

해수의 전기전도도에 미치는 압력의 영향 (I)

—고압하에서의 해수의 비전도도—

金 章 亮* · 黃 金 小*

THE EFFECT OF PRESSURE ON THE ELECTRICAL
CONDUCTIVITY OF SEA WATER(I)

—The Specific Conductance of Sea Water under High Pressure—

Chang-Yang KIM* and Kum-Sho HWANG*

The properties of sea water in deep-sea are still quite poorly understood, even though those of the surface water have been sufficiently investigated.

In this study, the specific conductance of sea water was measured under the circumstances: pressure of 1 to 2,000 bars and temperature 10 to 35°C as well as over the concentration of 6.228 to 19.372 per mil chlorinity. The specific conductance gave the linearity with the given pressure. The initial slope, $\Delta\kappa/\Delta P$, of the specific conductance κ versus the pressure P over the pressure 1 to 1,000 bars showed a large positive value, but the second slope over the pressure 1,000 to 2,000 bars was relatively less positive value. And our equations were comparable with the empirical formular obtained by Horne et al. (1963).

서 론

수용액의 전기전도도는 전해질의 성질이나 농도 온도 및 압력등에 의존하므로 해수의 성질을 조사하는데 가장 좋은 방법중의 하나가 된다. 1기압에서 해수의 전기전도도에 미치는 농도(염분량)와 온도의 영향을 Thomas *et al.* (1934)이 보고한 이후 처음으로 Hamon(1958)은 염소량 19.7‰인 일정 농도의 표준해수로 몇몇 온도에서 압력의 영향을 조사하며 압력계수를 측정함과 있으며 Horne과 Frysinger (1962, 1963)는 압력을 10db에서 13,800db까지 변화시키면서 비전도도값을 측정했을때 비전도도와 압력 사이에 직선관계가 성립됨을 밝혔다. 역시 해수의 전도도에 미치는 압력의 영향을 조사하기 위해 Bra-dshaw와 Schleicher(1965)는 염분의 농도가 31, 35, 39‰인 표준 해수에 대해서 온도를 5°C간격으로 0°C에서 25°C까지, 압력을 0db에서 10,338db까지 변화시키면서 전도도를 측정하고 실험식을 제안하였다.

실험식은 측정치로 0.005% 오차 범위내에서 일치한다고 보고한 바 있다.

그러나 해수의 더욱 정확한 성질을 알리고 하면 당량 전도도나 물전도도를 아는것이 편리하다. 당량 전도도나 물전도도를 얻으려면 용액의 비전도도와 용액의 농도 또는 활동도를 알아야 한다. 더구나 해수는 여러가지 전해질이 혼합된 복잡한 용액이므로 단순한 농도나 활동도를 쉽게 측정할 수 없다. 특히 진한 용액에서는 활동도를 알아야 하는데 이에대한 고압에서의 연구가 거의 이루어지지 않았다. 현재까지 해수에 대한 고압에서의 연구는 주로 비전도도 측정에 그치고 압력도 1,300 bar 정도까지가 대부분이다.

최근의 더 높은 압력에서의 연구결과(Marshall, 1969)에 의하면 해수처럼 진한용액의 성질은 적어도 2,000bar이상 범위까지 연구해야 그의 특성을 알 수 있다고 한다. (Hwang, 1970)그래서 본실험에서는 압력 1~2,000 bar범위와 온도 10~35°C 범위에서

* 부산수산대학, National Fisheries University of Busan

해수의 비전도도를 측정하고, 아울러 표준해수의 농도(6.228~19.372, Cl%)를 바꾸어 가면서 실험하여 이에 대한 타당한 실험식을 구하고자 했다.

실험방법

1. 용액의 조제

표준해수는 I. A. P. O. Standard sea water service로부터 구입한 염소량 19.372%(Denmark계)를 사용하였고 염소량 19.372%이하의 해수용액은 이온교환수지를 통한 전도수로 끓여서 사용했다. (Millero *et al.*, 1976) 그리고 KCl은 Merk계 특급을 그대로 사용했다.

