

## 지하초염수형성과정에서 주성분이온들의 이온세기와 활동도변화

장서익, 현동수

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《지질탐사사업에서 주체를 철저히 세워야 우리에게 절실히 필요한 지하자원을 더 많이 찾아내고 그것을 효과적으로 리용하여 경제의 자립성을 더욱 강화할수 있습니다.》

(《김정일선집》 증보판 제14권 499~500페이지)

우리 나라 서해안일대 조석평원에 널리 분포되어있는 지하초염수들은 바다물의 침습, 퇴적, 증발과정을 거쳐 형성된 바다물형초염수들이다.[1]

바다물의 증발농축과정에 용해성분들의 농도증가와 주성분이온들의 정전기적호상작용으로 각이한 형의 화학종(이온, 이온쌍 및 착이온)들이 생성되는 결과 용액의 이온세기가 변화된다. 염수의 이온세기변화는 성분들의 활동도(활동도계수), 염들의 용해도(포화지수), 용액의 증기압, 삼투압, 전기전도도 등 일련의 물리화학적파라메터들의 변화를 가져온다.

우리는 지하초염수형성과정에서 물리화학적파라메터를 조종하는 주성분이온들의 이온세기와 활동도변화에 대하여 고찰하였다.

### 1. 주성분이온들의 이온세기변화

전해질용액의 이온세기는 다음과 같이 정의되는 파라메터이다.[4]

$$I_{\text{계}} = \frac{1}{2} \sum m_i z_i \quad (1)$$

여기서  $I_{\text{계}}$ 은 주성분이온들의 농도값에 기초하여 직접 산출한 이온세기,  $m_i$ 는  $i$ 종 이온의 몰랄농도(mol/kg),  $z_i$ 는  $i$ 종 이온의 전하이다.

각이한 염도의 지하초염수들의 이온세기를 계산한 결과는 표 1과 같다.

표 1. 각이한 염도의 초염수들의 이온세기

염도/%	35	50	60	70	80
$I_{\text{계}}$	0.72	1.10	1.30	1.51	1.74

표 1에서 보는바와 같이 초염수의 염도에 대한 이온세기의 경사도는 35~80%에서 0.023정도이다.

일반적으로 짙은 농도의 수용액에서는 풀려있는 염들의 해리산물인 각종 이온들이 정전기적호상작용에 의하여 재결합되어 자유로운 이온들과 함께 여러가지 이온쌍이나 착이온들을 형성한다.

초염수들에는  $M^{n+}(Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+})$ ,  $MCl^{n-1}$ ,  $M(SO_4)^{n-2}$ ,  $M(HCO_3)^{n-1}$ ,  $M(CO_3)^{n-2}$ 과  $X^{n-}(Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-, CO_3^{2-})$ ,  $NaX^{1-n}$ ,  $KX^{1-n}$ ,  $MgX^{2-n}$ ,  $CaX^{2-n}$ 형의 화학종들이 공존하고있다.

이 경우 초염수들의 이온세기는 다음식에 의하여 계산하여야 한다.[5]

$$I_{\text{진}} = \frac{1}{2} \left[ \sum_{i=1} (1 - \alpha_i) m_i z_i^2 + \sum_{n=1} c_n z_n^2 \right] \quad (2)$$

여기서  $I_{\text{진}}$ 은 공존하는 자유이온, 이온쌍, 착이온들의 합량을 고려한 이온세기,  $\alpha_i$ 는 다른 이온들과의 회합에 참가한 때 이온들의 분률,  $c_n$ ,  $z_n$ 은 매개 이온쌍 또는 착이온들의 농도와 그것들의 전하이다.

식 (2)에 의하여  $I_{\text{진}}$ 값을 계산하기 위해서는  $\alpha_i$ 와  $c_n$ 값들을 결정하여야 한다.

