

벤토나이트의 일라이트화에 의한 세슘 수착 특성 변화 연구

황정환¹ · 정성욱² · 한원식^{1*} · 윤원우¹

¹연세대학교 지구시스템과학과

²한국기초과학지원연구원

Effects of Bentonite Illitization on Cesium Sorption

Jeonghwan Hwang¹ · Sungwook Choung² · Weon Shik Han^{1*} · Wonwoo Yoon¹

¹Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul 03722, Republic of Korea

²Research Center for Geochronology and Isotope Analysis, Korea Basic Science Institute (KBSI), Cheongju 28119, Republic of Korea

ABSTRACT

This study investigated the mineralogical properties of bentonite and illite and evaluated the Cs sorption at various concentrations ($C_w \approx 1-10^5 \mu\text{g/L}$). Bentonite samples, collected from South Korea and USA, majorly consisted of Ca- and Na-montmorillonite, showed large cation exchange capacity (CEC, 91.4 and 47.3 meq/100 g) and specific surface area (SSA, 46.1 and 39.7 m^2/g). In contrast, illite sample (USA) had relatively low values for 14.4 meq/100g of CEC and 29.3 m^2/g of SSA, respectively. Bentonite and illite had different non-linear sorption for Cs along with C_w . At low $C_w < 10 \mu\text{g/L}$, illite showed higher sorption capacity than bentonite despite low CEC because of the existence of specific sorption sites at the weathered mineral edge. However, as C_w increased, bentonite represented high sorption capacity because the cation exchange between Cs and interlayer cations was effective at high C_w conditions. These results implicated that the Cs concentration is important to evaluate the sorption performance of bentonite and illite. Finally, the Cuadros' kinetic model for illitization using various K concentrations (2×10^{-5} and $1.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) and temperature (100–200°C) showed that up to 50% of the montmorillonite in bentonite could be converted to illite, suggesting that the illitization should be considered to evaluate the sorption performance of the bentonite in deep geological disposal repository.

Key words : Bentonite, Illite, Sorption, Cesium, Deep geological disposal repository

1. 서 론

국제적으로 원자력 발전에 대한 의존도가 높아짐에 따라 고준위 방사성폐기물 처분에 대한 필요성 역시 증가하고 있다. 현재, 사용후핵연료를 포함하는 고준위 방사성폐기물을 처분하기 위한 가장 유의미한 처분 방식으로 심지층 처분이 고려되고 있다(IAEA, 2003, 2011a; Birkholzer et al., 2012). 심지층 처분이란 ‘지질학적 조건이 안

정적인 지하 500–1,000 m의 심부 암반층에 처분 시설을 건설하고 방사성폐기물을 처분하여 이들을 영구적으로 격리시키고 인간 생활권으로의 유출을 방지하는 것’이다(Chen et al., 2017). 심지층 처분 방식은 대량의 방사성폐기물을 효율적으로 처분할 수 있는 장점이 있지만, 초장기간의 처분 시간 동안 폐기물이 안전하게 격리되어야 하는 필요성이 존재한다.

심지층 처분 시설의 장기 안정성을 높이기 위해서, 처분 시설을 설계 시 인공방벽과 천연방벽으로 구성되는 다중 방벽 개념이 적용된다(IAEA, 2011b; Bayoumi et al., 2012). 인공방벽은 사용후핵연료를 포장하는 처분용기, 처분용기와 암반사이의 공간과 터널을 매우기 위한 완충재 및 뒷채움재로 구성되며, 마지막으로 처분 시설 주변의 심부 기반암이 천연방벽으로 작용하게 된다(IAEA, 2009; Lee et al., 2014). 심지층 처분이 최적의 조건으로 이루어

주저자: 황정환, 연세대학교 지구시스템과학과 대학원생
공저자 1: 정성욱, 한국기초과학지원연구원 책임연구원
공저자 2: 윤원우, 연세대학교 지구시스템과학과 대학원생
*교신저자: 한원식, 연세대학교 지구시스템과학과 정교수
E-mail: hanw@yonsei.ac.kr

Received : 2021.09.03 Reviewed : 2021.09.13

Accepted : 2021.10.06 Discussion until : 2021.12.31

어질 경우, 처분장이 위치하는 심부 암반은 500–1,000m의 상부층 두께와 낮은 수리전도도로 인하여 방사성 핵종을 효율적으로 격리시킬 수 있다.

다중 방벽에서 완충재는 1) 처분용기와 처분공 사이의 공간을 채워 처분용기를 고정시키는 역할과 더불어, 2) 암반의 전단 거동과 같은 물리적 충격으로부터 처분용기를 보호하고, 3) 지하수의 침투를 지연시키며, 4) 처분용기가 기능을 상실할 경우 방사성 핵종을 수착하여 확산을 느리게 하거나 고정화하는 역할을 수행한다(Yoo et al., 2005; Bradbury and Baeyens, 2011; Zheng et al., 2017; Jenni et al., 2019). 완충재의 주요 구성 물질로 고려되어지는 벤토나이트는 팽창성 점토 광물인 몬모릴로나이트를 주요 조성 광물로 가진 점토이다. 벤토나이트는 높은 팽윤 특성을 가지고 있으며, 이로 인하여 처분용기와 처분공 사이 공간을 효율적으로 채워 용기를 고정시킬 수 있다. 또한, 낮은 수리전도도를 가지기 때문에 주변 암반 지하수의 침투를 지연시키는 역할을 수행할 수 있고, 높은 양이온 교환 성능을 가지고 있어서 효율적인 수착 방법으로 작용할 수 있다(Samper et al., 2008; Marty et al., 2010; Kaufhold and Dohrmann, 2016; Kale and Ravi, 2019).

층간 양이온의 종류에 따라 Ca형과 Na형으로 분류되는 벤토나이트는 주로 층간 양이온의 교환 작용에 의해 방사성 핵종을 수착하는 것으로 알려져 있다. 벤토나이트의 핵종 수착은 양이온교환능, 비표면적과 같은 광물학적 특성과 더불어, 유출되는 핵종의 종류(Stanton and Roubaud, 1997; Bradbury and Baeyens, 2006; Grambow et al., 2006; Bradbury and Baeyens, 2011), 지하수의 pH, 온도, 이온 강도 등 수리화학적 특성에도 영향을 받는다(Yang et al., 2010; Fernandes et al., 2012; Missana et al., 2014a). 특히 생산되는 지역에 따라 벤토나이트의 광물학적 특성이 상이하기 때문에 나라별로 완충재 후보 물질을 선정하여 연구를 수행하고 있다(Vuorinen and Hirvonen, 2005; Marty et al., 2010; Zheng et al., 2011; Missana et al., 2014a; Cao et al., 2019; Jenni et al., 2019). 대표적인 벤토나이트 후보물질로는 스위스, 스웨덴에서 고려하는 MX-80, 스페인에서 연구하는 FEBEX 등이 있으며, 우리나라에서는 경주 지역에서 생산되는 벤토나이트를 후보물질로 연구를 수행하고 있다(Lee et al., 2013; Yoo et al., 2016; Lee et al., 2017b).

