

Conceptual Reactive Transport Modeling of Long-term Concrete Degradation and Uranium Solubility

반응성용질이동 모델링을 이용한 장기간의 콘크리트 변질과정과 우라늄의 용해도에 대한 개념 모델링

Byoung Young Choi, Yong Kwon Koh, Geon Young Kim, Si Won Yoo, Sang Won An
and Dae Seok Bae

Korea Atomic Energy Research Institute, Daedeokdaero 1045, Yuseong-gu, Daejeon

choiby@kaeri.re.kr

최병영, 고용권, 김건영, 유시원, 안상원, 배대석
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

(Received November 30, 2007 / Approved March 21, 2008)

Abstract

Long-term degradation of cement barrier by diffusion was studied with reactive transport modeling. The result of modeling showed that cement barrier was altered about 30cm thickness after 50,000 years. The pH decreased from 13.0 to 11.9 because of depletion of alkali ions, and dissolution/precipitation of portlandite and CSH (Calcium Silicate Hydrate). In addition, porosity increased about 0.3 because of dissolution of portlandite and CSH_{2.0}(Ca₂SiO₃(OH)₂·0.17H₂O). The solubility of uranium also increased with the increase of pe value. The results of this study indicate that long-term degradation of cement can enhance the transport of nuclide by changing pH, pe, porosity in barrier.

Key words : Cement, Diffusion, Reactive transport, Porosity, Solubility

요약

본 연구에서는 확산에 의해 발생하는 시멘트 방벽의 변질 과정을 반응성용질이동 모델링을 통해 장기간 동안 예측하고자 하였다. 모델링 결과 50,000년 후 시멘트의 변질은 30cm까지 진행되었다. pH는 13.0에서 11.86까지 감소하였으며 이는 알칼리 이온의 감소, 포틀랜드이트(portlandite)와 CSH (Calcium Silicate Hydrate) 광물의 용해/침전반응에 의해 결정되고 있었다. 공극률 또한 portlandite와 CSH_{2.0}(Ca₂SiO₃(OH)₂·0.17H₂O)의 용해에 의해 가장 큰 영향을 받고

있었으며 최고 약 0.3 정도 증가하였다. 우라늄의 용해도 역시 증가하고 있었으며 이는 pe의 증가에 기인하고 있었다. 본 연구 결과는 장기간의 시멘트 변질이 pH, pe, 공극률을 변화시킴으로써 핵종의 이동을 증가시킬 수 있음을 보여주고 있다.

중심단어 : 시멘트, 확산, 반응성 용질이동, 공극률, 용해도

I. 서론

방사성폐기물 처분장은 몇 만 년 이상 장기간 동안 폐기물을 안전하게 고립화 시켜야 하기 때문에 다음과 같은 조건들을 만족하여야한다. 첫째, 처분장으로서의 지하수 흐름 속도가 느려야하고 둘째, 핵종의 이동도(mobility)가 낮아야하며 셋째, 핵종의 운송(transport)은 방벽에 의해 제한되어야한다[1]. 이러한 조건을 만족시키기 위해서 중·저준위 매립장에서는 시멘트가 인공방벽으로 주로 사용되고 있으며, 이는 시멘트 물질이 다음과 같은 주요 특성을 갖기 때문이다[2]. 첫째, 높은 pH에서는 대부분 핵종의 용해도는 매우 낮아지는데 시멘트는 처분장으로 유입되는 지하수와 반응하여 pH를 12이상으로 장기간 유지시킨다. 둘째, 시멘트의 투수성(permeability)은 매우 낮기 때문에 지하수 흐름 속도가 매우 느리고 핵종의 운송 또한 제한적이다. 하지만 시멘트 물질은 매립되고 난 후에는 주변 지하수와 용해/침전 반응에 의해 pH, Eh, 이온농도 등 지구화학적 특성이 변하게 되며 또한 투수성에 영향을 미치는 공극률 등 물리적 특성도 변하게 된다[3,4,5,6]. 시멘트의 변질에 의한 이러한 결과들은 핵종의 거동에 영향을 미치는 중요한 요인이 되며 이를 예측하는 것은 안전성 평가 측면에서도 중요한 문제이다. 따라서 본 연구에서는 반응성용질 이동 모델을 통해 시멘트의 변질에 따른 pH 및 지구화학 조건 변화와 공극률 변화를 개념 모델링을 통해 예측하고자 하였다. 또한 우라늄(U)의 용해도 변화를 함께 살펴보고자 하였다. 반응성 용질 모델링은 장기간의 인공방벽(콘크리트)과 지하수의 반응, 강알칼리성 지하수와 주변 암석과의 반응, 강알칼리성 지하수와 인공방벽(벤토나이트) 반응을 통해 변화하는 지구화학 조건을 모사하는데 많이 사용되어 왔다

[5,7,8,9,10]. 몇 만 년 이상의 시간 단위를 요구하는 안정성 평가에 있어서 단 기간의 실험을 통해서는 시멘트 변질 과정을 예측하는 것이 한계가 있기 때문이다. 본 연구에서는 5만년 기간을 모델링 하였으며 열역학 자료는 지하수-시멘트 반응 시스템과 관련하여 이용 가능한 것들을 사용하였다. 용질이동모델에 사용된 입력 자료들은 문헌을 통해 추정된 값들을 사용하였다. 따라서 본 연구 결과는 실제 시스템에서 일어날 수 있는 현상들을 모두 반영할 수는 없다. 그렇지만 장기간 시멘트 변질과정과 관련되어 있는 지구화학반응과 용질이동에 대한 개념 모델로서 충분한 의미가 있을 것으로 판단된다.

