

Conceptual Modeling Coupled Thermal-Hydrological-Chemical Processes in Bentonite Buffer for High-Level Nuclear Waste Repository

고준위 방사성폐기물 처분장에서 벤토나이트 완충제에 대한 열-수리-화학 작용 개념 모델링

Byoung-Young Choi¹, Ji-Hun Ryu^{2*}, and Jinyoung Park¹

¹ Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 124 Gwahak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

² Korea Atomic Energy Research Institute, 111 Daedeok-daero 989 beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

최병영¹, 류지훈^{2*}, 박진영¹

¹한국지질자원연구원, 대전광역시 유성구 과학로 124

²한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

(Received October 28, 2015 / Revised November 30, 2015 / Approved December 10, 2015)

In this study, thermal-hydrological-chemical modeling for the alteration of a bentonite buffer is carried out using a simulation code TOUGHREACT. The modeling results show that the water saturation of bentonite steadily increases and finally the bentonite is fully saturated after 10 years. In addition, the temperature rapidly increases and stabilizes after 0.5 year, exhibiting a constant thermal gradient as a function of distance from the copper tube. The change of thermal-hydrological conditions mainly results in the alteration of anhydrite and calcite. Anhydrite and calcite are dissolved along with the inflow of groundwater. They then tend to precipitate in the vicinity of the copper tube due to its high temperature. This behavior induces a slight decrease in porosity and permeability of bentonite near the copper tube. Furthermore, this study finds that the diffusion coefficient can significantly affect the alteration of anhydrite and calcite, which causes changes in the hydrological properties of bentonite such as porosity and permeability. This study may facilitate the safety assessment of high-level radioactive waste repositories.

Keywords: Bentonite, TOUGHREACT, Thermal-hydrological-chemical, Porosity, High-level radioactive waste repository

*Corresponding Author.

Ji-Hun Ryu, Korea Atomic Energy Research Institute, E-mail: jryu@kaeri.re.kr, Tel: +82-42-868-8290

ORCID

Byoung-Young Choi <http://orcid.org/0000-0002-8657-7497>

Ji-Hun Ryu <http://orcid.org/0000-0002-2398-8520>

Jinyoung Park <http://orcid.org/0000-0001-9200-3556>

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited

본 연구에서는 벤토나이트의 변질을 모사하기 위해 TOUGHREACT를 이용하여 열-수리-화학적 개념 모델링을 수행하였다. 모델링 결과 벤토나이트의 포화도는 지속적으로 증가하여 약 10 년 후에 포화상태에 도달하였다. 또한 온도는 급격히 증가하여 0.5 년 이후에는 구리관으로부터 거리에 따라 일정한 온도 구배가 유지되었다. 이러한 열-수리 조건 변화에 따라 화학적으로는 경석고와 방해석의 변질이 주로 발생하였다. 경석고와 방해석은 지하수가 유입됨에 따라 지속적으로 용해되었으나, 온도가 높은 구리관 인근에서는 침전하는 경향을 보여주었다. 또한 경석고와 방해석의 침전으로 인해 구리관 인근의 공극률과 투과도가 감소하였다. 확산 상수 변화에 대한 모델링 결과 경석고와 방해석의 변질은 확산 상수에 매우 민감하였으며, 이는 결과적으로 수리적 특성인 공극률과 투과도에 영향을 미치고 있었다. 본 연구는 고준위 방사성폐기물 처분장 안정성 연구에 기초적인 자료를 제공해 줄 것으로 판단된다.

중심단어: 벤토나이트, TOUGHREACT, 열-수리-화학, 공극률, 고준위 방사성폐기물 처분장

1. 서론

고준위 방사성폐기물 처분장에서는 벤토나이트를 완충제로 사용하고 있으며, 그 이유는 역학적으로 안정하고, 수리적으로 구리로 제작된 케니스터(copper canister)를 고립시킬 수 있으며, 화학적인 완충 작용을 통해 핵종의 이동을 제한하는데 적합하기 때문이다[1][2]. 하지만 벤토나이트는 케니스터로부터 방출되는 열의 영향과 주변 지하수와의 반응을 통해 화학적/물리적 변질을 겪게 되며 이는 처분장의 안정성에 영향을 미치게 된다[3]. 매립 초기에 벤토나이트는 물에 대해 불포화 상태에 있으며, 케니스터에 인접한 영역에서는 케니스터에서 발생된 열에 의해 가열된다. 반면 물로 포화되어 있는 주변 암석에 인접한 영역에서는 지하수 유입에 의해 벤토나이트의 포화도가 상승하고 유입되는 지하수에 의해 지구화학 반응이 발생하게 되며, 이는 벤토나이트의 완충제로서의 역할에 영향을 미치게 된다. 따라서 열-수리-화학적 영향에 의한 벤토나이트의 변질을 예측하는 것은 고준위 방사성폐기물 처분시 매우 중요하며, 이를 위해 수치모델링 연구가 활발히 진행되고 있다[1][3][4][5][6]. 본 연구에서도 이러한 매립 초기 단계에서 벤토나이트의 변질을 모사하기 위해 TOUGHREACT[7]를 이용하여 열-수리-화학적 개념 모델링을 수행하였다. 본 모델링에서는 비등온성(non-isothermal) 조건에서 벤토나이트의 물에 대한 포화도 변화, 광물 변질, 공극률과 투과도 변화를 모사하였다. 또한 확산 상수가 미치는 영향을 평가하였다. 본 연구 결과는 고준위 방사성폐기물 처분장 안정성 연구에 기초적인 정보를

제공해 줄 것으로 판단된다.