초장기적인 처분 기간을 고려해야 하는 심지층 처분에서는 지진, 기후변화, 해수 침투 등 다양한 지구환경적 시나리오에 대하여 다중 방벽의 안정성 유지 여부가 가장 중요한 변수이다. 특히, 벤토나이트 완충재는 사용후핵연료

에서 나오는 붕괴열과 이온 강도가 높은 지하수 환경에 장기간 노출될 경우 탈수화 및 몬모릴로나이트의 일라이트화가 진행될 수 있다(Cho and Kim, 2016; Kaufhold and Dohrmann, 2016; Park and Seoung, 2020). 일라이트화는 일반적으로 수천년에서 수만년의 반응 시간을 가지지만 고온 및 암반 지하수로 포화되어있는 처분 시설에서는 이보다 빠르게 일라이트화가 나타날 수 있으며, 이는 완충재의 물리적 특성을 변화시켜 지하수 차폐 능력을 약화시킬 뿐만 아니라 지화학적 수착 안정성에도 영향을 줄 수 있다(Pusch and Karnland, 1996; Cheshire et al., 2014; Zheng et al., 2017). 고온에서 벤토나이트의 팽윤성 변화 등 물리적 특성에 대한 연구는 많이 보고되고 있지만, 벤토나이트의 일라이트화에 의한 수착 변화에 대한 연구는 상대적으로 부족하다. 따라서 본 연구는 국내외에서 산출되는 벤토나이트와 일라이트를 사용하여 물리·화학적 특성을 평가하고, 심지층 처분 시설에서 중단기적으로 중요하게 고려되는 방사성 세슘(¹³⁷Cs, 반감기 30년)에 대한 수착 실험을 수행하여 벤토나이트 완충재의 일라이트화에 대한 수착 안정성을 평가하고자 하였다.

2. 시료 및 연구방법

2.1. 시료 특성 분석

국내외에서 산출되는 2종류의 벤토나이트와 1종류의 일라이트를 이용하여 연구를 수행하였다(Table 1). 벤토나이트-1은 우리나라 포항 일대에서 채취하여 분쇄처리한 시료이며, 벤토나이트-2는 Sigma-Aldrich에서 판매하는 벤토나이트(<https://www.sigmaaldrich.com/>)이다. 벤토나이트와의 비교를 위한 일라이트는 미국 몬타나 주에서 생산되는 일라이트를 ‘The Clay Minerals Society’(<http://www.clays.org/>)에서 구매하였다. 모든 점토 시료들은 체질을 통해서 입도 별로 나눈 후, 시중에 많이 유통되는 규격인 45–53 μm 크기의 입도를 선정하여 물리·화학적 특성을 분석하고 Cs 수착 실험을 수행하였다.

먼저, 점토 시료의 광물 조성을 확인하기 위해 XRD (X-ray diffraction) 분석을 실시하였다. XRD 분석은 다기능 X선 회절 분석기(EMPYREAN, PANalytical, Malvern, UK)를 사용하여 수행되었으며, 40 kv, 25 mA 조건에서 CuKα(K-Alpha1 1.54060, K-Alpha2 1.54443) 방사선을 사용하여 2 theta(θ) 5°–65° 범위를 한 단계(step)당 0.013°로 측정하였다. 이후, XRD 결과를 분석하기 위해서 PANalytical의 Highscore Plus v.3.0c(Malvern, UK) 소프트웨어를 사용하였으며, 피크의 위치(peak position), 강

Table 1. Information of bentonite and illite samples

	Sample name	Country of origin
1	Bentonite-1	Pohang-Si, Korea
2	Bentonite-2	USA
3	Illite-1	Montana, USA

도(peak intensity)를 이용하여 조성 광물의 동정을 수행하였다. 또한, 시료의 화학 조성비 분석을 위해 XRF(X-ray fluorescence) 분석을 진행하였다. XRF 분석은 X-선 형광 분석기(XRF-1800, SHIMADZU, Kyoto, Japan)를 사용하여 수행되었으며, 점토 시료 내에서 Si, Al, Ti, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P의 질량비(wt%)를 측정하였다.

점토 시료의 수착 성능과 연관될 것으로 추정되는 양이온 교환능(cation exchange capacity [CEC])은 아세트산-암모늄 방법(ammonium acetate method)을 이용하여 측정하였으며, 이 때, 암모늄 이온의 농도는 단백질/질소 자동분석기(Kjeltec auto 2400/8400 System, FOSS Tecator AB, Hoganas, Sweden)를 사용하여 분석하였다. 마지막으로 점토 시료의 비표면적(specific surface area [SSA])과 평균 공극 부피(average pore volume [APV]), 평균 공극 직경(average pore diameter [APD])을 비표면적-공극 분석기(ASIQM0000-4, Quantachrome, Boynton Beach, FL, USA)를 사용하여 측정하고, BET(Brunauer-Emmett-Teller), BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 방법을 이용하여 구하였다.

2.2. 회분식 수착 실험

점토 시료들의 Cs 수착 특성을 평가하기 위해서 다양한 Cs 농도에 대한 회분식 실험을 설계 및 실시하였다. 수착 실험은 타겟 핵종인 ¹³⁷Cs과 화학적 성질이 유사한 안정동위원소 ¹³³Cs을 사용하여 수행되었으며, 1 L의 초순수(Direct-Q ICW-3000, Merck Millipore Corp., Burlington, MA, USA)에 1.68 g의 CsCl(ACS grade, Sigma-Aldrich)을 녹여서 Cs에 대해 약 1.3×10⁶ µg L⁻¹가 되도록 농축 용액을 제조하였다. 해당 농축 용액을 1.3×10¹ µg L⁻¹에서 1.3×10⁵ µg L⁻¹의 다양한 농도로 희석하여 수착 실험에 사용하였으며, 용액은 4°C 보관을 기준으로 제조일로부터 일주일 이내에 사용 및 폐기하여 시간에 따른 변질 가능성을 최소화하였다.