우리는 초염수들에서 화학종들의 평형분포모형과 계산원리[2, 3]를 리용하여 그것들의 분률을 계산하였다.(표 2)

표 2. 초염수들에서 화학종들의 분률

화학종	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	화학종	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
M(자유) <sup>n+</sup>	0.827 8	0.781 1	0.430 5	0.430 5	X(자유) <sup>n-</sup>	0.831 9	0.157 9	0.814 0	0.080 8
MCl <sup>n-1</sup>	0.134 4	0.176 0	0.428 4	0.470 8	NaX <sup>1-n</sup>	0.114 5	0.619 5	0.108 0	0.162 5
M(SO <sub>4</sub> ) <sup>n-2</sup>	0.022 4	0.042 8	0.091 5	0.094 6	MgX <sup>2-n</sup>	0.041 6	0.172 4	0.063 1	0.433 1
M(HCO <sub>3</sub> ) <sup>n-1</sup>	4.69·10 <sup>-4</sup>	—	0.002 5	0.003 0	CaX <sup>2-n</sup>	0.008 8	0.034 6	0.001 5	0.213 8
M(CO <sub>3</sub> ) <sup>n-2</sup>	5.33·10 <sup>-5</sup>	—	0.001 5	0.003 8	KX <sup>1-n</sup>	0.003 3	0.015 7	—	—

표 2의 자료들을 식 (2)에 넣어 계산한  $I_{\text{진}}$ 값들은 표 3과 같다.

표 3에서 보는바와 같이 초염수의 형성과 정에서 염도변화에 대한  $I_{\text{진}}$ 값들의 경사도는 35~80‰에서 0.015정도이다.

표 1, 3의 자료를 비교하면  $I_{\text{겉}}$ 값과  $I_{\text{진}}$ 값의 차는 염도 35‰에서 0.19이며 80‰에서 0.51까지 커진다.

표 3. 각이한 염도의 초염수들의 이온세기

염도/‰	35	50	60	70	80
$I_{\text{진}}$	0.53	0.77	0.93	1.07	1.23

## 2. 주성분이온들의 활동도변화

지하초염수들의 형성(증발, 농축)과정에 이온세기의 변화는 해리이온들의 활동도변화를 가져온다.

초염수용액의 이온세기가 크기때문에 활동도결수계산에 투르즈델-존스의 공식( $I < 4$ )을 리용하였다.

$$\lg \gamma_i = - \frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i^0 \sqrt{I}} + b_i I \quad (3)$$

여기서 A와 B는 용매와 온도, 압력에 의존하는 상수로서 표준조건에서 0.509 2, 0.328 3이며  $a_i^0$ 과  $b_i$ 는 이온종에 따라 주어지는 경험상수[4]이다.

각이한 이온세기의 용액에서 자유이온들의 활동도결수는 표 4와 같다.

표 4에서 보는바와 같이 바다물기원의 염수인 초염수에서 이온세기가 커짐에 따라 이온들의 활동도결수가 작아지지만 Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>의 활동도결수는 이온세기가 0.10~0.72일 때 작아지다가 그 이상에서는 반대로 커진다는것을 알수 있다.

표 4. 이온세기변화에 따르는 자유이온들의 활동도결수

이온	이온세기								
	0.10	0.53	0.72	0.77	0.93	1.00	1.30	1.51	1.74
Na <sup>+</sup>	0.780	0.710	0.707	0.708	0.713	0.716	0.733	0.749	0.767
K <sup>+</sup>	0.764	0.640	0.620	0.615	0.604	0.595	0.586	0.580	0.574
Mg <sup>2+</sup>	0.407	0.293	0.289	0.290	0.295	0.298	0.303	0.317	0.358
Ca <sup>2+</sup>	0.392	0.258	0.249	0.248	0.247	0.219	0.249	0.263	0.274
Cl <sup>-</sup>	0.797	0.640	0.619	0.615	0.604	0.590	0.586	0.580	0.574
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.373	0.201	0.177	0.172	0.159	0.148	0.138	0.129	0.121
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.788	0.689	0.672	0.669	0.659	0.650	0.642	0.636	0.629
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.387	0.225	0.204	0.200	0.188	0.179	0.170	0.163	0.157

지하초염수들의 형성과정에서 이온세기의 변화에 따르는 이온들의 활동도결수변화는 주성분이온들의 동태진화를 반영하는 활동도변화를 가져온다.

