

수중 마그네슘이온의 안정영역 변화에 대한 온도효과

김희진 · 김동수[†]

이화여자대학교 환경공학과

The Effect of Temperature on the Stable Region of Magnesium Ion in Aqueous System

Hee-Jin Kim · Dong-Su Kim[†]

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

(Received 24 February 2011, Revised 9 June 2011, Accepted 11 June 2011)

Abstract

Magnesium is one of the abundant natural resources in the earth crust and seawater, which is directly related to various organisms activities interconnecting with water-rock system. In aqueous system, magnesium is known to predominantly exist in the form of Mg^{2+} ion which is verified in its E_h -pH diagram. When it is at equilibrium in aqueous system, temperature takes an essential role to complete equilibrium states. This study represents the change of the stable region of magnesium ion according to temperature, and how the consequences would affect aquatic organisms. It was revealed that there is a noticeable tendency shrinking the stable region of magnesium ion in a diagram as temperature increases, and as a result, aquatic bio-species presumably have difficulties to absorb the nutrient. Also, it was considered that the water system would be acidified by decreasing alkalinity.

keywords : Alkalinity, E_h -pH diagram, Magnesium ion, Stable region

1. 서론

최근 고조된 기후변화에 대한 관심은 이로 인한 해수 온도의 변화가 기존 자연계의 평형상태에 어떠한 영향을 주게 될 것인가에 보다 주목하게 한다. 수 환경을 이루는 화학평형에는 다양한 요인들이 상호 작용하고 있으며, 그 중에서도 지각의 구성성분인 금속과 수체의 반응 관계는 기본적으로 다루어져야할 대표적 평형 상태에 해당한다. 온도는 수중 존재하는 금속이온의 평형에 주요 변수로 관여하는 외부 환경요인으로 상이한 온도 조건 하의 수계 금속이온의 존재 양상을 보다 현실적으로 파악하기 위해서는 가변적 온도에 대한 적용이 요구된다.

수중 반응에 참여하는 여러 금속들 중에서도 지각과 수 자원에 다량 존재하여 생태계에서 주요한 기능을 수행하는 마그네슘은 해수에 나트륨을 제외하고 가장 풍부하게 존재하여 탄산염 및 황산염 이온과 부분적으로 착화물을 형성한다(Albarede, 2003). 마그네슘은 산소에 이어 맨틀에 가장 풍부히 존재하는 원소이자, 지표에서 흔히 발견되는 금속원소로 감람석, 휘석, 침정석과 같은 대부분의 주요 미네랄을 구성하여 그 함량이 지표 구성 암석 전체의 2.4%에 달한다. 주로 염류토양 내 지표수의 마그네슘 함량은 토질 구성 염이 마그네슘염으로 기인하였을 때 높은 수치를 보이고(CRC, 1990) 특히, 마그네슘의 탄산염과 탄산수소염은

이산화탄소가 용해되어 산성화된 물과의 반응으로 암석으로부터 침출되기 때문에 물의 경도를 초래한다. 뿐만 아니라, 마그네슘은 식물 세포 내에서 작물의 호흡, 광합성, 그리고 DNA 및 RNA의 합성에 관여하는 효소들을 활성화시키는 주요한 기능을 수행한다(Taiz and Zeiger, 2010). 그 외, 마그네슘은 인체 내에도 약 25 g 정도 함유되어 있어, 이 중의 약 60%는 인산이나 탄산염의 형태로 뼈와 치아의 구성 성분이 된다(오훈일 등, 2008).

자연계에 필수적으로 존재하는 마그네슘은 주로 수체 내에서 Mg^{2+} 의 형태로 발견되는데, 이는 수중 금속의 반응 관계를 나타내는 E_h -pH 평형도표인 Pourbaix diagram을 통해서도 확인할 수 있다. 산성 및 중성의 자연수체 내에서 마그네슘은 주로 자유 2가 양이온의 형태로 존재하고 있고, Mg^{2+} 이온 농도 $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 를 기준으로 약 pH 9.3 이상의 영역에서는 $Mg(OH)_2$ 로 침전한다(Chena et al., 2008). 이처럼 열역학적 자료에 근거해 수계에서 마그네슘의 존재 형태를 pH와 potential의 두 가지 독립변수 하에서 파악할 수 있게 한 Pourbaix diagram은 Mg의 passivation 및 corrosion에 관해 유의미한 정보를 제공한다. 하지만 이 정보는 25°C, 1 bar라는 표준 상태의 온도 및 압력조건을 가정한 자료에 해당하기 때문에, 이 도표를 가변적인 자연 상태의 수 평형에 적용시키거나, 다원화된 용도에 맞추어 이용하기에는 25°C라는 제약이 따르게 된다. 다시 말해, 지구온난화에 따라 예측된 수온 수준을 고려하지 않는다 해도 전 지구를 덮고 있는 물의 온도는 기후 조건에 따라 각각 상이