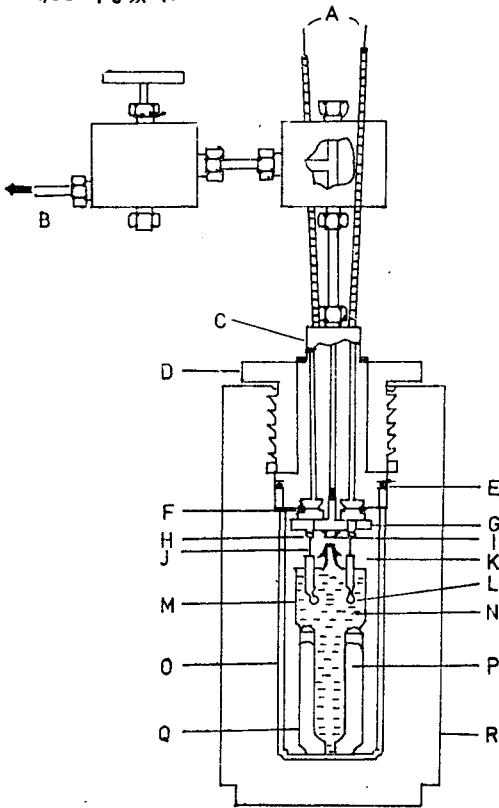


Fig. 1. Sketch of conductance cell and pressure vessel. A; Electrical leads to bridge, B; To pump and gauge, C; Electrical head, D; Gland nut, E; O-ring, F; O-ring, and mica electrical seal, G; Bakelite seals, H; Stainless lead, I; Retaining screw, J; Platinum wire, K; Oil, L; Platinum wire, electrode, M; Conductance glass cell, N; Solution, O; Liner, P; Mercury, Q; Glass holder, R; Stainless steel vessel.

2. 고압측정기의 제조

고압발생장치는 Nova(Swiss)회사의 압력발생펌프(4,000 bar)와 받브(4,000 bar) 및 압력유도판(4,000 bar)을 수입하여 조립했으며 가압용기는 SKD합금을 시중에서 구입하여 최대압력내성을 감안한 두께를 유지하도록 깎아서 제조하였다. 대략의 모양(Hwang *et al.*, 1973)은 Fig. 1과 같다. 측정용 전도도용기는 Pyrex유리로 제조하고 백금극을 봉입한후 백금혹 도금을 하여 KCl표준용액으로 cell constant를 정하여 사용하였다. 압력전도액은 Spindel oil를 사용했으며 측정된 저항치에서 용기자체(oil포함)와 용매의 값을 보정하였다.

3. 저항의 측정

용액의 임피던스는 Wayne-Kerr-Bridge를 만들어 측정하였다. Bridge조립에 사용한 가변 저항 및 가변용량(Condenser)계, 연결장치 및 지시기는 모두 Rhode Schwarz(Germany)회사제를 사용하였다. Bridge 내의 저항과 용량은 직렬로 연결했고 용기내부의 저항과 용량은 병렬이라고 생각하여 계산했다.

결과 및 고찰

해수의 비전도도를 압력 1bar에서 2,000bar까지, 온도를 5°C간격으로 10°C부터 35°C까지 바꾸어 가면서 변화를 측정하고 아울러 심도의 영향을 보기 위해 농도를 바꾸어 가면서 측정하였다. 해수의 농도는 깊이에 따라서 현저히 변하므로 농도와 압력과의 영향을 조사하였다. 비전도도 $\kappa_{P,T}$ 측정계에서 저항 $R_{P,T}$ 를 측정하여는 다음식으로부터 구했다.

