

편마암-물 반응계에서 지하수의 지화학적 진화 및 이차광물 생성에 관한 반응경로 모델링

Reaction Path Modelling on Geochemical Evolution of Groundwater and Formation of Secondary Minerals in Water-Gneiss Reaction System

정찬호 (Chan Ho Jeong)* · 김천수 (Chun Soo Kim)*
김통권 (Tong Kwon Kim)** · 김수진 (Soo Jin Kim)***

*한국원자력연구소 후행핵연료주기연구그룹

(Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-600, Korea)

**한국자원연구소 환경지질부

(Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Taejeon 305-350, Korea)

***서울대학교 지질학과

(Dept. of Geological Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

요약 : 선캠브리아기 편마암으로 구성되어 있는 충남 유구지역 수리치의 200m 시추공에서 지하수와 암석 상호간에 진행된 반응경로를 EQ3NR/EQ6 프로그램을 이용하여 모델링하였다. 시추공 지하수의 화학성분과 시추코아내 이차광물의 종류 및 산출양상은 이미 저자들에 의해 밝혀진 바 있으며, 본 연구에서는 이를 바탕으로 지하수의 진화과정과 이차광물의 생성순서를 모델링하였다. 초기 반응물은 시추공 인근의 지표수를 이용하였고, 모델링에 필요한 입력자료로 편마암의 구성광물에 대한 광물조성비, 화학조성값, 물-암석 반응비, 반응에 유효한 광물의 표면적, 각 광물별 용해속도 등은 실측값을 사용하거나 기존 문헌에서 제시된 값을 근거로 모델 fitting에 의해 결정하였다. 반응계로는 열극암반에서 지하수의 반응특성을 반영할 수 있는 flow-centered flow through open 계로 선택하였다. 모델링에 의한 물의 진화단계로 볼 때 Na-HCO₃형 지하수의 특성과 잘 일치한다. pH는 반응초기 6.86에서 출발하여 9.45까지 상승하며, 반응평형상태에 도달하는데는 약 133년의 시간이 소요된다. 생성되는 이차광물의 순서는 캐오리나이트, 스펙타이트, 스틸바이트, 새포나이트, 백운모, 메소라이트, 세라도나이트, 정장석, 방해석 등의 순이다. 모델링결과는 분석된 심도별 지하수의 pH, 화학성분, 확인된 이차광물의 생성순서, 그리고 tritium에 의한 연대와 비교적 잘 일치하였다. 모델링결과에 대한 신뢰도는 주어진 입력 자료의 정확성과 가정조건의 타당성을 바탕으로 한다. 자연환경에서의 진행되는 물-암석 상호 반응 현상해석에 EQ3NR/EQ6 프로그램의 적용은 물-암석 비율, 유효반응표면적에 대한 측정기술과 광물의 용해속도 등에 대한 데이터의 축적이 가장 중요한 문제로 판단된다.

ABSTRACT : The reaction path of water-gneiss in 200 m borehole at the Soorichi site of Yugu Myeon, Chungnam was simulated by the EQ3NR/EQ6 program. Mineral composition of borehole core and fracture-filling minerals, and chemical composition of groundwater was published by authors. In this study, chemical evolution of groundwater and formation of secondary minerals in water-gneiss system was modelled on the basis of published results. The surface water was used as a starting solution for reaction. Input parameters for modelling such as mineral assemblage and their volume percent, chemical composition of mineral phases, water/rock

ratio, reactive surface area, dissolution rates of mineral phases were determined by experimental measurement and model fit. EQ6 modelling of the reaction path in water-gneiss system has been carried out by a flow-centered flow through open system which can be considered as a suitable option for fracture flow of groundwater. The modelling results show that reaction time of 133 years is required to reach equilibrium state in water-gneiss system, and evolution of present groundwater will continue to pH 9.45 and higher Na ion concentration. The secondary minerals formed from aqueous phase are kaolinite, smectite, stilbite, saponite, muscovite, mesolite, celadonite, microcline and calcite with increasing time. Modelling results are comparatively well fitted to pH and chemical composition of borehole groundwater, secondary minerals identified and tritium age of groundwater. The EQ6 modelling results are dependent on reliability of input parameters : water-rock ratio, effective reaction surface area and dissolution rates of mineral phases, which are difficult parameters to be measured.

서 론

지질환경에서 진행되는 물-암석 반응은 인간환경에게 여러 가지 유익한 결과와 유해한 결과를 동시에 가져다 준다. 예를 들면, 금속 및 석탄 광산에서의 폐수는 강수 또는 지하수와 반응하여 지표수 및 지하수를 산성화시키거나 중금속, 황산염의 농도를 증가시켜 수계를 오염시킬 수 있고, 순수한 화강암지역에서 물-암석 상호반응은 특정 중금속을 흡착할 수 있는 이차광물을 생성하면서 약알카리성의 신선한 지하수를 제공한다. 이러한 물-암석 상호반응에 대한 연구는 방사성폐기물 처분과 같은 인류의 에너지 문제와 관련하여 생겨나는 환경문제 해결을 위하여 더욱 활발한 연구가 진행되어 왔다. 1970년대 말부터 미국을 비롯한 원자력선진국에서는 물-암석 반응경로를 열역학적 평형반응, 질량전달 (mass transfer) 개념, 반응시간 측면에서 이론적으로 예측하고자 하는 노력이 많은 지구화학자들에 의해 수행되어 왔으며 (Wolery, 1980 ; Kerrisk, 1983 ; Delany, 1985 ; Knauss and Peifer, 1986 ; Bruton, 1989 ; Bruton and Shaw, 1988 ; Sverjensky, 1993), 이와 관련한 많은 컴퓨터프로그램들이 개발되어왔다. 현재까지 개발된 물-암석 상호반응해석 프로그램으로는 WATEQ4F (Ball and Nordstrom, 1991), SOLVEQ/CHILLER (Reed, 1982), SOLMINEQ (Perkins et al., 1990), PHREEQE (Parkhurst et al., 1980), NETPATH (Plummer et al., 1991), EQ3NR/EQ6 (Wolery, 1979 ; 1983 ; 1992) 등이 있다. 국내에서

의 물-암석 상호반응에 대한 연구는 Jeong et al. (1994 ; 1995), Kim (1995), 이종운 등 (1996), Koh et al. (1996)에 의해 발표된 바 있다. 그러나 국내에서 지금까지 진행된 물-암석 상호반응에 대한 연구는 주로 물의 화학적 조성으로부터 광물의 용해 및 생성환경을 열역학적 평형관계로 설명하는 수준이고, 물-암석 반응에 따른 지하수의 지화학적 진화경로, 모암의 용해 및 이차광물의 생성 순서를 반응시간에 따른 정량적인 해석은 미비하였다.