2. 연구 방법

2.1 모델 영역 및 모델 조건

본 연구를 위한 모델 격자 구성 및 모델 조건은 Fig. 1에 간략히 제시하였다. 모델 길이는 총 10 cm로 하였으며, 이를 100개의 셀로 세분하였다. 즉, 셀 한 개의 길이는 0.1 cm이다. 모델의 좌측 끝은 열원(heat source) 역할을 하는 구리관(copper tube)으로 하였으며, 우측 끝은 지하수로 포화된 화강암으로 구성하였다. 구리관은 일정하게 130℃의 열을 제공하는 것으로 설정하였으며, 벤토나이트와 화강암 지역의 온도는 20℃로 가정하였다. 벤토나이트의 물에 대한 포화도는 0.4로 하였으며, 화강암은 지하수로 완전히 포화된 1로 하였다.

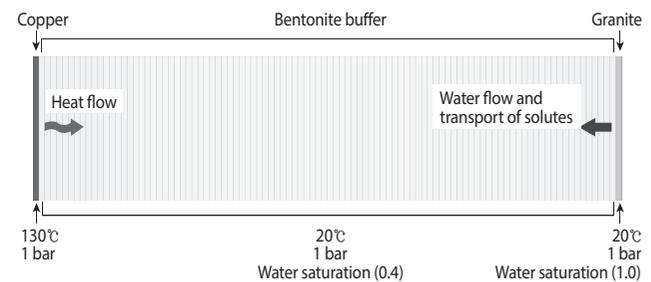


Fig. 1. Spatial discretization of the numerical model and thermal-hydrological boundary conditions.

Table 1. Physical and thermal properties of materials in this model

Parameter	Copper	Bentonite	Granite
Grain density (kg·m ⁻³)	8960	2750	2650
Exchange capacity (meq/100g)	-	74.4	-
Porosity	1.0×10 ⁻¹⁰	0.45	0.001
Permeability (m ²)	0.0	1.5×10 ⁻²⁰	1.0×10 ⁻¹⁷
Diffusion coefficient (m ² ·s ⁻¹)	3.0×10 ⁻⁸	3.0×10 ⁻⁸	3.0×10 ⁻⁸
Thermal conductivity (W·m ⁻¹ ·°C ⁻¹)	388	1.15	1.15
Specific heat capacity (J·kg ⁻¹ ·°C ⁻¹)	385	964	964

2.2 수치 모델 및 수리지질학적 조건

본 연구에 사용된 수치 모델은 TOUGHREACT V.1.2[7] 코드에 기반한 Petrasim(Thunderhead Engineering)을 이용하여 모델 전/후 처리를 수행하였으며, 이 수치 모델은 다상-다성분 지구화학 반응 운송 모델링을 처리할 수 있다. 또한 TOUGHREACT는 다양한 상태 방정식(Equation Of State)을 사용할 수 있는데 본 연구에서는 불포화-포화 조건을 모사할 수 있는 EOS3을 적용하였다.

본 모델에 사용된 물성과 수리지질학적 조건은 Table 1과 Table 2에 제시하였다. Table 1의 물성 값들은 기존 문헌 [3][4]에 의해 제시된 수치를 이용하였으며, 상대투과도와 모세관 압력은 TOUGHREACT 매뉴얼[7]에 제시되어 있는 값을 사용하였다. 이에 따라 상대 투과도는 gas perfectly mobile 함수를, 모세관 압력은 van Genuchten[8] 함수가 적용되었다.

유체와 광물의 지구화학 반응에 따라 발생하는 광물의 용해/침전은 공극률을 변화시키며 이는 결과적으로 투과도를 변화시키게 된다. TOUGHREACT에서 공극률 변화는 광물의 부피 변화로 계산되며, 투과도의 변화는 다양한 함수가 사용가능하나 본 모델에서는 Carman-Kozeny[9] 함수를 이용하였으며 다음과 같이 계산된다.

$$k = k_i \frac{(1 - \Phi_i)^2}{(1 - \Phi)^2} \left[\frac{\Phi}{\Phi_i} \right]^3 \quad (1)$$

여기서, k_i 는 초기 투과도, Φ 는 초기 공극률, Φ_i 는 주어진 시간에서 공극률을 나타낸다.

