

지하초염수형성과정에서 주성분이온들의 동태진화

장서익, 현동수, 조영일

지하초염수에서 증발농축과정이 연속 진행되면 용해성분들의 농도증가와 함께 이온들 사이의 호상작용이 급격히 세지면서 용액의 이온세기가 세지고 이온들의 활동도가 변한다.

지하초염수의 고농축단계에서는 이 효과가 더 세계 나타나며 농축단계들에서 단순염, 복염, 수화염 등 복잡한 구성의 염광물들이 침전석출된다.

우리는 건조염호수단계까지의 고농축초염수들에서 이온세기의 증가와 이온들의 활동도변화, 그에 따르는 염광물들의 순차적인 석출과정을 정량적으로 해석하였다.

선행연구[2]로부터 계산된 고농축초염수에 풀려있는 주성분이온들의 함유량은 표 1과 같다.

표 1. 고농축초염수들에 풀려있는 주성분이온들의 함유량(mol/kg)

염도/%	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	Br ⁻
35(표준바다물)	0.474 0	0.010 24	0.055 0	0.010 7	0.554 2	0.028 54	0.001 34	0.000 89
130~140(석고석출)	1.696 54	0.032 27	0.235 32	0.039 43	2.038 92	0.115 0	0.003 4	0.002 52
260~270(소금석출)	3.665 6	0.069 80	0.525 0	0.008 58	4.4305 7	0.177 94	0.005 2	0.005 73
320(사리염석출)	0.889 7	0.307 3	0.741 5	1.660 0	4.490 6	0.741 5	0.022 4	0.026 4
380~400								
칼리움돌소금석출	0.577 8	0.660 4	2.402 0	—	4.787 0	0.627 6	—	—
광로석석출	0.451 6	0.424 2	2.827 0	0.030 1	5.421 3	0.535 3	0.030 1	0.037 9
혼합염단계	0.237 7	0.025 5	9.865 8	0.045 7	19.273 2	0.331 7	0.045 7	0.058 2

표 1의 주성분이온함유량값들로부터 이온사이호상작용에 의하여 생성되는 화학종들의 평형농도를 계산한 결과는 표 2와 같다.

표 2. 고농축초염수들에서 생성화학종들의 평형농도(mol/kg)

염도/%	Na ⁺	NaSO ₄ ⁻	NaCO ₃ ⁻	K ⁺	KSO ₄ ⁻	Mg ²⁺	MgCl ⁺	Ca ²⁺	CaCl ⁺
35	0.407	0.011	2.6·10 ⁻⁴	8.3·10 ⁻³	4.6·10 ⁻⁴	0.027	0.024	4.8·10 ⁻³	5.3·10 ⁻³
130~140	1.617	0.044	1.04·10 ⁻³	0.029	1.6·10 ⁻³	0.129	0.116	0.020	0.021
260~270	4.187	0.113	2.7·10 ⁻³	0.075	4.1·10 ⁻³	0.346	0.310	5.1·10 ⁻³	5.6·10 ⁻³
320	1.092	0.030	7.0·10 ⁻⁵	0.356	0.020	0.525	0.471	1.060	1.159
380~400	0.711	0.019	4.6·10 ⁻⁵	0.767	0.042	1.704	1.530	—	—
양이온을 중심으로 보았을 때									
염도/%	Cl ⁻	MgCl ⁺	CaCl ⁺	SO ₄ ²⁻	NaSO ₄ ⁻	KSO ₄ ⁻	CO ₃ ²⁻	NaCO ₃ ⁻	KCO ₃ ⁻
35	0.469	0.023	5.0·10 ⁻³	4.7·10 ⁻³	0.018	4.7·10 ⁻⁵	1.1·10 ⁻⁴	2.3·10 ⁻⁴	—
130~140	1.953	0.098	0.021	0.021	0.082	2.1·10 ⁻³	3.2·10 ⁻⁴	6.3·10 ⁻⁴	—
260~270	5.086	0.254	0.054	0.039	0.152	8.1·10 ⁻⁴	5.8·10 ⁻⁴	1.2·10 ⁻³	—
320	5.540	0.277	0.059	0.174	0.681	1.8·10 ⁻³	2.7·10 ⁻³	5.4·10 ⁻³	—
380~400	6.923	0.296	0.063	0.147	0.578	1.5·10 ⁻³	—	—	—

음이온을 중심으로 보았을 때

표 1, 2의 이온농도값들에 기초하여 산출된 고농축초염수들의 염도별이온세기값들과 물의 활동도값은 표 3과 같다. 물의 활동도는 근사식

$$a_w = 1 - 0.004 \sum m_i \quad (1)$$

를 리용하여 계산하였다. (m_i 는 주어진 초염수에 용해되어있는 성분들의 몰랄농도(mol/kg))

표 3에서 보는바와 같이 고농축초염수들에서도 이온세기의 결보기값과 진값의 차이는 크며 농축도가 클수록 그 차이는 급격히 커진다.

이온세기진값으로부터 자유이온종들의 활동도결수를 다음식으로 계산하였다.(표 4)

$$a_i = \gamma_i \left(1 - \sum_{j=1} \alpha_{ji} \right) m_i \quad (2)$$

여기서 α_{ji} 는 주성분이온 i 에서 파생된 화학종 j 의 분률이다.