$$\kappa_{P,T} = \kappa_{P,T} / R_{P,T} \quad (1)$$

(1)식에서 $\kappa_{P,T}$ 는 임의의 압력 P 와 온도 T 에서의 용기항수이고 $R_{P,T}$ 는 용기내부의 저항과 용량이 병렬이라고 생각하여 보정한 저항값이다, Table 1 부터 Table 6 까지 얻어진 각각의 비전도도를 고찰해보면 일정온도와 일정농도에서 압력이 증가하면 비전도도는 증가하였다. 해수는 1 bar에서도 이온상태, 이온쌍상태, 및 착이온상태로 존재하는 복잡한 전해질중의 하나라고 Horne *et al.* (1964)이 보고한바 있다. 따라서 압력을 2,000 bar까지 가해 주면 강한 수소결합으로 이온간에 형성된 내부 물분자층을 완전히 파괴시켜 전기전도도가 증가하게 될뿐만 아니라 착이온상태로 존재하던 이온종들을 이온쌍상태로 해

Table 1. The effect of pressure on the specific conductance of sea water. Cl=6.228‰

Press. (bars)	Specific conductance ($\kappa \times 10^3, \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)					
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C
1	12.26	13.82	15.50	17.44	18.94	20.66
100	12.42	13.99	15.59	17.52	19.07	20.77
200	12.56	14.17	15.68	17.59	19.21	20.88
300	12.72	14.30	15.84	17.67	19.35	21.05
400	12.86	14.40	16.00	17.79	19.50	21.16
500	13.01	14.51	16.16	17.91	19.64	21.27
600	13.16	14.61	16.29	18.03	19.74	21.39
700	13.29	14.72	16.43	18.12	19.84	21.50
800	13.40	14.83	16.53	18.20	19.94	21.62
900	13.52	14.94	16.64	18.28	20.04	21.74
1000	13.61	15.06	16.74	18.37	20.09	21.86
1200	13.70	15.17	16.85	18.45	20.19	21.92
1400	13.80	15.29	16.64	18.53	20.29	21.98
1600	13.90	15.38	16.74	18.58	20.35	22.04
1800	13.99	15.47	16.84	18.63	20.40	22.10
2000	14.07	15.53	16.92	18.71	20.45	22.17

Table 2. The effect of pressure on the specific conductance of sea water. Cl=9.063‰

Press. (bars)	Specific conductance ($\kappa \times 10^3, \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)					
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C
1	17.83	19.84	22.10	24.57	26.99	29.61
100	17.99	20.04	22.29	24.80	27.27	29.83
200	18.16	20.19	22.48	25.03	27.46	30.06
300	18.28	20.35	22.67	25.19	27.65	30.17
400	18.45	20.50	22.87	25.35	27.84	30.29
500	18.63	20.72	23.00	25.51	27.94	30.40
600	18.80	20.88	23.13	25.60	28.14	30.52
700	18.98	20.99	23.27	25.76	28.34	30.64
800	19.17	21.10	23.41	25.85	28.44	30.76
900	19.31	21.22	23.55	25.93	28.54	30.88
1000	19.40	21.33	23.69	26.10	28.65	31.00
1200	19.50	21.50	23.83	26.19	28.75	31.12
1400	19.59	21.74	23.97	26.28	28.85	31.24
1600	19.69	21.92	24.05	26.36	28.96	31.36
1800	19.79	22.04	24.12	26.45	29.07	31.49
2000	19.84	22.17	24.19	26.54	29.17	31.61

리하게 하므로 압력이 증가하면 자연히 전도도는 증가하게 된다. 즉 압력을 점점 가해주면 이온과 물분자간에 형성된 구조의 변경으로 수화수가 감소하게 되므로, 단위부피당 하전울뎀 이온종들의 농도가 증가하여 결과적으로 비전도도는 증가하게 된다. 또한 일정압력과 일정농도에서 염소량이 진한농도에서 묽

Table 3. The effect of pressure on the specific conductance of sea water. Cl=11.628‰

Press. (bars)	Specific conductance ($\kappa \times 10^3, \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)					
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C
1	22.87	25.76	28.96	32.13	35.11	38.52
100	23.07	26.10	29.17	32.26	35.42	38.90
200	23.27	26.45	29.23	32.39	35.74	39.28
300	23.48	26.72	29.39	32.52	36.07	39.48
400	23.69	26.90	29.50	32.65	36.23	39.68
500	23.97	27.08	29.61	32.79	36.40	39.87
600	24.19	27.36	29.83	32.93	36.57	40.08
700	24.42	27.55	30.06	33.06	36.74	40.28
800	24.64	27.75	30.17	33.34	36.91	40.28
900	24.80	27.94	30.29	33.62	37.08	40.49
1000	24.95	28.04	30.52	33.77	37.25	40.49
1200	25.11	28.14	30.76	33.91	37.43	40.69
1400	25.27	28.24	31.00	34.06	37.61	40.90
1600	25.35	28.34	31.24	34.20	37.79	40.90
1800	25.43	28.34	31.49	34.35	37.97	40.90
2000	25.51	28.44	31.61	34.35	37.97	41.11