Table 2. Relative permeability and capillary pressure in bentonite

Parameter	Bentonite
Relative permeability	$k_{rl} = S_l^3$ $k_{rg} = 1$
Capillary pressure (van Genuchten, 1980)	$CP = -P_0((S^*)^{-1/\lambda} - 1)^{1-\lambda}$ where $-P_{max} \leq CP \leq 0.0$ where $S^* = (S_l - S_{lr}) / (S_{ls} - S_{lr})$
λ	0.3
S_{lr}	0.01
$1/P_0$	3.3×10^{-8}
P_{max}	1.0×10^8
S_{ls}	1.0

2.3 지구화학 조건

벤토나이트는 잘 알려진 MX-80 벤토나이트의 광물 조성 [10]을 단순화하여 사용하였다(Table 3). 주요 구성 광물은 Na-몬모릴로나이트로(montmorillonite-Na) 약 42%를 차지하고 있었으며, 석영(quartz) 장석(K-feldspar) 방해석(cal-cite) 경석고(anhydrite) 순이었다. 본 모델에서는 광물의 용해/침전을 반응속도 식으로 계산하며, 관련된 파라미터들은 Table 3에 제시하였다. 반응속도는 일반적으로 다음과 같이 표현된다[12].

$$r = kA \left[1 - \left(\frac{Q}{K} \right)^\theta \right]^r \quad (2)$$

Table 3. Minerals composition of bentonite and kinetic parameters of minerals. In addition cation exchange reaction defined in this model

Minerals	Vol. %	Surface area (cm ² /g)	Kinetic parameters								
			Neutral mechanism		Acid mechanism			Base mechanism			
			logK ₂₅ (mol/m ² /s)	Ea (kJ/mol)	logK ₂₅ (mol/m ² /s)	Ea (kJ/mol)	n (H ⁺)	logK ₂₅ (mol/m ² /s)	Ea (kJ/mol)	n (H ⁺)	
Anhydrite	0.21	9.8	-3.19	14.3							
Calcite	0.68	9.8	-5.81	23.5	-0.30	14.4	1.0				
K-feldspar	3.58	9.8	-12.41	38.0	-10.06	51.7	0.5	-21.20	94.1	-0.823	
Montmorillonite-Na	41.99	151.6	-14.41	48.0	-12.71	48.0	0.22	-14.41	48.0	-0.13	
Quartz	8.54	9.8	-13.99	87.7							
Cation exchange	log k										
X ⁻ + Na ⁺ = NaX	0.0										
X ⁻ + K ⁺ = KX	0.60										
2X ⁻ + Ca ²⁺ = CaX ₂	0.41										
2X ⁻ + Mg ²⁺ = MgX ₂	0.34										

여기서, k는 속도상수(rate constant), A는 광물의 표면적(surface area), Q는 반응지수(reaction quotient), K는 평형 상수(equilibrium constant), θ 와 η 는 실험에 따른 상수로 일반적으로 1로 한다. 여기서 속도상수 k는 pH 범위에 따라 다양하기 때문에 규산염광물의 용해/침전은 산성 기작(acid mechanism), 중성 기작(neutral mechanism), 염기성 기작(alkaline mechanism)에 의해 조절되게 된다. 따라서 k는 다음과 같이 표현되며 이들에 대한 파라미터들의 값은 Palandi and Kharaka (2004)의 자료[13]를 활용하였으며, 광물의 표면적은 Xu et al. (2004)에 제시된 값을 참고하였다(Table 3).

$$k = k_{25}^N \exp\left[-\frac{E_a^N}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right] + k_{25}^H \exp\left[-\frac{E_a^H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right] a_H^{nH} \quad (3)$$

$$+ k_{25}^{OH} \exp\left[-\frac{E_a^{OH}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right] a_{OH}^{nOH}$$

여기서, N, H, OH는 산성, 중성, 염기성 기작을 나타낸다. E는 활성화 에너지(activation energy), k₂₅는 25℃에서 반응속도 상수(rate constant), R은 가스 상수(gas constant), T는 절대 온도(absolute temperature), a는 활동도(activity)를 나타낸다.

Table 4. Initial water composition of bentonite and granite in this model

Parameter	Bentonite (mol/L)	Granite (mol/L)
Al ³⁺	8.50×10 ⁻¹⁰	3.64×10 ⁻¹⁰
Ca ²⁺	2.53×10 ⁻²	1.65×10 ⁻⁴
Cl ⁻	2.34×10 ⁻⁴	2.34×10 ⁻⁴
H ⁺ (10 ^{-pH})	6.77×10 ⁻⁸	1.29×10 ⁻⁷
HCO ₃ ⁻	1.17×10 ⁻³	1.046×10 ⁻³
K ⁺	3.88×10 ⁻⁵	3.58×10 ⁻⁵
Mg ²⁺	6.53×10 ⁻⁵	6.58×10 ⁻⁵
Na ⁺	7.13×10 ⁻⁴	7.14×10 ⁻⁴
SiO ₂	9.24×10 ⁻⁴	9.22×10 ⁻⁴
SO ₄ ²⁻	2.51×10 ⁻²⁵	1.03×10 ⁻⁴

벤토나이트의 중요한 특징은 높은 양이온 교환 능력(Cation exchange capacity)을 갖는 것이며, 이에 따라 이온 교환 반응이 활발히 발생한다. 본 모델에서 벤토나이트의 이온 교환 능력은 문헌[14]을 참고하여 74.4 meq/100 g으로 하였으며(Table 1), 또한 이온 교환 반응식과 이들에 대한 상수 값은 Table 3에 제시하였다.

