4^3-$  و  $S^2-$ ) في وسط غني بالكبريت.

• عينة S-CH (مياه السبخة):

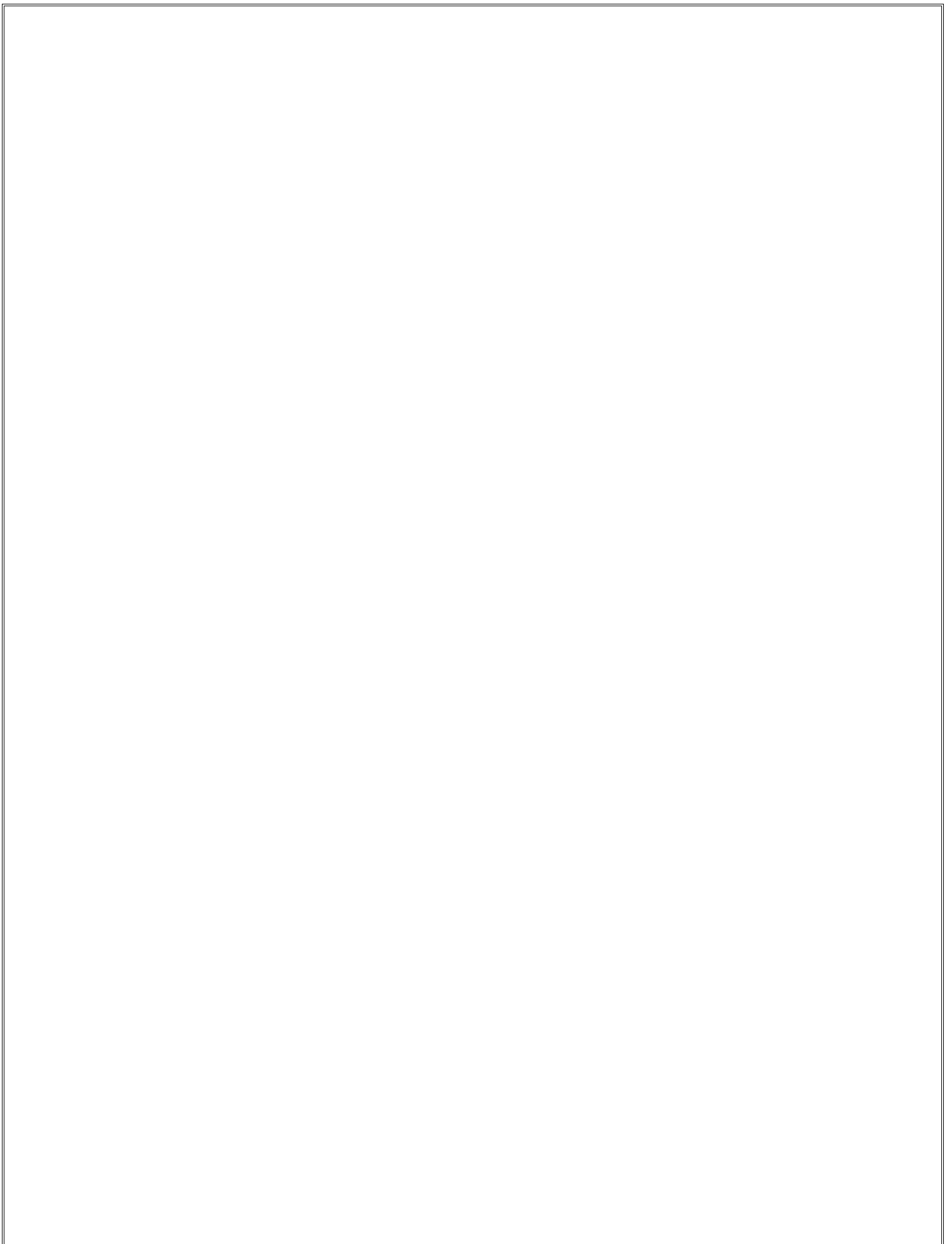
مياه السبخة تتميز بارتفاع الملوحة ووجود عناصر مثل الباريوم ( $Ba^2+$ ) والموليبدينوم (Mo) والفوسفور. هذه العناصر تتفاعل بسهولة مع الليثيوم لتشكل مركبات معقدة، مثل  $Li_3Ba_{0.5}Mo_3P_5O_{22}$ . هذا يشير إلى أن فوسفات الليثيوم لم يُشكّل لوحده، بل دخل في تفاعل مشترك مع أكاسيد الموليبديات وأيونات الباريوم، مما أدى إلى تكوين مركب بلوري معقد يحتوي على الليثيوم ضمن بنيته

## وآفاق مستقبلية

خلاصة لهذه الدراسة حول عنصر الليثيوم، تبين من خلال التحاليل والقياسات أن هناك تراكيز معتبرة من الليثيوم في بعض المسطحات المائية بولاية ورقلة، وكذلك في المياه المصاحبة للأنشطة النفطية في حوض بركاوي. هذا المعطى يشكل مؤشراً هاماً على إمكانيات واعدة لاستغلال هذا العنصر الاستراتيجي محلياً.

