

## Conceptual Geochemical Modelling of Long-term Hyperalkaline Groundwater and Rock Interaction

### 지구화학 모델을 이용한 장기간의 강알칼리성 지하수-암석의 반응 개념 모델링

**Byoung Young Choi**, Si Won Yoo, Kwang Soo Chang, Geon Young Kim,  
Yong Kwon Koh and Jong Won Choi  
Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeokdaero, Youseong-gu, Daejeon

[choiby@kaeri.re.kr](mailto:choiby@kaeri.re.kr)

최병영, 류시원, 장광수, 김건영, 고용권, 최종원  
한국원자력연구원, 대전시 유성구 덕진동 대덕대로 1045

(Received August 6, 2007 / Approved October 29, 2007)

#### Abstract

Hyperalkaline groundwater formed by groundwater-cement components and its reaction with bedrock in a nuclear waste repository were simulated by geochemical modeling. The result of groundwater-cement components reaction showed that the pH of water was 13.3 and the precipitated minerals were Brucite, Katoite, Calcium Silicate Hydrate(CSH1.1), Ettringite, Hematite, and Portlandite. The result of interaction between such minerals and groundwater sampled in Gyeongju area also showed that the pH of groundwater reached 12.4. Interaction between such hyperalkaline groundwater and granite was simulated by kinetic model during  $10^3$  years. This result showed that the final pH of groundwater reached 11.2 and the variation of pH was controlled by dissolution/precipitation of silicate and CSH minerals. Groundwater quality was also determined by dissolution/precipitation of silicate, CSH, oxide minerals. Our results show that geochemical modeling of long-term hyperalkaline groundwater and rock interaction can contribute to the safety assessment of engineered barrier by predicting geochemical condition in repository site.

**Key words** : Nuclear waste depository, Cement, Granite, Geochemical modeling, Kinetic model

#### 요 약

본 연구에서는 핵폐기물 매립장의 인공 방벽으로 사용되는 시멘트 물질들과 주변 지하수 반

응 결과로 형성되는 강알칼리성 지하수와 주변 암과의 반응을 통해 변화되는 지하수 특성을 지구화학 모델링을 통해 예측하고자 하였다. 연구 결과 시멘트 수화반응을 통해서 pH는 13.3를 나타내었으며 이때 생성되는 광물들은 Brucite, Katoite, Calcium Silicate Hydrate(CSH1.1), Ettringite, Hematite, Portlandite였다. 이들 광물들과 경주 지역에서 채취된 지하수의 반응 모델링에서는 지하수의 pH가 12.4로 예측되었다. 이러한 강알칼리성 지하수와 주변 화강암과의 반응은  $10^3$  년 동안 반응속도 모델링을 통해 모사하였다. 그 결과 지하수의 최종 pH는 11.2였으며 pH는 규산염 광물과 CSH 광물들의 용해·침전에 의해 조절되고 있었다. 또한 지하수 수질도 이들 광물들과 점토광물 및 산화광물들의 용해·침전에 의해 결정되고 있었다. 본 연구 결과는 장기간 동안의 강알칼리성 지하수와 주변 암과의 반응 모델링을 통해 지구화학 및 수질 변화를 예측함으로써 인공 방벽의 안정성 평가에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

**중심단어:** 핵폐기물 매립장, 시멘트, 화강암, 지구화학 모델링, 반응속도 모델링

## I. 서론

핵폐기물 매립장에서는 방사성 핵종들의 수명이 길기 때문에 안정성을 위해 이들을  $10^3$ 에서  $10^5$  년 기간 동안 이들을 고립시킬 수 있는 조건을 만족하여야 한다. 중·저준위 폐기물 매립장에서는 이를 위해 콘크리트가 인공 방벽으로 흔히 사용되고 있으며 이의 내구성이 유지되기 위해서 pH 12 이상인 조건이 선호된다[1]. 하지만 폐기물이 매립된 후 콘크리트는 주변 지하수와 평형을 이루게 되며 이들 상호간의 반응에 의해 지하수는 높은 Na, K, Ca 농도와 pH가 12 이상인 강알칼리성 환경이 형성된다. 이러한 강알칼리성 지하수는 인접한 암석과 용해/침전 반응 등을 통해 콘크리트 및 암반의 물리적 성질(공극률 및 투수성)을 변화시킬 뿐만 아니라 pH와 용존 이온 농도 등 지구화학 조건을 변화시키게 된다. 이러한 이유로 강알칼리성 지하수와 주변 암석과의 반응은 핵종의 거동에 커다란 영향을 미치기 때문에[1,2,3], 이들 반응을 장기간 예측하는 것이 안정성 평가에서 매우 중요하다. 따라서 해외의 경우 많은 연구자들이 강알칼리성 지하수와 주변 암석 혹은 고준위 매립장에 쓰이는 점토광물들과의 반응을 통해 야기되는 지구화학 조건 변화를 모델링을 통해 예측하고자 노력을 해왔다[4,5,6,7,8]. 하지만 국내의 경우 폐기물 매립장 건설이 가시화되고는 있지만 지구화학 조건의 장기간 변화 예측 연구는 아직 초기