II. 재료와 방법

가. 지구화학 모델 및 열역학 자료

본 연구에 사용된 모델링 프로그램은 PHREEQC 2.0[11]을 사용하였다. 시멘트 성분과 관련된 열역학 상수 값들은 EQ3/6의 자료[12]를 기본적으로 사용하였으며 이 자료에 포함되어 있지 않은 Hydrotalcite($Mg_4Al_2O_7 \cdot 10H_2O$)는 Glasser et al.(1999)[13]의 자료를 활용하였다. 또한 공극률 계산을 위해 각 광물의 molar volume 역시 EQ3/6 자료를 활용하였으며 Hydrotalcite는 Roberts et al.(1990)[14]의 자료를 활용하였다. 본 모델링에 사용된 광물들의 용해도 상수 및 몰 부피(molar volume)은 Table 1에 정리하였다.

나. 모델링 개념 및 방법

수위가 회복된 상태에서는 콘크리트 내부와 주변 지하수의 압력이 동일해지기 때문에 다르시 법칙(Darcy' law)에 의한 지하수 유입보다는 콘크리트 표

Table 1. Thermodynamic database used in this study.

Mineral	Formula	log K (25°C)	Volume (cm ³ /mol)	Reference
Calcite	CaCO ₃	1.849	36.934	[12]
CSH _{2.0}	Ca ₂ SiO ₃ (OH) ₂ ·0.17H ₂ O	36.819	71.790	[12]
CSH0.83	Ca ₅ Si ₆ H ₂₁ O _{27.5}	63.845	500	[12]
Etringite	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O	62.536	500	[12]
Hematite	Fe ₂ O ₃	0.109	30.274	[12]
Hydrotalcite	Mg ₄ Al ₂ O ₄ (OH) ₆	73.800	301.510	[13][14]
Katoite	Ca ₃ Al ₂ H ₁₂ O ₁₂	78.944	149.520	[12]
Portlandite	Ca(OH) ₂	22.555	33.056	[12]

면에서 확산(Diffusion)에 의해 지구화학반응이 발생하게 된다[19]. 이 확산 반응은 콘크리트 내부 공극수와 주변 지하수의 농도차이에 기인하며 시멘트 변질 과정에서 중요한 반응이다. 따라서 본 모델링에서는 확산만을 고려하였다. 확산계수는 10⁻¹¹~10⁻¹⁰ m²/s의 범위에서 보고되고 있으며[4,5,7,9], 본 모델링에서는 임의로 10⁻¹¹ m²/s로 하였다. 주변 지하수 성분은 항상 일정한 것으로 하였다. 왜냐하면 콘크리트 주변 지하수의 흐름이 확산 속도보다 빠르다면 확산에 의한 농도변화보다 주변 지하수의 빠른 재순환에 의해 일정한 지하수 성분을 유지할 것이기 때문이다. 본 모델에서 시멘트로 이루어진 방벽의 두께는 1m로 가정하였으며 각각의 길이가 10 cm인 10개의 셀로 구분하였다(Fig. 1).

확산 반응과 광물의/용해 침전 반응을 고려한 수식은 다음과 같이 표현할 수 있다[15].

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + C_{SS}$$

C_i = concentration for the species i dissolved in water(mol/l)

D = diffusion coefficient(m²/s)

C_{SS} = source or sink due to reaction

위 수식에서 C_{SS}는 지구화학 반응에 의해 발생하는 농도 변화로 본 모델에서는 콘크리트 광물의 용해/침전 반응이 고려되었다. 방벽 내의 초기 지구화학 조건과 광물조성은 문헌에 보고된 포틀랜드 시멘트 성분[3](Table 2)과 열역학적 평형을 가정하여 물/시멘트 비율을 0.45로 반응시켜 구하였으며

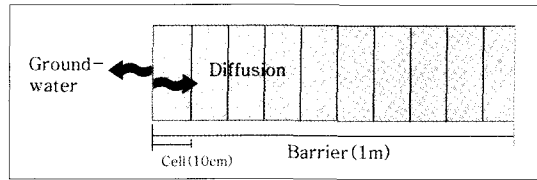


Figure 1. The simple concept of diffusive transport model in this study

Portlandite와 CSH_{2.0}(Ca₂SiO₃(OH)₂·0.17H₂O)가 주요 구성성분이었고 그 결과는 Table 3에 제시하였다. 이들 광물 중 CSH (Calcium Silicate Hydrate)는 Ca/Si 비율에 따라 그의 광물종이 달라지는 것으로 알려져 있다. EQ3/6의 열역학 자료의 경우에는 Hillebrandite(Ca/Si=2.00), Afwillite(Ca/Si=1.50), Foshagite(Ca/Si=1.30), Xonotite(Ca/Si=1.00), Tobermolite(Ca/Si=0.83), Gyrolite

Table 2. Chemical compositions of portland cement[3].

