

석영광물의 용해 및 수산화 이온의 확산에 관한 균질화해석

최정해* · Yasuaki Ichikawa

일본 오카야마대학 대학원 환경학연구과

Homogenization Analysis of Problems related to Quartz Dissolution and Hydroxide Diffusion

Junghae Choi* and Yasuaki Ichikawa

Department of Urban Environmental Development, Okayama University, Japan

광물의 용해현상과 밀접하게 관련된 암석의 시간의존성 변형과 파괴현상은 실내시험에서 비교적 용이하게 관찰된다. 본 연구에서는 고준위 방사성폐기물의 지하 처분장 건설시 완충제로 사용되어지는 벤토나이트에 많이 포함된 석영의 고알칼리 환경 하에서의 용해 현상을 정량적으로 관찰하기 위해서 수산화 이온의 확산과 석영의 용해 문제를 균질화 해석법을 이용하여 평가하였다. 해석결과에 의하면 석영의 용해량은 주변 환경의 온도 및 층간수의 두께와 비례한다. 특히 고알칼리 환경 하에서는 층간수의 두께가 작아지면서 반응표면적이 커지게 되고 그 결과 용해 속도는 층간수의 두께가 작아질수록 커지는 결과를 나타내고 있다.

주요어 : 시간의존성 변형, 용해 현상, 균질화 해석법, 이온 확산

Time-dependent behavior similar to secondary deformation related to mineral dissolution is easily observed when performing a laboratory pressure experiment. In this research, to observe the dissolution of quartz found in bentonite used as buffer material for the geological disposal of high-level waste (HLW) under conditions of high pH, we calculated the diffusion of OH⁻ ions and the behavior of quartz dissolution using the homogenization analysis method. The results reveal that the rate of quartz dissolution is proportional to the temperature and interlayer water thickness. In particular, in a high-pH environment, the reacted area (and therefore the dissolution rate) increases with decreasing interlayer water thickness.

Key words : time-dependent behavior, dissolution mechanism, homogenization analysis method, ion diffusion

서 언

일반적으로 광물에 순간적인 압력을 가하게 되면 1차적으로 변형을 일으킨 후 그 이후에는 변형을 일으키지 않는다. 그러나 일정한 압력을 계속 가하게 되면 또다시 미세한 변형을 일으키게 되는데 이러한 현상을 2차 변형이라고 하고 실제로 벤토나이트를 이용한 압밀시험의 결과에서 이런 2차 변형을 쉽게 관찰할 수 있다(Ichikawa et al., 2002). 1차 변형의 원인은 광물의 마이크로 레벨에서의 파괴 또는 광물중의 미세한 공극에 압력이 가해져 공극의 닫힘에 의한 현상으로 생각하고 있다. 그러나 아직 2차변형의

원인에 대해서 명확히 밝혀진 것이 없으며 단지 이 원인이 광물의 용해와 관련되어 있을 가능성이 제시되고 있다. 방사성 폐기물 처분장 혹은 지하에 건설되는 시설물들은 고알칼리 성분의 시멘트를 사용하고 있으며 이는 주변암석에 화학적으로 영향을 미치게 된다. 특히 암석 내에 포함된 석영의 경우 고알칼리 환경 하에서의 용해량과 반응 속도는 여러 연구결과에 의해 매우 높게 나타나는 것으로 알려지고 있다(Berger et al., 1994; Brady and Walther, 1990; Broekmann, 2004). 이 연구에서는 지하 시설물의 안전성을 판단하기 위해 고알칼리 환경 하에서 일어나는 석영의 변형과 시간의존성 변화를 정량적으로 파악하기

*Corresponding author: hae652@hotmail.com

위하여 실험을 실시하였다.

물질의 마이크로 및 매크로거동을 동시에 표현할 수 있는 수학적 기술 중의 하나로 균질화 해석법이 있다. 이 균질화법은 섭동법을 적용해서 마이크로 구조특성을 표시하는 미시방정식과 주기환경조건을 적용해서 매크로 거동을 표현하는 거시방정식을 도출하여 마이크로 및 매크로적인 상호 관련된 거동을 표현하는 것이 가능하고 물리적인 특성 평가에 있어서도 상당히 유용한 방법 중의 하나이다 (Ichikawa et al., 1999; Ichikawa et al., 2001; Ichikawa et al., 2002).

본 연구의 목적은 고알칼리 환경 하에서 일어나는 석영내 알칼리 이온(OH⁻)의 이동현상을 균질화 해석법을 이용해 정량적으로 기술하고 Dove (1994)에 의해 제시된 용해 속도 식으로부터 고알칼리 환경 하의 석영용해에 대한 시간 의존성 거동을 수치해석을 통해 명확히 규명하는데 있다.

석영의 용해

석영 용해의 구조

석영의 용해는 일반적으로 흡착이론과 관계가 있다 (Brady and Walther, 1990). 석영의 구조는 실리카(silicate) 사면체의 3차원 구조이며 각각의 사면체는 산소원자를 공유하면서 결합되어 있으며 물 분자는 이런 실리카의 표면에 흡착되고 이렇게 흡착된 물 분자는 실리카의 표면 및 주변의 Si-O-Si와 반응을 한다. 또 용해 속도는 흡착된 물 분자로부터 Si-O-Si의 가수분해속도와 관계가 있다고 가정할 수 있다. 석영이 용해되는 순서는 사면체의 공유된 4개의 결합에 각각 물 분자가 흡착 (Fig. 1의 (a)-(c))되어 가수분해과정을 거쳐 모든 Si-O-Si가 떨어져 나오며 이 결과 생성되는 사면체는 표면에서 간단하게 탈착된다(Fig. 1의 (d)). 이 사면체는 일반적으로 H₄SiO₄의 형태로 용액 내에 녹으며 Si(OH)₄로 표현되기도 한다(Xiao and Lasaga, 1996). 이 메커니즘은 Fig. 1에 잘 나타나 있다.