[†] To whom correspondence should be addressed.
dongsu@ewha.ac.kr

하여 일괄적인 기준 온도에서의 Mg Pourbaix diagram을 적용시키기 어려운데, 해수 표면의 온도는 적도부근의 해역에서 31°C, 그리고 극 지역에서 -1°C 정도에 이르는 온도 범위를 갖고 있다. 더욱이 특정 지형조건과 기후조건으로 인해 평균온도가 32°C이고, 최대 36°C까지 올라가는 해수 영역도 존재하는 것으로 나타났다(NOAA, 2010). 또한 산업 공정 과정에서 임의로 수체의 온도를 상승시킬 경우에도 조건에 맞춰 마그네슘이 어떠한 상태로 존재해 있을지를 별도로 예측할 필요가 있다. 이러한 제약으로 인해 보완된 형태의 Pourbaix diagram이 철, 크롬, 아연, 니켈, 코발트에 대해 보고된 바 있으나(Beverskog and Puigdomenech, 1996, 1997a, 1997b, 1997c; Chivot et al., 2008), 수질 화학에서 주요하게 고려되는 마그네슘에 대한 연구는 그 중요성에 비해 미미한 실정이다.

본 연구는 일련의 열역학 자료 기반 하의 계산을 통하여 수체 내 마그네슘과 그것의 이온 및 화합물들의 존재양상을 변화하는 마그네슘 이온 농도에 따라 다양한 온도조건에서 각각 나타내었다. 또한, 기존의 Mg Pourbaix diagram에서 고려되지 않은 MgO의 안정 범위를 별도로 추가하여 실제 수중에서의 개념으로 확장한 기초 자료로써 기능하고자 하였다. 따라서 pH 변화에 반응하는 마그네슘 화합종(species)의 형성을 다각도로 검토한 바, 수온 상승에 따른 수 환경에의 영향 및 고온 조건 하에서의 마그네슘 이용을 고려하는데 큰 의미가 있을 것으로 사료된다.

2. 연구방법

수 환경에서 발견할 수 있는 마그네슘 화합물의 종류를 Pourbaix diagram에 포함된 내용을 기준으로 하여 선정하되, 산화마그네슘의 자료를 추가해 결과에 반영하였다. 열역학 자료는 프로그램 혹은 문헌 별로 상이하기 때문에 필요한 열역학 데이터를 가져오기 위하여 가장 광범위한 자료를 제공하고 있다고 판단되는 CRC handbook에 수록된 자료를 기반으로 구성하였다. Table 1에 제시한 수치에 따라 Mg, Mg²⁺, MgO, 그리고 Mg(OH)₂ 형태인 마그네슘 원소 및 화합물들의 표준 상태에서의 Gibbs free energy 변화량과 Enthalpy 변화량을 계산에 활용하였다.

기본적으로 본 연구에서는 본래의 Pourbaix diagram을 구

Table 1. Thermodynamic data at 25°C and 1 bar for Mg-H₂O system

Species	ΔG_f° (kJmol ⁻¹)	ΔH_f° (kJmol ⁻¹)
e ⁻	0	0
H ⁺	0	0
H ₂ (g)	0	0
O ₂ (g)	0	0
H ₂ O (l)	-237.141	-285.830
Mg (s)	0	0
Mg ²⁺ (aq)	-454.800	-467.000
MgO (s)	-569.300	-601.600
Mg(OH) ₂ (s)	-833.700	-924.540

성하는 과정에서 고려되는 Nernst 식을 통하여 E_n-pH diagram을 도출하였고(식 (1)), van't Hoff 식(식 (2))에 의거하여 온도 변화에 따른 Gibbs free energy 변화 양상(식 (3))을 나타내었다.

$$E = E^\circ - (RT/nF) \times \ln Q \quad (1)$$

where,

E : potential (V)

E[°] : standard potential (V)

R : universal gas constant (8.3144 J/mol·K)

T : temperature (K)

n : number of electrons involved in the reaction

F : the Faraday (96,500 coulombs/equivalent)

$$\ln(K_2/K_1) = \Delta H/R \times (1/T_1 - 1/T_2) \quad (2)$$

where,

ΔH : change of enthalpy at T₁ (kJ/mol)

R : universal gas constant (8.3144 J/mol·K)

K₁ : equilibrium constant at state 1

K₂ : equilibrium constant at state 2

T₁ : temperature at state 1 (K)

T₂ : temperature at state 2 (K)

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -RT \cdot \ln(K_2) \\ &= -nE^\circ F \end{aligned} \quad (3)$$

where,

ΔG° : standard Gibbs free energy of reaction (kJ/mol)