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

(Ca/Si=0.67), Okenite(Ca/Si=0.50)가 자연적으로 발생할 수 있는 CSH 광물인 것으로 보고되고 있다 [16].

지하수의 지구화학 조건과 성분은 규산염 광물의 주요 구성 광물인 정장석(albite), 사장석(anorthite), K-장석(K-feldspar)와 평형을 가정하여 반응시켜 구하였으며 결과는 Table 4에 제시하였다. 본 모델링에서 지하수의 성분은 항상 일정한 것으로 가정하였으며 총 모사 기간은 50000년으로 하였다.

공극률은 V_v/V_{total} 로 계산되며 V_v 는 공극의 부피로 공극을 채우고 있는 용액의 부피와 같다. V_{total} 은 공극의 부피와 고체상의 부피를 합한 값으로 전체 부피를 나타낸다. 본 모델링에서 공극률의 변화는 전체

부피가 일정한 단위부피(1 m³) 내에서 광물의 부피 변화를 통해 공극률 변화를 계산하였다. 즉, 반응이 진행되면서 광물의 부피 변화는 초기 광물의 부피에 대한 비율로 계산하였으며 초기 광물의 부피 비는 1이 된다. 또한 공극의 부피(V_v) 변화는 단위부피-광물의 부피 변화가 되기 때문에 단위부피 내에서는 이 값이 공극률의 변화가 된다. 따라서 초기 공극률은 0이 되며 공극률의 변화는 초기 공극률 값에 대한 증감으로 나타내었다.

핵종의 용해도는 지구화학 조건이 변화함에 따라 달라진다. 따라서 본 모델에서는 시멘트 변질 과정에서 발생하는 지구화학 조건에 따라 대표적인 핵종인 우라늄의 용해도 변화를 살펴보고자 하였다. 우라늄의 용해도를 계산하기 위해서 우선 우라늄의 용해도 제한 고체상(solubility limiting solid)의 용해/침전반응을 가정하였다. 만약 처분 용기의 부식 등에 의해 우라늄이 시멘트 방벽으로 이동한다면 이 고체상의 침전 혹은 용해 반응에 의해 우라늄 농도가 조절되게 된다. 따라서 본 모델에서는 시멘트 방벽 내에 용해도 제한 고체상이 존재하는 것으로 가정하였으며 이는 시멘트 공극수와 평형을 이루고 있는 것으로 가정하였다. 우라늄(U)의 농도를 조절하는 고체상은 UO_2 로 잘 알려져 있다[17,18].

Table 3. Initial geochemical and mineralogical compositions of pore water and barrier used in this model.

pH	13.00
pe	-4.20
Elements	mol/l
Al	8.24×10^{-5}
Total Carbon	2.25×10^{-5}
Ca	2.40×10^{-3}
Fe	3.74×10^{-9}
K	1.22×10^{-1}
Mg	2.27×10^{-10}
Na	1.24×10^{-1}
SO ₄	5.50×10^{-2}
Si	4.90×10^{-5}
Phases	mol
CSH2.0	8.59×10^0
Ettringite	1.40×10^{-1}
Hematite	3.66×10^{-1}
Hydroxalcite	9.65×10^{-2}
Katoite	1.29×10^{-1}
Portlandite	8.59×10^0

Table 4. Chemical Composition of Groundwater Used in This Model.

pH	8.37
pe	-3.35
Elements	mol/l
Al	2.60×10^{-8}
C	1.17×10^{-3}
Ca	3.24×10^{-4}
K	2.79×10^{-4}
Na	2.57×10^{-4}
Si	9.64×10^{-5}

III. 결과 및 논의

가. 광물 조성 변화와 이온 농도 변화

① 전체 셀

반응이 진행됨에 따라 전체 셀에서 광물들의 조성 변화와 이온 농도의 변화를 pH와 함께 Fig. 2과 Fig. 3에 제시하였다. 일반적으로 시멘트의 변질 과정은 시간에 따라 다음과 같은 단계를 거치는 것으로 알려져 있다[19,20].

- 반응 초기단계에서는 알칼리 이온인 Na와 K의 농도가 높고 pH 역시 12 이상으로 강알칼리성을 보여준다.

- 반응이 진행됨에 따라 확산 작용에 의해 알칼리 이온의 농도가 낮아지고 이에 따라 pH가 낮아지나 Portlandite의 용해 반응에 의해 pH가 12 이상으로

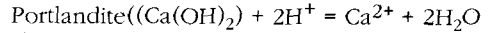
유지된다.