용해 속도식

일반적으로 광물의 용해 속도식에 관해서 Lasaga (1995)는 식 (1)과 같이 제안했다.

$$Rate = k_0 A_{min} \exp^{-E_{app}/RT} a_H^{n_i} \Pi a_i^{n_i} g(I) f(\Delta G_r) \quad (1)$$

여기서, k_0 는 정수, A_{min} 은 광물의 반응면적, E_{app} 는 활성화 에너지, R 은 기체상수, T 는 절대온도, a_i , $a_H^{n_i}$ 는 화학종의 활량, n_i , $n_H^{n_i}$ 는 반응계수, $g(I)$ 는 이온강도 I의

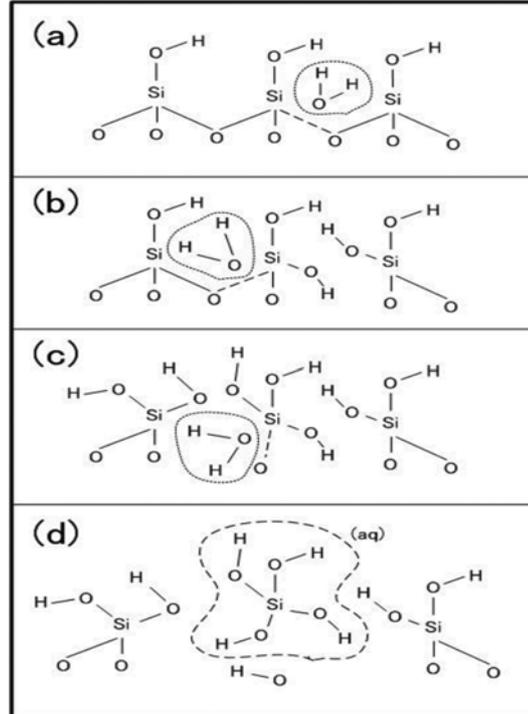


Fig. 1. Schematic representation of the quartz dissolution process. a-c: adsorption of H₂O on the quartz surface, d: desorption of the H₄SiO₄ from the surface.

함수, $f(\Delta G_r)$ 은 Gibbs의 자유에너지의 함수이다. 식 (1)에 있어서 $\exp^{-E_{app}/RT}$ 는 온도의 영향, $a_H^{n_i}$ 는 pH의 영향, $\Pi a_i^{n_i}$ 는 촉매작용의 영향, $g(I)$ 는 반응용액의 이온강도의 영향, $f(\Delta G_r)$ 포화도의 영향을 나타낸다.

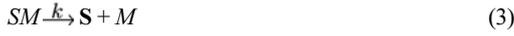
Cama 등(2002)은 산성 환경 하에서 일어나는 kaolinite의 용해에 관한 용해 속도식을 이하의 3가지 가정을 기본으로 하여 제안하였다.

1. Smectite의 용해속도는 2개의 독립된 병렬반응에 의해 규제된다.
 2. 각 반응은 smectite의 표면화학종에 양성자(proton)의 흡착에 의해 일어난다.
 3. 표면화학종의 양성자흡착은 단순히 독립화된 Langmuir 흡착 등온식에 의해 설명된다.
- Smectite 표면의 반응 사이트 I의 프로톤 흡착은 아래의 Langmuir의 흡착 등온식으로 표현된다.

$$X_{i,ads} = F \frac{b_i a_H}{1 + b_i a_H} \quad (2)$$

여기서 X 는 양성자화된 표면 화학종의 몰수(mole), F 는

반응 사이트에 대한 양성자화된 표면화학종의 최대값, b_i 는 반응사이트에 있어서 흡착에너지와 관련된 정수, a_{H^+} 는 용액중의 양성자 활량은. Smectite의 표면 사이트를 S, 용액에서 방출되는 금속 이온을 M 이라고 하면 촉매의 영향을 생각하지 않는 smectite 용해반응은 다음과 같다.



이 용해반응의 속도정수를 k 라고 하면 용해 속도식은 식 (4)와 같이 쓸 수 있다. (Lasaga, 1995)

$$\frac{Rate_i}{\rho_r} = k_r X_{i,ads} \quad (4)$$

여기서 ρ_r 은 반응사이트에서의 표면화학종 밀도이며, 식 (4)에 Langmuir 흡착등온식 (2)를 대입하면 이하의 식 (5)를 얻을 수 있다.

$$\frac{Rate_i}{\rho_r} = k_r F_i \frac{b_i a_{H^+}}{1 + b_i a_{H^+}} \quad (5)$$

Smectite의 용해반응은 실리카 구조사이트와 알루미늄(aluminum) 구조사이트 두 가지의 독립된 반응의 합으로 표현되기 때문에 전체의 용해 속도식은 다음과 같다.

$$\frac{Rate}{\rho_r} = k_1 F_1 \frac{b_1 a_{H^+}}{1 + b_1 a_{H^+}} + k_2 F_2 \frac{b_2 a_{H^+}}{1 + b_2 a_{H^+}} \quad (6)$$

식 (6)은 Cama 등(2002)이 제안한 산성 환경 하에서의 kaolinite의 용해속도식이며 물론 알칼리 환경 하에서의 용해에 관해서도 사이트 표면의 양성자 흡착을 생각할 수 있기 때문에 식 (6)을 사용하여 용해 속도식을 구할 수 있다.