상태이며 이를 위한 실험 자료도 미미하다. 따라서 본 연구에서는 지구화학 모델을 이용한 개념 모델링을 통해서 장기간의 강알칼리성 지하수와 주변 모암과의 반응을 수행하고 이에 따른 지구화학 조건의 변화를 예측해보고자 하였다. 이를 위해 본 연구에서는 PHREEQC를 이용하여 평형 열역학과 반응 속도 모델링을 수행하였다. 연구 결과는 제한된 자료로 인해 불확실성과 한계가 존재하지만 장기간의 안전성 평가를 위한 개념모델로서 지구화학 모델링이 훌륭하게 적용될 수 있음을 보여주는 것으로 판단된다.

## II. 재료와 방법

### 가. 지구화학 모델링

본 연구는 지구화학 프로그램인 PHREEQC 2.0[9]에 의해 계산되었다. PHREEQC는 상용화되어 널리 사용되고 있는 모델링 프로그램으로서 지구화학 반응과 관련하여 가장 많은 기능을 보유하고 있다[10]. 장점으로는 데이터 입력 및 처리가 간편하고 열역학 자료의 상호 호환 및 사용이 간편하여 다양한 자료의 활용이 가능하다. 본 연구에 사용된 열역학 자료는 광물의 용해·침전 및 반응속도와 관련된 반응은 PHREEQC의 자료를 활용하였으며 시멘트 물질들과 관련된 자료는 문헌을 참조하여 활용하였다. 시멘트와 관련된 광물들의 열역학 자료는 Table 3에 제시되

어 있다. 시멘트와 점토 광물들과 관련된 열역학 자료는 불확실성을 내포하고 있는 것으로 알려져 있지만 실험 연구는 다양한 지구화학 조건에서 수행하는 것이 불가능하기 때문에 모델링을 통해 다양한 지구화학 조건에서 경향성을 예측하는 것은 안정성 평가에서 필수적인 일이다.

**나. 개념 모델링**

본 연구에서 모델링은 다음과 같은 순서로 진행하였다.

**① 시멘트페이스트 형성 반응**

물과 반응하여 수화되기 이전의 시멘트, 즉 클링

커(clinker) 물질들은 물과의 반응을 통해서 시멘트 페이스트(cement paste)를 형성하게 되며 이는 콘크리트의 주요 구성 물질이다. 따라서 이 반응을 통해 시멘트페이스트의 주요 구성 물질을 예측하고자 하였다. 모델에 사용한 시멘트의 조성은 현재 알 수가 없으므로 일반적인 포틀랜드 시멘트(Ordinary Portland cement) 자료를 사용하였다[11](Table 1). 물의 성분도 단순한 모델을 위해 순수한 물인 증류수로 가정하였다. 핵폐기물 매립장에서 물과/시멘트의 비율은 일반적으로 0.3-0.6 범위에서 사용되고 있으며 본 모델에서는 0.45로 가정하였다. 반응은 대기과 접하고 있는 조건, 즉 대기 중 이산화탄소, 산소와 평형인 조건에서 시멘트 광물들의 열역학적 평형을 가정하여 계산하였다.

**Table 1. Chemical composition of Portland cement[11].**

Component	Content % by weight
SiO <sub>2</sub>	23.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2
CaO	67.4
MgO	0.7
SO <sub>3</sub>	2.1
K <sub>2</sub> O	0.2
Na <sub>2</sub> O	0.1
Corresponding clinker components	
Tricalcium silicate, C <sub>3</sub> S	71.0
Dicalcium silicate, C <sub>2</sub> S	13.0
Tetracalcium aluminate ferrite, C <sub>4</sub> AF	8.0
Gypsum	3.5
Lime	2.5
Abbreviations used for clinker components: C=CaO, S=SiO <sub>2</sub> , A=Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , F=Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

**Table 2. Chemical composition of groundwater sampled in Gyeongju area.**

pH	8.4
pe	-3.1 (Eh=-183mV)
Component	mg/l
Na <sup>+</sup>	17.3
K <sup>+</sup>	5.6
Ca <sup>2+</sup>	17.5
Mg <sup>2+</sup>	5.6
Si	30.1
Cl <sup>-</sup>	7.6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12.4
F <sup>-</sup>	0.1
Total Carbon	101.8