K₂ : equilibrium constant at state 2

E[°] : standard potential (V)

n : number of electrons involved in the reaction

식 (2)에 표현하였듯 평형상수의 로그값이 온도의 상호역수 값과 선형관계를 가지고 있음을 보이는 van't Hoff 식은 가변적 온도 하에서 Gibbs free energy 변화량을 알기 위해서 사용되는 대표적 방법 중 하나이다. 이 식은 반응의 표준 몰랄 열용량이 0임을 가정하고 있지만, 사실상 반응의 열용량 역시 온도의 함수에 해당하는데, 온도에 따라 temperature-independent coefficients의 값 역시 변화하여 엔탈피 및 엔탈피의 수치에 모두 영향을 주게 된다. 따라서 반응의 환경인 온도가 T₂만큼으로 상승하였더라도 T₁에서의 ΔH_f° 를 일정하다고 가정하고 Gibbs free energy를 구하면 단순함을 위해 전제된 부분의 내용만큼의 오차가 발생하게 된다. 실제로 열용량을 온도로 표현하는 다양한 함수들이 제시되어 왔으며(Berman and Brown, 1985; MSA, 2009), 보다 정밀하게 각 반응의 열역학 수치를 예측할 수 있는 연구가 행해져왔다. 그러나 예로써 제시된 Fig. 1에 보이듯 좁은 온도 범위에서의 열용량 변화는 대부분의 물

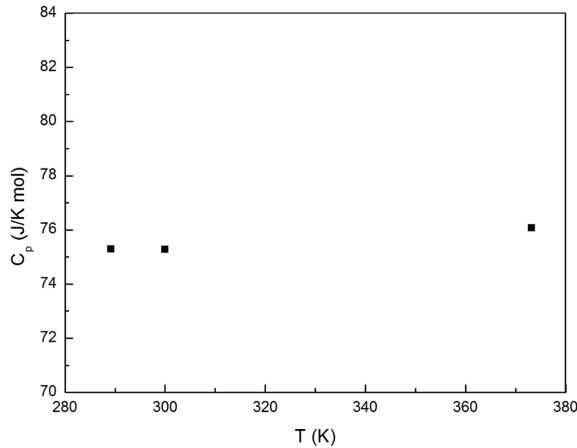


Fig. 1. The variation of the specific heat capacity of H₂O(l) with temperature.

질에 대해 그리 크지 않고(Donnelley and Sons Company, 1992), ΔH_f^o의 온도 의존도는 대단히 작아 lnK와 1/T의 관계는 뚜렷한 선형임을 보인다(Atkins and Paula, 1978). 따라서 van't Hoff 식이 제공하는 결과 역시 유의미한 예측력을 갖는다고 할 수 있다.

또한, 온도 변화에 따른 광물의 팽창 및 수축이 Gibbs free energy 값에 미치는 영향을 계산에 반영하고자 한 시도가 있어왔으나(Holland et al., 1996; Holland and Powell, 1998; Pawley et al., 1996), 본 연구에서는 계산에 고려되는 마그네슘, 산화마그네슘, 그리고 수산화마그네슘 결정의 부피가 온도에 따라 달라지지 않는다고 가정하였다. 일반적으로 액체나 고체의 경우에 있어 부피변화에 의한 내부 에너지 및 압력변화에 의한 엔탈피 변화는 거의 없다고 간주되고 있다(박병각, 1994).

3. 결과 및 고찰

위의 방법에 의거하여 마그네슘 자유 2가 양이온의 두 가지 농도인 10⁻² mol/L 및 10⁻⁴ mol/L에 대해 25°C, 30°C, 50°C, 그리고 100°C의 온도 조건에 해당하는 각각의 E_h-pH diagram을 구성하였다. 대상 물질의 E_h-pH diagram은 모든 온도 범위에서 0의 표준전위를 가지는 수소전극(Standard Hydrogen Electrode: SHE)을 기준으로 측정된 potential과 pH의 관계를 나타내는 그래프로 아래 4개의 그래프, Fig. 2~5에 각 결과를 제시하였다. 이를 통해 온도가 상승함에 따라 pH 변화에 대한 마그네슘 화합물(species)들의 분포 양상은 수증의 마그네슘 자유 2가 이온이 존재할 수 있는 안정 영역이 감소하게 되는 것으로 요약된다. 그리고 이러한 경향의 원인은 크게 네 가지의 범주로 나누어 살펴 볼 수 있다.

첫째로는 물의 안정 영역으로부터 기인한 Mg²⁺ 존재 영역의 축소이다. Fig. 2~5에 걸쳐 표기된 a 및 b 점선은 각각 산소와 수소에 대한 물의 존재 범위를 나타낸다. 다시 말해, 1 bar 하에서 a 선 위로는 식 (4)에 의해 물이 산화되어 산소가 형성되고, b 선 아래로는 식 (5)에 따라 물이 환

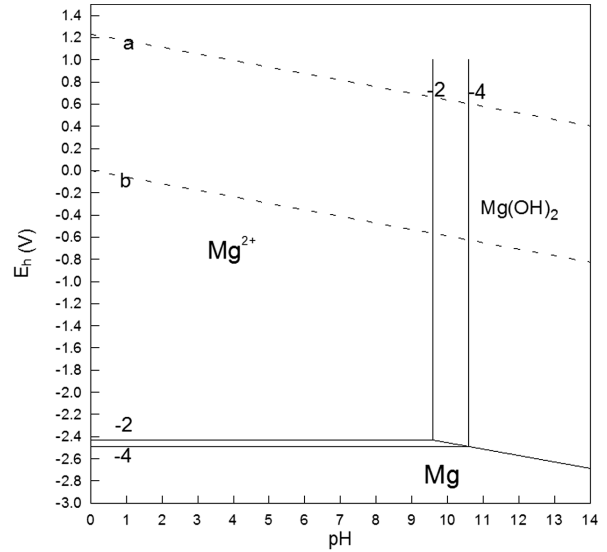


Fig. 2. The E_h-pH diagram of Mg in aqueous system at 25°C.