수착 실험은 폴리프로필렌 재질의 50 mL 코니칼 튜브(JetBiofil)를 사용하여 수행되었다. 농도를 알고 있는 Cs 용액 20 mL에 10–300 mg의 점토 시료를 주입하여 수착 배치(batch)를 제조한 후, 교반기(SK-600, Lab. Companion,

Minneapolis, MN, USA)에서 130 rpm으로 24시간 반응시켜 수착 평형에 도달하도록 반응시켜주었다. 이 후, 현탁액을 3,500 rpm으로 30분간 원심분리하여 용액과 시료를 분리하고 상등액을 채취하여 Cs의 농도 변화를 관찰하였다. 용액에 잔류한 Cs 농도는 유도결합플라즈마 질량 분석기(ICP-MS [X-series], Thermo Fisher, Waltham, MA, USA)를 사용하여 측정하였다. 각 시료 배치는 이중(duplicate) 내지 삼중(triplicate)으로 시료를 제작하였으며, 모든 실험에 대하여 배경 시료(control batch)를 제작하여 배경 농도 값이 예상 농도에 대해 10% 이내의 오차 범위 안에 들어오도록 설정하였다. 또한, 수착 실험의 모든 과정에서 온도는 23°C의 등온 상태를 유지하였으며, 모든 배치의 평형 pH는 약 5–6으로 일정한 값을 나타내었다.

초기 Cs 농도(C_i , µg L⁻¹)와 평형 Cs 농도(C_w , µg L⁻¹)의 차이를 이용하여 시료에 수착된 Cs의 농도(C_s , µg kg⁻¹)을 계산하였으며, 농도별 수착 결과를 취합하여 수착 등온선(sorption isotherm)을 구하였다. 이후, 점토 시료의 수착 특성을 규명하기 위해서 비선형 수착 모델인 프로인들리히(Freundlich)와 랭뮤어(Langmuir) 모델을 각각 적용하였다(Limousin et al., 2007). 프로인들리히 모델($C_s = K_f \times C_w^n$)에서 K_f [(µg kg⁻¹)/(µg L⁻¹)ⁿ]와 n (-)은 각각 수착 친화도와 시료 표면의 불균질성($n=1$ 에 가까워질수록 균질한 표면)을 의미하며, 랭뮤어 모델($C_s = Q_m \times K_L \times C_w / [1 + K_L \times C_w]$)에서 Q_m 은 단일 평면 최대 수착량(µg kg⁻¹), K_L (L mol⁻¹)은 시료 표면에서의 수착 친화도를 지시한다.

3. 결과 및 토의

3.1. 점토 시료의 물리·화학적 특성

점토 시료들의 XRD 분석 결과를 Fig. 1에 도시하였다. 일라이트-1에서는 일라이트와 석영의 피크가 관찰되어 해당 시료가 일라이트와 석영으로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 벤토나이트-1은 Ca-몬모릴로나이트, 방해석, 석영 피크가 나타나며, 벤토나이트-2는 Na-몬모릴로나이트, 장석, 석영 피크가 관찰되었다. 벤토나이트-1에서 나타나는 Ca-몬모릴로나이트의 (001)면의 저면간격(d-spacing)은 15.65Å로, 11.65Å의 값을 가지는 Na-몬모릴로나이트와 뚜렷한 차이를 나타내었으며, 이 값은 각각 선행연구에서 사용된 Ca-, Na-몬모릴로나이트의 저면간격 값과 유사하다(Žbik et al., 2012; Lee et al., 2013; Tetsuka et al., 2018). 또한, XRF 성분 분석 결과에서 벤토나이트-1은 CaO가 2.69%로 Na₂O(0.45%)보다 5배 높은 반면, 벤토나이트-2는 Na₂O(1.54%)가 CaO(1.22%)에 비해 약 1.3

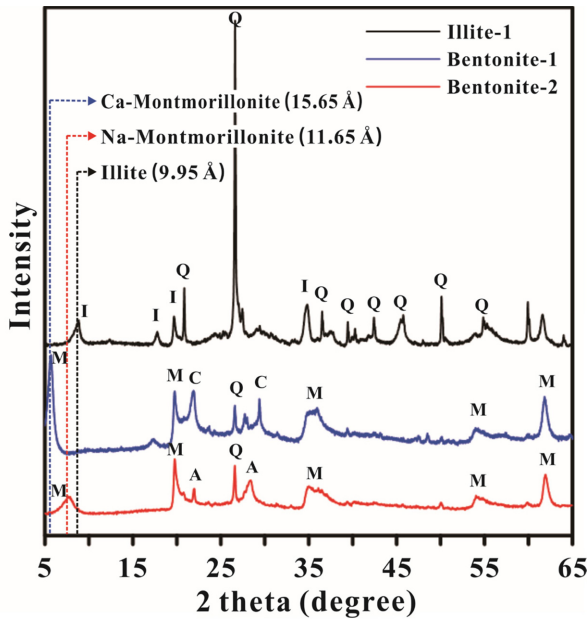


Fig. 1. XRD characterization of Illite-1, Bentonite-1, and Bentonite-2 (I : illite, Q : quartz, M : montmorillonite, C : calcite, A : albite).

Table 2. XRF results of Bentonite-1, Bentonite-2, and Illite-1

Material Name	Bentonite-1	Bentonite-2	Illite-1
SiO ₂	56.58	57.50	49.30
Al ₂ O ₃	12.29	18.72	24.25
TiO ₂	0.27	0.15	0.55
Fe ₂ O ₃	3.56	3.89	7.32
MnO	0.03	0.01	0.03
MgO	3.14	2.43	2.56
CaO	2.69	1.22	0.43
Na ₂ O	0.45	1.54	0.00
K ₂ O	0.44	0.33	7.83
P ₂ O ₅	0.04	0.04	0.08
L.O.I*	20.28	14.01	8.02
Total	99.79	99.82	100.37

* Loss on ignition

배 더 높은 값을 보여주었다(Table 2). 따라서 두 벤토나이트(일라이트-1과 벤토나이트-1)는 주요 층간양이온이 각각 Ca와 Na로 구성된 Ca형 벤토나이트, Na형 벤토나이트

트로 볼 수 있다. 일라이트의 (001)면 저면간격은 9.95Å로, 일반적인 일라이트의 저면간격으로 정의된 10Å와 동일한 값을 보여주었으며(Meunier and Velde, 2004), 주요 층간 양이온이 K(7.83 %)인 것으로 확인되었다.