**Table 3. Reactions and thermodynamic equilibrium constant for minerals.**

Phases	반응식	log k	출처
C2S	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> + 4H <sup>+</sup> = H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> + 2Ca <sup>2+</sup>	37.173	[8]
C3S	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> + 6H <sup>+</sup> = H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> + 3Ca <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O	73.867	[8]
C3A	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + 12H <sup>+</sup> = 2Al <sup>3+</sup> + 3Ca <sup>2+</sup> + 6H <sub>2</sub> O	113.046	[8]
C4AF	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub> + 20H <sup>+</sup> = 2Al <sup>3+</sup> + 2Fe <sup>3+</sup> + 4Ca <sup>2+</sup> + 10H <sub>2</sub> O	140.505	[8]
Brucite	Mg(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> = Mg <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	16.298	[8]
CSH0.8	Ca <sub>0.8</sub> SiO <sub>2.8</sub> ·H <sub>2</sub> O + 1.6H <sup>+</sup> + 0.2H <sub>2</sub> O = 0.8Ca <sup>2+</sup> + H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	11.080	[9]
CSH1.1	Ca <sub>1.1</sub> SiO <sub>3.1</sub> ·H <sub>2</sub> O + 2.2H <sup>+</sup> = 1.1Ca <sup>2+</sup> + 0.1H <sub>2</sub> O + H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	16.720	[9]
CSH1.8	Ca <sub>1.8</sub> SiO <sub>3.8</sub> ·H <sub>2</sub> O + 3.6H <sup>+</sup> = 1.8Ca <sup>2+</sup> + 0.8H <sub>2</sub> O + H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	32.700	[9]
Ettringite	Ca <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>12</sub> ·26H <sub>2</sub> O + 12H <sup>+</sup> = 2Al <sup>3+</sup> + 3SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 6Ca <sup>2+</sup> + 38H <sub>2</sub> O	56.900	[10]
Portlandite	Ca(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> = Ca <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	22.555	[8]
Hydrotalcite	Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O = 4Mg <sup>2+</sup> + 2Al(OH) <sub>3</sub> + 8OH <sup>-</sup> + 3H <sub>2</sub> O	73.800	[11]
Monosulphate	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>12</sub> ·6H <sub>2</sub> O = 4Ca <sup>2+</sup> + 2Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4OH <sup>-</sup> + 6H <sub>2</sub> O	-29.430	[12]
C3AH6(Katoite)	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> H <sub>12</sub> O <sub>12</sub> + 12H <sup>+</sup> = 2Al <sup>3+</sup> + 3Ca <sup>2+</sup> + 12H <sub>2</sub> O	78.944	[8]
C4AH13	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·13H <sub>2</sub> O + 14H <sup>+</sup> = 2Al <sup>3+</sup> + 4Ca <sup>2+</sup> + 20H <sub>2</sub> O	107.254	[8]
Lime	CaO + 2H <sup>+</sup> = Ca <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O	32.576	[8]

② 지하수/시멘트페이스트 반응

폐기물이 완전히 매립되고 되메움이 되면 지하수 수위가 상승하여 물로 다시 포화되는 조건이 형성되게 된다. 따라서 콘크리트의 주요 구성물질인 시멘트 페이스트는 주변의 지하수와 반응하여 변질되어 공극수 및 주변 지하수 수질을 변화시킨다. 본 연구에서는 위의 물/시멘트 반응에 의해 생성되는 광물들을 시멘트페이스트의 주요 구성 성분으로 하였다. 모델에 사용된 지하수 수질은 경주 처분부지 내에서 심도 180m에서 채취·분석된 지하수 자료를 인용하여 사용하였다[12](Table 2). 모델 조건은 지하수로 포화되어있음을 가정하였기 때문에 대기 중 이산화탄소 및 산소와는 차단된 폐쇄계로 간주하였다. 또한 시멘트와 관련된 광물들의 용해·침전 반응과 관련하여서는 이들 반응이 매우 빠르고[3], 반응속도(kinetics)와 관련된 자료가 부족하기 때문에 열역학적 평형을 가정하였다.

③ 지하수-암석반응 모델링

위의 지하수와 시멘트페이스트 반응 결과로 획득된 지하수 수질을 이용하여 주변 암석과의 반응을 모델링하였다. 경주 처분장 부지의 암석은 대부분 화강암류로 구성되어있으며 처분부지 대표적인 지하수에 해당하는 시추공 주변의 주요 구성 광물은 Quartz(31.6%), Albite(28.2%), K-Feldspar(21.1%), Anorthite(13.5%)로 구성되어 있는 것으로 알려져 있다[12]. 이들 규산염 광물들은 풍화속도가 매우 느리기 때문에 반응속도(kinetics) 모델링을 수행하였으며 기간은 10<sup>3</sup>년으로 하였다.