벤토나이트 내의 초기 물 화학 성분은 측정 자료가 부재

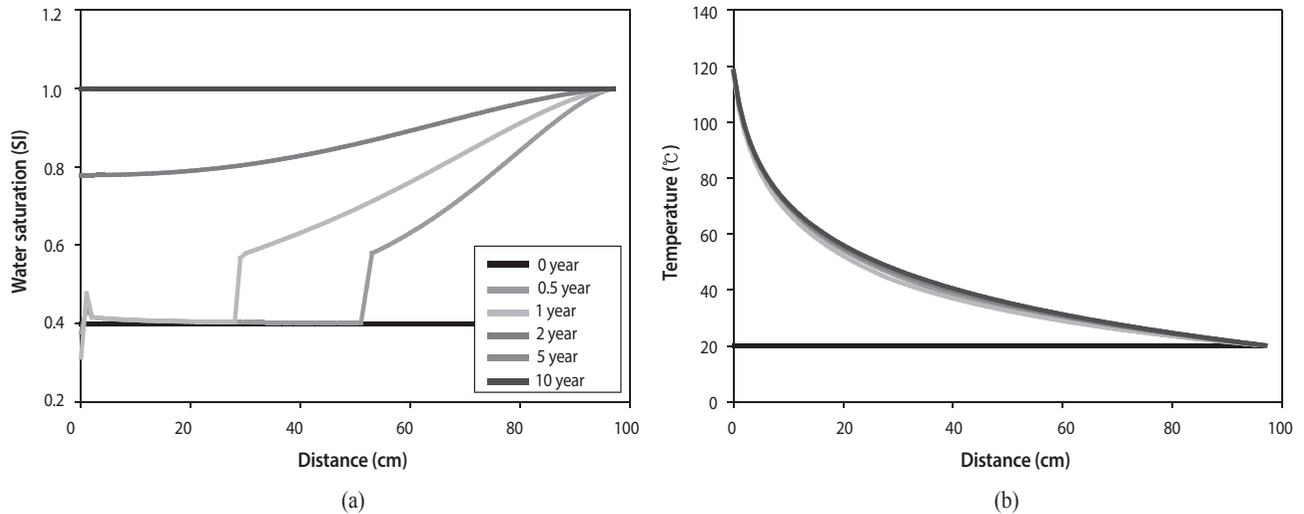


Fig. 2. (a) Simulated water saturation and (b) calculated thermal gradient in bentonite according to the distance from the copper tube.

하기 때문에 Table 3에 제시된 광물들을 이용하여 batch kinetic 모델링을 10 년간 수행하여 평형에 근접시킨 결과를 사용하였다(Table 4). 화강암 내 초기 물 성분은 경주 방폐장 지하수 성분[11]을 이용하였다(Table 4).

TOUGHREACT는 다양한 열역학 자료를 활용할 수 있다. 본 연구에서는 Yucca mountain 프로젝트에서 사용된 EQ3/6 열역학 자료[15]를 활용하였다. 왜냐하면 Yucca mountain 폐기물 저장소에는 고준위 폐기물이 저장되고 있으며, 이곳에서 핵종 거동을 모사하는데 검증된 자료이기 때문이다.

2.4 모델링 절차

앞서 언급한 것과 같이 본 모델에서는 열-수리-화학적 영향에 의한 벤토나이트의 변질을 예측하고자 하였다. 이를 위해 구리관에 의한 열적 영향을 모사하기 위해 비등온성(non-isothermal) 조건을 설정하였다. 또한 수리적으로는 불포화 상태에 있는 벤토나이트에 주변 지하수 유입에 의한 물에 대한 포화도 변화를 모사하였으며, 이에 따른 지구화학 반응에 의한 광물 변질과 공극률과 투과도 변화를 모사하였다. 총 모사 시간은 10 년으로 하였다. 또한 벤토나이트의 투과도는 매우 낮기 때문에 용질 이동은 주로 확산에 의해 발생할 것으로 보이며, 따라서 확산 상수 변화에 따른 영향을 살펴보았다.

3. 연구 결과 및 토의

3.1 포화도 및 온도의 변화

시간과 거리에 따른 포화도와 온도 변화 결과는 Fig. 2에 제시되었다. 그림에서 보이는 것과 같이 벤토나이트의 물에 대한 포화도는 지하수 유입에 의해 점차 증가하여 10 년 후에는 전 영역이 물로 완전히 포화되는 것을 볼 수 있다(Fig. 2(a)). 다만 구리관 인근에서는 약 1 년까지는 물의 포화도가 초기 조건인 0.4보다 낮은 약 0.3정도를 나타내는데 이는 구리관에 의한 온도 영향으로 물이 증발되기 때문이다. 하지만 그 이후에는 물로 포화되기 시작하여 10 년 후에는 완전히 포화되게 된다. 온도 분포는 짧은 시간에 시간과 거리에 따라 거의 변하지 않는 온도 구배를 보여주고 있으며, 매우 빠르게 열적 안정 상태(thermal steady state)에 도달하는 것을 나타내고 있었다(Fig. 2(b)). 이러한 결과들은 기존에 보고된 결과[3][4][14]들과 유사하였다.