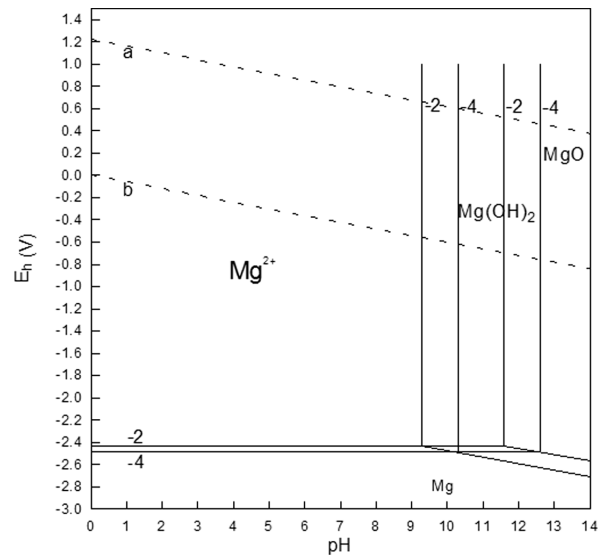


Fig. 3. The E_h-pH diagram of Mg in aqueous system at 30°C.

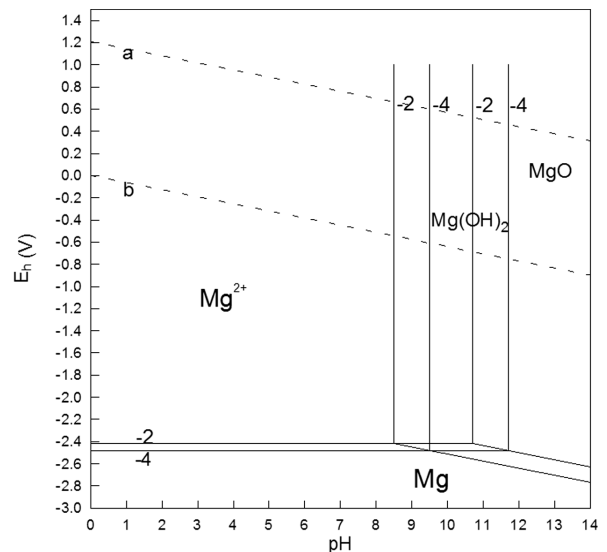


Fig. 4. The E_h-pH diagram of Mg in aqueous system at 50°C.

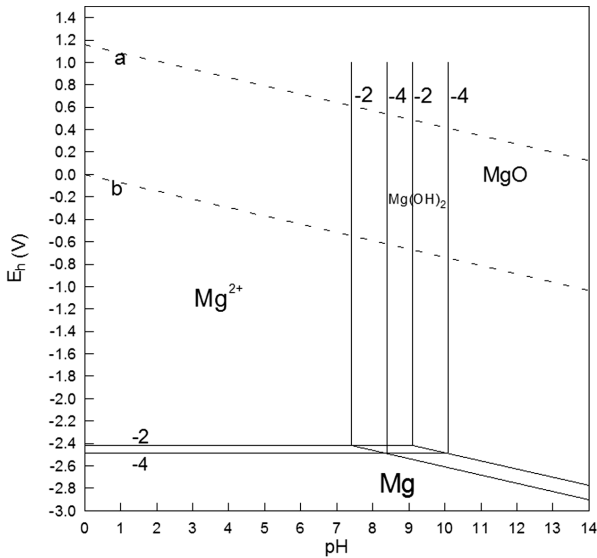


Fig. 5. The Eh-pH diagram of Mg in aqueous system at 100°C.

원되어 수소가 발생함을 의미한다. 그리하여 두 점선 사이의 영역에서 안정적으로 수계가 형성된다. 이 안정영역 역시 각각 온도가 달라짐에 따라 뚜렷한 경향성을 띠는데 앞서 기술한 방식에 의거하여 도출한바 온도 상승에 따라 통일된 변화 패턴을 나타내었으며 Fig. 6에 이를 도식화하였다. Nernst 식에 의해 온도가 100°C로 증가해 갈수록 a와 b 선의 기울기는 더욱 커지고, 동시에 산소의 환원 과정이 발열 반응이기 때문에 두 선 사이의 전위 차이는 감소하게 되어 Fig. 7에 제시하였듯이 물이 안정적으로 존재할 수 있는 면적은 상대적으로 더욱 빠르게 감소하는 것으로 나타났다. 각 온도마다 도출된 물의 안정영역 및 passivation이 시작되는 pH 수준을 바탕으로 마그네슘 자유 2가 양이온의 존재 면적을 10⁻² mol/L만큼의 Mg²⁺이 25°C에서 안정적으로 존재하는 영역에 대한 상대적 비로써 그래프에 표현하였다. 결과적으로, 기존에 확보된 Mg²⁺의 존재 영역이 그대로 유지된다 하더라도 물의 안정영역이 좁아짐에 의하여 필연적으로 Mg²⁺이온이 불안정하게 존재하는 영역이 늘어나는 것으로 고찰된다.