반응 속도정수 k_i 는 Arrhenius 식으로부터 계산이 가능하다.

$$k_i = A_i \exp^{-E_{app}/RT} \quad (7)$$

여기서 A_i 는 Arrhenius 정수, E_{app} 는 활성화 에너지, R 은 기체상수, T 는 절대온도이다. 식 (7)을 식 (6)에 대입하면 식 (8)과 같은 전체적인 용해 속도식을 구할 수 있다.

$$\frac{Rate}{\rho_r} = A_1 \exp^{-E_{app1}/RT} F_1 \frac{b_1 a_{H^+}}{1 + b_1 a_{H^+}} + A_2 \exp^{-E_{app2}/RT} F_2 \frac{b_2 a_{H^+}}{1 + b_2 a_{H^+}} \quad (8)$$

Langmuir 흡착등온식의 b_i 는 흡착과 탈착에 관련된 속도정수 k_a , k_d 로부터 $b = k_a / k_d$ 로 정의되며 본질적으로

하나의 평형정수를 의미한다. 는 온도에 의존하며 아래의 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$b_i = K_i \exp^{-\Delta_{ad}H_i^0/RT} \quad (9)$$

여기서 K_i 는 정수, $\Delta_{ad}H_i^0$ 는 흡착엔탈피이다. 식 (9)를 식 (8)에 대입하면 식 (10)과 같은 용해 속도식을 구할 수 있다.

$$Rate = A_1 \exp^{-E_{app1}/RT} F_1 \frac{K_1 \exp^{-\Delta_{ad}H_1^0/RT} a_{H^+}}{1 + K_1 \exp^{-\Delta_{ad}H_1^0/RT} a_{H^+}} + A_2 \exp^{-E_{app2}/RT} F_2 \frac{K_2 \exp^{-\Delta_{ad}H_2^0/RT} a_{H^+}}{1 + K_2 \exp^{-\Delta_{ad}H_2^0/RT} a_{H^+}} \quad (10)$$

Dove(1994)는 순수한 석영을 이용하여 석영에 대한 용해 속도식을 다음과 같이 제안하였다.

$$Rate = \exp^{-10.7T} \exp\left(\frac{-66}{RT}\right) (\theta_{>SiOH})^1 + \exp^{4.7T} \exp\left(\frac{-82.7}{RT}\right) (\theta_{>SiOH})^{1.1} \quad (11)$$

여기서 $\theta_{>SiOH}$ 는 SiOH의 표면적 비이며 관계식은 식 (12)와 같다.

$$\theta_{>SiOH} = -0.0114x^2 + 0.168x + 0.3648 \quad (x = a_{OH^-}) \quad (12)$$

여기서 a_{OH^-} 는 알칼리이온의 이온 활량이다.

균질화 해석(Homogenization Analysis)

석영의 용해 속도식은 알칼리이온의 활량(a_{OH^-})과 온도의 함수로 표현된다(식 (10)). 그 결과 석영의 용해량을 계산하기 위해서는 알칼리 이온의 석영표면에서의 활량을 정량적으로 계산하지 않으면 안 된다. 물 분자 내에 있는 알칼리 이온은 광물간극수를 따라서 이동을 하며 용액내의 용질의 이동은 물의 흐름과 같이 이동하는 이류현상과 농도의 구배에 따른 확산현상으로 지배된다. Bentonite계 재료 같은 다공질매체내에서 일어나는 이동현상은 이러한 마이크로 레벨의 간극구조 또는 이온과 점토광물의 상호 작용에 의해 크게 좌우된다. 본 연구에서는 용질의 이동현상을 정확히 규명하기 위해서 마이크로 레벨의 구조특성 및 물리화학적 특성을 매크로 영역의 거동으로 확대하여 통일적으로 표현하는 것이 가능한 균질화 해석 (Ichikawa et al., 1999; Ichikawa et al., 2001; Ichikawa et al.,

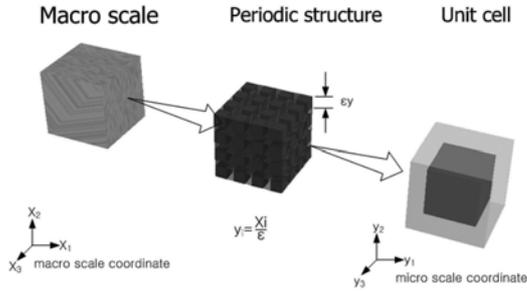


Fig. 2. Schematic image of homogenization analysis.

2005)을 적용하여 석영의 매크로 영역 내에서 일어나는 용질의 이동현상을 해석하였다. 균질화법은 비균질 물질의 구조가 매우 작은 크기로 축소되면 주기적인 구조를 가진다는 가정에서 출발한다(Fig. 2). Fig. 2에 표시된 것처럼 거시적인 좌표계와 미시적인 좌표계로 표현되는 미시적 주기 구조를 가지는 재료를 생각하자. 여기서 재료 전체의 구조를 기술하기 위해서 거시적인 좌표계를 x 라고 하고, 미시적인 좌표계를 y 라고 한다. 이 두 가지의 좌표계에는 $y = x/\epsilon$ 의 관계가 성립한다. 또한 주기 구조의 기본 단위는 unit cell 이라고 부르며, 마이크로 스케일의 구조와 매크로 스케일의 거동은 식 (15)와 같이 정의되는 섭동전개를 도입하여 관련지을 수 있다. 먼저 거시좌표 x 에 미시좌표 y 를 대입한 함수 ϕ^ϵ 을 다음과 같이 정의한다.

$$\phi^\epsilon(x) = \phi(x, y) = \phi\left(x, \frac{x}{\epsilon}\right) \quad (13)$$

이 함수를 unit cell의 주기 Y 로 다시 표현하면

$$\phi(x, y) = \phi(x, y + Y) \quad (14)$$

이 된다. 함수 ϕ^ϵ 을 ϵ 에 관한 섭동전개를 실시하면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\phi^\epsilon(x) = \phi^0(x, y) + \epsilon\phi^1(x, y) + \epsilon^2\phi^2(x, y) + \dots \quad (15)$$

이 섭동전개를 지배 방정식에 대입하면 거시적인 문제와 미시적인 문제의 근사식을 얻는 것이 가능해진다.