- Portlandite가 완전히 용해된 후에는 CSH 광물의 용해가 지구화학 조건을 결정하게 된다. 또한 Ca/Si 비가 낮아지면서 새로운 CSH 광물이 생성되며 이에 따라 pH 감소에 대한 완충 작용을 한다.

- 시멘트가 완전히 변질된 후에는 주변 지하수에 의해 pH가 결정된다.

이러한 일련의 과정은 본 모델링 결과에서도 보이고 있다. 이온 농도의 변화를 살펴보면(Fig. 2) 10년 후에는 지하수와 접하고 있는 셀부터 알칼리 이온(Na, K)의 이온이 낮아지고 있으며 이에 따라 pH도 낮아지고 있다. 100년 후에 알칼리 이온의 농도는 더 낮아지고 pH 또한 더 낮아지고 있다. 하지만 아직 확산의 영향을 받지 않아 알칼리 이온의 감소가 일어나지 않는 셀은 초기 pH가 유지되고 있음을 볼 수 있다. 1000년 후에는 마지막 10번 셀까지 알

칼리 이온의 농도 감소가 일어나고 있으며 이에 따라 전체 셀에서 pH의 감소가 보이고 있다. 또한 이 기간에는 광물 조성 변화를 보여주는 Fig. 3에서 보이는 것과 같이 1번 셀에서 Portlandite의 용해가 뚜렷이 나타나고 있으며 이 반응에 의해 1번 셀의 pH가 완충되고 있음을 알 수 있다.



10,000 후에는 전체 셀에서 알칼리 이온이 완전히 제거 되었으나 pH는 12 이상을 유지하고 있다(Fig. 2). 이는 이 기간에 용해반응이 일어나고 있는 1번 셀을 제외하고 Portlandite와 CSH_{2.0}과 평형을 이루고 있기 때문이다. 1번 셀의 경우 Portlandite는 완전히 용해되었지만 CSH_{2.0}의 용해반응이 진행되고 있기 때문에 pH가 12 이상으로 완충되고 있음을

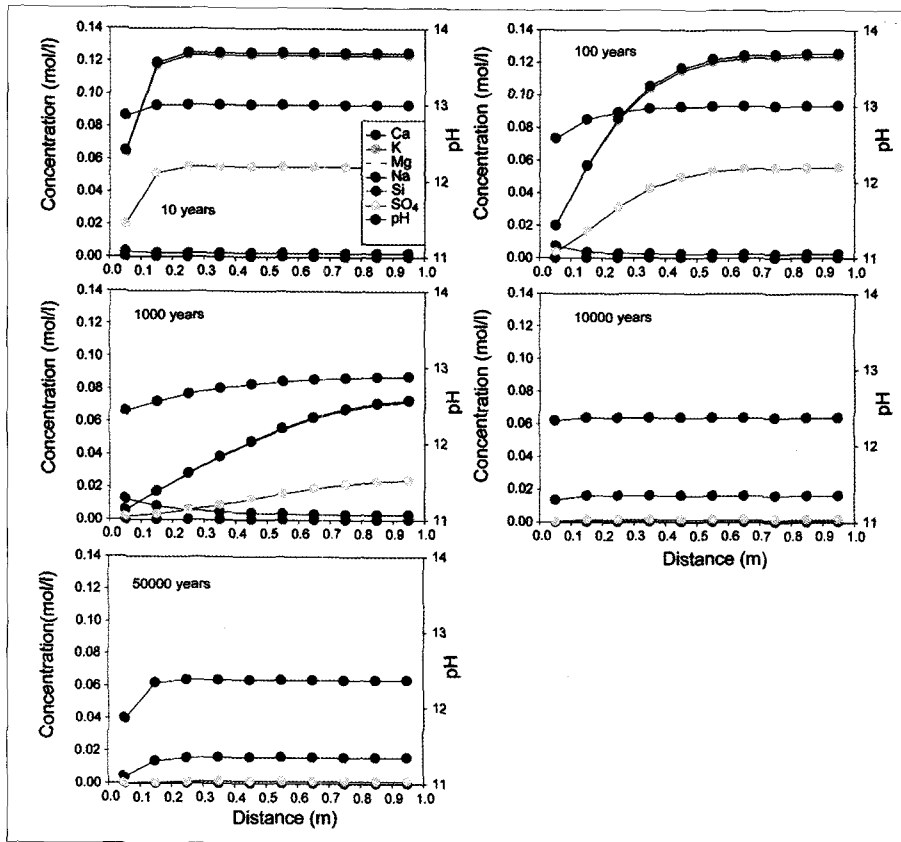
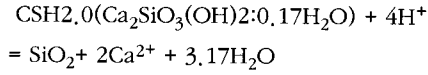
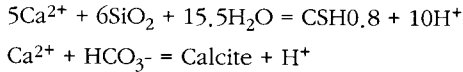


Figure 2. The variation of ion concentrations in cement barrier

보여주고 있다.