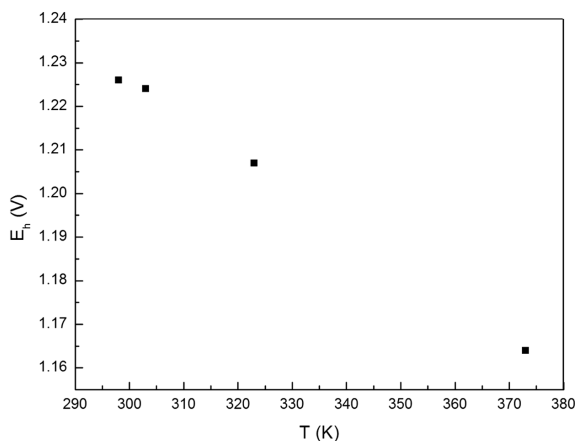


Fig. 6. The change of the potential for the oxidative decomposition of H₂O(l) according to temperature.

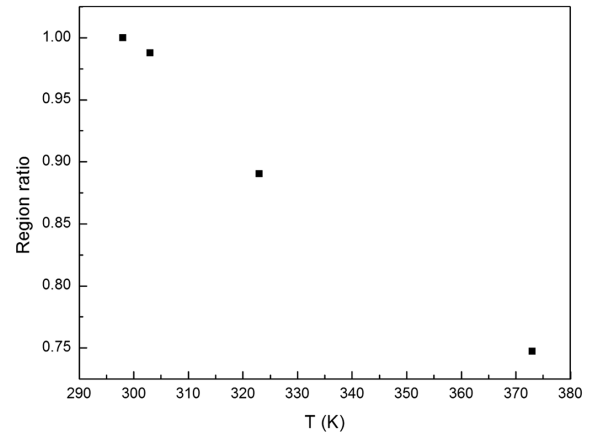
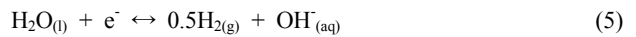
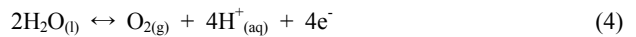


Fig. 7. The change of the stable region ratio for Mg²⁺ according to temperature.



둘째로, 식 (6)으로 표현되는 Mg²⁺의 환원 과정이 흡열 반응임에 의해 상대적으로 Mg²⁺에 비해 Mg가 차지하는 영역이 확대되는 것에서 그 원인을 찾을 수 있다. 다시 말해, van't Hoff 식에 따르면 외부 온도가 높아질수록 E°값은 점점 커져서 마그네슘 원소의 형태로 존재하는 영역이 증가함을 알 수 있다. 그러나 좁은 온도 범위에서 y축과 교차하는 potential level의 변화 정도는 그리 크지 않아 Fig. 2~5에 걸쳐 유사한 수준을 유지하는 것으로 파악되었다.



다음으로, 마그네슘의 passivation 상태가 시작되는 pH 수준이 낮아지는 것 또한 Mg²⁺이온의 존재 영역이 축소되는 이유가 된다. 자유 2가 양이온 상태의 마그네슘 이온이 물과 반응하여 수산화마그네슘 결정을 형성하는 과정이 식 (7)에 표현되어 있는데, 이 과정의 엔탈피 변화량이 양의 값을 갖기 때문에 외부 온도의 증가에 따라 반응의 수득률을 높게 되어 결과적으로 기존의 pH 수준보다 낮은 수준에서부터 passivation을 유도하는 효과를 갖게 한다. 이 자료들로 네 가지 온도 조건 25°C, 30°C, 50°C, 100°C에서의 passivation 경계 기준 pH를 모아 온도에 대한 기준점의 변화 패턴을 Fig. 8에 나타내었다. 마그네슘 자유 2가 양이온의 농도가 높을수록 낮은 농도일 때와 비교해 수산화마그네슘이 비교적 중성에 가까운 수체 내에서부터 생성되기 시작하고, 모든 온도에 공통적으로 10⁻² mol/L일 때의 pH 경계 수준은 10⁻⁴ mol/L인 경우에 비해 대략 pH 1 정도의 차이를 갖는 것으로 파악되었다. 또한, 두 가지 농도 모두 온도 상승이 50°C에 이르기까지 비교적 급격하게 pH 수준이 변화하였고, 50°C 이상의 온도에서는 passivation 기준 pH 수준이 보다 덜 탄력적으로 온도 변화에 반응하는 것으로 고찰되었다.