확산 지배방정식과 균질화해석법

포화 다공질체내의 확산에 대한 용질이동의 지배방정식은 식 (16)-(19)와 같다. 이 지배방정식은 unit cell을 구성하는 각 영역에 대해서 성립하고 각각의 경계조건과 초기조건을 다음과 같이 정한다.

지배방정식

$$\frac{\partial c^\epsilon}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij}^\epsilon \frac{\partial c^\epsilon}{\partial x_j} \right) = 0 \quad (16)$$

경계조건

$$c^\epsilon(x, t) = \hat{c}^\epsilon(t) \quad \text{on} \quad \partial\Omega_c \quad (17)$$

$$D_{ij}^\epsilon \frac{\partial c^\epsilon}{\partial x_j} n_j = \hat{q}(t) \quad \text{on} \quad \partial\Omega_q \quad (18)$$

초기조건

$$c^\epsilon(x, t) = c_0^\epsilon(x) \quad \text{at} \quad t = t_0 \quad (19)$$

여기서 c^ϵ 은 다공질매체내의 용질 농도이고 좌표(x) 및 시간(t)의 함수이며 D_{ij}^ϵ 은 확산계수이다. 또한 첨자 ϵ 은 unit cell의 scale factor 로서 단위를 가지지 않는다.

식 (16)에 표시된 확산방정식에 섭동전개 식 (15)를 도입하면

$$c^\epsilon(x, t) = c^0(x, y; t) + \epsilon^1 c^1(x, y; t) + \epsilon^2 c^2(x, y; t) \dots \quad (20)$$

여기서 c^i 는 unit cell의 주기 Y 로 다시 표현되기 때문에

$$c^i(x_j, y_j; t) = c^i(x_j, y_j + Y_j; t) \quad (21)$$

이 성립하며 이것을 주기 경계조건이라 한다. 또한 $\epsilon \rightarrow 0$ 의 극한에서는 x 와 y 가 서로 독립이 되므로 x 에 관한 미분은 다음과 같이 다시 쓸 수 있다.

$$\frac{\partial}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial y_j} \frac{\partial y_j}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial}{\partial y_j} \quad (22)$$

이것을 이용해서 식 (20)을 미분하고 각각의 ϵ 항에 대해서 분리전개하면 마이크로스케일의 방정식(식 (23))과 매크로스케일의 방정식(식 (24))을 다음과 같이 각각 구할 수 있다.

마이크로 스케일 방정식

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij}^\epsilon \frac{\partial c^0}{\partial y_j} \right) + \frac{\partial}{\partial y_i} \left(D_{ij}^\epsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j} + \frac{\partial c^1}{\partial y_j} \right) \right) = 0 \quad (23)$$

매크로 스케일 방정식

$$\frac{\partial c^0}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij}^H \frac{\partial c^0}{\partial x_j} \right) = 0 \quad (24)$$

여기서 D_{ij}^H 는 다음과 같이 나타낼 수 있으며 균질화된 확장계수라 부른다.

$$D_{ij}^H = \frac{1}{|Y|} \int_Y D_{ik}^\epsilon \left(\delta_{kj} - \frac{\partial \chi_k^j}{\partial y_k} \right) dy \quad (25)$$

여기서 smectite의 용해 속도식 (식 (11))은 알칼리

이온 활량 (a_{OH^-})의 함수로 표시되고 이것은 이온의 매크로스케일의 농도와 활량계수를 이용해서 다음과 같이 구할 수 있다.

$$a_{OH^-} = \gamma c_{OH^-}^0 \quad (26)$$

그러나 여기서 용액이 이상용액에 가까워질수록 활량계수는 1의 값에 가까워지므로 본 연구에서는 활량계수를 1로 가정을 하고 계산을 실시하였다.

석영용해의 균질화 해석

해석에 이용된 공시체 모델(매크로 스케일)은 Fig. 3에 나타나 있다.

Table 1은 해석환경을 나타낸 것으로서, 포화도, 온도, 반응면적 등이 나타나 있다.

Table 2는 온도 (T)가 20°C와 70°C일 때의 층간수 (interlayer water)의 확산계수를 나타낸 것이다. Table 2에 보이는 확산계수는 본 연구에서 분자동역학 방법 (Molecular Dynamics Method)을 이용해서 계산된 값이다.

Fig. 3에 나타낸 바와 같이 재료 전체의 구조가 미시적인 주기 구조를 가지고 있다고 가정 할 때 마이크로/매크로 거동은 균질화법을 이용하여 동시에 표현할 수 있다. 즉, 물리적인 마이크로 특성을 매크로 거동에 반영하는 것이 가능하게 된다. 석영의 매크로 거동은 마이크로 스케일의 단위 구조(Unit cell)가 가지는 특성에 의해서 지배되는 경우가 크기 때문에 설정하는 단위 구조의 형상 및 크기에 따라서 결과 값이 큰 차이를 보인다. 따라서 균질화 해석

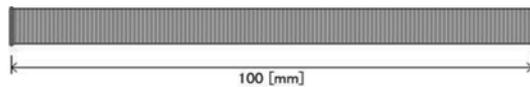


Fig. 3. 1 Dimension model for homogenization analysis of quartz.