벤토나이트-1과 벤토나이트-2의 CEC 값은 각각 91.4과 47.3 meq 100g⁻¹로 일라이트-1(14.4 meq 100g⁻¹)보다 각각 6배, 3배 높은 값을 보여주었다(Table 3). 이는 벤토나이트를 구성하는 몬모릴로나이트가 팽창성 점토 광물로 층간 양이온의 교환이 비교적 쉽게 일어나는 반면, 비팽창성 광물인 일라이트는 층간 양이온인 K가 음전하를 띠는 층간에 강력하게 결합하여 층간 양이온 교환이 어렵기 때문이다(Missana et al., 2014a; Durrant et al., 2018). 또한, 벤토나이트-1과 벤토나이트-2도 약 2배의 CEC 차이가 나타나는데, 이는 벤토나이트의 몬모릴로나이트 함량, 입자 크기 및 비표면적, 충전화와 같은 광물학적 특성으로부터 영향을 받을 수 있다(Yoo et al., 2016). 벤토나이트-1의 SSA 값은 46.1 m² g⁻¹로 벤토나이트-2(39.7 m² g⁻¹)보다 약 1.16배 크며, APV와 APD도 2배 이상 큰 값을 나타낸다. 벤토나이트-2가 벤토나이트-1에 비해 상대적으로 적은 CEC 값을 나타내는 이유는 양이온 교환 반응이 일어나는 표면적과 공극의 크기가 상대적으로 작기 때문인 것으로 사료된다.

3.2. 벤토나이트와 일라이트의 Cs 수착 특성

평균 Cs 농도(C_w, µg L⁻¹)에 따른 점토 시료들의 Cs 수착 결과(C_s, µg kg⁻¹)와 비선형 수착 모델을 적용한 결과를 Fig. 2와 Table 4에 각각 표현하였다. 점토 시료들의 수착 등온선은 Cs의 농도가 증가함에 따라 수착 효율성이 감소하는 비선형적 특성을 나타내었다. 이는 점토 광물의 표면에 Cs에 대한 수착 친화도가 서로 다른 다양한 수착 지점이 존재하기 때문이다(Baeyens and Bradbury, 1997; Cherif et al., 2017). 또한, 벤토나이트-1, 벤토나이트-2와 일라이트-1은 C_w에 따라 서로 다른 비선형 수착 특성을 나타낸다. 예를 들어, 일라이트-1은 C_w ≈ 10¹ µg L⁻¹ 이하의 저농도 조건에서 가장 높은 Cs 수착량을 보여주었으나, Cs 농도가 증가함에 따라 효율성이 빠르게 감소하는 특성을 보여주었다. 반면, 벤토나이트 시료들은

Table 3. Cation exchange capacity, specific surface area, and pore distribution of Bentonite-1, Bentonite-2, and Illite-1

	CEC (meq 100 g ⁻¹)	SSA (m ² g ⁻¹)	APV (mL g ⁻¹)	APD (nm)
Bentonite-1	91.4	46.1	0.356	30.9
Bentonite-2	47.3	39.7	0.133	13.4
Illite-1	14.7	29.3	0.073	9.92

Table 4. Isotherm parameters of Freundlich and Langmuir model for Bentonite-1, Bentonite-2, and Illite-1

	Freundlich parameters			Langmuir parameters		
	K_f [($\mu\text{g kg}^{-1}$) ($\mu\text{g L}^{-1}$) ⁻ⁿ]	n	r^2	K_L (L mol^{-1})	Q_m ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	r^2
Bentonite-1	2.60×10^4	0.643	0.991	7.53×10^{-4}	9.50×10^6	0.999
Bentonite-2	1.20×10^4	0.645	0.981	2.61×10^{-4}	8.81×10^6	0.999
Illite-1	4.81×10^4	0.393	0.994	5.22×10^{-5}	5.44×10^6	0.999

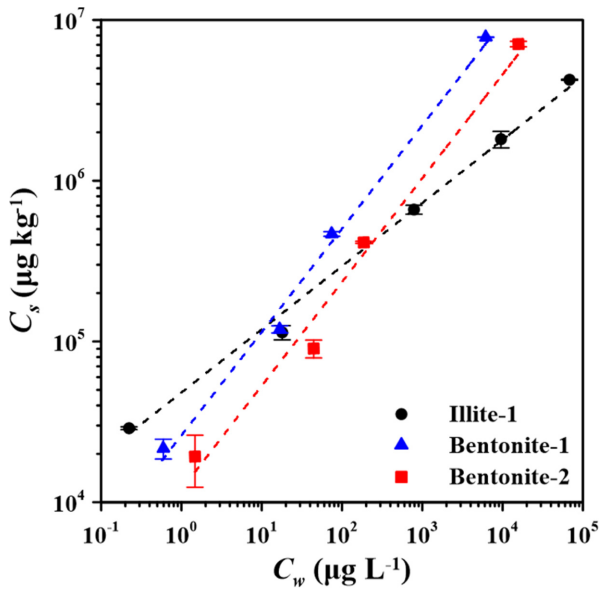


Fig. 2. Cs sorption isotherms for Bentonite-1, Bentonite-2, and Illite-1. Symbols represented the experimental data, and the two standard deviations were displayed on the error bar. The solid and dotted lines showed the results of the Freundlich model, respectively.

$C_w \approx 10^2 \mu\text{g L}^{-1}$ 이상의 고농도 조건에서 일라이트-1보다 우수한 Cs 수착을 나타내었다. 프로인들리히 모델에서 이러한 수착 특성이 잘 나타나고 있으며, 일라이트-1은 벤토나이트-1, 벤토나이트-2보다 약 1.7-4배 높은 K_f 값을 가진 반면, 1.8배 작은 n 값을 나타내었다(Table 4). 점토 시료들의 수착 등온선 차이는 일라이트와 벤토나이트의 주 구성 광물인 일라이트와 몬모릴로나이트의 광물 표면에 분포하는 수착 지점의 특성이 서로 상이하기 때문이다 (Bradbury and Baeyens, 1997, 2000; Missana et al., 2014b; Cherif et al., 2017).