5,000년 후에는 1번 셀의 경우 pH가 12 이하로 감소한 것을 볼 수 있다(Fig. 3). 이는 이 셀에서 Portlandite와 CSH_{2.0}이 완전히 용해되어 더 이상 pH 감소를 완충할 수 없으며 CSH_{0.8}과 Calcite의 침전반응에 의해 수소이온을 방출하기 때문이다. 특히 CSH_{0.8}(Ca₅Si₆H₂₁O_{27.5})을 생성하는 반응은 방해석(Calcite) 생성 반응보다 10배의 수소이온을 방출함으로써 pH 감소의 주요인으로 판단된다.



이 기간에 Portlandite는 2번 셀까지는 완전히 용해되었으며 3번 셀에서 용해가 진행되고 있다. CSH_{2.0}은 1번 셀에서는 완전히 용해되고 2번 셀에서 용해가 진행되고 있다. 따라서 1번 셀 외에 pH가 12 이상 유지되고 있는 것은 앞서 언급한 것과 같이 Portlandite와 CSH_{2.0}의 용해와 평형반응에 기인하고 있음을 알 수 있다. 또한 본 결과는 5000년 후 시멘트의 용해반응에 의한 변질은 3번 셀(30 cm)까지 진행되고 있음을 보여주고 있다.

② 1번 셀

위의 결과에서 1번 셀의 변질이 가장 심하게 진행되었음을 볼 수 있었다. 따라서 변질 과정을 살펴 보기 위해 1번 셀에서 광물 및 이온 농도 변화를 시간에 따라 살펴보았다(Fig. 4). 먼저 용해도가 큰 Portlandite의 용해가 진행되며 이와 함께 Ca의 농도 역시 증가하여 Calcite 침전이 시작되고 있다.

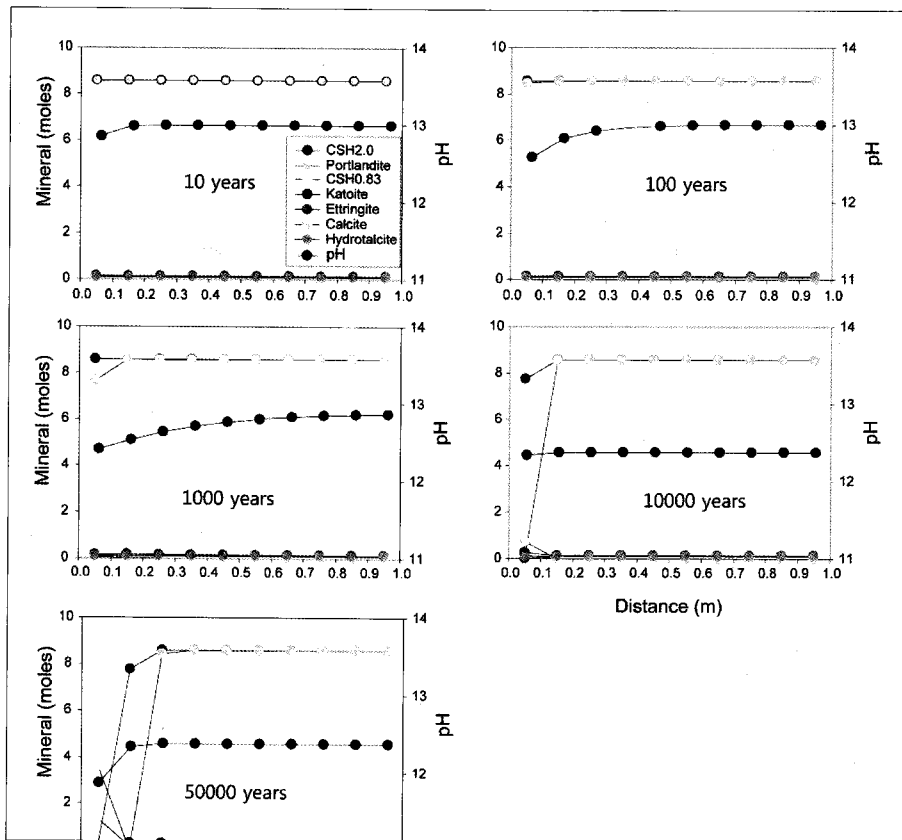


Figure 3. The variation of mineralogical compositions in cement barrier

CSH_{2.0}은 Portlandite가 완전히 용해되고 난 후에 용해가 시작되며 CSH_{2.0}의 용해와 함께 CSH_{0.8}의 침전이 시작되고 있음을 볼 수 있다. Portlandite와 CSH_{2.0}이 완전히 용해된 후에는 CSH_{0.8}의 농도가 일정한 평형 상태를 보여주고 있으며 Calcite는 지