Table 1. Environmental conditions of analysis.

Sample	Quartz
degree of saturation	100%
Temperature	20, 70°C
Reaction Area	3.00×10^{-3}

Table 2. Diffusion coefficient of interlayer water (cm²/s).

	T = 20	T = 70
interlayer water	4.79×10^{-6}	2.28×10^{-5}

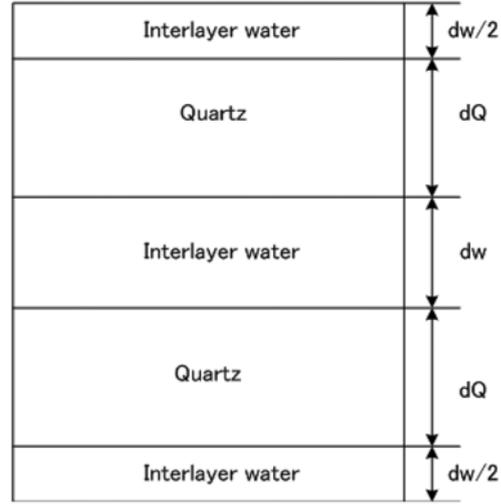


Fig. 4. Model of unit cell.

Table 3. Thickness of interlayer water in model.

	dw [nm]	dQ [nm]
case 1	0.5	1.0
case 2	0.35	1.0
case 3	0.25	1.0
case 4	0.15	1.0

을 통한 매크로 거동을 정확히 분석하기 위해서는 적절한 단위 구조의 설정이 필요하며, Fig. 4는 본 연구에서 사용된 단위 구조를 나타낸 것이다.

모든 해석에서 경우에 있어서 단일석영광물의 두께는 1.0 nm로 균일하게 설정하였으며, 건조밀도가 각각 다른 경우를 가정하기 위해서 층간수를 여러 가지의 경우로 나누어서 계산을 실시하였다 (Mitchell and Soga, 1992). 계산에 사용되어진 층간수의 두께는 Table 3에 나타나있다.

균질화 해석을 통해서 얻어진 알칼리 이온의 농도변화는 Fig. 5~Fig. 8에 나타나있다. 각각의 그림은 시멘트재료의 경계(pH 13)로부터의 거리에 따른 알칼리 이온의 확산에 의한 pH 변화를 보여주고 있다. 이 결과로부터 층간수의 두께변화에 따른 알칼리 이온의 농도변화를 확실히 구분할 수 있으며, 층간수의 두께가 두꺼울수록 알칼리 이온의 확산속도는 커진다는 것을 알 수 있다. Fig. 8 (t = 365[days], T = 70[°C])에서는 Case 1의 pH는 모든 지점에서 11이상을 보이고 있다. 또한 Fig. 5와 Fig. 7 그리고 Fig. 6과 Fig. 8을 각각 비교해 보면 알칼리 이온의 변화에 있어서 온도의 영향이 매우 크게 작용한다는 사실을 알 수 있다. Fig. 5~Fig. 8에 표시된 그래프의 기울기는 각 지점에 있어서의

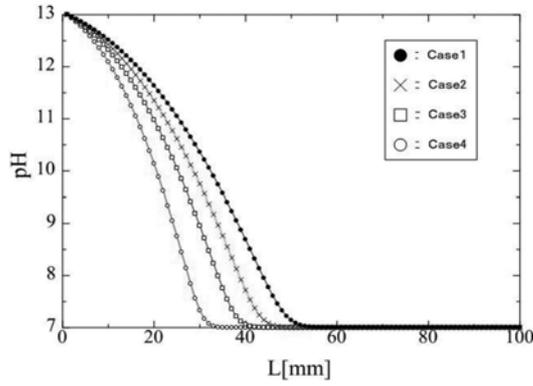
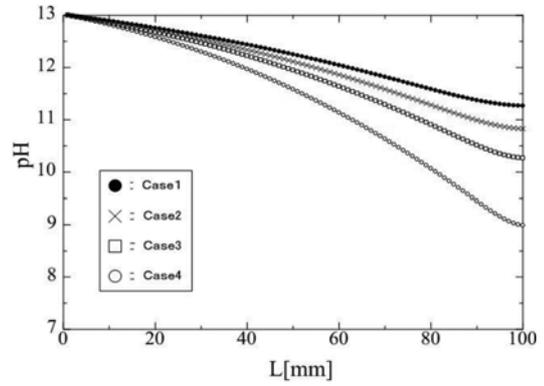
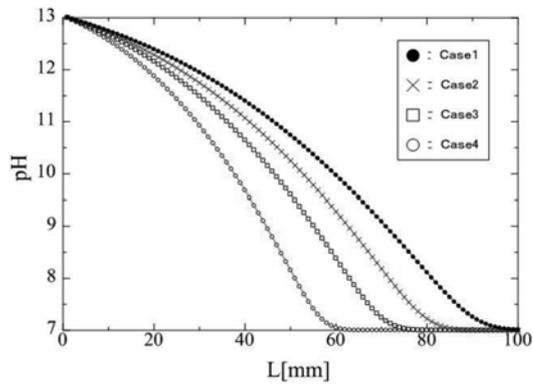
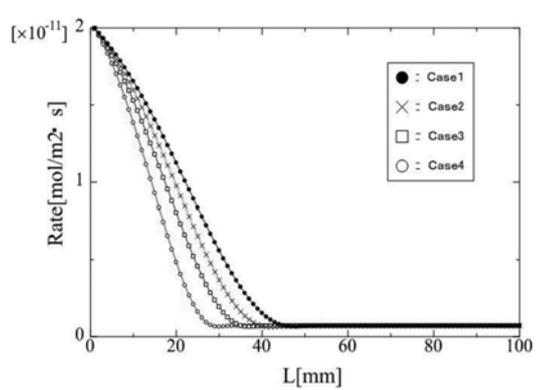
Fig. 5. Concentration profiles of OH⁻ (100[days], 20[°C]).Fig. 8. Concentration profiles of OH⁻ (365[days], 70[°C]).Fig. 6. Concentration profiles of OH⁻ (365[days], 20[°C]).