일라이트의 표면은 Cs이 선택적으로 수착하는 풍화된 모서리면(frayed edge site [FES])과 Cs 대한 특이적 수착이 나타나지 않는 평면 지점(planar site [PS]), 두 종류의 수착 지점이 존재한다(Poinsot et al., 1999; Benedicto et al., 2014; Fan et al., 2014b). FES는 운모형 점토광물(micaceous mineral)의 가장자리에서 층간 간격이

10Å에서 14Å으로 확장된 수착 지점을 지칭하며, Cs ($255.6 \text{ kJ mol}^{-1}$) > K ($322.2 \text{ kJ mol}^{-1}$) > Na ($405.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) > Ca ($1,577 \text{ kJ mol}^{-1}$)의 순서로 낮은 수화에너지 값을 가진 양이온에 대해 높은 수착 친화도를 나타낸다(Stanton and Roubaud, 1997; Fuller et al., 2015; Lee et al., 2017a). FES에서의 수착은 Cs에 대해 높은 수착 친화성을 가지지만, 최대 수착량이 CEC의 1% 미만으로 매우 작기 때문에 저농도 Cs 조건에서 유의미하게 작용한다 (Bradbury and Baeyens, 2000; Zachara et al., 2002; Fuller et al., 2014). 몬모릴로나이트의 표면에도 FES와 유사한 수착 지점이 존재하지만 일라이트에 비해서 수착 친화도가 낮다(Missana et al., 2014a; Missana et al., 2014b). 따라서 저농도 Cs 실험에서 나타나는 일라이트-1의 높은 수착 특성은 FES에 의한 영향으로 볼 수 있다.

반면, PS는 층상 점토광물의 사면체 또는 팔면체에서 Si와 Al의 동형치환으로 인해 평면에 형성되는 영구적인 음전하 지점을 지칭하며(Kim et al., 1996; Fan et al., 2014a), 이 영구적인 음전하는 층간에 위치한 양이온에 의해 전하 평형을 유지한다(Bradbury and Baeyens, 1994). 따라서, PS의 최대 수착량은 점토 시료의 양이온 교환 능력을 의미하는 CEC 값에 영향을 받으며, Cs에 대한 수착 친화도가 FES에 비해 상대적으로 낮기 때문에 FES가 포화된 고농도 Cs 조건에서 수착이 나타나게 된다 (Bradbury and Baeyens, 2000; Van Loon et al., 2009; Missana et al., 2014b). 랭뮤어 모델은 고농도에서 CEC에 연관된 최대 수착량(Q_m)을 잘 평가한다. 점토 시료의 Q_m 은 벤토나이트-1 > 벤토나이트-2 > 일라이트-1로 CEC와 동일한 순서를 나타내는데, 이는 팽창성 광물인 몬모릴로나이트가 많이 포함된 벤토나이트가 일라이트에 비해 고농도에서 층간 양이온 교환에 의한 Cs의 수착이 효율적으로 작용하기 때문인 것으로 보인다(Durrant et al., 2018).

FES와 같은 특이적인 수착 지점의 영향으로 농도에 따른 수착 특성이 크게 변하는 일라이트-1과 달리, 벤토나이트-1은 벤토나이트-2에 비해 모든 Cs 농도에서 높은 수착 효율성을 나타내었다. 이는 벤토나이트-1이 벤토나이트-2에 비해 약 2배의 CEC 값을 가지기 때문이며, 층간

양이온의 종류(Na, Ca, K)는 크게 영향을 주지 않는다(Missana et al., 2014a). 따라서 벤토나이트의 수착 성능을 평가할 때 CEC 값이 기초적인 지시자로 활용될 수 있다. 하지만 CEC 값은 벤토나이트의 종류에 따라 약 50–110 meq 100 g⁻¹의 매우 큰 편차를 나타내며(Boult et al., 1998; Bradbury and Baeyens, 2005; Bradbury and Baeyens, 2011; Lee et al., 2013; Missana et al., 2014a), 이는 심지층 처분 시설의 벤토나이트 후보물질에 따라 완충재의 수착 특성이 상이할 수 있음을 지시한다.

3.3. 벤토나이트 완충재의 일라이트화 평가

수착 실험에서 벤토나이트와 일라이트는 Cs 농도에 따라 뚜렷하게 다른 수착 특성을 나타내었다. 따라서 벤토나이트 완충재의 장기적인 수착 특성을 예측하기 위해서는 벤토나이트의 일라이트화 반응속도를 고려해야한다. 벤토나이트 완충재를 구성하는 몬모릴로나이트의 일라이트화는 온도와 시간, 암반 지하수 및 공극수 내 K 농도의 영향을 받는다(Huang et al., 1993; Cuadros and Linares, 1996; Cuadros, 2006). 본 연구에서는 Cuadros (2006)가 실험을 통해서 제안한 일라이트화 공식($-dS/dt=k \times [K^+]^{0.25} \times S^6$)을 사용하여 최대 10,000년 동안 일라이트화 정도를 계산하였다. 위 식에서 S 는 몬모릴로나이트의 상대적인 비율(최대 1 [-])을 의미하고, $[K^+]$ 은 용존 K의 농도(mol L⁻¹), t 는 시간(day)를 지시한다. k 는 속도 상수(L^{0.25} mol^{-0.25} day⁻¹)를 의미하며, 온도(T , °C)에 대한 식($k=1.21 \times 10^{-9} \times T^2 - 6.61 \times 10^{-8} \times T - 2.03 \times 10^{-7}$)로 표현된다.

심지층 처분 시설에서 나타날 수 있는 용존 K의 농도는 벤토나이트 공극수와 암반 지하수의 조성에 영향을 받는다. 다양한 선행 연구 및 보고서에서 보고된 벤토나이트 공극수 및 암반 지하수 K 농도는 약 10⁻⁵ mol L⁻¹에서 최대 5×10⁻³ mol L⁻¹까지 넓은 범위를 가진다(Lee et al., 1997; Metz et al., 2003; Marty et al., 2010; Mariner et al., 2011; Missana et al., 2014a; Zheng et al., 2017; Cao et al., 2019). 본 연구에서는 우리나라의 심지층 처분 시설을 가정하여 국내 심부 화강암 지하수(2×10⁻⁵ mol L⁻¹) 및 벤토나이트-1과 유사한 Ca-벤토나이트인 FEBEX의 K 농도(1.7×10⁻³ mol L⁻¹)를 배경 농도로 선택하였다(Lee et al., 1997; Cao et al., 2019). 심지층 처분 시설의 온도 조건은 K 조건과 더불어 일라이트화에 매우 중요한 요소이다. Bennett and Gens(2008)과 Kale and Ravi(2018)에서 정리한 국가 별 처분시설 온도 기준에 따르면 중국, 프랑스, 스웨덴, 캐나다, 핀란드, 영국에서는 최대 온도를 100°C 이하로 보고하고 있는 반면, 스