3.2 광물 변질과 공극률 투과도 변화

시간과 거리에 따른 열-수리적 변화에 따른 광물 변질은 Fig. 3에 제시하였다. 그림에서 광물의 부피율 변화는 전체 매질에서 각 광물의 부피율이 시간에 따라 변화는 정도를 나타내고 있다. 따라서 초기 조건에서는 부피율 변화가 없기

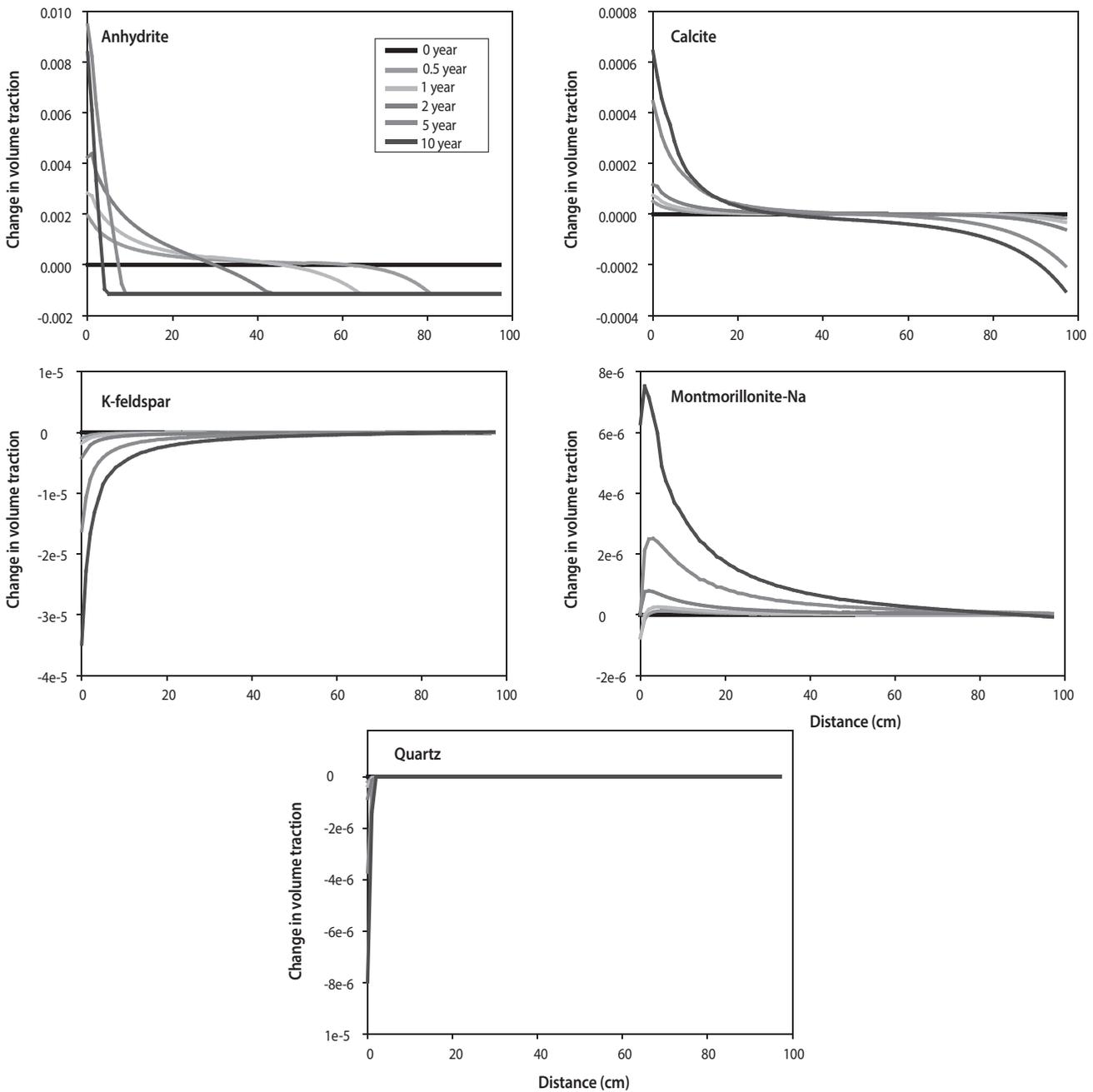


Fig. 3. The change in volume fraction of minerals in this model.