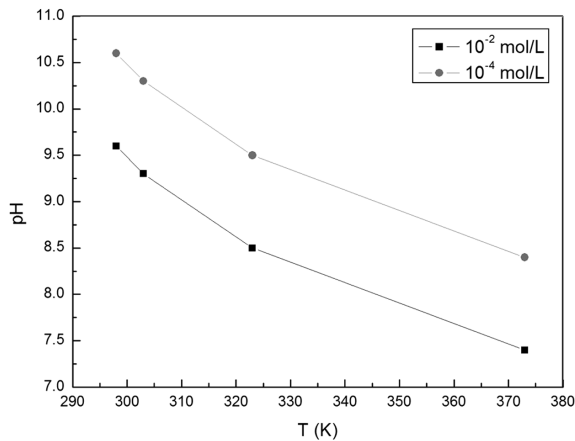
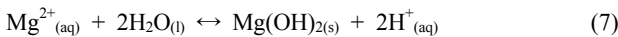
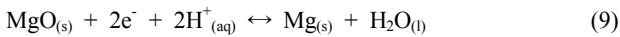
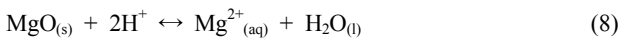


Fig. 8. The variation of pH levels of starting passivation with temperature.



마지막으로는 산화마그네슘과 Mg^{2+} 의 관계에서 Mg^{2+} 영역의 감소 원인을 찾고자 한다. 수중의 Mg^{2+} 이온은 Gibbs free energy 값에 의거하여 물과 반응해 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 우선적으로 생성하고, 그 후 물이 분리되어 MgO 를 형성하는 것으로 사료되는데, Fig. 2~5에 명시된 MgO 영역의 한계선은 다음의 식 (8) 및 식 (9)에 제시한 $\text{MgO}(\text{s})$ 와 $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$, 그리고 $\text{MgO}(\text{s})$ 와 $\text{Mg}(\text{s})$ 의 관계식에 따라 계산된 결과에 해당한다.



이를 토대로 Fig. 2~5에 이르는 그래프에는 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 및 Mg^{2+} 의 관계와 중첩하여 표현하였으나 수산화마그네슘과 산화마그네슘의 관계가 아닌 마그네슘 자유 2가 양이온과 산화마그네슘의 관계가 별도로 y축과 평행하게 도식화되어 있는 것이다. 그리고 이 역시 위에서 논의된 방식과 마찬가지로 식 (8)의 반응 과정이 발열 반응임에 따라 온도 상승에 대해 Mg^{2+} 의 생성률을 낮추는 방향으로 촉진된다. 기존의 Pourbaix diagram에서 도입되지 않았던 산화마그네슘의 자료를 별도로 계산하여 그래프로 도식화한 바, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 및 MgO 생성의 경계 수준은 수중 pH의 영향을 받는 것으로 사료되었고, 두 가지 수직선에 의한 안정 영역 비교를 통해 pH가 낮아질수록 MgO 가 수화된 상태인 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 가 비교적 더욱 우세하게 존재하는 것으로 고찰되었다.

지금까지 Mg^{2+} 의 존재 영역이 수온 상승에 대해 감소하게 되는 근거를 이러한 일련의 해석을 통해 제시하였다. Fig. 2~5의 그래프에 확연하게 나타난 왼쪽으로의 이동성에 의거하여 수체의 온도가 변화함에 따라 약염기 상태의 수중에서부터 마그네슘의 passivation이 진행된다고 해석할 수 있겠으나, 사실상 이는 또한 온도 상승에 대한 물의

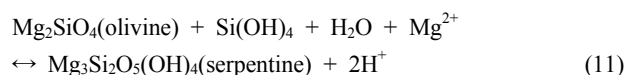
이온화도의 변화를 간과한 것에 해당한다. 온도가 상승하게 됨과 동시에 물이 이온화하는 정도도 다른 양상을 띠는데, 100°C에서의 물의 pK_w 는 약 12.265로 이 경우 물의 pH는 6 부근에서 중성으로 분류된다. 따라서 이 온도 하의 수 환경에는 표준 상태의 온도 조건에서의 산성화도 기준을 동일하게 적용시킬 수 없게 된다(CRC, 2008).

본 연구 결과는 온도 상승에 따라 수중 마그네슘 이온의 안정영역이 축소됨을 제시한다. 그리고 이로 인해 파생될 영향들은 마그네슘 이온이 개입된 기존의 화학반응으로부터 초래된다. 즉, 마그네슘 이온이 수중에서 안정적으로 분포할 확률이 줄어드는 것은 마그네슘 이온이 수중에서 관여하는 반응이 진행되는 데 부정적인 영향을 미치는 것을 의미한다. 또한, 이러한 화학반응 집합의 변화는 연쇄적으로 수 생태계에 직·간접적인 결과를 야기한다. 특히, 수체 내 마그네슘 이온은 철 및 아연 등과 함께 생물체에 필요한 미량 원소로 이온의 형태로 흡수되어 수체 내 활성 효소들을 구성함으로써 그것을 이용해 성장하는 수 생태계를 지탱하는 역할을 한다. 특히, 마그네슘 이온은 식물의 클로로필을 이루는 핵심 양이온이며, 동시에 세포질을 구성하고 있는 원소이다(Fenton, 1995). 뿐만 아니라 특정 지역에서의 연구 결과 해수 플랑크톤의 마그네슘 함량은 식물성 플랑크톤 1 g 당 1.6 mg, 그리고 동물성 플랑크톤 1 g 당 1 mg 정도로 나트륨과 칼륨에 이어 압도적으로 높은 수치를 나타내었다(Martin and Knauer, 1973). 그러므로 수 생태계가 활용할 수 있는 형태의 Mg^{2+} 의 존재 확률이 낮아지게 되면, 그것을 구성성분으로 하여 생장을 유지하는 수 생태계의 활성을 저해하는 결과를 낳을 것임을 예상할 수 있다.

