

지구화학적작용에 의한 지하초염수의 조성진화과정모의

현동수, 장서익

바다물로부터 지하초염수로의 조성진화는 바다물이 조석평원으로 흘러들어와 태양열에 의한 증발작용을 받는것과 함께 함수층에서 대류이동, 양이온교환, 착화합물반응, 배태광물들과의 상평형을 통하여 이루어진다.

지난 시기 담수의 조성진화에 대한 연구결과[1]는 발표되었지만 지하초염수의 조성진화에 대한 연구결과는 발표되지 않았다.

우리는 지하초염수형성과정의 화학적조성변화를 지구화학적모의프로그램으로 모의하고 해석하였다.

1. 지하초염수의 조성진화에 대한 지구화학적모의결과

지하수에는 크게 두가지 형태의 물 즉 pH가 7.0~7.5정도이며 함수층에 적게 들어있는 탄산수소칼슘-마그네슘수와 pH가 8.5~9.2정도이며 함수층에 많이 들어있는 탄산수소나트륨수가 있다.

바다물로부터 생겨난 나트륨-염소형초염수는 함수층에서 퇴적물의 공극공간을 채우고있는데 함수층에는 보통 비소, 셀렌, 크롬, 우라늄과 같은 미량원소들의 함량이 높다.

지하초염수의 조성진화는 담수와 호상작용과 배태물질과의 여러가지 작용을 통하여 일어난다.

지구화학적작용에 의한 지하초염수의 조성진화과정을 모의하기 위하여 먼저 함수층안에 지하초염수가 채워져있고 함수층에서 지하초염수는 방해석, 고회석, 양이온교환능력을 가진 점토, 히드로철산화물착체들로 이루어진 배태물질과 평형상태에 놓여있다고 가정한다. 일정하게 농축된 담수는 우와 같은 물질들과 평형을 이루면서 함수층안으로 점차적으로 흘러든다.

이 대류이동을 계산하기 위하여 함수층의 포화구역을 단일구역들로 구분하였다.

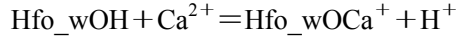
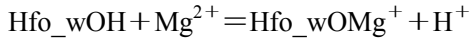
담수는 총 200개의 단일구역으로 대류하는데 흘러드는 동시에 매 구역에서 광물, 양이온교환물질, 착체들과 평형을 이룬다.

초기조건 기초자료로는 연백지구 지하초염수시추추공에서 나온 퇴적물시료분석자료를 리용하였다.[1]

함수층에서 방해석, 고회석, 양이온교환물질의 량을 결정하는것이 중요하다. 함수층에는 방해석과 고회석이 각각 0~2, 0~7질량%, 양이온교환능력이 0.4~1mmol/g인 점토가 퇴적물안에 30%정도 들어있으며 퇴적물의 기공도는 0.22이다. 암석밀도는 2.7kg/dm³, 방해석과 고회석의 농도를 각각 0.1, 1.6mol/L로 환산하면 각각 0.1, 3질량%, 양이온교환물질의 농도는 2.0mol/L이다.

퇴적물에서 철산화물의량은 1.6~4.4%로서 전부 추출될수 있다고 본다. 퇴적물에서 철산화물(2%)의 농도는 3.4mol/L이다. 대부분의 철산화물은 히드로철산화물보다 착체형성능력이 낮은 침철광과 적철광이며 히드로철산화물은 10%정도이다. 즉 전체 철산화물중에서 0.34mol/L의 히드로철산화물에 의하여 0.07mol/L정도의 배위자리가 존재하는것으로 된다. 히드로철산화물의 질량은 30g/L, 비겉면적은 600m²/g이다.

히드로철산화물의 약한 배위자리에서 반응은 다음과 같이 일어난다.



모의에 리용된 두 용액의 초기입력자료(용액 1은 연백지구 지하초염수의 분석자료[1], 용액 2는 선행연구결과[2, 3]이다.)들은 표와 같다.

표. 모의에 리용된 초기입력자료모임

구분	용액 1	용액 2
pH	7.71	4.6
pe	4.0	4.0
온도/°C	25	25
Ca/(mol·kg ⁻¹)	0.465 5	0.191 625·10 ⁻³
Mg/(mol·kg ⁻¹)	0.160 9	0.035 797·10 ⁻³
Na/(mol·kg ⁻¹)	5.402	0.122 668·10 ⁻³
Cl/(mol·kg ⁻¹)	6.642(전하평형)	0.133 704·10 ⁻³
C/(mol·kg ⁻¹)	0.003 96	0.010 96·10 ⁻³
S/(mol·kg ⁻¹)	0.004 725	0.235 153·10 ⁻³ (전하평형)

초기에 함수층을 채우고있는 지하초염수는 입력자료에서 용액 1로 주어진다. 즉 초기에 용액 1은 방해석과 고회석이 평형을 이루고있다.