때문에 모두 0이며, 부피율 변화가 양수를 나타내면 침전을 음수를 나타내면 용해를 나타낸다. 하지만 그 수치가 작을수록 변화는 매우 미미함을 나타낸다. 그림에서 보이는 것과 같이 장석과 석영은 구리관 인근에서 용해되고 Na-몬토릴로나

이트는 침전되는 경향을 보이거나 그 변화량이 매우 적음을 볼 수 있다. 따라서 이들 광물이 받는 영향과 변질은 미미한 것으로 보인다. 반면 경석고와 방해석은 상대적으로 변화량이 매우 크게 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이는 이 두 광물이 가장

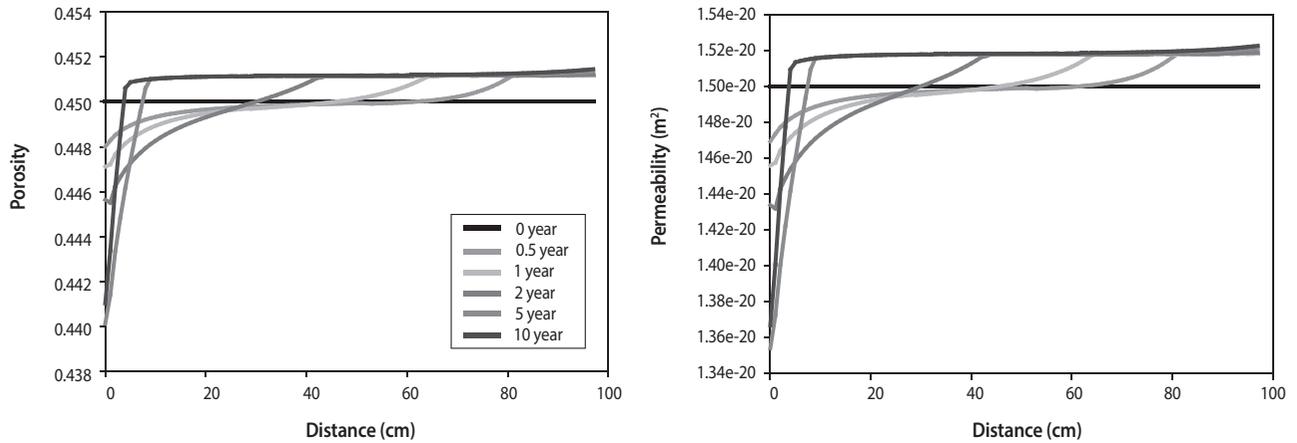


Fig. 4. The evolution of porosity and permeability in this model.

큰 영향을 받는 것을 알 수 있다. 특히 이 두 광물은 지하수가 유입됨에 따라, 즉 포화도가 증가함에 따라 용해가 진행되는 것을 보여주고 있다. 이러한 경향은 경석고에서 더욱 뚜렷이 보이고 있다. 반면 온도가 높은 구리관 인근에서는 이 두 광물이 침전되는 것을 보여주고 있다(Fig. 3). 이는 경석고와 방해석은 온도가 증가함에 따라 용해도가 감소하는 특징을 갖고 있기 때문에 온도가 높은 영역에서 침전하는 것으로 보인다. 또한 경석고는 낮은 온도에서는 불안정하지만 약 56°C 이상에서는 열역학적으로 안정한 상으로 존재하는 특성을 갖는 것으로 알려져 있다[14].

광물 변질에 따른 공극률과 투과율 변화는 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보이는 것처럼 공극률은 구리관 인근에서는 초기 조건인 0.45에서 약 0.44까지 감소하는 것을 보여주고 있다. 이는 앞서 구리관 인근에서 경석고와 방해석의 침전에 의한 것으로 보인다. 하지만 경석고와 방해석이 용해되는 구간에서는 공극률이 증가하였음을 보여주고 있다. 투과율 변화 또한 공극률 변화와 유사한 경향을 보여주고 있다. 이는 공극률과 투과율 변화에 경석고와 방해석이 가장 큰 영향을 미치고 있음을 보여주고 있다.

광물의 용해는 온도와 pH에 의존적이다. 앞선 결과에서 본 것과 같이 빠르게 열적 안정상태에 도달한다면 광물의 용해는 주로 pH에 결정될 것으로 보인다. 본 모델에서는 벤토나이트의 공극수와 주변 지하수의 pH는 Table 4에서 보이는 것과 같이 유사한 값을 갖는다. 하지만 주변 지하수의 pH가 강산성 혹은 강알칼리성 조건이라면 광물의 용해는 증가할

것으로 판단된다. 따라서 본 모델에서는 주변 지하수의 pH 변화가 고려되지 않았지만 추후 연구에서는 고려할 필요가 있을 것으로 판단된다.