III. 결과 및 논의

가. 시멘트페이스트 형성 반응

수화반응(Hydration)을 통해 시멘트 클링커(clinker) 물질들은 물과 반응하여 수화된 새로운 고체상들을 만들게 되며[13], 이들은 Table 3에 열역학 자료와 함께 제시되어 있다. 이들 고체상 중 가장 많이 생성되는 물질은 Calcium silicate hydrate (CSH)와 Portlandite이며 Ca는 시멘트 물질들에서 매우 빠르게 용출되어 1분 내에 Portlandite에 대해 과포화

상태에 도달하는 것으로 알려져 있다[13]. CSH는 Ca/Si 비율에 의해 그 종류가 결정되며, Ca/Si 비율이 0.8-1.8 범위 안에서 CSH는 고용체(solid solution)로 존재하고 CSH<sub>1.8</sub>(Ca/Si=1.8), CSH<sub>1.1</sub>(Ca/Si=1.1), CSH<sub>0.8</sub>(Ca/Si=0.8)이 대표적인 것으로 알려져 있다[19]. 시멘트의 경화시간(setting time)을 조절하기 위해 첨가되는 석고(gypsum)의 용해에 의해 발생하는 황산염이 존재하는 환경에서는 Ettringite가 형성될 수 있으며 이 반응 또한 수분 안에 발생하는 것으로 알려져 있다[20]. Ettringite는 Calcium silicates(C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>A<sub>F</sub>)의 표면을 코팅함으로써 일시적으로 수화반응을 지연시키게 된다. Monosulfate는 Ettringite와 유사한 화학성분을 갖고 있으나 황산염 함유량이 상대적으로 낮다. 이들은 pH에 따라 안정성이 결정되는데 Ettringite는 pH 10.7 이하, Monosulfate는 pH 11.6 이하에서는 존재하지 않는 것으로 알려져 있다. 상온의 온도에서는 Ettringite가 열역학적으로 안정하게 존재하는 것으로 알려져 있다[14]. Brucite와 Hydrotalcite는 Mg와 관련하여 침전 가능한 2차 광물이다. 모델링 결과는 Table 4에 제시되어 있으며 보이는 것과 같이 pH는 13.3로 매우 높은 강알칼리 조건을 보여주고 있다. 또한 이 때 광물들은 Portlandite (1.60×10<sup>1</sup> mol)가 가장 많이 생성되고 다음으로 CSH<sub>1.1</sub>(8.59 mol), Brucite(3.86×10<sup>-1</sup>

Table 4. The result of interaction between pure water and cement.

pH	13.3
pe	7.4
Components	mol/l
Al	2.57 × 10 <sup>-4</sup>
C	2.85 × 10 <sup>-5</sup>
Ca	7.39 × 10 <sup>-4</sup>
Fe	6.50 × 10 <sup>-11</sup>
Mg	5.04 × 10 <sup>-9</sup>
Na	1.56 × 10 <sup>-1</sup>
S	2.99 × 10 <sup>-3</sup>
Si	1.40 × 10 <sup>-4</sup>
Phase	mol
Brucite	3.86 × 10 <sup>-1</sup>
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> (Katoite)	2.16 × 10 <sup>-1</sup>
CSH <sub>1.1</sub>	8.59 × 10 <sup>0</sup>
Ettringite	1.50 × 10 <sup>-1</sup>
Hematite	3.66 × 10 <sup>-1</sup>
Portlandite	1.60 × 10 <sup>1</sup>

\*Phase: Positive value means the precipitation of mineral.

mol), Hematite( $3.66 \times 10^{-1}$  mol), Katoite( $2.16 \times 10^{-1}$  mol), Ettringite( $1.50 \times 10^{-1}$  mol) 순으로 생성되며 이들이 시멘트페이스트의 주요 구성 물질임을 알 수 있다.