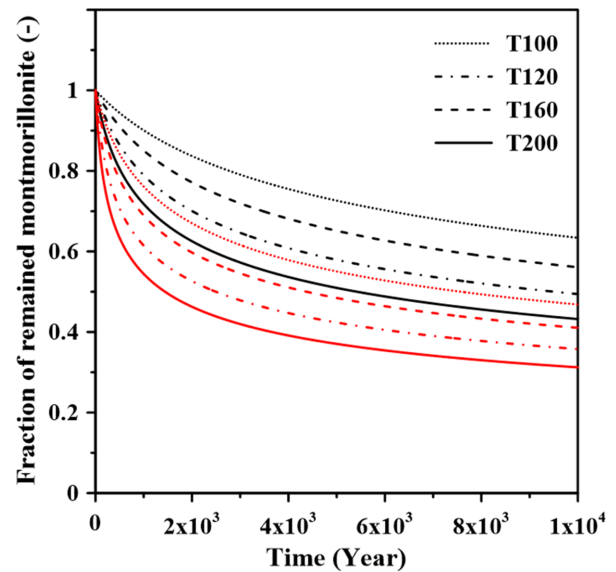


Fig. 3. Montmorillonite-illite conversion fraction (-) as a function of time (day) for a maximum temperature of 100°C, 120°C, 160°C, and 200°C. Black and red lines represented the results when the potassium concentration is 2×10⁻⁵ mol L⁻¹ and 1.7×10⁻³ mol L⁻¹, respectively.

위스, 독일에서는 각각 160°C, 200°C의 높은 온도까지 고려하고 있다. 한국의 경우 모델링 결과를 통해서 최대 120°C의 온도가 나타날 수 있음을 확인하였다(Lee et al., 2017b). 벤토나이트 완충재에서 나타날 수 있는 온도 조건은 처분용기로부터의 거리, 위치 등에 따라 크게 달라질 수 있다(Lee et al., 2017b; Zheng et al., 2017). 따라서 100°C, 120°C, 160°C, 200°C의 조건을 모두 고려하여 일라이트화를 계산하고 비교하였다.

Cuadros(2006)의 일라이트화 공식에 의해 계산된 몬모릴로나이트 비율의 변화를 Fig. 3에 도시하였다. 모든 조건에서 일라이트화는 1,000년 이전에 빠르게 진행되며 몬모릴로나이트의 함량이 감소함에 따라 속도가 유의미하게 감소하였다. 이는 Cuadros(2006)의 공식이 몬모릴로나이트에 대한 5차 반응식이기 때문이다. 1,000년을 기준으로 몬모릴로나이트의 비율은 0.54–0.90으로 해당 기간 내에 일라이트화가 최대 50%까지 진행될 수 있음을 보여준다. 이러한 일라이트화는 온도가 높은 폐연료봉 주변에서 우선적으로 진행되며 벤토나이트 완충재의 수착 특성을 변화시킬 수 있다. KAERI(2008)의 보고서에 의하면 폐연료봉에 존재하는 방사성 Cs는 처분 초기에 약 1.06×10⁷ μg L⁻¹의 고농도로 존재하지만 약 1,000년 이후에 1.04×10³ μg L⁻¹로 감소한다. 벤토나이트와 일라이트의 수착 특성이 Cs의 농도에 영향을 받는 것을 고려할 때, 벤토나이트

완충재의 수착 안정성을 평가하기 위해서는 일라이트화에 의한 수착 특성의 변화와 시간에 따른 폐연료봉의 Cs 농도 변화가 함께 고려되어야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 국내외에서 채취한 벤토나이트와 일라이트의 광물학적 특성을 규명하고, 세슘에 대한 수착 특성을 평가하였다. 벤토나이트는 주로 팽창성 광물인 Ca-, Na-몬토몰로나이트로 구성되어 높은 양이온교환능(91.4, 47.3 meq 100g⁻¹)과 비표면적(46.1, 39.7 m² g⁻¹)을 나타낸 반면, 일라이트는 비팽창성 광물로서 상대적으로 적은 양이온교환능(14.4 meq 100g⁻¹)과 비표면적(29.3 m² g⁻¹) 값을 보여주었다. 또한, 같은 벤토나이트에서도 층간 양이온 타입(Ca, Na), 공극 분포와 같은 광물학적 특성에 의해 약 2배의 양이온교환능 차이가 나타났다.

벤토나이트와 일라이트는 뚜렷하게 다른 Cs 수착 특성을 나타내었으며, 특히 Cs의 농도에 따라 크게 변화하였다. 일라이트는 낮은 양이온교환능에도 불구하고 저농도 세슘 조건(C_w < 10 µg L⁻¹)에서 벤토나이트보다 높은 수착 성능을 보여주었으며, 이는 일라이트 광물의 가장자리에 분포한 특이적 수착 지점인 풍화된 모서리면의 영향이다. 벤토나이트는 저농도에서 일라이트보다 낮은 수착 효율성을 보여주었으나, 세슘 농도가 높아짐(C_w > 10² µg L⁻¹)에 따라 이온 교환이 활발하게 일어나며 일라이트보다 높은 수착 성능을 나타내었다. 이는 다양한 시나리오(i.e., 지진, 구조물의 결손 등)로 인해 심지층 처분 시설 내 사용후핵연료에서 ¹³⁷Cs이 유출되는 경우, ¹³⁷Cs의 농도가 벤토나이트 완충재의 수착 안정성 평가에 중요한 조건으로 작용함을 의미한다.

마지막으로 Cuadros(2006)의 공식을 사용하여 일라이트화를 계산하였을 때, 심지층 처분 시설에서 벤토나이트의 일라이트화는 최대 50%까지 가능한 것으로 예상되었으며, 이러한 일라이트화는 벤토나이트 완충재의 수착 안정성을 변화시킬 수 있다. 하지만 Cuadros의 공식은 높은 배경이온([K⁺] > 0.1 mol L⁻¹) 조건에서 수행된 실험을 기반으로 유도된 실험식으로 심지층 처분 시설의 현장 조건([K⁺] = 10⁻⁵~5×10⁻³ mol L⁻¹)과 큰 차이가 있으며, 또한 공극수와 지하수에는 다양한 양이온이 공존하기 때문에 실제 예측에 한계가 존재한다. 따라서 벤토나이트 완충재를 적용함에 있어 일라이트화를 감소시키기 위한 방안에 대한 고려와 더불어 이를 보다 정확하게 예측할 수 있는 다양한 실험 및 현장 데이터가 필요하다.

사 사

이 연구는 한국기초과학지원연구원 방사능 재난 분석기술 개발(C180100) 과제와 환경부 산하 한국환경산업기술원(KEITI)에서 지원하는 지중환경오염위해관리기술개발사업(Grant Number : 2018002440003), 과학기술정보통신부 산하 한국연구재단(NRF)에서 지원하는 원자력연구개발사업(NRF-2021M2E1A1085187)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

Baeyens, B. and Bradbury, M.H., 1997, A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite Part I: Titration and sorption measurements, *J. Contam. Hydrol.*, **27**, 199-222.