3.3 확산 상수 변화에 따른 영향

앞서 열-수리 조건 변화에 따라 경석고와 방해석의 변화가 가장 크게 나타남을 보았다. 여기에서는 확산 상수 변화가 이들 광물 변화와 공극률 및 투과도에 미치는 영향을 살펴 보았으며 Fig. 5에 결과를 제시하였다. 앞서 모델에 이용된 확산 상수는 $3.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 를 기본으로 하였다. 여기에서는 이 보다 큰 값인 $1.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ 와 작은 값인 $1.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 를 적용하여 10년 후 결과를 비교하였다. Fig. 5에서 보이는 것과 같이 경석고의 용해는 확산 상수가 클수록 구리관에 더 인접하여 발생하는 것을 볼 수 있으며, 또한 방해석의 용해도 확산 상수가 클수록 더 많이 발생함을 알 수 있다. 반면 확산 상수가 작은 경우는 그 반대 경향을 보여주고 있다. 이러한 결과는 앞선 결과와 마찬가지로 공극률과 투과도 변화에 반영되고 있다. 확산 상수가 크면 공극률과 투과도가 증가하는 영역이 구리관 인근까지 근접하고 있으며, 확산 상수가 작으면 구리관에서 멀어짐을 볼 수 있다. 이러한 결과는 확산 상수가 벤토나이트의 광물 변질과 수리적 특성에 매우 커다란 영향을 미치고 있음을 보여주고 있으며, 결과적으로 처분장의 장기적인 수리 안정성에도 영향을 미칠 수 있음을 나타내고 있다. 즉, 확산 상수가 크면 구리관 인근까지 공극률과

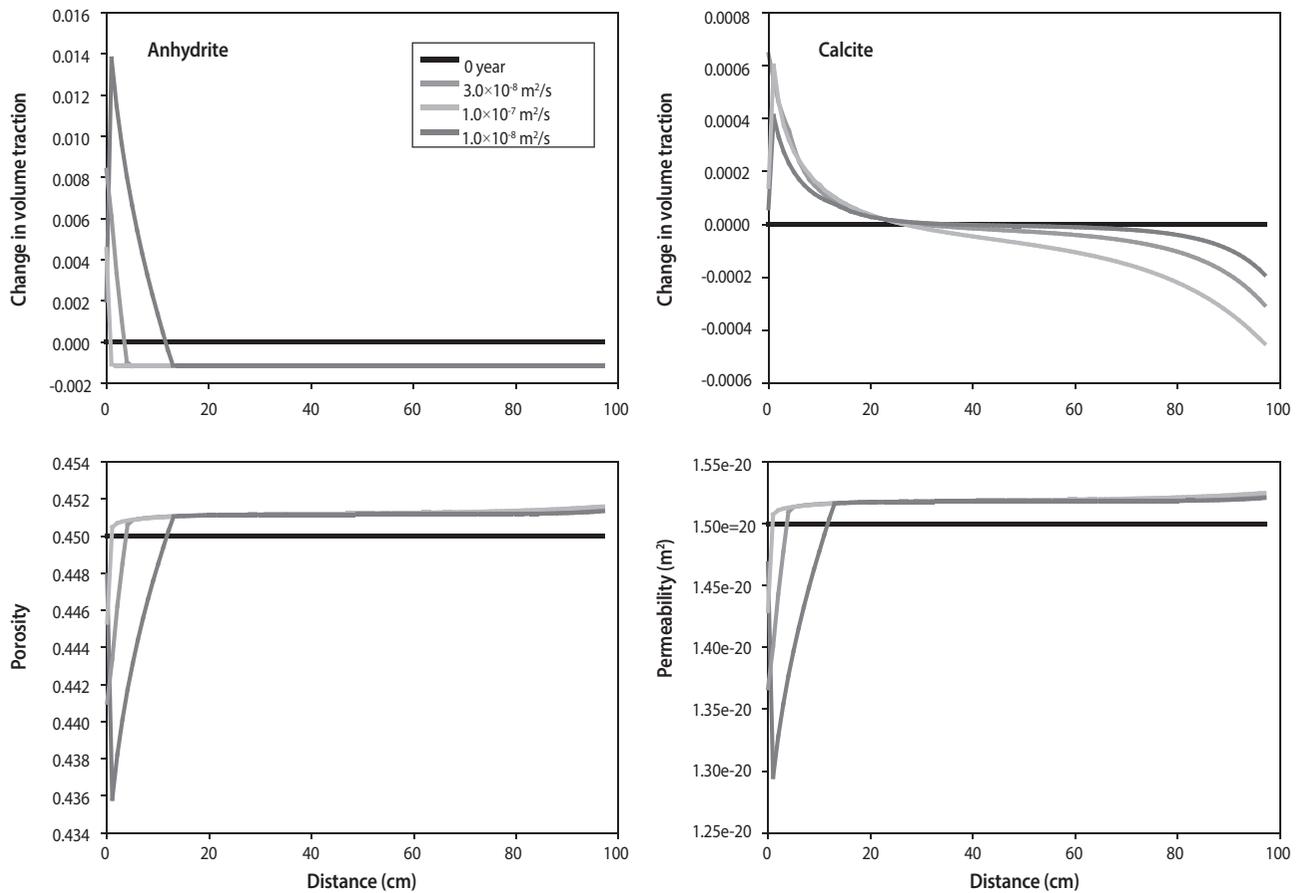


Fig. 5. The change in volume fraction of anhydrite and calcite, and the evolution of porosity and permeability as a function of diffusion coefficient.