또한, 마그네슘 이온은 수체에 영향을 미치는 기타 이온들과 더불어 수중 alkalinity에 관여하기 때문에(식 (10)) 마그네슘 이온의 농도가 수체 내에서 낮아짐에 따라 수체의 alkalinity 감소하여 수체의 산성도를 높일 경향성을 갖게 된다.

$$\text{Alk} = [\text{Na}^{+}] + [\text{K}^{+}] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + \dots - [\text{Cl}^{-}] - [\text{NO}_3^{-}] - 2[\text{SO}_4^{2-}] - \dots \quad (10)$$

마그네슘 이온이 수중 alkalinity에 미치는 영향은 대양 중앙 해령(mid-ocean ridges)에서의 반응 기작을 통해 실질적으로 확인할 수가 있다. 이곳에서의 열수 반응은 마그네슘 순환 및 해수의 alkalinity를 결정하는 핵심적 역할을 한다. 그리고 이 지역에서의 수중 pH는 3 정도로 심해의 pH와 견주어 비교적 낮은 수치를 보인다. 이는 마그네슘의 손실에 의한 것으로 설명되는데, 예로 식 (11)의 과정과 같이 수체에서 감람석(olivine)이 사문석화 작용을 거치는 동안 수중 풍부히 존재하는 Mg^{2+} 이 H^{+} 로 치환되는 과정을 통해 전체 alkalinity를 감소시키기 때문임이 제기되었다(Albarede, 2003).



수 환경에 있어 pH는 생물의 분포와 번성을 결정하는 핵심 조건으로 수체의 산성도가 높아지면 생물의 생리적인 과정에 직접적으로 관여하여 영향을 미칠 수 있고, 유독 중금속의 농도 변화를 유도하여 간접적으로 영향을 끼칠 수도 있다. pH에 대한 내성 한계는 기타 조건들과 더불어 동식물의 종류에 따라 다르지만, 대부분의 생물은 pH 4.5 미만에서는 생존을 유지하거나, 번식할 수 없다. 이렇듯 다수의 수생생물들이 산성 조건의 pH 환경에서 정상적인 생장을 이어나가지 못하는 주요한 이유 중 하나는 수체에 존재하는 또 다른 무기물인 알루미늄 때문인 것으로 알려져 있다. 중성이거나 알칼리성 pH 수준의 수계에서 알루미늄은 불용성이지만, 산성의 물에서는 해리되어 대부분의 수생생물에 대해 고도의 유독성을 나타낸다. 따라서 일반적으로 수생 개체군을 감소시키는 효과를 갖는 것으로 확인되었다 (Smith and Smith, 2005).

본 연구에서는 예측된 수온 상승에 대해 수체 내 존재하는 마그네슘 이온의 안정영역의 변화 과정을 제시하여 수 환경 하에서의 그 의미를 고찰한 바, 향후 대책 수립 등에 필요한 기초 자료로써 기능하고자 하였다. 즉, 고온 상태의 외부 조건에서는 수중 마그네슘 이온의 안정영역이 감소하는 경향을 갖는 것으로 나타났으며, 이렇듯 생물체 내에서 필수 미량원소의 역할을 하는 마그네슘의 농도 변화는 수 생태계 유지에 영향을 미칠 뿐 아니라, 수중 alkalinity에 관여하는 바 그 영향이 수생생물의 활성 가능 여부에까지 이어질 것으로 고찰되었다.

4. 결론

본 연구에서는 기존의 표준 온도 조건 하에서의 마그네슘 E_h -pH diagram과 비교해 30°C, 50°C, 그리고 100°C의 상승한 온도에서의 마그네슘 화합물들의 분포 변화를 살펴본 바, 마그네슘 2가 양이온의 안정 범위가 점차로 축소되는 경향을 발견하였고 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 제시된 E_h -pH diagram 상에서 온도 변화에 따라 Mg^{2+} 의 존재 범위가 감소하는 것의 원인은 수온 상승에 대한 물의 안정 영역의 축소 및 마그네슘 이온과 연관된 $Mg(s)$, $Mg(OH)_2(s)$, 그리고 $MgO(s)$ 로의 세 가지 과정이 흡열 반응($\Delta H > 0$)임에 의한 것이다.
- 2) 기존의 Mg Pourbaix diagram에 통합되어 다뤄진 MgO 와 $Mg(OH)_2$ 화합물의 관계를 구분하여 MgO 및 Mg^{2+} , 그리고 $Mg(OH)_2$ 및 Mg^{2+} 의 반응 과정에 따라 수중 pH가 산성 혹은 중성에 가까워질수록 수중 MgO 가 수화된 상태의 $Mg(OH)_2$ 화합물이 더욱 우세하게 존재함을 나타내었다.
- 3) 수체의 온도가 상승함에 따라 수 생태계를 지탱하는 마그네슘이 이용되는 형태인 자유 2가 양이온 상태의 존재영역이 감소되어 결과적으로 마그네슘이 생물체에 제한적으로 섭취될 것으로 예상되는 바, 수 생태계의 생장을 유지하는데 영향을 미칠 것으로 사료된다.
- 4) 온도 상승에 의해 마그네슘 이온이 안정적으로 존재하