ومع تزايد الطلب العالمي على الليثيوم، خاصة في مجالات صناعة البطاريات الكهربائية، وتكنولوجيا الطاقة النظيفة، فإن استكشاف طرق فعالة واقتصادية لاستخلاص الليثيوم من هذه المصادر غير التقليدية قد يمثل خياراً تنموياً واعداً للمنطقة. كما يمكن أن يسهم ذلك في تنويع الاقتصاد المحلي وخلق فرص جديدة في مجال الصناعات الاستخراجية والبيئية.

وبناءً على النتائج التي حصلنا عليها وما تم التوصل إليه، نوصي بتكثيف الجهود ودعم البحث العلمي والتقني لتطوير تقنيات ملائمة لاستخلاص الليثيوم من المياه المتوفرة في المحيط الجيولوجي وحتى خارجه، مع مراعاة البعد البيئي والاقتصادي، والعمل على إقامة شراكات مع مؤسسات بحثية وصناعية من أجل تحويل هذا المورد الطبيعي إلى قيمة مضافة حقيقية على المستويين المحلي والوطني واستغلال الثروات الطبيعية الغير مستغلة.





الملحق.1. صورة لسبخة حي النصر مؤخوذة من طرف يحي لغويطر يوم 20\10\2024



الملحق.2. صورة للمياه والملح المرسب من سبخة الشط - عين البيضاءورقلة مؤخوذة من طرف يحي لغويطر يوم 22\10\2024



الملحق 3. صورة مأخوذة من المياه البترولية في حوض بركاوي بتاريخ 11\09\2024 من طرف عماد الدين رحماني

في ظل التطور الذي يشهده العالم في الاعتماد على الطاقات المتجددة والنظيفة وهيمنتها على المجالات الصناعية بات امر تخزين الطاقة الكهربائية بالغ الأهمية، حيث يعتمد تصنيع البطاريات على عنصر اساسي من العناصر الكيميائية هو الليثيوم. يتواجد الليثيوم في الطبيعة مع الاملاح في المسطحات المائية ومياه البترول. قام فريقنا من اخذ عينات متفرقة من بحيرات وشطوط ورقلة ومياه البترول حيث قمنا بترسيب وترشيح وايضاة بعض المواد الكيميائية للوصول الى رشاحة الليثيوم قابلة لدخول في عملية تصنيع البطاريات.وتقدير كمية تواجده في هذه العينات ، كانت هذه الفكرة نتيجة غلاء عنصر الليثيوم في الاسواق الدولية بسبب الطلب المستمر ونقص في الوفرة الطبيعية، هذا الأخير يزيد في أسعار البطارية وتكنولوجيا تخزين الطاقة ، ومع ازدياد الإقبال على استخدام السيارات الكهربائية والطاقة المتجددة، يُتوقع أن يصبح الليثيوم مورداً استراتيجياً في المستقبل، مدفوعاً بالابتكار في الاستخلاص وإعادة التدوير

**الكلمات المفتاحية :** المسطحات الملحية ،الليثيوم ، مياه النفط ، الكهروكيمياء ، استخلاص، MEB-EDX ، DRX

### Abstract

In light of the global shift toward renewable and clean energy sources and their growing dominance in industrial sectors, the issue of electric energy storage has become increasingly important. The manufacturing of batteries relies heavily on a key chemical element: lithium . It's naturally found along with salts in surface water bodies and petroleum-associated water. Our team collected various samples from lakes and salt flats in the Ouargla region, as well as from petroleum water. We conducted processes including precipitation, filtration, and the addition of certain chemical reagents to obtain a lithium-rich filtrate that could potentially be used in battery manufacturing .This idea was driven by the high cost of lithium on the international market, caused by continuous demand and limited natural availability. These factors contribute to the rising prices of batteries and energy storage technologies .With the increasing global adoption of electric vehicles and renewable Energy systems, lithium is expected to become a strategic resource of the future, propelled by innovations in extraction and recycling technologies.

**Keywords:** Chotts brines, lithium, oil water, electrochemistry, extraction, MEB-EDX, DRX