대류이동계산 답수는 200개의 단일구역을 통과하면서 총 200개의 변환을 통하여 대류하는데 그 과정에 지하초염수의 조성이 진화된다. 계산결과는 그림 1, 2와 같다.

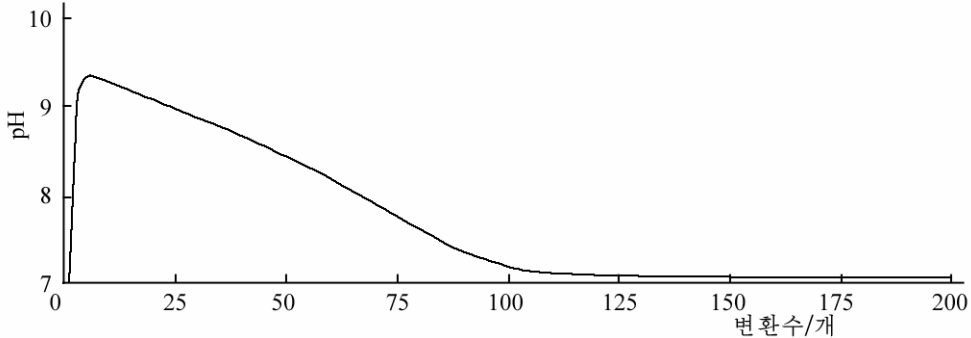


그림 1. 변환수에 따르는 pH계산결과

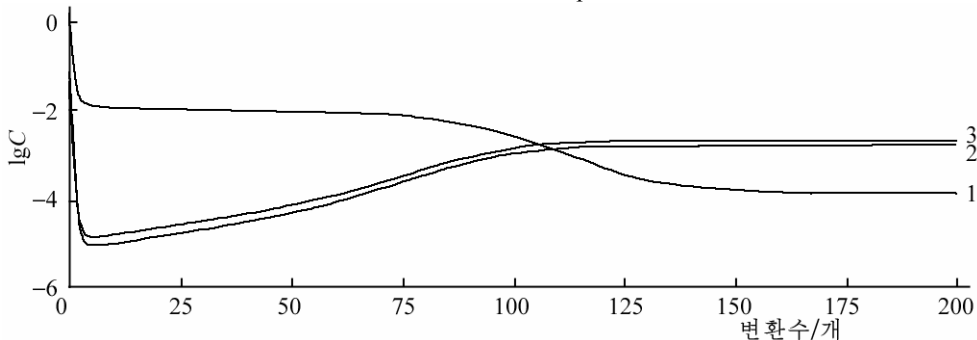


그림 2. 변환수에 따르는 물질들의 농도변화계산결과

1-Na, 2-Mg, 3-Ca

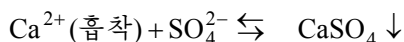
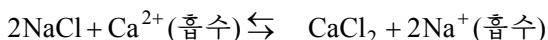
그림 1, 2에서 보는바와 같이 처음 5개의 단일구역에서 나트륨, 칼슘, 마그네슘의 농도는 급속히 감소하며 pH는 9.0이상으로 높아진다. 다음 나머지 단일구역에서는 pH와 나트륨의 양은 점차 감소하고 칼슘과 마그네슘의 양은 증가한다. 이때 pH는 채워넣는 담수로 하여 안정화된다. 이것은 담수가 들어올 때 함수층에 있는 지하초염수는 초염수형, 탄산수소나트륨수형, 탄산수소칼슘-마그네슘수형으로 변화된다는것을 보여준다.

모의에서 계산된 pH값은 함수층에서 관측된 pH값[2]과 일치한다. 일반적으로 나트륨이 우세한 물의 pH는 8.0이상이며 때로 9.2에 달하는데 탄산수소칼슘-마그네슘수의 pH는 7.0보다 약간 크다. 즉 pH는 물에 존재하는 양이온교환물질의 양에 의존한다.

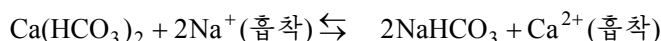
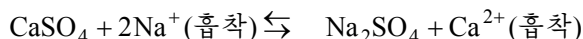
2. 지하초염수의 조성진화에 대한 모의결과해석

해안대 제4기 지층에 매장되어있는 지하초염수의 조성진화는 여러가지 요인들의 영향을 받는다. 바다물이 조석평원으로 들어와 지하초염수를 형성하는 과정에 물리화학적작용, 응집작용, 생물화학적작용, 탈수작용 등을 받을수 있다. 지하초염수의 형성과정에서 가장 보편적인 변화작용은 흡착과 흡수이다.

지하초염수에서 K^+ 의 함량은 바다물에서보다 낮으며 이것은 점토의 흡착작용에 의한 것이다. Ca^{2+} 은 K^+ , Na^+ 과 교환되어 지하초염수에 들어간다.



해퇴후 바다물이 물러가면서 생긴 조석평원의 염화환경에서는 보통 Ca^{2+} 이 많은 담수와 흡착성 Na^+ 을 함유한 해성점토질퇴적물사이에 호상작용이 일어난다.