**나. 지하수와 시멘트페이스트 반응**

지하수와 시멘트페이스트의 반응은 경주 지역의 지하수와 위의 모델링 결과에서 생성되는 시멘트페이스트의 주요 구성 광물들과의 평형 반응을 통해 예측하였다. 본 연구의 모델링 결과는 Table 5에 용해·침전되는 광물들과 함께 제시되어 있다. pH는 12.4로 강알칼리성을 pe는 -8.0로 환원환경에 도달하는 것으로 예측되고 있다. 또한 광물들의 용해·침전을 살펴보면 Portlandite는  $1.69 \times 10^{-2}$  mol, Katoite는  $1.63 \times 10^{-5}$  mol, Hematite는  $3.55 \times 10^{-12}$  mol이 용해되었으며, 반면 Calcite는  $1.39 \times 10^{-3}$  mol, CSH1.1은  $3.04 \times 10^{-4}$  mol, Brucite는  $8.19 \times 10^{-6}$  mol, Ettringite는  $2.46 \times 10^{-6}$  mol이 침전하였다. 일반적으로 고화된 시멘트페이스트에 주변 지하수가 침투하기 시작하면 공극 내에서 Portlandite와 CSH 광물들의 용해·침전반응이 수질을 조절하게 된다[19]. 앞서 언급한

것과 같이 CSH 광물들은 CSH 내의 Ca/Si 비율에 의해 그 종류가 결정된다. 포틀랜드 시멘트의 경우 다량의 Ca를 함유하고 있기 때문에 Ca/Si 비율은 1.8 이상이며 이 조건에서는 Portlandite가 침전하여 CSH1.8와 함께 공존할 수 있다[19]. 하지만 용해도가 상대적으로 큰 Portlandite가 우선 용해되기 시작하고 다음으로 CSH1.8은 CSH1.1로 변하게 된다. 또한 시멘트페이스트와 지하수의 반응 시간이 길어질수록 CSH1.1은 CSH0.8로 변환되고 CSH0.8은 SiO<sub>2</sub>-gel 형태로 변환되는 것으로 알려져 있다[19]. 최종적으로 CSH 광물들도 모두 용해되고 나면 침투된 지하수에 의해 공극수 수질이 결정되게 된다. 따라서 CSH 광물들은 콘크리트 방벽이 변질되는 것을 최종적으로 방어하는 광물들로 알려져 있으며 자연 상태에서 10<sup>4</sup> 년 이상 존재하는 것으로 알려져 있다 [21]. 따라서 본 모델링이 지하수와 시멘트페이스트의 반응만을 고려하였지만 높은 pH와 CSH1.1의 존재는 콘크리트 방벽이 안정하게 유지될 수 있음을 보여주고 있다.

**Table 5. The result of interaction between cement paste and groundwater sampled in Gyeongju area.**

pH	12.4
pe	-8.0
Components	mol/l
Al	$2.77 \times 10^{-5}$
C	$6.60 \times 10^{-6}$
Ca	$1.55 \times 10^{-2}$
Cl	$6.35 \times 10^{-5}$
F	$8.13 \times 10^{-5}$
Fe	$7.11 \times 10^{-12}$
K	$1.02 \times 10^{-5}$
Mg	$4.20 \times 10^{-8}$
Na	$1.10 \times 10^{-3}$
S	$2.40 \times 10^{-5}$
Si	$4.48 \times 10^{-6}$
Phase	mol/l
Brucite	$8.19 \times 10^{-6}$
C3AH6(Katoite)	$-1.63 \times 10^{-5}$
Calcite	$1.39 \times 10^{-3}$
CSH1.1	$3.04 \times 10^{-4}$
Ettringite	$2.46 \times 10^{-6}$
Hematite	$-3.55 \times 10^{-12}$
Portlandite	$-1.69 \times 10^{-2}$

\*Phase: Positive value means the precipitation of mineral. Negative value means the dissolution of mineral.

**다. 지하수-암석반응 모델링**

지하수와 시멘트페이스트 반응을 통해 형성된 강알칼리성 수질을 이용하여 주변 암파의 반응을 모델링하여 수질 변화 및 광물의 용해·침전을 예측하고자 하였다. 여기서는 규산염 광물들의 반응속도를 고려하여 계산하였으며 반응시간은 10<sup>3</sup> 년으로 하였다. 반응속도는 일반적으로 다음과 같이 속도 상수, 광물의 표면적, 물의 부피, 초기 광물의 양, 임의의 시간 t에서 광물의 농도의 관계인 비선형 식으로 설명되어 진다[10].

$$r = r_k \times \left(\frac{A}{V}\right) \times \left(\frac{m}{m_0}\right)^n$$

r: 반응 속도(mol/m<sup>2</sup>/s)

r<sub>k</sub>: 속도 상수(mol/m<sup>2</sup>/s)

A: 광물의 표면적(m<sup>2</sup>)

V: 용액 질량(kg)

m: 시간 t에서 광물의 농도

m<sub>0</sub>: 초기 광물의 농도(mol)