Table 4. The effect of pressure on the specific conductance of see water. Cl=14.311‰

Press. (bars)	Specific conductance($\kappa \times 10^3, \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)					
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C
1	28.13	31.12	34.80	38.52	42.21	46.40
100	28.44	31.49	35.27	38.90	42.66	46.68
200	28.75	31.87	35.58	39.28	43.13	46.95
300	29.07	32.26	35.91	39.48	43.60	47.23
400	29.17	32.52	36.23	39.87	43.84	47.52
500	29.28	32.65	36.40	40.08	44.08	47.80
600	29.39	32.79	36.74	40.28	44.33	48.09
700	29.50	33.06	36.91	40.49	44.33	48.38
800	29.61	33.34	37.08	40.69	44.58	48.68
900	29.72	33.62	37.25	40.90	44.58	48.68
1000	29.94	33.77	37.43	41.11	44.83	48.68
1200	30.06	34.06	37.61	41.33	44.83	48.98
1400	30.29	34.20	37.79	41.55	44.83	48.98
1600	30.52	34.35	37.97	41.55	45.09	49.29
1800	30.76	34.50	38.15	41.55	45.09	49.29
2000	30.88	34.80	38.33	41.76	45.09	49.29

해수의 전기전도도에 미치는 압력의 영향 (1)

은농도로 감소하므로써 해수의 비전도도는 역시 감소하는 경향을 보여 주었다. 그러나 일정압력과 일정한 온도에서 온도를 높인결과 비전도도는 오히려 증가하였다. 이와같은 원인은 온도가 높아지므로써 이온의 이동속도를 결정하는 활성화에너지증가와 용매의 점도 감소 때문이다.

Table 5. The effect of pressure on the specific conductance of sea water. Cl=16.408‰

Press. (bars)	Specific conductance ($\kappa \times 10^3, \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)					
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C
1	32.26	36.70	40.90	45.09	50.22	53.98
100	32.93	37.05	41.33	45.60	50.54	54.72
200	33.48	37.25	41.76	46.13	50.87	55.10
300	33.77	37.43	41.98	46.40	50.87	55.49
400	33.91	37.61	42.21	46.68	51.19	55.49
500	34.20	38.52	42.43	46.95	51.53	55.88
600	34.50	38.52	42.89	46.95	51.53	55.88
700	34.80	38.90	43.13	47.23	51.86	56.28
800	35.11	39.09	43.36	47.52	52.20	56.68
900	35.27	39.28	43.60	47.52	52.20	57.09
1000	35.58	39.48	43.60	47.80	52.55	57.09
1200	35.74	39.68	43.84	48.09	52.55	57.50
1400	33.07	40.08	44.33	48.38	52.90	57.92
1600	36.40	40.28	44.33	48.68	53.26	57.92
1800	36.40	40.28	44.33	48.68	53.26	58.35
2000	36.40	40.49	44.58	48.98	53.62	58.35

Table 6. The effect of pressure on the specific conductance of sea water. Cl=19.372‰