방사성폐기물 처분과 관련하여 물-암석 상호반응의 중요성은 이러한 반응의 결과가 방사성핵종의 지화학적 거동에 미치는 영향 때문이다. 즉, 심부지층에 처분된 폐기물용기로부터 방사성핵종이 유출되어 지하수의 흐름과 함께 암석권으로 이동될 때 유해핵종은 광물과의 흡착반응, 이온교환, 표면침전과 같은 지화학적 반응 등을 통하여 그들이 인간환경으로의 이동되는 시간과 농도를 감소시키는 지연효과를 얻을 수 있다. 이와 관련된 지연계수를 구하는 것이 방사성폐기물 처분장 안전성 평가에 매우 중요한 과제중의 하나이다. 물-암석 반응계에서 핵종의 지화학적 반응은 접촉하는 광물의 표면 및 결정화학적 특성 그리고 지하수의 화학적 성분에 큰 영향을 받게 된다 (Cho et al., 1996 ; Jeong et al., 1996, Ticknor, 1995). 따라서 처분장 주변암반으로 유출된 핵종의 지화학적 거동에 영향을 미치는 지하수의 화학조성변화, 모암의 용해 및 이차생성광물 생성과 같은 물-암석 반응환경의 변화에 대해 정확한 평가가 이루어져

야만 처분장 안전성 평가가 가능하다.

본 연구에서는 선캠브리아기 화강편마암으로 구성되어 있는 (엄상호와 이민성, 1968), 충남 청양군 유구면 수리치지역의 시추공을 대상으로 편마암-물 반응계에 대한 반응경로를 EQ3/6 프로그램을 이용하여 모델링하고자 하였다. 화강암 또는 화강편마암과 같은 결정질암은 그들의 균질성, 낮은 투수성, 견고함 등의 이유로 방사성폐기물 처분장 모암의 후보암종으로서 고려되고 있다. 연구대상지역에는 50m 시추공 3개와 200m 시추공 1개가 존재한다. 시추공에 대한 지하수의 화학성분 및 시추코아의 모암과 열극광물에 대한 연구는 Jeong et al. (1994, 1995)에 의해 수행된 바 있다. 본 논문에서는 이러한 기초자료를 바탕으로 시추공지하수의 진화경로와 모암의 용해와 이차광물의 생성과정을 반응시간에 따라 모델링하였다.

EQ3NR/EQ6 프로그램

EQ3/6 프로그램은 미국의 Lawrence Livermore National Laboratory에서 개발한 컴퓨터 코드로 현재까지도 계속 발전시키고 있다 (Wolery, 1979; 1983; 1992). 이 프로그램은 두 개의 코드 EQ3NR과 EQ6으로 구성되며, 열역학적인 데이터베이스가 이온의 활동도에 따라 pre-processor인 EQPT에 의해 각각 계산된 후 주 프로그램에 지원된다. EQ3NR은 열역학적 평형 speciation solubility 코드로서 다양한 온도와 압력하에서 용액내 aqueous species의 분포를 결정하며, 고용체와 단일광물의 용해도, 산화환원 비평형의 정도를 결정할 수 있다. 아울러 EQ3NR은 수용액에서 광물의 용해, 산화환원과 같은 여러 가지 반응에 대한 포화지수와 열역학적 친화력을 계산한다. 주된 계산방식은 Hybrid Newton-Raphson technique (iteration)이며, 수렴하는 상호보완방법으로 Pre Newton-Raphson technique optimization을 이용한다. EQ6 프로그램은 반응경로를 추적하기 위한 코드이다. 이프로그램의 이론적 배경은 질량균형방정식 (mass balance equation), 질량작용방정식 (mass action equation), 질량전달방정식 (mass transfer equation) 등이며 열역학 데이터베이스를 지원받는다.

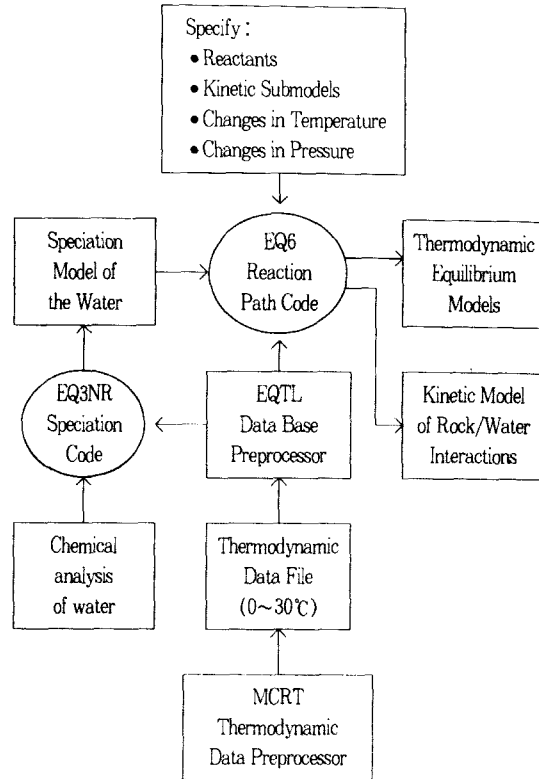


Fig. 1. The flow of information among the computer codes, EQPT, EQ3NR, and EQ6 (Wolery and Daveler, 1992).

EQ6는 용액 내 성분이 어떤 광물상에 대해 과포화되어 침전작용을 유도하는 암석과 액상 사이에 평형관계 등을 예측할 수 있다. EQ6는 반응진로를 실제 반응시간 또는 반응과정에 따른 고상-액상, 액상-액상계에서 평가할 수 있다. 이는 실제 반응속도 혹은 상대적인 반응율로서 반응경로를 계산할 수 있다. 프로그램은 열린계 (open system), 닫힌계 (closed system), 적정법 (titration), 유체-유체 혼합계 (fluid-fluid mixing) 등을 사용자가 선택하여 프로그램을 실행할 수 있다. Fig. 1은 EQPT, EQ3NR, EQ6 컴퓨터 코드 사이에 정보의 흐름도를 보여준다.