속적으로 침전하고 있어 이미 과포화 상태에 도달해 있음을 알 수 있다. 이는 Ca 농도가 급격히 감소 후 일정한 농도를 보여주는 이유이기도 하다. pH 변화는 Na와 K의 농도 감소와 함께 pH는 급격히 감소하지만 Portlandite의 용해 반응이 진행됨에 따라 일정한 값을 보여주고 있다. Portlandite가 완전히 용해되고 난 후에 pH는 약간 감소하지만 CSH_{2.0}의 용해가 시작되면서 일정한 값을 유지하고 있다. 이는 위의 결과와 마찬가지로 이들 광물이 pH 완충역할을 하고 있음을 보여주고 있다. 하지만 이 두 광물이 완전히 용해된 후에는 급격히 감소하여 pH 12 미만으로 감소하고 있음을 보여주고 있다. 따라서 1번 셀의 결과는 Portlandite와 CSH 광물의 변질이 pH를 조절하는 주요 인자임을 다시 한번 보여주고 있다.

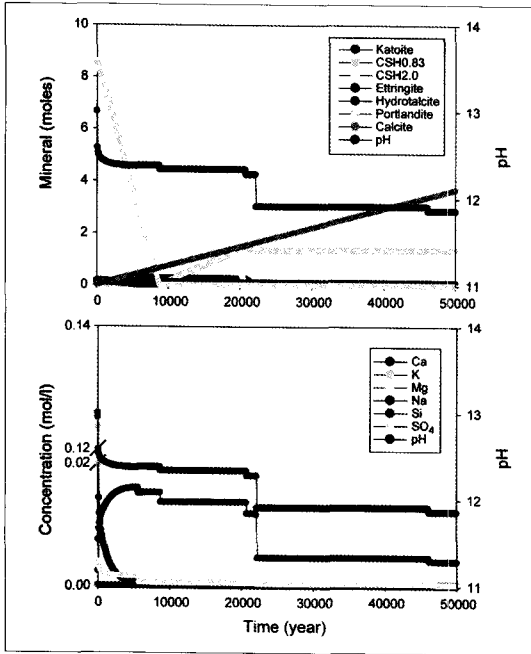


Figure 4. The variation of ion concentrations and mineralogical compositions in the first cell

나. 공극과 광물의 부피변화

시멘트 변질에 따른 공극과 광물의 부피변화를 전체 셀과 1번 셀에 대해서 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 제시하였다. 광물의 부피변화는 전체 광물 부피에 대한 개별 광물의 상대적인 부피 비이다. 전체 셀의 경우 시멘트 변질이 발생하는 3번 셀까지 공극률이 증가하는 것을 볼 수 있으며 최대 약 0.3까지 증가하고 있다(Fig. 5). 이러한 공극률의 증가는 Portlandite와

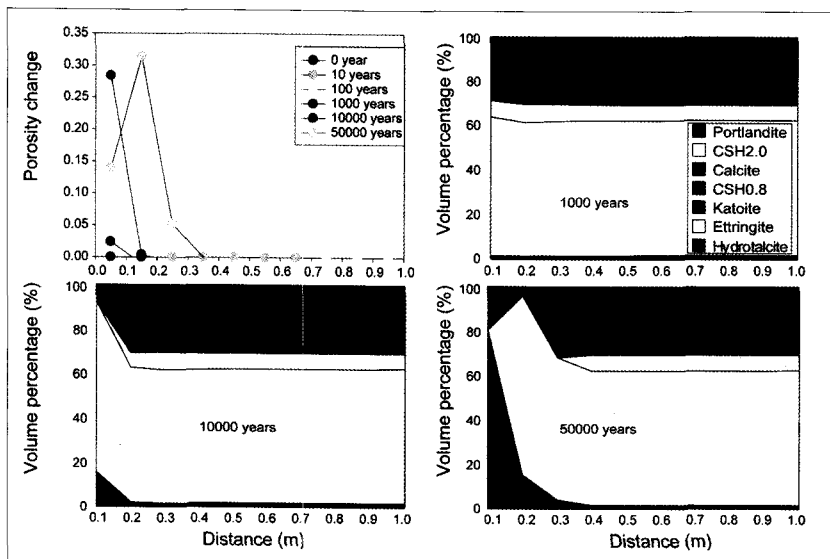


Figure 5. Porosity change and volume percentage of minerals in cement barrier

CSH2.0의 용해 반응에 주로 기인하고 있는데 1000년 후 1번 셀의 공극률 증가는 광물의 조성 변화에서 본 것과 같이 Portlandite의 용해에 기인하며 10,000년 후에는 Portlandite와 CSH2.0의 용해에 의해 공극률

이 약 0.3까지 증가하고 있다. 50000년 후에는 1번 셀의 공극률이 약 0.15까지 감소하고 있는데 이는 CSH0.8과 Calcite의 침전에 기인하고 있다. 이는 광물의 부피 변화 그림에서 잘 보이고 있으며 특히 CSH0.8의 부피가 1번 셀의 약 80%를 차지하고 있어 공극률 감소의 주요인임을 알 수 있다. 2번 셀은 Portlandite와 CSH2.0의 용해에 의해 공극률이 약 0.3까지 증가하고 3번 셀은 Portlandite만의 용해에 의해 약 0.05만 증가한 것을 볼 수 있다. 1번 셀에서 시간에 따른 공극률 변화를 살펴보면 이 결과 또한 Portlandite와 CSH2.0의 용해에 의해 공극률이 증가하고 있으며 CSH0.8과 Calcite의 침전에 의해 공극률이 다시 감소하고 있음을 보여주고 있다(Fig. 6).