Fig. 9. Dissolution rate profiles (100[days], 20[°C]).

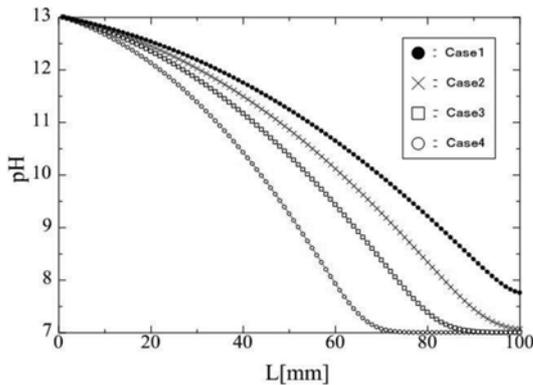
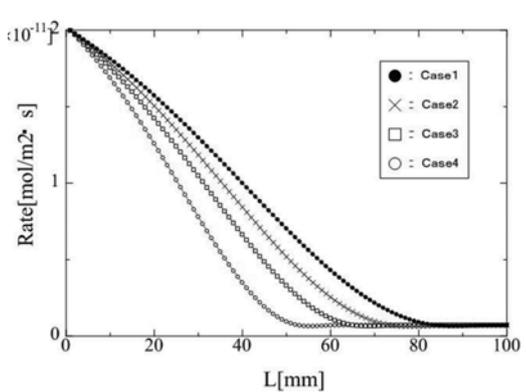
Fig. 7. Concentration profiles of OH⁻ (100[days], 70[°C]).

Fig. 10. Dissolution rate profiles (365[days], 20[°C]).

농도구배를 나타내는 것이다. 모든 그래프에서 시간이 경과함에 따라 곡선이 완만해진다는 것을 알 수 있으며 이는 알칼리 이온의 확산속도가 초기에는 급속히 증가하는 현상을 보이다 어느 정도 시간이 경과함에 따라서 농도의 구배는 작아지고 확산속도는 점점 느려진다는 것을 알

수 있다.

Fig. 9-Fig. 12는 고 알칼리 환경에서 거리에 따른 각 지점에서 일어나는 용해속도(Dissolution rate)를 나타내고 있다. 용해속도의 변화 또한 알칼리 이온 농도의 변화와 같이 층간수의 두께가 두꺼울수록 용해 속도는 증가하고

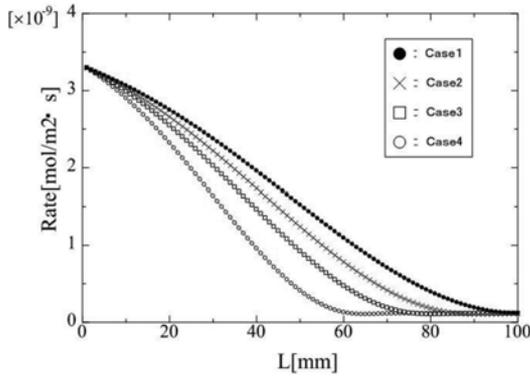


Fig. 11. Dissolution rate profiles (100[days], 70°C).

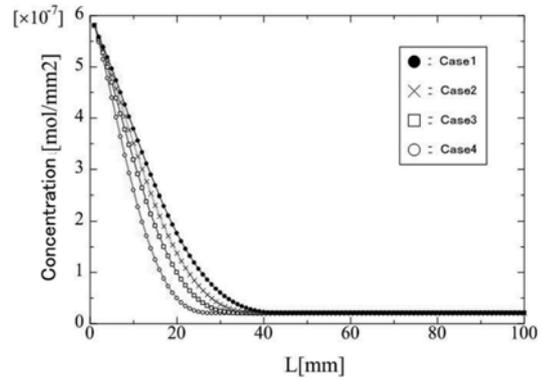


Fig. 13. Concentration profiles (100[days], 20°C).

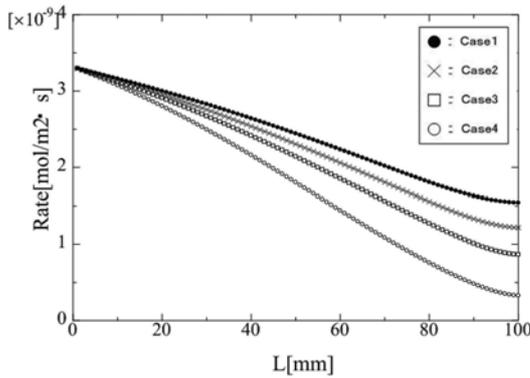


Fig. 12. Dissolution rate profiles (365[days], 70°C).