하지만 실내실험외의 일반적인 조건에서는 초기 광물의 농도와 임의의 시간 후 용해된 광물의 농도는 측정이 불가능하기 때문에 시간에 따른 광물의 농도 변화는 실험을 통한 경험상수와 포화지수를 이용하여 흔히 다음과 같은 반응식을 고려한다.

$$r = k_k \times (1-SR)^n$$

$r$ : 반응 속도

$k_k$ : 경험 상수

$SR$ : 포화율(이온곱상수/용해도상수)

$n$ : 반응 차수

또한 광물의 풍화는 가수분해반응으로서 반응속도는  $H^+$ ,  $H_2O$ ,  $OH^-$ 와 같은 화학종들의 농도변화에 영향을 받게 된다. 예를 들어 K-feldspar의 반응속도 계산에서  $H^+$ ,  $H_2O$ ,  $OH^-$ 와 관련된 반응속도는 다음과 같다.

$$rate = K_H \times (H^+)^{0.5} + K_{H_2O} + K_{OH} \times (OH^-)^{0.3}$$

$Rate$ : 반응 속도

$K_H$ : 수소이온 속도 상수

$K_{H_2O}$ : 물의 속도 상수

$K_{OH}$ : 수산화이온 속도 상수

최종적으로 PHREEQC는 feldspar의 경우 위의 반응을 모두 고려하고 또한 광물 용해에 따른 표면적의 변화를 고려하여 다음과 같은 반응식으로 시간에 따른 농도변화를 계산하게 된다[9].

$$moles = A/V \times rate \times (1-SR(K\text{-feldspar})) \times time$$

$moles$ : 반응 시간 후 광물의 농도

$A$ : 광물의 표면적( $m^2$ )

$V$ : 용액 질량(kg)

$rate$ : 반응 속도

$SR$ : 포화율(이온곱상수/용해도상수)

$time$ : 반응 시간

본 연구에서 사용된 광물들의 반응속도 변수들의 값들은 Table 6에 제시하였으며 광물들의 함유량(mol)은 앞서 언급한 것과 같이 시추공 내 광물들의 중량 비를 이용하여 계산하였다. 또한 모델링 결과는 Figure 1에 제시하였다. 그림에서 pH는 시간에 따라

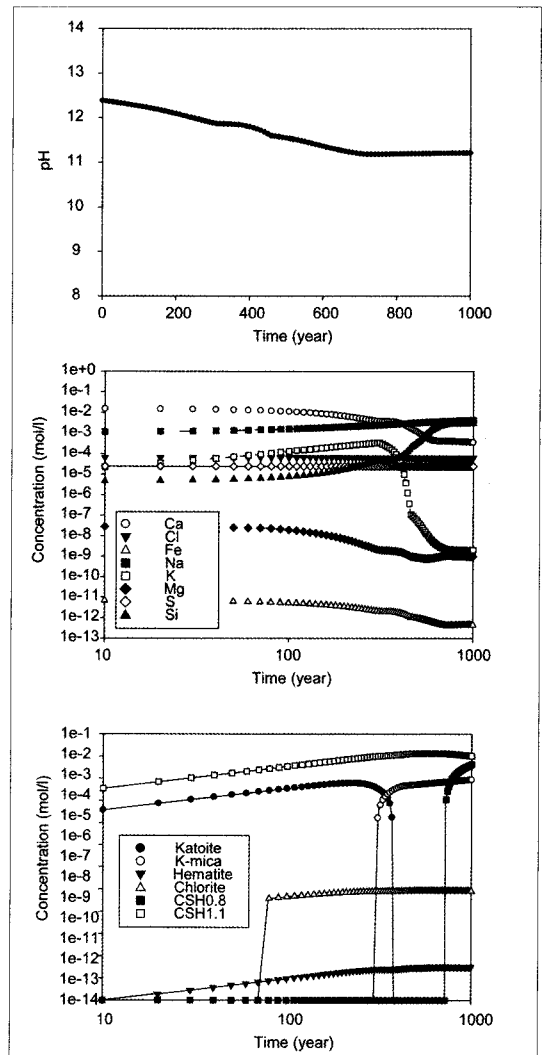
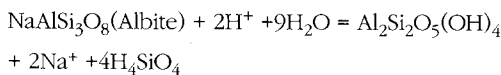


Fig. 1. The results of kinetic modelling for interaction of hyperalkaline groundwater and silicate minerals during  $10^3$  years.

Table 6. Parameters used in kinetic modeling.