출발용액의 화학성분 및 EQ3NR 모델링

반응경로 모델링을 위한 출발용액은 시추공 주

Table 1. Chemical composition of surface water (S1) as starting water for the EQ6 simulation.

Elements	Na	Ca	Mg	K	HCO ₃	SO ₄	Cl	F	NO ₃	*Al	SiO ₂	Fe	pH	Eh (mV)
Conc. (mg/l)	3.2	2.6	1.4	1.1	14.0	3.9	3.7	—	0.4	0.025	8.8	0.001	6.86	33

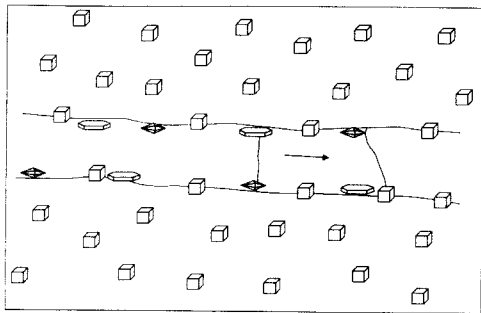


Fig. 2. Conceptual model of irreversible reaction in a fluid-centered flow through open system. The packet of water is shown in light gray. The arrow marks the direction of flow. The reactant is represented by the small cubes. The product minerals, depicted by diamond-shaped and tabular crystals, stick to the medium and become physically separated from the packet of water. Note that no product minerals appear ahead of the package of water, which is the first packet (Wolery and Daver, 1992).

변 지표수로 선택하였다. 즉, 지표수는 신선한 편마암과 반응하기 전에 토양층 또는 풍화대와 반응단계를 고려하여 모델링을 위한 출발용액으로 결정하였다. 사용된 지표수의 화학성분은 Table 1과 같다. Speciation 코드인 EQ3NR을 실행을 위한 입력자료는 지표수의 pH, Eh, 온도, 주요 및 미량 원소의 조성값 등이다. EQ3NR의 실행으로부터 이온들의 종분포와 광물에 대한 포화지수값을 얻을 수 있다. 또한 EQ3NR의 실행하여 만들어진 pickup 파일을 EQ6 프로그램과 결합시켜 반응경로 모델링에 활용되었다.

EQ6 모델링을 위한 입력자료

반응계의 선택

EQ6에서 반응경로 계산을 위해서 3개의 주요

Table 2. Mineral assemblage and chemical composition of the gneiss.

Mineral Phases	Chemical Composition	Volume %
Quartz	SiO ₂	31
Plagioclase	Or ₅₃ Ab ₄₇ An _{11.3}	25
Orthoclase	Or ₈₅ Ab ₁₅ An ₂	7
Biotite	Phlo ₉₅ Ann ₅	16
Muscovite (or sericite)	(K _{1.2} Na _{0.1})Al ₃ Fe _{0.3} Mg _{0.3} (Al _{1.5} Si _{1.5})O ₂ (OH) ₂	11
Chlorite	(Mg _{3.6} Fe _{0.7} Al _{2.6})(Al _{2.3} Si _{3.7})O ₂ (OH) ₂	7
Calcite	CaCO ₃	3

system 모델이 있다. 즉, titration, closed system, 그리고 fluid-centered flow-through open system 등이다. 본 연구에서는 결정질암에서 단열을 통한 지하수의 이동 특성을 반영할 수 있는 fluid-centered flow-through open system이 선택되었다. 물이 통과할 때 반응하게 되는 광물상은 균질한 암석매질을 이루는 것으로 가정되었다. 이차광물상은 물과 매질이 반응한 결과로 생성된다. 지하수가 이동함에 따라, 이차광물상은 지하수로부터 물리·화학적으로 분리된다. 따라서, 생성된 이차광물은 지하수 내에 다시 용해되지 않는다. 이와 같은 비가역적 반응계에 대한 개념적 모델은 Fig. 2에서 보여준다.

반응광물상

물과 반응하는 편마암의 광물상에 대한 화학 성분 및 체적분율은 Table 2에서 주어졌다. quartz, plagioclase, orthoclase, biotite, muscovite (or sericite), chlorite, calcite 등이 지하수 성분에 영향을 미칠 수 있는 반응물의 주요 구성 성분이다.

반응광물의 체적 분율뿐만 아니라 EQ6의 데이터 입력파일에서 요구되는 자료는 (1) 각 광물상의 성분이 순수광물 또는 고용체 여부, (2) 반응

Table 3. Rock recipe of gneiss for EQ6 simulation.

Minerals	Weight percent ^a	Moles of reactant ^b		Surface area ^c	
		(mole/g)	MORR	cm ² /g	Sk
Quartz	29.49	4.908E-03	4.231E-02	2945	25388
Plagioclase	23.67	8.89E-04	7.668E-03	2375	20474
Orthoclase	6.49	2.39E-04	2.060E-03	665	5733
Biotite	17.76	3.62E-04	3.116E-03	1520	13103
Muscovite	11.26	1.47E-04	1.264E-03	1045	9009
Chlorite	7.44	5.77E-05	4.970E-04	665	5733
Calcite	2.93	2.93E-04	2.525E-03	285	2457

^a Bulk rock density = 2.8267 g/cm³

^b The water/rock ratio was calculated as 116:1

MORR (moles of reactants per kg) = (mole/g) × rock/water × 1,000

^c BET-N₂ surface area of gneiss with average particle size of 249.13 μm: 0.95 m²/g

Surface areas of reactants (cm²/g) = (0.95 m²/g) / volume % of each reactant

Sk (Total surface area): surface area of reactants (cm²/g) × rock/water × 1,000

물의 몰농도, (3) 각 광물상의 cm³당 표면적, (4) 총표면적에 대한 유효표면적비, (5) 반응물의 용해속도 등이다.