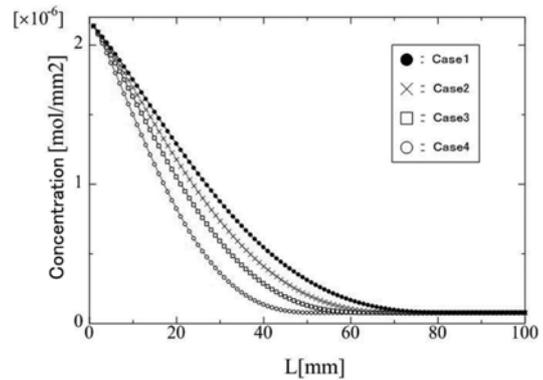


Fig. 14. Concentration profiles (365[days], 20°C).

있으며, 온도의 영향은 알칼리 이온의 농도변화에 매우 크게 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 각 case 별로 온도에 대한 용해 속도의 차이는 매우 크게 나타나고 있으며, 온도 70°C에서의 용해 속도는 온도 20°C의 용해 속도와 비교해 볼 때 매우 크게 증가했다는 것을 알 수 있다.

Fig. 13-Fig. 16은 고 알칼리 환경에서 거리에 따른 각 지점에서의 석영 용해량(Concentration)에 대한 결과이다. Fig. 5-Fig. 8의 결과에 따르면 층간수의 두께가 작아짐에 따라 각 지점의 pH는 작은 값을 나타낸다는 것을 확인 하였다. 그러나 접촉면에 가까운 부분(고알칼리 환경)의 석영용해량은 층간수의 두께가 작아지면 질수록 큰 값을 나타낸다. 이것은 층간수의 두께가 작아질수록 용해 반응에 기여하는 표면적이 커지기 때문으로 해석된다. 경계조건은 접촉면의 pH가 13으로 고정되었기 때문(접촉면의 경계를 시멘트를 사용한 환경으로 생각하여 극단적으로 높은 알칼리 환경이라고 가정하였다.)에 경계에 가까워질수록 그리고 층간수의 두께가 작아질수록 확산에 의한 영향보다 반응표면적에 의한 영향이 더 크게 작용한다고 판

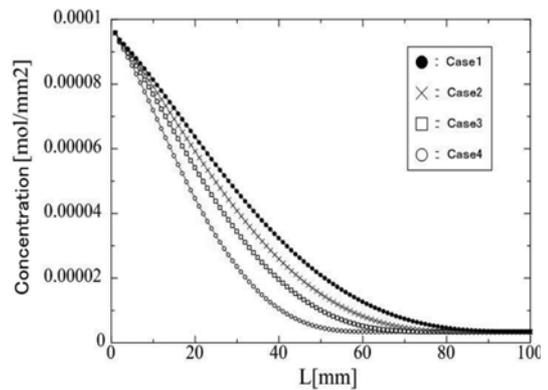


Fig. 15. Concentration profiles (100[days], 70°C).

단되어진다. 역으로 경계에서 멀어질수록 그리고 층간수의 두께가 작아질수록 용해되는 양 또한 작아진다는 것을 알 수 있다. Fig. 13과 Fig. 15 그리고 Fig. 14와 Fig.16을 각각 비교해보면 온도에 의한 용해량의 차이는 약 10^2 의 차이를 보이고 있다. 온도에 의한 석영광물의 용해에 대한

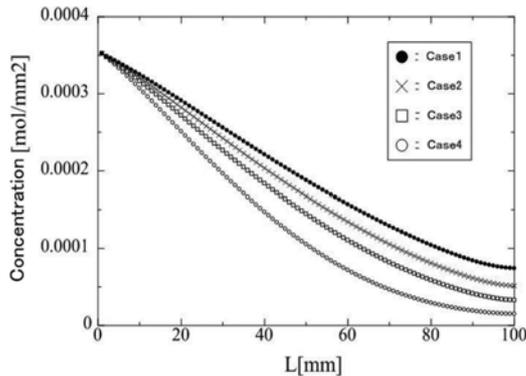


Fig. 16. Concentration profiles (365[days], 70[°C]).

차이가 극단적이라는 것을 잘 보여주고 있다. 이것은 온도의 영향이 알칼리 이온의 확산에만 영향을 미치는 것이 아니라 석영광물의 용해에도 크게 기여한다는 사실을 보여주고 있다.

고찰 및 결론

본 연구에서는 고준위 방사성 폐기물 처분시설에 사용되어지는 Bentonite 및 주변 암석 내에 다량 존재하는 석영에 대한 연구를 실시하였다. 석영의 물리 화학적 특성에 영향을 주는 것으로 알려진 알칼리 환경(Ganor and Lasaga, 1998; Knauss and Wolery, 1988; Broekmann, 2004) 하에서 일어나는 석영용해에 대한 용해속도식과 알칼리 이온의 확산에 대한 지배방정식을 균질화 해석법을 이용하여 계산하였다. 지금까지 많은 연구자들에 의해서 제시되어온 장기간의 암석과 광물의 거동에 관한 연구 결과는 실험적인 방법으로 얻어진 물리적 특성을 이용하여 도출된 결과이다. 이러한 결과는 실험이 가지는 시간에 대한 한계를 극복할 수 없다. 이러한 실험의 한계를 극복하기 위하여 본 연구에서는 수학적인 모델링 및 해석기법을 이용하여 암석 및 광물의 장기거동에 대한 분석을 실시하였다. 이 연구에 사용되어진 광물의 물리적 특성은 실험이 아닌 분자 동역학 해석 결과를 이용하였으며, 이를 입력 자료로 사용하여 균질화 해석을 실시하였다. 이 방법을 이용하여 거시적인 광물의 변형을 관찰하는 것은 매우 중요한 의미를 가지며, 초장기간의 광물 및 암석의 변형에 대한 이해를 보다 정확하게 하는 것이 가능해진다. 또한 이러한 수학적인 접근방법을 활용한 이번 연구에서는 석영의 용해 속도식을 이용하여 시간에 따른 정확하고 정량화된 용해량의 결과를 얻을 수 있다. 그리고 수산기의 확산문제를