	Amount (mol)	Surface area ( $m^2/g$ )	rate constant ( $mol/m^2/s$ )	Source
Quartz	5.26	$6.86 \times 10^{-2}$	$10^{-11.73}$	[22]
Albite	1.08	$6.95 \times 10^{-2}$	$10^{-8.44}$	[23]
K-feldspar	0.75	$7.11 \times 10^{-2}$	$10^{-8.79}$	[23]
Anorthite	0.48	$6.59 \times 10^{-2}$	$10^{-4.93}$	[23]

점점 감소하고 있으며 10<sup>3</sup>년에는 약 11.2 정도의 값을 보여주고 있다. 이러한 지속적인 pH의 감소는 그림에서 보이는 것처럼 Katoite, CSH1.1, CSH0.8 광물의 침전에 기인하는 것으로 Table 3에서 보이는 것처럼 이들 광물의 침전은 H<sup>+</sup>이온을 발생시키는 반응이기 때문이다. 특히 CSH1.1은 앞서 언급한 것과 같이 반응시간이 길어짐에 따라 서서히 감소하고 CSH0.8의 농도는 증가하는 것을 볼 수 있다(Figure 1). 하지만 시멘트의 풍화에서 CSH0.8이 형성되는 조건에서는 pH가 약 10정도까지 떨어지는 것으로 알려져 있다[15]. 본 모델링에서 pH가 11.2로 유지되고 있는 것은 대표적으로 Albite의 다음 반응식과 같이 H<sup>+</sup>를 소모하는 광물들의 용해 반응이 pH를 완충하고 있기 때문이다.



이온들의 농도변화와 광물들의 변화를 살펴보면 Na의 경우 위의 반응식과 같이 Albite의 용해에 의해 그 농도가 지속적으로 증가하고 있음을 보여주고 있다. Ca는 Anorthite의 용해에 의해 생성되지만 Katoite, CSH1.1, CSH0.8 광물의 침전에 의해 그 농도가 감소하고 있다. 특히 Ca 농도가 450년 부근에서 급격히 감소하고 있는데 이 지점은 Anorthite의 포화 지수가 0에 도달하는 지점으로 더 이상 Anorthite의 용해가 발생하지 않고 CSH 광물의 침전에 의해 Ca가 제거되기 때문이다. Si는 규산염 광물들의 용해 반응에 의해 지속적으로 증가하고 있다. K의 농도는 310년 부근에서 급격히 감소하고 있음을 볼 수 있으며 이는 K-mica가 포화지수 0에 도달하여 침전되기 시작하는 부분으로 K농도는 K-mica의 침전반응에 의해 조절되고 있음을 보여주고 있다. Mg는 소량이지만 Chlorite의 침전에 의해 그 농도가 지속적으로 감소하고 있으며 Fe 역시 Hematite의 침전에 의해 그 농도가 감소하고 있다. 이들 결과는 강알칼리성 지하수와 주변 암과의 반응에 의해 생성되는 지구화학 조건 및 지하수 수질은 규산염 광물들의 용해와 2차 생성 광물인 CSH 광물들, 점토 광물들, 산화광물의 침

전 반응에 의해 결정되고 있음을 보여주고 있다. 또한 10<sup>3</sup>년이 지나도 여전히 알칼리성 환경을 보여주고 있어 콘크리트 방벽의 내구성이 긴 시간 동안 유지될 수 있음을 보여주고 있다.

#### IV. 결 론

본 연구는 핵폐기물 매립지의 인공 방벽으로 사용되는 시멘트 물질과 지하수의 반응을 통해 형성된 강알칼리성 지하수가 주변 암과의 반응을 통해 형성하는 지하수 수질 및 지구화학 조건을 평형 열역학 및 반응속도 모델링을 통해 예측하고자 하였다. 본 연구에서 반응 시간은 10<sup>3</sup>년으로 가정하였고 반응 결과 지하수는 알칼리성 조건(pH=11.2)을 나타냈으며 pH는 규산염 광물들과 CSH 광물들의 용해·침전 반응에 의해 주로 영향을 받고 있었다. 지하수 수질 역시 이들 광물들과 점토 광물들 및 산화광물의 용해·침전 반응에 의해 조절되고 있었다. 시멘트 광물들과 점토 광물들이 내포하고 있는 열역학 자료의 불확실성에도 불구하고 본 연구 결과는 장기간의 지구화학 조건 및 수질 변화를 예측함으로써 콘크리트 인공 방벽의 안정성 평가에 기여를 할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

- [1] L. Trotignon, V. Devallois, H. Peycelon, C. Tiffreau, and X. Bourbon, "Predicting the long term durability of concrete engineered barriers in a geological repository for radioactive waste" *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, pp. 259–274(2007).
- [2] K. Haga, M. Shibata, M. Hironaga, S. Tanaka, and S. Nagasaki, "Change in pore structure and composition of hardened cement paste during the process of dissolution" *Cement and Concrete Research*, 35, pp. 943–950(2005).
- [3] P. Faucon, F. Adenot, J.F. Jacquinet, J.C.