따라서 해퇴후 형성된 담수에는 Na^+ 이 많게 되고 배태퇴적물에는 교질상니질퇴적물들이 많아지게 된다.

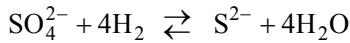
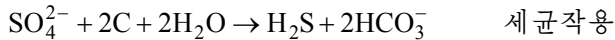
지하초염수의 조성진화는 다음으로 매몰되면서 또는 매몰후 생화학적 및 물리화학적 작용들에 의하여 일어난다.

퇴적물에는 많은 유기물질과 미생물들이 포함되어있다. 혐기성지구화학적환경에서는 미생물의 세포분해, 단백질분해, 류산염의 화학적작용, 탈질산화작용 등이 일어나는데 이 과정에 메탄, 류화수소, 암모니아와 탄산가스가 발생하면서 지하초염수에서 Br, I, Li, B 등 미량성분들의 함량이 많아지고 SO_4^{2-} 의 양은 감소하며 HCO_3^- 의 양은 증가한다.

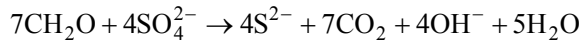
한편 지하초염수에서 탄산염침전작용에 의하여 HCO_3^- 함량은 감소하고 유기물질분해로 하여 Br와 I는 농집된다. 7.1°Be'의 지하초염수에서는 절반정도의 $CaCO_3$ 이 석출되며 16.7°Be'일 때에는 전부 석출된다.

생화학적작용으로 하여 지하초염수에서 Ca^{2+} , SO_4^{2-} 의 양은 감소될수도 있다.

반응식은 다음과 같다.



따라서 점토퇴적층에는 CaCO_3 결핵체들이 존재할뿐아니라 석고염($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)과 경석고(CaSO_4)의 세맥들도 존재한다. 석고는 점토층이 탈수건조될 때 형성되는데 바닷물이 4~5배(광화도 145g/L)로 농축될 때 형성된다. 지하초염수가 오래동안 매장되어있으면 산소결핍으로 하여 SO_4^{2-} 은 S^{2-} 으로 환원된다.



지하초염수에서 Ca^{2+} , SO_4^{2-} 의량은 감소되는데 그것은 지하초염수가 암석층으로 이동하면서 저축되는 과정에 분자화산, 삼투(대류)화산, 물리적 및 화학적 흡착, 흡수, 용해(교환), 침전, 기체용해 및 흡수 등 여러가지 작용을 받기때문이다. 이 과정에 지하초염수에서 원소의 농도가 달라져 조성이 진화되게 된다.

바닷물이 지하초염수로 저장되기까지는 여러가지 물리화학적장소(농도마당, 지온마당, 압력마당 및 기타 장소)들을 거치면서 물리화학적작용들을 받아 원소들은 물-암석-기체의 3성분계상평형에 이르게 된다.

이밖에도 지하초염수에는 일부 미량원소이상성이 있는데 이것은 퇴적물에 어떤 미량원소가 높은 함량으로 존재하는 것과 관련된다.

퇴적물에 있는 철망간결핵체에는 중금속원소함량이 비교적 높는데 오랜 지질시기에 따르는 지하수려과작용으로 일부 중금속원소들이 지하초염수에 풀려 미량원소농도를 높게 한다.

지하초염수에서 가장 특징적인 우라늄원소이상성은 바닷물을 농축시켜서는 얻을수 없으며 퇴적물에 존재하는 우라늄원천으로만 가능하다.

바닷물성분들은 매장초기에 가장 큰 변화를 일으키는데 이것은 퇴적물의 성질, 유기질함량, 미생물활동, 수동력학적조건과 매장속도 등에 의하여 결정된다.

맺 는 말

지구화학적모의프로그램으로 광물상, 양이온교환물질, 착체들과 평형을 이루면서 대류이동하는 지하초염수의 화학조성진화를 현실자료에 기초하여 정확히 모의할수 있다.

지하초염수의 첫 조성진화는 담수와의 호상작용과정에 이루어지지만 바닷물기원의 주원소조성에서는 변화가 거의 없다.

참 고 문 헌

- [1] 조영일; 지질 및 지리과학, 5, 31, 주체98(2009).
- [2] H. D. Schulz et al.; Marine Geochmistry, Springer-Verlag, 140~215, 2006.
- [3] 王少青 等; 海洋地质与第四纪地质, 1, 23, 2003.

Simulation about Composition Evolution Process of Underground Brine by the Geochemical Effect

Hyon Tong Su, Jang So Ik

The geochemical simulation program, based on the in-situ data can obviously simulate the ions composition evolution of underground brine that is advected to be equilibrium with the mineral phases, cation exchangers, surfactants.

The early composition evolution of underground brine is resulted to alternation of the water types processing on interaction with the land water. But there is almost no change within major ion composition of seawater origin.

Key words: underground brine, geochemical effect