반응물의 몰농도, 반응표면적 등을 계산하기 위해 필요한 물-암석 상호반응비는 열극에서의 지하수반응 특성을 고려한 다음식을 이용하여 구하였다 (Graton and Fraser, 1935):

$$A/M = 2V_{sp}/1000w \quad (1)$$

여기서, A : 물과 반응하는 모암의 반응면적 (m²)

M : 반응하는 물의 양 (kg)

V_{sp}: 물의 specific volume (cm³ gm⁻¹)

w : 단열틈새의 간격

1,000은 V_{sp} (cm³ gm⁻¹) 단위를 A/M(m²/kg) 단위로 전환하기 위한 값.

25°C에서 물의 specific volume은 1로 가정된다. 편마암 시추공에 대한 borehole televiewer를 이용한 acoustic scanning survey 방법에 의해 측정된 평균 단열틈새는 2.2mm이다. 이 식으로부터 구한 A/M 비율은 110:1이고, 이로부터 계산된 물-암석비는 116:1이다. 그러나, 측정된 단열틈새의 간격은 기계적인 (mechanical) 틈새이므로, 지하수유동경로가 되는 단열의 유효틈새는 2.2mm 이

하가 될 것이다. 따라서 116:1은 물-암석 반응비의 최대값이 될 것이다.

EQ6 모델링을 위한, 반응물의 총표면적 (sk) 및 비표면적을 구하기 위하여 BET-N₂ 흡착방법을 이용하였다. 측정된 편마암의 비표면적은 0.95 m²/g, 이때 편마암은 평균입자크기 249.14 μm이다. 이를 다시 편마암 구성광물비로 나누었다. 그러나 반응에 참여될 수 있는 유효표면적 (Esk)은 fitting 변수로서 (반응시간의 변수) 모델링을 통하여 결정하였다. EQ6 모델링을 위해 적용된 반응광물상에 대한 정보는 Table 3에서 요약하였다.

광물의 용해속도

지하수의 진화시간과 모암의 용해정도와와의 연관성을 모델링하기 위하여 EQ6의 kinetic 모델에 대한 옵션이 사용된다. 규산염광물의 용해과정을 설명하기 위해서 가장 흔히 사용되는 반응율은 Transition-state 이론에 근거를 두고 있다 (Lasaga, 1981; Hegelson et al., 1984). 실험실에서 측정되는 광물의 용해속도는 온도, 용액의 pH, 광물입자크기, 물-암석 반응비와 같은 실험조건에 따라서 상당한 차이를 보인다. 광물의 용해속도는 moles/cm²/second로 표시된다. 반응광물상에 대한

기존의 용해도 실험결과를 요약하면 다음과 같다: Busenberg와 Clemency (1976)는 albite에 대한 용해속도로 2.5×10^{-16} mol/cm²·sec, anorthite의 용해속도로 3.2×10^{-17} mol/cm²·sec을 제시하였다. Helgeson et al. (1984)는 다양한 장석시료에 대한 용해속도를 측정한 결과 $10^{-16} \sim 10^{-11}$ mol/cm²·sec 값을 제시하였다. Siegel과 Pfannkuch (1984)는 pH 4.0에서 feldspar의 용해속도를 $2 \times 10^{-16} \sim 5 \times 10^{-16}$ mol/cm²·sec으로 측정하였다. Kenoyer와 Bowser (1992)은 반응모델을 이용하여 plagioclase (An₄₁)에 대한 용해속도를 2×10^{-18} mol/cm²·sec으로 계산하였다. Rimstidt와 Barnes (1980)는 quartz와 α -cristobalite의 용해속도를 18~250°C 온도범위에서 계산하였다. 150°C에서 quartz의 용해속도는 1.43×10^{-13} mol/cm²·sec로 제시하였다. Lin와 Clemency (1981)은 25°C에서 phlogopite의 실험적인 용해속도는 3.8×10^{-17} mol/cm²·sec으로, muscovite의 용해속도를 3.86×10^{-17} mole/cm²·sec의 실험결과를 제시하였다.

EQ6 모델링에서 광물표면적당 광물의 용해율은 이상에서 제시된 용해속도를 근거로 모델 fitting에 의해 결정되었다.

모델링 결과 및 토의

물-편마암 계에서 반응경로에 대한 EQ6 모델링에 대한 첫번째 단계로 지하수의 진화시간을 fitting하고자 하였다. Jeong et al. (1995)에 의해 제시된, 시추공지하수의 삼중수소 수준 (2 TU 이하)으로 볼 때 시추공지하수의 체재시간은 최소 40년 이상으로 추정할 수 있다 (Jeong et al., 1996). 모든 다른 변수들이 고정된 상태에서 Table 4에 제시된 G3 지하수의 화학성분에 도달하기 위한 물-암석 반응시간을 약 40년 정도로 fitting하여 그때 광물의 용해속도를 결정하였다. 모델 fitting에 의해 결정된 광물상들의 용해속도는 다음과 같다: plagioclase, 2.5×10^{-13} mol/cm²·sec; orthoclase, 5.8×10^{-13} mol/cm²·sec; biotite, 3.8×10^{-15} mol/cm²·sec; quartz, 1.4×10^{-17} mol/cm²·sec; muscovite, 3.9×10^{-15} mol/cm²·sec; chlorite, 5.8×10^{-16} mol/cm²·sec; calcite, 5.0×10^{-12} mol/

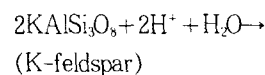
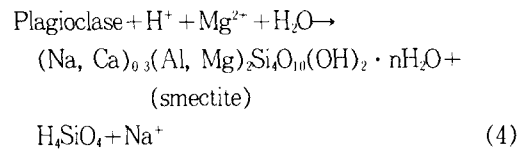
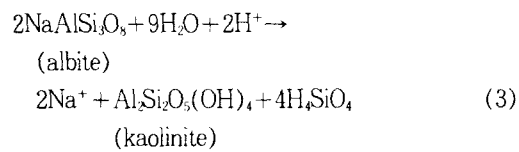
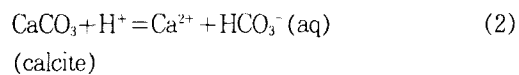
Table 4. Dissolution rate of mineral phases determined by EQ6 model of water-gneiss reaction system.