표 4. 고농축초염수들에서 자유로운 이온들의 활동도결수와 활동도

염도/%o	구분	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻
35	γ_i	0.708	0.615	0.292	0.258	0.639	0.120	0.224
	a_i	0.288	$5.1 \cdot 10^{-3}$	0.015	$2.9 \cdot 10^{-3}$	0.300	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$
135	1	0.828	0.566	0.440	0.317	0.374	0.104	0.145
	2	1.339	0.016	0.057	0.014	0.730	0.014	$2.4 \cdot 10^{-4}$
265	1	1.424	0.579	1.897	1.012	0.579	0.058	0.117
	2	4.188	0.044	0.345	0.012	2.950	0.014	$3.6 \cdot 10^{-4}$
320	1	2.093	0.609	—	2.270	0.609	0.044	0.109
	2	2.913	0.216	0.524	2.403	3.374	0.048	$3.6 \cdot 10^{-3}$
390	1	2.387	0.607	—	3.020	0.621	0.040	0.108
	2	1.698	0.465	0.746	—	17.888	$5.9 \cdot 10^{-3}$	—

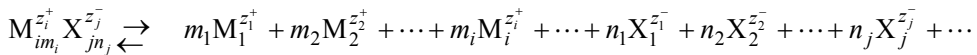
고농축초염수들에서 주성분이온들의 각이한 조합으로 결합되어 생성되는 여러가지 단순염, 복염 및 수화염광물들은 여러 농축단계로부터 석출된다.

우리는 초염수들의 농축도가 건조염호수단계에 이르기까지의 구간에서 염들의 포화지수변화를 계산하는 방법으로 그것들의 석출시작단계의 선후관계를 구분하였다.

석출되는 염광물 $M_{im_i}^{z_i^+} X_{jn_j}^{z_j^-}$ 의 포화지수는 다음과 같이 정의된다.

$$I_s = \lg \left[\prod_i (a_{M_i}^{z_i^+})^{m_i} \cdot \prod_j (a_{X_j}^{z_j^-})^{n_j} / SP_{M_{im_i}^{z_i^+} X_{jn_j}^{z_j^-}} \right] \quad (3)$$

식 (3)에 의하여 염광물들의 포화지수를 결정할 때 용해도적값들은 편람의 자료들을 리용하였다. 편람들에 소개되지 않은 광물(주로 복염)들의 용해도적값들은 해리반응



의 기브즈에네르기값들로부터 열역학적관계

$$\Delta G_{반응}^0 = -RT \ln K \quad (4)$$

에 의하여 결정하였다. 각이한 염도의 고농축초염수들에서 석출되는 일부 염광물들의 포화지수값들은 표 5와 같다.

표 5. 각이한 염도의 고농축초염수들에서 석출되는 일부 염광물들의 포화지수

광물 이름	화학식	SP_{MX}	염도/‰				
			35	135	265	320	390
방해석	CaCO_3	$3.9 \cdot 10^{-9}$	2.3	2.6	2.7	—	—
산석	CaCO_3	$6.1 \cdot 10^{-9}$	2.3	2.4	2.5	—	—
고회석	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	$8.2 \cdot 10^{-18}$	5.7	6.0	7.2	—	—
석고	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$	-0.4	0.8	2.2	2.9	—
경석고	CaSO_4	$4.4 \cdot 10^{-5}$	-0.6	0.6	0.6	2.6	—
돌소금	NaCl	37.19	-2.6	-1.6	-0.3	-0.4	-0.08
잡로석	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1.95 \cdot 10^{-14}$	-7.1	-6.2	-4.4	5.1	—
사리염	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	-2.4	-1.4	-0.2	0.8	2.2
6몰마그네시움석	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	-2.6	-1.4	-0.5	0.6	—
염칼리움석	KCl	7.94	-3.7	-2.8	-1.8	-1.0	0.02

표 5에서 보는바와 같이 초염수농축과정에 염광물들의 포화지수는 탄산염광물들을 제외한 모든 광물에서 부의 값으로부터 포화상태(0)에 도달한 다음 정의 값으로 넘어간다. 탄산염광물들은 표준바다물조건에서 포화상태에 놓이며 1.35‰에서 석고, 경석고석출이, 320‰에서 사리염, 잡로석, 6몰마그네시움석 등 마그네시움류산염석출이, 390‰에서 염칼리움석석출이 시작된다. 돌소금의 석출시작염도는 265‰[1]인데 계산값은 이 단계에서 $I_s = -0.3$ 이다. 이것은 염석효과로 설명할수 있다.

맺는 말

초염수들의 농축과정에 이온세기가 세지는데 35~390‰에서 겉보기값은 0.73~13.50, 진값은 0.53~9.17이며 농축도가 클수록 겉보기값과 진값의 차이는 커진다. 고농축초염수에서 염광물석출단계의 열역학적모의결과는 선행연구결과[3]와 잘 일치한다.

참고 문헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 56, 1, 202, 주체99(2010).
- [2] 김기만 등; 화학공업편람 4(소금공업), 공업출판사, 11~21, 1986.
- [3] Roy Chester et al.; Marine Geochemistry, Wiley, 140~151, 2012.

주체105(2016)년 5월 5일 원고접수

Movement Evolution of Main Ions in the Occurrence Process of Underground Brine

Jang So Ik, Hyon Tong Su and Jo Yong Il

By being concentrated to 35~390‰, the appearance value of ion strength in brine solution changes around 0.73~13.50, the true value 0.53~9.17. The higher degree of enrichment is, the larger difference between the appearance value and the true value is. The thermo-dynamical simulation results about educate stage of salt minerals in higher concentrated underground brine agree very well with reference data[3].

Key words: underground brine, appearance value, true value, salt minerals