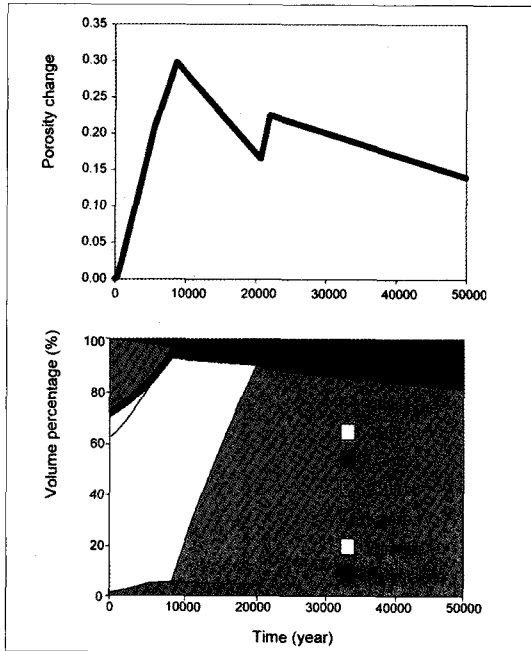


Figure 6. Porosity change and volume percentage of minerals in the first cell

다. 우라늄의 용해도 변화

시멘트 변질에 따른 우라늄의 용해도 변화를 Fig. 7에 제시하였다. 앞의 결과에서 본 것과 같이 시멘트 변질이 진행됨에 따라 전체 셀에서 우라늄의 용해도가 점점 증가하고 있음을 볼 수 있다(Fig. 7a). 이는 Fig. 7b에서 보이는 것과 같이 pe의 증가에 기인하는 것으로 우라늄의 용해도는 산화/환원 조건에 민감하며 환원환경일 수록 용해도가 낮아지는 것으로 알려

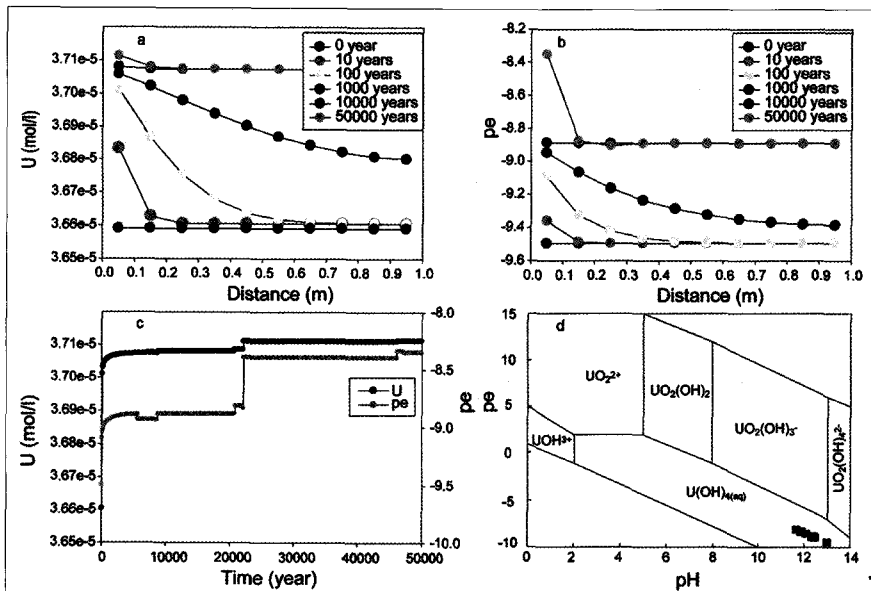


Figure 7. The variation of a) uranium solubility in cement barrier, b) pe in cement barrier, c) uranium solubility and pe in first cell, and d) pH-pe diagram for uranium species in U-O-H system(25°C 1atm)

져 있다[21]. 1번 셀에서 시간에 따른 우라늄의 용해도와 pe 의 변화를 보여주는 Fig. 7c에서도 이러한 결과를 보여주고 있다. 우라늄의 존재 형태(species) 또한 산화/환원 조건에 의해 결정되며 환원환경에서는 U^{4+} 로 산화환경에서는 U^{6+} 형태로 주로 존재하게 된다. 열역학적 평형상태에서(25°C, 1기압) U-O-H계의 pH-pe 상안정도를 나타내는 Fig. 7d에서 모델링 결과는 모두 $U(OH)_4(aq)$ 영역에 도시되어 U^{4+} 형태로 존재하고 있음을 알 수 있다.