Press. (bars)	Specific conductance ($\kappa \times 10^3, \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)					
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C
1	38.08	41.63	46.81	51.86	57.00	62.48
100	38.08	42.30	47.37	52.38	57.50	62.48
200	38.63	42.99	48.03	53.26	57.92	62.98
300	38.99	42.99	48.36	53.62	58.35	63.48
400	39.48	43.46	48.47	53.62	58.69	63.99
500	39.87	43.67	48.71	53.98	59.22	63.99
600	40.22	44.16	48.98	54.35	59.22	64.51
700	40.28	44.65	49.29	54.72	59.57	64.51
800	40.69	44.83	49.59	54.72	59.66	64.51
900	41.11	45.09	49.91	55.10	60.11	65.04
1000	41.33	45.09	50.22	55.10	60.11	65.04
1200	41.76	45.24	50.41	55.49	60.57	65.58
1400	41.76	45.81	50.70	55.88	60.57	65.58
1600	41.76	46.03	50.87	55.88	60.57	66.13
1800	41.76	46.03	50.87	56.08	61.04	66.13
2000	41.87	46.24	50.70	56.28	61.04	66.13

Fig. 2. 는 염소량이 6.228%인 해수의 압력변화에 따른 전도도 값을 도식한 것이다.

압력이 1 bar에서 1,000 bar까지 거의 직선 관계가 성립되었고 1,000 bar 근처까지 증가는 완만하였으며, 1,000~2,000 bar 사이에서는 1,000 bar까지 보다 증가율이 낮았다. 그래서 1~1,000 bar까지를 하나의 직선 관계로 보고, 1,000~2,000 bar까지를 또 하나의 다른 직선관계로 볼 수 있다. 이들 직선의

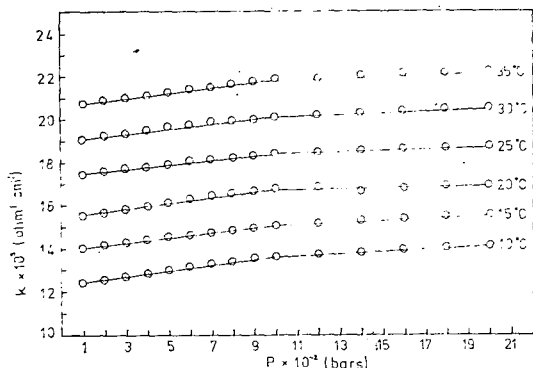


Fig. 2. Specific conductance of 6.228 per mil chlorinity sea water.

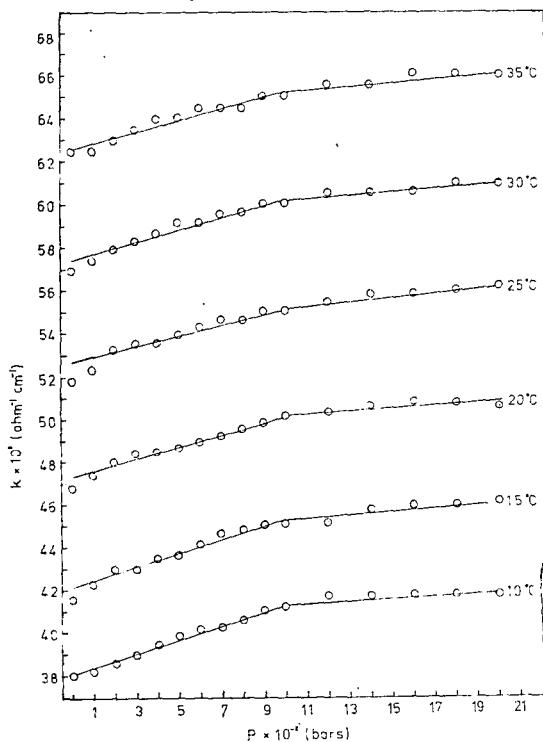


Fig. 3. Specific conductance of 19.327 per mil chlorinity sea water.

기울기와 범위는 온도와 농도에 따라 약간씩 다른 값을 가진다. 온도가 낮은 범위에서는 직선성이 농도의 넓은 범위까지 잘 성립하였다.