분자 동역학법과 균질화 해석법으로 분석하여 시간의 경과에 따른 수산기의 확산 속도 및 형태를 정확히 계산하는 것이 가능하고 이것은 지하 구조물 주변의 환경변화 특히 pH의 변화를 예측하는데 있어서 매우 중요한 역할을 한다. 본 논문에서 사용되어진 1차원 공시체 모델의 접촉 경계부는 시멘트의 알칼리 환경을 생각하여 pH 13으로 고정하였으며 수치해석은 여러 주변 조건의 경우를 생각하여 온도 및 시간에 따른 확산과 용해속도 그리고 용해량을 도출하였다. 이 과정에서 암석주변의 압력 및 건조밀도를 생각하여 모델에 적용된 층간수의 두께를 달리하며 변화를 분석하였다.

이 연구의 결과는 다음과 같이 정리되어진다. 1. 석영의 용해량은 온도의 영향이 층간수의 영향보다 매우 크게 작용한다. 2. 층간수의 두께가 작아지면 질수록 용해에 대한 지연효과가 커지게 된다. 3. 고 알칼리접촉면과 가까운 곳에서는 층간수의 두께가 작아질수록 지연효과와 영향보다 반응표면적의 영향이 커지고, 그 결과 석영용해량은 층간수의 두께가 작아질수록 커지는 경향을 보이고 있다.

본 연구에서는 균질화 해석법을 사용하여 고알칼리 환경과 접한 접촉면에서 발생하는 알칼리 성분의 확산에 따른 pH와 석영의 용해량 및 용해 속도의 정량적인 변화를 계산할 수 있고 이는 암석의 초장기적인 변형을 예측하는데 매우 중요한 역할을 한다. 또한 본 논문의 결과는 알칼리 환경 내에서의 변화뿐만 아니라 다른 물리 화학적 환경 하에서 일어나는 광물 및 암석의 초장기 변형 및 거동을 예측하는 것에 있어서도 많은 기여를 할 것으로 기대한다.

참고문헌

- Berger, G., Cadore, E., Schott, J., Dove, P.M., 1994, Dissolution rate of quartz in lead and sodium electrolyte solution between 25 and 300°C: Effect of the nature of surface complexes and reaction affinity, *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 58(2), 541-551.
- Brady, P.V. and Walther, J.V., 1990, Kinetics of quartz dissolution at low temperatures, *Chemical Geology*, 82, 253-264.
- Broekmann, M.A.T.M., 2004, Structure properties of quartz and their potential role for ASR, *Materials Characterization*, 53, 129-140.
- Cama, J., Metz, V., and Ganor, J., 2002, The effects of pH and temperature on kaolinite dissolution rate under acidic condition, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(22), 3923-3926.
- Dove, P.M., 1994, The dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions at 25°C to 300°C, *American Journal of Science*, 294, 665-712.
- Ganor, J. and Lasaga, A.C., 1998, Simple mechanistic models for inhibition of a dissolution reaction,

- Geochimica et Cosmochimica Acta., 62(8), 1295-1306.
- Ichikawa, Y., Kawamura, K., Fujii, N., and Theramast, N., 2002, Molecular dynamics and multiscale homogenization analysis of seepage/diffusion problem in bentonite clay, International Journal of Numerical Methods in Engineering, 54, 1717-1749.
- Ichikawa, Y., Kawamura K., Nakano, M., Kitayama, K., and Kawamura, H., 1999, Unified molecular dynamics and homogenization analysis for bentonite behavior: current results and the future possibility, Engineering Geology, 54, 21-31.
- Ichikawa, Y., Kawamura K., Nakano, M., Kitayama, K., Seki, T., and Theramast, N., 2001, Seepage and consolidation of bentonite saturated with pure- or salt-water by the method of unified molecular dynamics and homogenization analysis, Engineering Geology, 60, 127-138.
- Ichikawa, Y., Prayongphan, S., Kawamura, K., Chae, B.G., and Kitayama, K., 2005, Water flow and diffusion problem in bentonite: molecular simulation and homogenization analysis, In Coupled Thermo-Hydro-Mechanical-Chemical Processes in Geo-systems, Stephansson O et al. (eds). Elsevier: Amsterdam, 457-464.
- Knauss, K.G. and Wolery, T.J., 1988, The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70°C, Geochimica et Cosmochimica Acta., 52, 43-53.
- Lasaga, A.C., 1995, Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rate. In chemical weathering rates of silicate minerals, Mineralogical Society of America, 32, 23-86.
- Mitchell, K.J. and Soga, K., 1992, Fundamentals of soil behavior, Wiley: New York, 1-82.
- Xiao, Y. and Lasaga, A.C., 1996, Ab initio quantum mechanical studies of the kinetic and mechanisms of quartz dissolution: OH⁻ catalysis, Geochimica et Cosmochimica Acta. 60(13), 2283-2295.

2010년 7월 1일 원고접수, 2010년 7월 28일 게재승인

최정해

일본 오카야마대학 환경학연구과
3-1-1, Tsushimanaka, Okayama-shi, Okayama, 700-8530
TEL: +81-80-3657-5035
E-mail: hae652@hotmail.com

Yasuaki Ichikawa

일본 오카야마대학 환경학연구과
3-1-1, Tsushimanaka, Okayama-shi, Okayama, 700-8530
TEL: +81-86-251-8152
E-mail: yiyi08@cc.okayama-u.ac.jp