Mineral phases	Dissolution Rate
Quartz	4.7×10^{-18} mol/cm ² ·sec
Orthoclase	3.1×10^{-16} mol/cm ² ·sec
Plagioclase	2.0×10^{-15} mol/cm ² ·sec
Biotite	4.6×10^{-16} mol/cm ² ·sec
Muscovite	5.9×10^{-17} mol/cm ² ·sec
Chlorite	8.0×10^{-16} mol/cm ² ·sec
Calcite	1.0×10^{-14} mol/cm ² ·sec

cm²·sec. 사용된 광물상들의 용해속도는 Table 4에 제시되었다.

자연계에서 암석의 실제 용해속도는 실험실에서 예측된 값보다 낮을 수가 있다 (Schnoor, 1990). 그러나, EQ6 모델링에 의한 광물상의 용해속도는 실험실에서 예측된 값보다 약간 높다. 이와 같은 차이는 결정질암 단열대 환경과 실험실 환경 사이에 광물의 용해속도에서 차이가 예상된다 (Kenoyer and Bowser, 1992). 이는 온도의 차이, CO₂ 분압의 차이, 용액의 pH 차이, 물-암석 반응비의 차이에서 비롯된 것으로 보인다.

Fig. 3은 반응시간의 함수로서 지하수의 pH의 변화를 도시하였다. 지하수의 pH는 6.76에서 출발하여 반응종료시 9.46까지 상승하였다. 지하수의 수소이온농도 증가는 다음과 같은 물-암석 반응 과정에서 수소이온의 소모에 의해 상승된다.



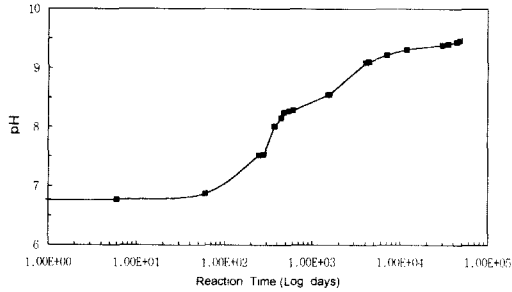
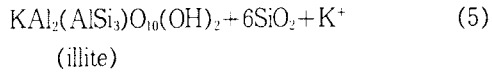


Fig. 3. The pH change of groundwater as a function of reaction time.



이와 같은 반응은 지하수의 pH를 상승시킨 주요반응으로 판단된다. 시추공지하수의 pH는 8.67~9.2의 범위를 갖는다. 모델링에 의해 계산된 40년 이상에서 지하수의 pH는 9.2~9.46의 범위로 실제 지하수보다 약간 높은 값을 보여준다.

Fig. 4은 반응시간의 함수로서 용액내 Na, Ca, K, Mg, Al, Si의 총량의 변화를 보여준다. 반응경로를 따라 지하수내 이온들의 농도변화는 반응광물들의 용해와 이차광물의 형성과 밀접한 관계를

보인다. 광물상들의 반응시간에 따른 파괴물농도는 Fig. 5에서 보여준다.

반응이 진행됨에 따라서, 지하수내 주요 양이온인 Na의 농도는 계속적으로 증가하여 반응마지막 단계에서는 57.2 ppm까지 증가한다. 반면에 Mg의 농도는 반응 마지막 단계까지 계속 감소된다. 지하수내 Na의 농도는 주로 albite의 용해로부터 기원된다. 지하수내 Mg 농도의 감소는 이차광물인 saponite, celadonite, smectite 생성반응에 소모된 것으로 해석된다. Ca의 농도는 반응초기에 1.10 ppm에서부터 4.05 ppm까지 증가하다가 반응종료시에는 0.917 ppm까지 다시 감소한다. Ca 이온의 감소는 stilbite, mesolite와 같은 Ca-풍부한 zeolite 광물의 생성에 소모됨에 기인한다.

Si의 농도는 1,581일까지의 반응기간 동안 초기 2.82 ppm에서 1.94까지 감소하다가 그 이후 반응에서는 47.9 ppm까지 급격하게 증가한다. 이 같은 Si 농도의 급격한 증가는 지하수의 pH에 기인한다. 즉, pH 9 이상에서 Si의 용해도는 크게 증가한다. Silica 광물과 물의 일차적 반응은 $SiO_2 + 2H_2O \leftrightarrow H_4SiO_4$ 으로 pH 9 이하에서는 H_4SiO_4 형태의 species로 존재하며, pH 9 이상에서는 $H_3SiO_4^-$ 또는 $H_2SiO_4^{2-}$ 의 형태의 species가 우세하다. 지하

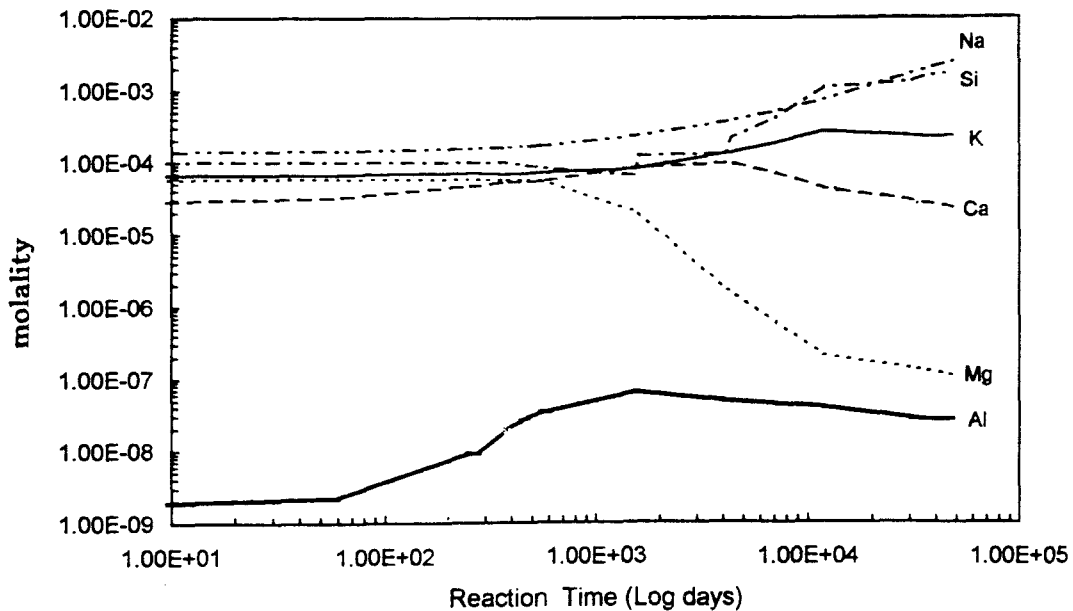


Fig. 4. Change of ion concentration in groundwater as a function of reaction time.