Bayoumi, T., Reda, S., and Saleh, H., 2012, Assessment study for multi-barrier system used in radioactive borate waste isolation based on Monte Carlo simulations, *Appl. Radiat. Isot.*, **70**, 99-102.

Benedicto, A., Missana, T., and Fernández, A.M., 2014, Inter-layer collapse affects on cesium adsorption onto illite, *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 4909-4915.

Bennett, D. and Gens, R., 2008, Overview of European concepts for high-level waste and spent fuel disposal with special reference waste container corrosion, *J. Nucl. Mater.*, **379**, 1-8.

Birkholzer, J., Houseworth, J., and Tsang, C.-F., 2012, Geologic disposal of high-level radioactive waste: Status, key issues, and trends, *Annu. Rev. Environ. Resour.*, **37**(1), 79-106.

Boult, K., Cowper, M., Heath, T., Sato, H., Shibutani, T., and Yui, M., 1998, Towards an understanding of the sorption of U(VI) and Se(IV) on sodium bentonite, *J. Contam. Hydrol.*, **35**(1-3), 141-150.

Bradbury, M. and Baeyens, B., 1994, *Sorption by Cation Exchange Incorporation of a Cation Exchange Model into Geochemical Computer Codes*, NAGRA NTB 94-11

Bradbury, M.H. and Baeyens, B., 1997, A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite Part II: modelling, *J. Contam. Hydrol.*, **27**(3-4), 223-248.

Bradbury, M.H. and Baeyens, B., 2000, A generalised sorption model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks, *J. Contam. Hydrol.*, **42**(2-4), 141-163.

Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2005, Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: Linear free energy relationships and estimates of surface binding constants

- for some selected heavy metals and actinides, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **69**(4), 875-892.
- Bradbury, M.H. and Baeyens, B., 2006, Modelling sorption data for the actinides Am (III), Np (V) and Pa (V) on montmorillonite, *Radiochim. Acta.*, **94**(9-11), 619-625.
- Bradbury, M.H. and Baeyens, B., 2011, *Physico-chemical characterisation data and sorption measurements of Cs, Ni, Eu, Th, U, Cl, I and Se on MX-80 bentonite*, Paul Scherrer Institute (PSI).
- Bradbury, M.H. and Baeyens, B., 2011, Predictive sorption modelling of Ni (II), Co (II), Eu (III), Th (IV) and U (VI) on MX-80 bentonite and Opalinus Clay: A “bottom-up” approach, *Appl. Clay Sci.*, **52**(1-2), 27-33.
- Cao, X., Zheng, L., Hou, D., and Hu, L., 2019, On the long-term migration of uranyl in bentonite barrier for high-level radioactive waste repositories: The effect of different host rocks, *Chem. Geol.*, **525**, 46-57.
- Chen, Z.-G., Tang, C.-S., Shen, Z., Liu, Y.-M., and Shi, B., 2017, The geotechnical properties of GMZ buffer/backfill material used in high-level radioactive nuclear waste geological repository: a review, *Environ. Earth Sci.*, **76**, 270.
- Cherif, M.A., Martin-Garin, A., Gérard, F., and Bildstein, O., 2017, A robust and parsimonious model for caesium sorption on clay minerals and natural clay materials, *Appl. Geochem.*, **87**, 22-37.
- Cheshire, M.C., Caporuscio, F.A., Rearick, M.S., Jové-Colón, C., and McCarney, M.K., 2014, Bentonite evolution at elevated pressures and temperatures: An experimental study for generic nuclear repository designs, *Am. Miner.*, **99**(8-9), 1662-1675.
- Cho, W.-J. and Kim, G.Y., 2016, Reconsideration of thermal criteria for Korean spent fuel repository, *Ann. Nucl. Energy.*, **88**, 73-82.
- Cuadros, J., 2006, Modeling of smectite illitization in burial diagenesis environments, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **70**(16), 4181-4195.
- Cuadros, J. and Linares, J., 1996, Experimental kinetic study of the smectite-to-illite transformation, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **60**(3), 439-453.
- Durrant, C.B., Begg, J.D., Kersting, A.B., and Zavarin, M., 2018, Cesium sorption reversibility and kinetics on illite, montmorillonite, and kaolinite, *Sci. Total Environ.*, **610-611**, 511-520.
- Fan, Q., Tanaka, M., Tanaka, K., Sakaguchi, A., and Takahashi, Y., 2014a, An EXAFS study on the effects of natural organic matter and the expandability of clay minerals on cesium adsorption and mobility, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **135**, 49-65.
- Fan, Q., Yamaguchi, N., Tanaka, M., Tsukada, H., and Takahashi, Y., 2014b, Relationship between the adsorption species of cesium and radiocesium interception potential in soils and minerals: an EXAFS study, *J. Environ. Radioact.*, **138**, 92-100.
- Fernandes, M.M., Baeyens, B., Dähn, R., Scheinost, A., and Bradbury, M., 2012, U (VI) sorption on montmorillonite in the absence and presence of carbonate: A macroscopic and microscopic study, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **93**, 262-277.
- Fuller, A.J., Shaw, S., Peacock, C.L., Trivedi, D., Small, J.S., Abrahamsen, L.G., and Burke, I.T., 2014, Ionic strength and pH dependent multi-site sorption of Cs onto a micaceous aquifer sediment, *Appl. Geochem.*, **40**, 32-42.
- Fuller, A.J., Shaw, S., Ward, M.B., Haigh, S.J., Mosselmans, J.F.W., Peacock, C.L., Stackhouse, S., Dent, A.J., Trivedi, D., and Burke, I.T., 2015, Caesium incorporation and retention in illite interlayers. *Appl. Clay Sci.*, **108**, 128-134.
- Grambow, B., Fattahi, M., Montavon, G., Moisan, C., and Giffaut, E., 2006, Sorption of Cs, Ni, Pb, Eu (III), Am (III), Cm, Ac (III), Tc (IV), Th, Zr, and U (IV) on MX 80 bentonite: an experimental approach to assess model uncertainty, *Radiochim. Acta.*, **94**(9-11), 627-636.
- Huang, W.-L., Longo, J.M., and Pevear, D.R., 1993, An experimentally derived kinetic model for smectite-to-illite conversion and its use as a geothermometer, *Clay Clay Min.*, **41**, 162-177.
- IAEA, 2003, *Scientific and Technical Basis for the Geological Disposal of Radioactive Wastes*, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria.
- IAEA, 2009, *Geological Disposal of Radioactive Waste: Technological Implications for Retrievability*, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria.
- IAEA, 2011a, *Geological Disposal Facilities for Radioactive Waste* International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria.
- IAEA, 2011b, *The Management System for the Development of Disposal Facilities for Radioactive Waste*, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria.
- Jenni, A., Wersin, P., Mäder, U., Gimmi, T., Thoenen, T., Baeyens, B., Hummel, W., Ferrari, A., Marschall, P., and Leupin, O., 2019, *Bentonite backfill performance in a high-level waste repository: a geochemical perspective*, University of Berne.
- KAERI, 2008, *Korean reference HLW disposal system*, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon, South Korea.
- Kale, R.C. and Ravi, K., 2018, Influence of thermal loading on index and physicochemical properties of Barmer bentonite, *Appl. Clay Sci.*, **165**, 22-39.
- Kale, R.C. and Ravi, K., 2019, Influence of thermal history on swell pressures of compacted bentonite, *Process Saf. Environ. Protect.*, **123**, 199-205.
- Kaufhold, S. and Dohrmann, R., 2016, Distinguishing between more and less suitable bentonites for storage of high-level radio-