투과도가 증가되어 확산 상수가 작은 경우보다 벤토나이트의 차폐 능력이 상대적으로 감소할 수 있음을 보여주고 있다.

4. 결론

벤토나이트 변질에 관한 열-수리-화학적 개념 모델링 결과 주어진 모델링 조건에서 벤토나이트의 물에 대한 포화도는 약 10 년 후에 완전히 포화되었으며, 온도는 초기에 급격히 증가 후 일정하게 유지되었다. 이러한 열-수리적 변화에 따라 경석고와 방해석의 변질이 가장 크게 나타났다. 경석고와 방해석은 온도가 높은 영역에서 침전하는 결과를 보였고 이러한 경석고와 방해석의 변질에 따라 공극률과 투과도도 변화하였다. 확산 상수 변화에 대한 모델링 결과 경석고와

방해석의 변질은 확산 상수에 매우 민감함을 보여주었다. 이는 확산 상수가 벤토나이트의 수리적 특성에 커다란 영향을 미치고 있음을 나타낸다. 결국, 확산 상수가 크면 공극률과 투과도가 증가하는 영역이 구리관 인근까지 근접하여 나타났고 확산 상수가 작으면 구리관에서 멀어짐을 볼 수 있었다. 본 연구는 고준위 방사성폐기물 처분장 안전성 연구에 기초적인 자료를 제공해 줄 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원에서 수행중인 주요사업인 '지중 주입된 이산화탄소 거동 및 누출 모니터링 현장 적용 기술개발(15-3417)'의 일부 지원으로 수행되었습니다.

본 연구는 미래창조과학부의 원자력기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] D. Arcos, J. Bruno, and O. Karnland, "Geochemical model of the granite-bentonite-groundwater interaction at Äspo HRL (LOT experiment)", *Applied Clay Science*, 23(1-4), 219-228 (2003).
- [2] O. Karnland, S. Olsson, and U. Nilsson. Mineralogy and sealing properties of various bentonites and smectite-rich clay materials, Svensk kärnbränslehantering AB, Technical Report TR-06-30 (2006).
- [3] J. Salas, C. Sena, and D. Arcos, "Hydrogeochemical evolution of the bentonite buffer in a KBS-3 repository for radioactive waste. Reactive transport modelling of the LOT A2 experiment", *Applied Clay Science*, 101, 521-532 (2014).
- [4] A. Itälä, M. Olin, and J. Lehtikoinen, "Lot A2 test, THC modelling of the bentonite buffer", *Physics and Chemistry of the Earth*, 36(17-18), 1830-1837 (2011).
- [5] H.G. Montes, N. Marty, B. Fritz, A. Clement, and N. Michau, "Modelling of long-term diffusion-reaction in a bentonite barrier for radioactive waste confinement", *Applied Clay Science*, 30(3-4), 181-198 (2005).
- [6] P. Wersin, "Geochemical modelling of bentonite pore-water in high-level waste repositories", *J. of Contaminant Hydrology*, 61(1-4), 405-422 (2003).
- [7] T. Xu, E. Sonnenthal, N. Spycher, and K. Pruess. TOUGHREACT User's Guide: A Simulation Program for Non-isothermal Multiphase Reactive Geochemical Transport in Variably Saturated Geologic Media, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, CA 94720 (2004).
- [8] M.T.H. van Genuchten, "A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils", *Soil Science Society of America Journal*, 44(5), 892-898 (1980).
- [9] P.C. Carman, *Flow of Gases Through Porous Media*, Academic Press, New York City (1956).
- [10] O. Karnland, Chemical and mineralogical characterization of the bentonite buffer for the acceptance control procedure in a KBS-3 repository, Svensk kärnbränslehantering AB, Technical Report TR-10-60 (2010).
- [11] B.Y. Choi, G.Y. Kim, Y.K. Koh, S.H. Shin, S.W. Yoo, and D.H. Kim, "Geochemical characteristics of a LILW repository I. Groundwater", *J. of the Korean Radioactive Waste Society*, 6(4), 297-306 (2008).
- [12] A.C. Lasaga, *Kinetic theory in the earth science*, Princeton University Press, Princeton, New Jersey (1998).
- [13] J.L. Palandri and Y.K. Kharaka, *A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling*, U.S. Geological Survey, Open File Report 2004-1068 (2004).
- [14] C. Sena, J. Salas, and D. Arcos, Thermo-hydro-geochemical modelling of the bentonite buffer LOT A2 experiment, Svensk kärnbränslehantering AB, Technical Report TR-10-65 (2010).
- [15] T.J. Wolery, C.F. Jove-Colon, and R.L. Jareck, *Qualification of thermodynamic data for geochemical modeling of mineral-water interactions in dilute systems*. ANL-WIS-GS-000003 REV 01, Las Vegas, Nevada (2007).