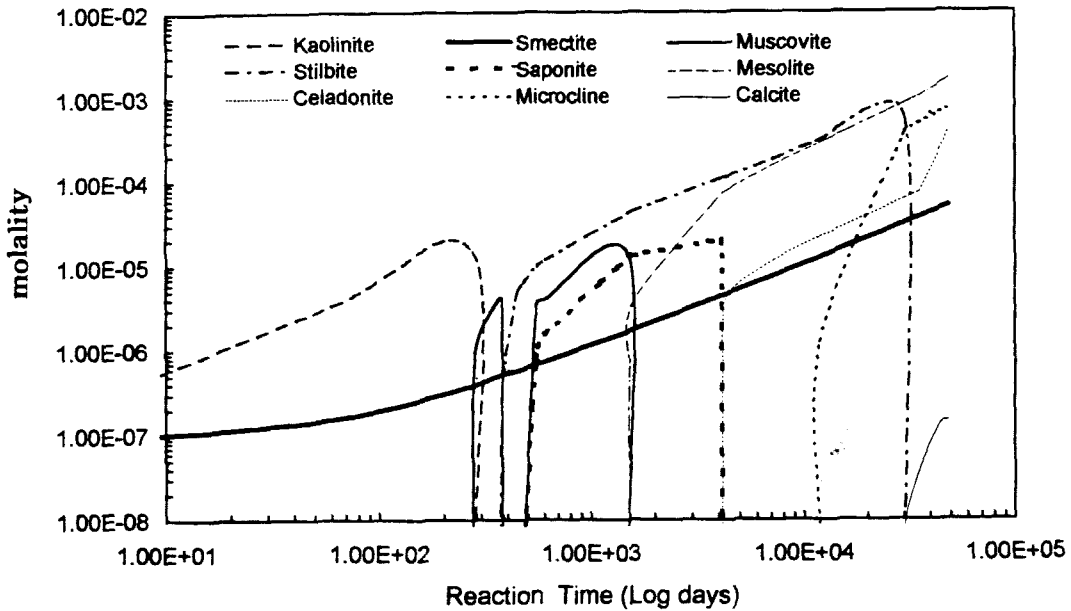


Fig. 5. Formation of sequences of secondary minerals in water-gneiss reaction system as a function of reaction time.

Table 5. Chemical compositions of groundwater samples from the soorichi borehole site (Jeong et al., 1994).

Sample No.	Sampling depth(m)	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Na	K	Mg	Ca	HCO ₃	SO ₄	Cl	NO ₃	F	Si
G3	85	147	8.67	12.0	28.3	0.4	1.3	4.7	78.3	6.2	3.4	0.02	0.7	5.1
G4	150	148	8.83	14.5	36.0	0.5	1.2	4.3	107.8	6.7	3.3	0.1	0.5	5.4
G5	185	207	9.20	15.5	42.0	1.5	1.5	4.6	118.6	6.2	3.8	0.1	0.5	5.7

EC: Electrical conductivity

Table 6. Equilibrium constant (K) and standard Gibbs free energies (ΔG°) of secondary mineral phases used for EQ6 simulation (Johnson, 1992).

Minerals	Chemical Composition	$\log K_{25^{\circ}\text{C}}$	ΔG° (Kcal/mol)
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	5.1007	-905.614
Ca-Smectite	$\text{Ca}_{0.16}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.6}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	3.6000	-1280.909
Muscovite	$\text{KAlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	11.0217	-1336.301
Stilbite	$\text{Ca}_{1.0}\text{Na}_{0.13}\text{K}_{0.05}\text{Al}_{2.15}\text{Si}_{5.8}\text{O}_{15} \cdot 7.33\text{H}_2\text{O}$	-0.8087	-2417.328
Saponite	$(\text{Ca}_{0.1}\text{H}, \text{K}, \text{Mg}_{0.3}\text{Na})_{0.33}\text{Mg}, \text{Al}_{0.33}\text{Si}_{3.6}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	26.0080	-1345.100
Mesolite	$\text{Na}_{0.66}\text{Ca}_{0.66}\text{Al}_{1.9}\text{Si}_{3.4}\text{O}_{10} \cdot 2.647\text{H}_2\text{O}$	11.9183	-1317.686
Celadonite	$\text{KMgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	6.6028	-1305.895
Microcline	KAlSi_3O_8	-1.1300	-895.374
Calcite	CaCO_3	1.8487	-269.880

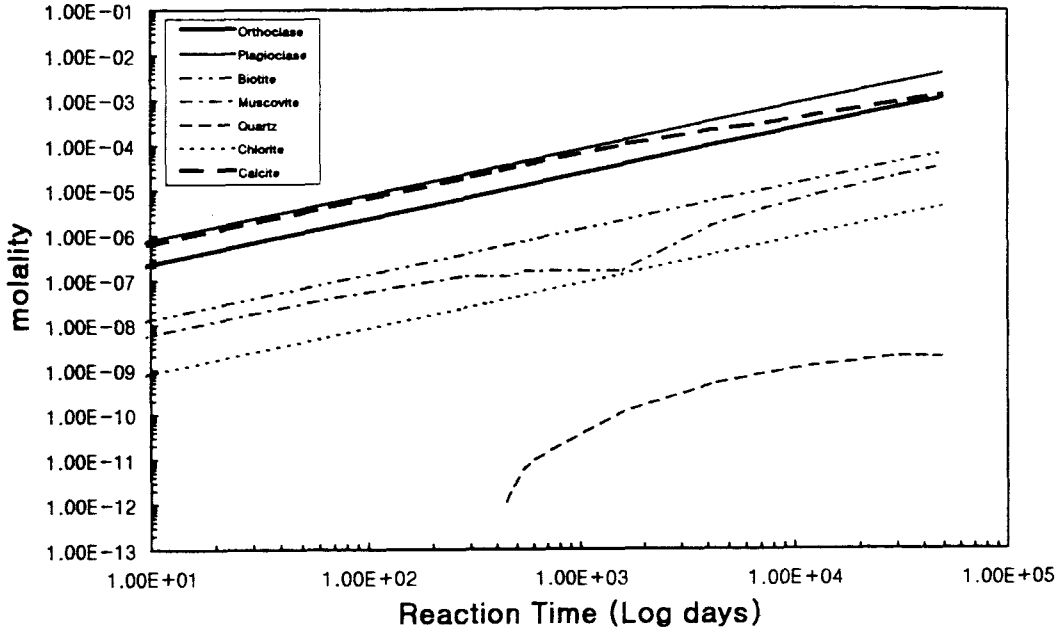


Fig. 6. Destroyed moles of reactant with reaction process.