는 영역이 변화하여 수중 마그네슘 이온의 활용 가능성이 낮아짐에 따라 수중 alkalinity가 감소해 외부 환경 요인에 대한 산성화 정도에 민감하게 반응할 것으로 평가하였다.

사 사

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2009-0093461).

참고문헌

- 오훈일, 이형주, 문태화, 노봉수, 김석중(2008). *식품화학*, 수확사.
- 박병각(1994). *물리화학*, 탐구당.
- Albarede, F. (2003). *Geochemistry*, Cambridge University Press, UK.
- Atkins, P. and Paula, J. (1978). *Physical Chemistry*, Oxford University Press, UK.
- Berman, R. G., and Brown, T. H. (1985). Heat capacities of minerals in the system $Na_2O-K_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-H_2O-CO_2$; Representation, estimation, and high temperature extrapolation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **89**, pp. 168-183.
- Beverkog, B. and Puigdomenech, I. (1996). Revised Pourbaix diagrams for iron at 25-300°C. *Corrosion Science*, **38**(12), pp. 2121-2135.
- Beverkog, B. and Puigdomenech, I. (1997a). Revised pourbaix diagrams for chromium at 25-300°C. *Corrosion Science*, **39**(1), pp. 43-57.
- Beverkog, B. and Puigdomenech, I. (1997b). Revised pourbaix diagrams for nickel at 25-300°C. *Corrosion Science*, **39**(5), pp. 969-980.
- Beverkog, B. and Puigdomenech, I. (1997c). Revised pourbaix diagrams for zinc at 25-300 °C. *Corrosion Science*, **39**(1), pp. 107-114.
- Chena, J., Dong, J., Wanga, J., Hana, E., and Kea, W. (2008). Effect of magnesium hydride on the corrosion behavior of an AZ91 magnesium alloy in sodium chloride solution. *Corrosion Science*, **50**, pp. 3610-3614.
- Chivot, J., Mendoza, L., Mansour, C., Pauporte, T., and Cassir, M. (2008). New insight in the behaviour of Co-H₂O system at 25-150°C based on revised Pourbaix diagrams. *Corrosion Science*, **50**, pp. 62-69.
- CRC. (1990). *Metal Ions in Biological Systems*, H. Sigel and A. Sigel (eds.), **26**, Marcel Dekker, New York.
- CRC. (2008). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th edition*, D. R. Lide et al. (eds.), CRC press, USA.
- Donnelley, R. R. and Sons Company (1992). *Lange's Handbook of Chemistry, 4th edition*. A. D. John (ed.), McGraw-Hill, New York.
- Fenton, D. E. (1995). *Biocoordination Chemistry*, Oxford University Press, UK.
- Holland, T. J. B. and Powell, R. (1998). An internally consistent thermodynamics dataset for phases of petrologic interest.

- Journal of Metamorph. Petrol.*, **16**, pp. 309-343.
- Holland, T. J. B., Redfern, S. A. T., and Pawley, A. R. (1996). Volume behavior of hydrous minerals at high pressure and temperature; 1. Compressibilities of lawsonite, zoisite, clinozoisite, and diaspore. *American Mineralogist*, **81**(3-4), pp. 341-348.
- Martin, J. H. and Knauer, G. A. (1973). Elemental composition of plankton. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **37**(7), pp. 1639-1653.
- Mineralogical society of America geochemical society (MSA) (2009). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 70; *Thermodynamics and Kinetics of Water-rock Interaction*, H. O. Eric and S. Jacques (eds.), MSA, USA.
- NOAA (2010). <http://www.osdpd.noaa.gov/data/sst/contour/global-100.c.gif/>.
- Pawley, A. R., Redfern, S. A. T., and Holland, T. J. B. (1996). Volume behavior of hydrous minerals at high pressure and temperature; 1. Thermal expansion of lawsonite, zoisite, clinozoisite, and diaspore. *American Mineralogist*, **81**(3-4), pp. 335-340.
- Smith, T. M. and Smith, R. L. (2005). *Elements of Ecology*, Pearson Education, USA.
- Taiz, L. and Zeiger, E. (2010). *Plant Physiology*, 5th ed., Sinauer Associates, Inc, USA.