초염수들에서 주성분이온들의 호상작용을 고려하지 않고 계산한 활동도값들과 그것들의 호상작용에 의하여 자유로운 이온들과 함께 생성되는 이온쌍, 착이온들까지 고려하여 계산한 활동도값들은 표 5와 같다.

표 5. 초염수주성분이온들의 활동도

이온	구분	염도/‰				
		35	50	60	70	80
Na <sup>+</sup>	이온호상작용무시	0.331	0.482	0.588	0.700	0.821
	이온호상작용고려	0.275	0.392	0.572	0.673	0.779
K <sup>+</sup>	이온호상작용무시	0.006	0.010	0.011	0.012	0.040
	이온호상작용고려	0.005	0.009	0.012	0.012	0.014
Mg <sup>2+</sup>	이온호상작용무시	0.015	0.016	0.017	0.018	0.019
	이온호상작용고려	0.006 7	0.006 7	0.006 8	0.007 0	0.007 2
Ca <sup>2+</sup>	이온호상작용무시	0.002 5	0.002 5	0.002 6	0.002 6	0.002 7
	이온호상작용고려	0.001 11	0.001 07	0.001 06	0.001 07	0.001 09
Cl <sup>-</sup>	이온호상작용무시	0.337	0.324	0.319	0.316	0.313
	이온호상작용고려	0.290	0.278	0.273	0.270	0.266
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	이온호상작용무시	0.005	0.004	0.004	0.004	0.003
	이온호상작용고려	8.8·10 <sup>-4</sup>	7.6·10 <sup>-4</sup>	7.0·10 <sup>-4</sup>	6.6·10 <sup>-4</sup>	6.2·10 <sup>-4</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	이온호상작용무시	2.0·10 <sup>-4</sup>	1.8·10 <sup>-4</sup>	1.7·10 <sup>-4</sup>	1.6·10 <sup>-4</sup>	1.57·10 <sup>-4</sup>
	이온호상작용고려	5.2·10 <sup>-5</sup>	5.0·10 <sup>-5</sup>	4.9·10 <sup>-5</sup>	4.8·10 <sup>-5</sup>	4.8·10 <sup>-5</sup>

표 5에서 보는바와 같이 초염수들에서 주성분이온들의 활동도는 이온들의 호상작용을 무시하는 경우 호상작용을 고려한 값들에 비하여 크며 그 차는 이온종에 따라, 염도에 따라 서로 다르다. 또한 초염수의 염도가 높아짐에 따라 이온들의 활동도는 음이온에서는 작아지고 양이온에서는 커지는것이 일반적이지만 Ca<sup>2+</sup>에서는 60‰까지 작아지다가 그 이상에서는 약간 커졌다.

## 맺 는 말

지하초염수들의 형성과정에 염도 35~80‰에서 이온세기의 겉보기값은 0.72~1.74사이에서 커지며 진값은 0.53~1.23사이에 놓인다. 이때 이온들의 활동도는 이온세기의 진값에 따라 서로 다르게 변한다.

## 참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 58, 11, 160, 주체101(2012).
- [2] 김일성종합대학학보(자연과학), 55, 12, 126, 주체98(2009).
- [3] 김일성종합대학학보(자연과학), 56, 1, 202, 주체99(2010).
- [4] M. W. White; Geochemistry, John Hopkin, 141~150, 2005.
- [5] Roy Chester et al.; Marine Geochemistry, Springer, 135~246, 2012.

주체106(2017)년 1월 5일 원고접수

## **Changes of Ion Strength and Activity of Main Ions in Processing of Underground Brine Occurrence**

*Jang So Ik, Hyon Tong Su*

In processing of underground brine occurrence the appearance value of ion strength is increased from 0.72~1.74 and the real value is between 0.53~1.23 at 35~80‰ of salinity. Then the ion activity is changed differentially according to real value of ion strength.

Key words: underground brine, ion strength, activity