수 내 모든 silica의 농도는 다음과 같이 주어진다 :

$$\sum Si = m_{H_4SiO_4} + m_{H_3SiO_4^-} + m_{H_2SiO_4^{2-}} \quad (6)$$

이는 다음과 같이 다시 나타낼 수 있다 :

$$\sum Si = m_{H_4SiO_4} \left[1 + \frac{K_1}{a_{H^+}} + \frac{K_1 K_2}{a_{H^+}^2} \right] \quad (7)$$

$$\text{여기서, } K_1 = \frac{a_{H^+} + a_{H_3SiO_4^{2-}}}{a_{H_4SiO_4}} = 1.26 \times 10^{-10} \text{ at } 25^\circ\text{C}$$

$$K_2 = \frac{a_{H^+} + a_{H_3SiO_4^{2-}}}{a_{H_3SiO_4^-}} = 1.99 \times 10^{-12} \text{ at } 25^\circ\text{C}$$

식 7의 silica의 농도와 열역학적 평형상수 및 pH의 상관관계는 pH 9 이상에서 지하수의 Si 농도가 급격히 증가하는 이유를 잘 설명한다. 그러나 pH 9.2까지 시추공지하수의 Si 농도는 큰 변화를 보이지 않는다.

Al의 농도는 반응시간과 함께 변해간다 : 11,870 days까지는 증가하다가 그후 반응의 마지막 단계까지는 계속 감소한다. Al 농도의 감소는 이차광물의 생성에 소모된다. K의 농도는 반응시간 11,870일까지 10.7 ppm까지 증가하다가, 그후 8.94 ppm까지 감소함을 보인다. 지하수내 K 농도의 감소는 반응후기단계에 microcline 형성을 위해 소모되었기 때문이다.

Fig. 6은 반응시간의 함수로서 지하수로부터 이차적으로 생성된 다양한 이차광물들의 상태적인 양을 몰농도로 보여준다. 또한 Fig. 6은 반응시간에 따라 용액상으로부터 침전될 수 있는 이차광물들의 생성순서를 보여준다. 광물의 생성순서는 kaolinite, smectite, muscovite, stilbite, saponite, mesolite, celadonite, microcline, calcite의 순서를 보인다. Kaolinite는 반응경로 초기단계 (~275 day)에서 낮은 이온농도를 갖는 지하수로부터 생성될 수 있다. Smectite는 물-암석 반응의 전과정을 거쳐 계속적으로 생성됨을 보여준다. 생성되는 몰농도 역시 계속 증가함을 보여준다.

Muscovite의 침전은 반응초기에서 중반단계 (반

응시간, 281~1,510일)에 걸쳐 생성됨을 보여준다. Kaolinite에서 smectite (혹은 muscovite)로의 생성 순서는 Jeong et al. (1994)에 의해 전자현미경 관찰 및 X-선회절분석으로 확인된 단열대내 이차광물의 생성관계와도 잘 일치한다.

Stilbite와 mesolite와 같은 zeolite 광물의 침전은 반응시작 후 373일과 4,789일 후에 각각 생성되기 시작한다. 현재의 단열대내에서는 zeolite 광물이 이차광물로서 발견되지 않지만 현재의 지하수가 반응이 계속 진행되면 생성될 가능성이 있음을 시사한다.

Celadonite는 반응경로 중반에서 후반 (반응시간 > 4,159일)에 형성된다. Microcline과 calcite는 반응후기 단계에 침전됨을 보인다 (반응시간 > 11,870 days). 이들 광물의 침전은 용액내 Ca 및 K 각각의 농도감소결과를 보인다. EQ6 모델링에서 사용된 평형상수 (K) 및 이차광물의 생성 Gibbs free energies (ΔG°)은 Table 6에 제시되었다.

결 론

1. EQ3/6 반응경로 모델링을 위해 물-암석 반응비는 acoustic scanning survey에 의해 시추 공으로부터 측정된 단열틈의 간격 평균 2.2mm로부터 116:1로 구하였다.

2. EQ6 모델링결과 편마암-물 반응이 평형상태에 도달하는 데는 133년의 시간이 소요되며, 지하수는 pH 9.46까지 상승하며, Na 함량이 현재 지하수성분보다 더욱 증가할 것으로 예측된다.

3. 반응경로를 따른 이차광물의 생성은 kaolinite, smectite, muscovite, stilbite, saponite, mesolite, celadonite, microcline, calcite의 순서를 보인다.

4. 모델링결과는 시추공 지하수의 pH, 주요이온 농도, Tritium 연령 등의 측정치와 비교적 잘 일치한다.

5. EQ3NR/EQ6 모델링은 자연환경에서 진행되는 물-암석 상호반응 현상을 비교적 잘 설명하며, 모델링의 신뢰도 확보는 물-암석 상호반응비, 유효반응표면적에 대한 측정기술과 광물의 용해속도 등에 대한 데이터의 축적이 가장 중요한 관건

으로 판단된다.