- Petie, R. Cabrillac, and M. Jorda, "Long-term behaviour of cement pastes used for nuclear waste disposal: review of physico-chemical mechanisms of water degradation" *Cement and Concrete Research*, 28, pp. 847-857(1998).
- [4] A.R. Hoch, C.M. Linklater, D.J. Noy, W.R. Rodwell, "Modelling the interaction of hyperalkaline fluids with simplified rock mineral assemblages" *Applied Geochemistry*, 19, pp. 1431-1451(2004).
- [5] P. Vieillard, S. Ramirez, A. Bouchet, A. Cassagnabère, A. Meunier, E. Jacquot, "Alteration of the Callovo-Oxfordian clay from Meuse-Haute Marne Underground Laboratory(France) by alkaline solution: II. Modelling of mineral reactions" *Applied Geochemistry*, 19, pp.1699-1709(2004).
- [6] W. Pflingsten, B. Paris, J.M. Soler, U.K. Mäder, "Tracer and reactive transport modelling of the interaction between high-pH fluid and fractured rock: Field and laboratory experiments" *Journal of Geochemical Exploration*, 90, pp.95-113(2006).
- [7] L.D. Windt, D. Pellegrini, J. van derLee, "Coupled modeling of cement/claystone interactions and radionuclide migration" *Journal of Contaminant Hydrology*, 68, pp. 165-182(2004).
- [8] E.C. Gaucher, P. Blanc. "Cement/clay interactions- A review: Experiments, natural analogues, and modeling" *Waste Management*, 26, pp. 776-788(2006).
- [9] D.L. Parkhurst, and A.C.J. Appelo, User's guide to PHREEQC (version 2)-A computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical reactions. US Geological Survey, Water Resources Investigation Report 99-4259(1999).
- [10] C. Zhu and G. Anderson, Environmental application of geochemical modeling, pp. 76-78, Cambridge University Press(2002).
- [11] M. Moranville, S. Kamali, E. Guillon, "Physicochemical equilibria of cement-based material in aggressive environments-experiment and modeling" *Cement and Concrete Research*, 34, pp. 1569-1578(2004).
- [12] 한국원자력연구원, 중·저준위방사성폐기물처리 시설 안전성분석보고서, 2007, unpublished.
- [13] J.D. Birchall, A.J. Howard, J.E. Bailey, "On the hydration of portland cement" *Proceeding of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 360, pp. 445-453(1978).
- [14] T. Wolery, EQ3/6. A software package for geochemical modelling of aqueous system: package overview and installation guide(Version 7.0). Tch Rep. UCRL-MA-110662 PT I ed., Lawrence Livermore National Laboratory, USA(1992).
- [15] S.A. Stronach, F.P. Glasser, "Modelling the impact of abundant geochemical components on phase stability and solubility of the CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-system at 25°C: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>" *Advances in Cement Research* 9, pp. 167-181(1997).
- [16] R.B. Perkins, C.D. Palmer, "Solubility of ettringite at 5-75°C" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, pp. 1969-1980(1999).
- [17] F.P. Glasser, A. Kindness, S.A. Stronach, "Stability and solubility in AFm phases part I. Chlorite, sulfate and hydroxide" *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 861-866(1999).



- [18] D. Damidot, S.A. Stronach, A. Kindness, M. Atkins, F.P. Glasser, "Thermodynamic investigation of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system at 25°C and the influence of Na<sub>2</sub>O" *Cement and Concrete Research*, 24, pp. 563-572(1994).
- [19] L.O. Högglund, Project SAFE Modelling of long-term concrete degradation processes in the Swedish SFR repository. SKB R-01-08(2001).
- [20] B. Lagerblad, J. Trägårdh, Conceptual model for concrete long time degradation in a deep nuclear waste repository, SKB Technical Reprot 95-21(1994).
- [21] M. Luna, D. Arcos, L. Duro, Effects of grouting, shotcreting and concrete leachates on backfill geochemistry. SKB R-06-107(2006).
- [22] J.D. Rimstidt, H.L. Barnes, "The kinetics of silica-water reactions" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, pp. pp. 168-1699(1981).
- [23] A.E. Blum, L.L. Stillings, "Chemical weathering of feldspar", in: *Chemical weathering rates of silicate minerals*, A.F. White, S.L. Brantley, pp. 291-351, Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy, 31(1995).