Horne *et al.* (1963)은 0~25°C범위에서 압력에 따른 전도도를 측정하여 다음과 같은 압력과 전도도의 관계식을 얻은 바 있다.

$$\kappa_{P,T} = \kappa_{1,T} + C'P \quad (2)$$

사용한 해수의 염소량이 19.376%, 17.61% 및 9.680%일때 (2)식의 C'값은 각각 $4.02 \pm 0.60 \times 10^{-6}$, $3.53 \pm 0.33 \times 10^{-6}$ 및 $2.11 \pm 0.09 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 가 된다고 했으며 실제 해양학적 관심이 되는 압력범위가 1 bar에서 689 bar범위이므로, (이 압력범위에서 (2)식은 대단히 정확한 직선관계가 얻어지므로) 염소농도(CI)을 고려한 (2)식을 다음과 같이 다시 나타내바 있다.

$$\kappa_{P,T,CI} = (0.35 \pm 0.25 + 0.185 \pm 0.028CI) \times 10^{-6} P \quad (3)$$

(3)식에서 압력에 따른 비전도도의 기울기(C')와 염소량(CI)사이에는 직선관계가 있고 이 직선의 기울기값은 $0.185 \pm 0.028 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{mil}$ 이며, 절편값은 $0.35 \pm 0.25 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 이다. 본실험에서도 압력변화에 대한 비전도도값을 도식하면 Fig. 4 와 Fig. 5 처럼 두개의 직선관계가 잘 성립되었고, 첫번째 직선식의 기울기와 절편값들을 Table 7 과 Table 8 에 나타내었다.

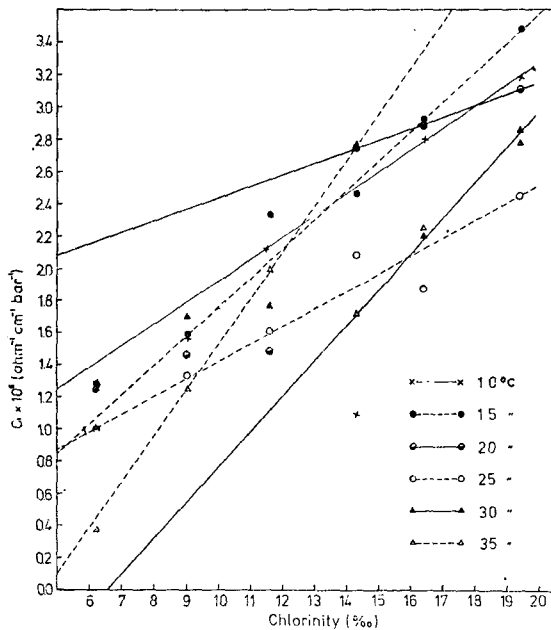


Fig. 4. Variation of the empirical constant C_1 with chlorinity.

Table 7. Relationship between the conductance at 1 atmosphere and the conductance at some pressure P ($k_{P,T} = k_{1,T} + C_1 P$)

Temp. (°C)	Slope, ($C_1 \times 10^8, \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)					
	6.228‰	9.063‰	11.628‰	14.311‰	16.408‰	19.372‰
10	1.29	1.56	2.12	1.09	2.80	3.19
15	1.25	1.59	2.33	2.46	2.92	3.48
20	1.27	1.46	1.48	2.75	2.88	3.11
25	1.00	1.33	1.61	2.08	1.88	2.45
30	1.01	1.71	1.77	1.74	2.20	2.88
35	1.09	1.25	2.20	2.77	2.25	2.78

Table 8. Variation of the empirical constant C_1 ($\times 10^8, \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$) with chlorinity

Temp. (°C)	a_1	b_1
10	0.671	1.250
15	0.908	0.850
20	0.318	2.086
25	0.550	0.870
30	1.119	-0.350
35	0.671	1.250

$$C_1 = a_1 Cl(\text{‰}) + b_1$$

Table 9 와 Table 10 은 1,000 bar부터 2,000 bar까지 압력을 변화시켰을때 얻어진 두번째 직선의 기울기와 절편값들이고 Fig.5 는 이값들을 도시한 것이다. 특히 10°C에서 둘째 직선의 기울기 C_2 값과 염소량을