참고 문헌

- 이종운, 김선준, 전용원 (1996) 영천도수터널 주변 지하수의 수리지구화학, 한국자원공학회지, 33(4), 211-225.
- 엄상호, 이민성 (1968) 한국지질도 (1:50,000)-대홍도폭, 한국지질조사소, p. 18.
- Bruton, C. J. and Shaw, H. F. (1988) Geochemical simulation of reaction between spent fuel waste form and J-13 water at 25°C and 90°C, In: Apter, M. J. and Westerman, R. E., (Eds.), Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, 485-494.
- Bruton, C. J. (1989) Prediction mineral dissolution and precipitation during burial: Synthetic diagenetic sequences, In: Jackson, K. J. and Bourcier, W. L. (Eds.), Proceedings of the Workshop on Geochemical Modeling CONF-8609134, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, 111-119.
- Busenberg, E. and Clemency, C. V. (1976) The dissolution kinetics of feldspars at 25°C and 1 atm CO₂ partial pressure, Geochimica et Cosmochimica Acta, 40, 41-40.
- Cho, Y. H., Jeong, C. H., and Han, P. S. (1996) Sorption characteristics of ⁹⁰Sr onto clay minerals: effect of mineral structure and ionic strength, J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Article, 204, 1, 33-43.
- Delany, J. M. (1985) Reaction of Topopah Spring Tuff with J-13 water: A geochemical modeling approach using the EQ3/6 reaction path code, UCRL-53631, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, p. 38.
- Graton, L. C. and Fraster, H. J. (1935) Systematic packing of spheres, J of Geol., 43, 785-909.

- Helgeson, H. C., Murphy, W. M., and Aagaard, P. (1984) Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solution. II. Rate constants, effective surface area and hydrolysis of feldspar, *Geochimica. Cosmochimica. Acta*, 48, 2405-2432.
- Jeong, C. H., Kho, Y. K., Kim, S. J., and Kim, C. S. (1995) Hydrogeochemistry and water-rock interaction in the gneiss of the Samkwang mine area, *J. of Geol. Soc. Korea*, 31, 91-105.
- Jeong, C. H., Kim, S. J., and Kho, Y. K. (1994) Formation of clay minerals by water-rock interaction in the fracture of gneiss, *J. of Miner. Soc. of Korea*, 7, 49-61.
- Jeong, C. H., Kim, C. S., Kim, S. J., and Park, S. W. (1996) Affinity of Radioactive Cesium and Strontium for Illite and Smectite Clay in the Presence of Groundwater Ions, *J. of Environmental Science and Health*, A31(9), 2173-2192.
- Kenoyer, G. J. and Bowser, C. J. (1992) Groundwater chemical evolution-in a sandy aquifer in Northern Wisconsin 2. Reaction modeling, *Water Resources Research*, 28, 591-600.
- Kerrisk, J. F. (1983) Reaction path calculations of groundwater chemistry and mineral formation at Rainier Mesa, Nevada, LosAlamos National Laboratory, LosAlamos, LA-9912-MS, p. 41.
- Koh, Y. K., Kim, C. S., Jeong, C. H., Bae, D. S., and Park, M. E. (1996) Hydrogeochemistry in Chungyang area Korea, Conference proceedings of International Conference on Deep Geological Disposal of Radioactive Waste, Winnipeg, Canada, 3.103-3.112.
- Knauss, K. G. and Peifer, D. W. (1986) Reaction of vitric Topopah Spring Tuff and J-13 groundwater under hydrothermal conditions using Dickson-type, gold-bag rocking auto-claves : UCRL-53795, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, p. 191.
- Lasaga, A. C. (1981) Transition state theory, In : Lasaga, A. C. and Kirkpatrick, R. J. (Eds.), *Kinetics of Geochemical Processes Review in Mineralogy*, 8, Mineral. Soc. America, 135-169.
- Lin, F. C. and Clemency, C. V. (1981) Dissolution kinetics of phlogopite. I. closed system, *Clays and Clay Minerals*, 29, 101-106.
- Nordstrom, D. K. and Ball, J. W. (1991) User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of minor, trace and redox elements in natural waters, U. S., Geol. Surv., Open File Rep., 91-183, p. 189.
- Parkhurst, D. L., Thorstenson, D. C., and Plummer, L. N. (1980) PHREEQE-A computer program for geochemical calculations, U. S. Geol. Surv., Water Resource Inv., 80-96, p. 210.
- Perkins, E. H., Kharaka, Y. K., Grunter, W. D., and Debraal, J. D. (1990) Geochemical modelling of water-rock interactions using SOLMINEQ.88, In : Mechior, D. C. and Bassett, R. L. (eds), *Chemical modelling of aqueous system II*, American Chemical Society, 117-127.
- Plummer, L. N., Prestemon, E. C., and Parkhurst, D. L. (1991) An interactive code (NET-PATH) for modelling NET geochemical reactions along a flow PATH : U.S. Geol. Surv. Water-Resources Investig. Rep. 91-4078, p. 227.
- Reed, M. H. (1982) Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes involving minerals, gases and an aqueous phase, *Geochimica et Cosmochimic Acta*, 46, 513-528.
- Rimstidt, J. D. and Barnes, H. L. (1980) The kinetics of silica-water reactions, *Geochimica et*

- Cosmochimica Acta, 44, 1683-1699.
- Schnoor, J. L. (1990) Kinetics of chemical weathering: A comparison of laboratory and field weathering rates, In: Stumm, W. (ed.), Aquatic Surface Chemical Kinetics, John Wiley and Sons, 475-504.
- Siegel, D. I. and Pfannkuch, H. O. (1984) Silicate mineral dissolution at pH 4 and near standard temperature and pressure, Geochimica et Cosmochimica Acta, 48, 197-201.
- Sverjensky, D. A. (1993) Geochemical modelling of present-day groundwater, Alligator river analogue project, final report 12, p. 70.
- Ticknor, K. V. (1993) Actinide sorption by fracture-infilling minerals, Radiochimica Acta, 60, 3-42.
- Torstenfelt, B., Andersson, K., and Allard, B. (1982) Sorption of Sr and Cs on rocks and minerals, Chemical Geology, 36, 123-137.
- Wolery, T. J. (1979) Calculation of chemical equilibrium between aqueous solutions and minerals: EQ3/6 software package, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, UCRL-52658, p. 41.
- Wolery, T. J. (1980) Chemical modeling of geological disposal of nuclear waste: progress report and a perspective, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, UCRL-52748, p. 91.
- Wolery, T. J. (1983) EQ3NR, A computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: User's guide, documentation (Ver. 7), Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, UCRL-53414, p. 191.
- Wolery, T. J. and Daveler, S. A. (1992) EQ6, A computer program for reaction path modeling of aqueous geochemical systems: Theoretical manual, user's guide, and related documentation (Ver. 7), Lawrence Livermore National Laboratory, p. 338.