IV. 결론

본 연구는 확산에 의한 시멘트의 변질 작용과 그에 따른 지구화학 조건, 공극, 우라늄의 용해도 변화를 개념 모델링 하고자 하였다. 모델링 결과는 관측 기간이 제한적인 실험조건과 비교하여 반응성물질이동 모델링은 이들 변화에 대해 장기간 예측이 가능함을 보여주었다. 본 연구 결과 시멘트는 50000년 후 약 30 cm까지 변질작용을 받고 있었으며 pH는 알칼리 이온의 확산, Portlandite와 CSH 광물의 용해/침전에 의해 주로 결정되고 있었다. 또한 이들 광물의 반응에 의해 공극률이 증가하고 있었으며, 우라늄 용해도 또한 pe 의 증가와 함께 증가하고 있었다. 따라서 장기간 시멘트의 변질은 방벽의 화학적/물리적 환경을 변화시킴으로서 핵종 이동에 영향을 미칠 것으로 보인다. 하지만 이러한 모델링 결과가 신뢰성을 확보하기 위해서는 추후 실험을 통해 실측된 모델 입력 자료를 획득하고 실험결과와 상호 비교하는 과정이 수행되어야 할 것으로 판단된다. 또한 본 모델링에서는 확산만을 고려하였지만 시멘트 내 균열이 있을 시 발생하는 분산(dispersion)도 고려해야 할 것으로 판단된다.

참고문헌

[1] S.M. Mohanty, R.B. Codell, T.M. Ahn, G.A. Cragnolino, "An approach to the assessment of high-level radioactive waste containment-II: radionuclide releases from an engineered

barrier system" Nuclear Engineering and Design, 201, pp.307-325(2000).

[2] R. Metcalfe, C. Walker, "Proceeding of the international workshop on Bentonite-Cement interaction in repository environments" Work Report 2004-25, pp. 192, Tokyo, Japan(2004).

[3] M. Moranville, S. Kamali, E. Guillon, "Physicochemical equilibria of cement-based materials in aggressive environments-experiment and modeling" Cement and Concrete Research, 34, pp.1569-1578(2004).

[4] B. Lagerblad, Leaching performance of concrete based on studies of samples from old concrete constructions, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management CO, SKB TR-01-27(2001).

[5] L.O. Höglund, Project SAFE Modelling of long-term concrete degradation processes in the Swedish SFR repository. SKB R-01-08(2001).

[6] K. Haga, M. Shibata, M. Hironaga, S. Tanaka, 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).

[7] L. Trotignon, V. Devallois, H. Peycelon, C. Tiffreau, X. Bourbon, "Predicting the long term durability of concrete engineered barriers in a geolocal repository for radioactive waste" Physics and Chemistry of the Earth, 32, 259-274(2007).

[8] L. De Windt, D. Pellegrini, J. van der Lee, "Coupled modeling of cement/claystone interactions and radionuclide migration" Journal of Contaminant Hydrology, 68, pp.165-182(2004).

[9] P. Vieillard, S. Ramirez, A. Bouchet, A.

- Cassagnabère, A. Meunier, E. Jacquot, "Alteration of the CCallove–Oxfordian clay from Meuse–Haute Marne Underground Laboratory(France) by alkaline solution:II. Modelling of mineral reactions" *Applied Geochemistry*, 19, pp.1699–1709(2004).
- [10] J.M. Soler, "Reactive transport modeling of the interaction between a high-pH plume and a fractured marl: the case of Wellenberg" *Applied Geochemistry*, 18, pp.1555–1571(2003).
- [11] 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).
- [12] 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 Livemore National Laboratory, USA(1992).
- [13] 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).
- [14] W.L. Roberts, T.J. Campbell, G.R. Rapp, *Encyclopaedia of minerals*, Second ed, Van Nostradn Reinhold(1990).
- [15] B.J. Merkel, B. Planer–Friedrich, *Groundwater Geochemistry: A practical guide to modeling of natural and contaminated aquatic systems*, Springer, pp. 200(2005).
- [16] S. Benbow, C. Watson, D. Savage, Investigating conceptual models for physical property couplings in solid solution models of cement, SKI Report 2005:64(2005).
- [17] U. Berner, Porject opalinus clay: radionuclide concentration limits in the cementitious near-field of and ILW repository, PSI Bericht Nr, 02–26, Nagra NTB 02–22(2002).
- [18] J. Bruno, E. Cera, J. de Pablo, L. Duro, S. Jordana, D. Savage, "Determination of radionuclide solubility limits to be used in SR97:uncertainties associated to calculated solubilities, SKB TR–97–33(1997).
- [19] B. Lagerblad, J. Trägårdh, Conceptual model for concrete long time degradation in a deep nuclear waste repository, SKB Technical Report 95–21(1994).
- [20] M. Luna, D. Arcos, L. Duro, Effects of grouting, shotcreting and concrete leachates on backfill geochemistry, SKB R–06–107(2006).
- [21] D. Langmuir, *Aqueous Environmental Geochemistry*, Prentice–Hall Inc.(1997).