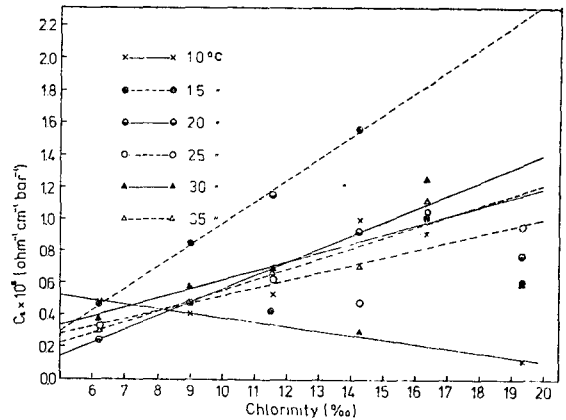


Fig. 5. Variation of the empirical constant C_2 with chlorinity.
을 도시하니 음의 기울기값이 었다.

Table 9. Relationship between the conductance at 1 atmosphere and the conductance at some pressure P ($k_{P,T} = k_{1000,T} + C_2 P$)

Temp. (°C)	Slope, ($C_2 \times 10^8, \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)					
	6.228‰	9.063‰	11.628‰	14.311‰	16.408‰	19.372‰
10	0.48	0.42	0.54	1.00	0.92	0.12
15	0.47	0.85	0.43	1.56	1.01	0.63
20	0.25	0.49	1.15	0.92	0.93	0.78
25	0.32	0.48	0.62	0.47	1.05	0.95
30	0.38	0.58	0.69	0.29	1.25	0.60
35	0.32	0.47	0.67	0.71	1.12	0.63

Table 10. Variation of the empirical constant C_2 ($\times 10^6$, $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$) with chlorinity

Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	a_2	b_2
10	-0.140	0.522
15	0.675	0.300
20	0.420	0.143
25	0.238	0.287
30	0.278	0.350
35	0.329	0.224

$$C_2 = a_2 \text{Cl}(\%) + b_2$$

요 약

혼합된 전해질 용액의 성질은 비교적 많이 연구되어 있으나 해수는 대단히 복잡한 전해질이므로 아직까지 밝혀지지 않은 부분이 많다. 특히 심해수는 높은 압력하에 있으므로 더욱 밝혀지지 않고 있으며, 근간에 고압하에서 해수연구가 수행되고 있는 실정이다. 본실험에서는 압력(1~2,000 bar)과 온도(10~35 $^{\circ}\text{C}$)에 따른 해수의 전기전도도를 측정하고 아울러 심도의 영향을 보기위해 농도(6.228~19.372, Cl%)를 바꾸어 가면서 실험한결과 비전도도와 압력사이에는 두개의 직선관계가 있음을 알았다. 첫번째 직선은 압력이 1~1,000 bar범위에서 비교적 가파른 양의 기울기를 보여 주었지만, 두번째 직선은 1,000~2,000 bar 범위에서 완만한 기울기값을 보여주었고 이들 결과를 Horne *et al.* (1963)이 구한결과와 비교 검토하였다.

본실험중 방향을 제시해 주시고 많은 조언을 주신 황정의 교수님과 실험측정에 협조해 주신 차성규씨께 사의를 표합니다.

문 헌

Bradshaw, A. and K. K. Schleicher (1965) : The effect of pressure on the electrical conductance of sea water. *Deep-Sea Res.* 12, 151-162.

Hamon, B. J. (1958): The effect of pressure on the electrical conductivity of sea water. *J. Mar. Res.* 16, 83-89.

Horne, R. A. and G. R. Frysinger (1962) : The effect of pressure on the electrical conductivity of sea water. Arthur D. Little, Inc. Project Trident. Tech Report NO. 12702826, 65p.

_____ and _____ (1963) : The effect of pressure on the electrical conductivity of sea water. *J. Geophys. Res.* 68(7), 1967-1973.

Hwang, J. U., H. D. Lüdemann and D. Hartmann (1970): Die elektrische Leitfähigkeit konzentrierter wässriger Alkalihalogenidlösungen bei hohen Drucken und Temperaturen. *High temp. - High press.* 2, 651-669.

Thomas, B. D., T. G. Thompson and C. L. Utterback (1934): The electrical conductivity of sea water. *Conseil. Perm. Intern. l' Explor. de la Mer., J. du Conseil.* 19, 28-35.