- active waste, *Clay Min.*, **51**(2), 289-302.
- Kim, Y., Kirkpatrick, R.J., and Cygan, R.T., 1996, 133Cs NMR study of cesium on the surfaces of kaolinite and illite, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **60**(21), 4059-4074.
- Lee, J., Chon, H., and John, Y., 1997, Geochemical characteristics of deep granitic groundwater in Korea, *J. Kor. Soc. Groundwater Environ.*, **4**, 199-211. Korean.
- Lee, J., Park, S.-M., Jeon, E.-K., and Baek, K., 2017a, Selective and irreversible adsorption mechanism of cesium on illite, *Appl. Geochem.*, **85**, 188-193.
- Lee, J.O., Birch, K., and Choi, H.-J., 2014, Coupled thermal-hydro analysis of unsaturated buffer and backfill in a high-level waste repository, *Ann. Nucl. Energy*, **72**, 63-75.
- Lee, J.O., Cho, W.J., and Choi, H., 2013, Sorption of cesium and iodide ions onto KENTEX-bentonite, *Environ. Earth Sci.*, **70**, 2387-2395.
- Lee, J.O., Choi, H., and Kim, G.Y., 2017b, Numerical simulation studies on predicting the peak temperature in the buffer of an HLW repository, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **115**, 192-204.
- Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., and Krimissa, M., 2007, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Appl. Geochem.*, **22**(2), 249-275.
- Mariner, P.E., Lee, J.H., Hardin, E.L., Hansen, F.D., Freeze, G.A., Lord, A.S., Goldstein, B., and Price, R.H., 2011, *Granite disposal of US high-level radioactive waste*, SAND2011-6203, Sandia, California.
- Marty, N.C.M., Fritz, B., Clément, A., and Michau, N., 2010, Modelling the long term alteration of the engineered bentonite barrier in an underground radioactive waste repository, *Appl. Clay Sci.*, **47**(1-2), 82-90.
- Metz, V., Kienzler, B., and Schüßler, W., 2003, Geochemical evaluation of different groundwater-host rock systems for radioactive waste disposal, *J. Contam. Hydrol.*, **61**, 265-279.
- Meunier, A. and Velde, B., 2004, *Illite: Origins, evolution and metamorphism*, Springer Science & Business Media.
- Missana, T., Benedicto, A., García-Gutiérrez, M., and Alonso, U., 2014a, Modeling cesium retention onto Na-, K- and Ca-smectite: Effects of ionic strength, exchange and competing cations on the determination of selectivity coefficients, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **128**, 266-277.
- Missana, T., García-Gutiérrez, M., Benedicto, A., Ayora, C., and De-Pourcq, K., 2014b, Modelling of Cs sorption in natural mixed-clays and the effects of ion competition, *Appl. Geochem.*, **49**, 95-102.
- Park, T.-J. and Seoung, D., 2021, Thermal behavior of groundwater-saturated Korean buffer under the elevated temperature conditions: In-situ synchrotron X-ray powder diffraction study for the montmorillonite in Korean bentonite, *Nucl. Eng. Technol.*, **53**(5), 1511-1518.
- Poinssot, C., Baeyens, B., and Bradbury, M.H., 1999, Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **63**(19-20), 3217-3227.
- Pusch, R. and Karnland, O., 1996, Physico/chemical stability of smectite clays. *Eng. Geol.*, **41**(1-4), 73-85.
- Samper, J., Zheng, L., Montenegro, L., Fernández, A.M., and Rivas, P., 2008, Coupled thermo-hydro-chemical models of compacted bentonite after FEBEX in situ test, *Appl. Geochem.*, **23**(5), 1186-1201.
- Staunton, S. and Roubaud, M., 1997, Adsorption of 137 Cs on montmorillonite and illite: effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid, *Clay Clay Min.*, **45**(2), 251-260.
- Tetsuka, H., Katayama, I., Sakuma, H., and Tamura, K., 2018, Effects of humidity and interlayer cations on the frictional strength of montmorillonite, *Earth Planets Space*, **70**, 56.
- Van Loon, L., Baeyens, B., and Bradbury, M., 2009, The sorption behaviour of caesium on Opalinus Clay: a comparison between intact and crushed material, *Appl. Geochem.*, **24**(5), 999-1004.
- Vuorinen, U. and Hirvonen, H., 2005, *Bentonite as a colloid source in groundwaters at Olkiluoto*. Posiva Oy.
- Yang, Z., Huang, L., Lu, Y., Guo, Z., Montavon, G., and Wu, W., 2010, Temperature effect on U (VI) sorption onto Na-bentonite, *Radiochim. Acta.*, **98**(12), 785-791.
- Yoo, J.-I., Shinagawa, T., Wood, J.P., Linak, W.P., Santoianni, D.A., King, C.J., Seo, Y.-C., and Wendt, J.O., 2005, High-temperature sorption of cesium and strontium on dispersed kaolinite powders, *Environ. Sci. Technol.*, **39**(13), 5087-5094.
- Yoo, M., Choi, H.-j., Lee, M.-s., and Lee, S.-y., 2016, Measurement of Properties of Domestic Bentonite for a Buffer of an HLW Repository, *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol.*, **14**(2), 135-147.
- Zachara, J.M., Smith, S.C., Liu, C., McKinley, J.P., Serne, R.J., and Gassman, P.L., 2002, Sorption of Cs⁺ to micaceous subsurface sediments from the Hanford site, USA, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **66**(2), 193-211.
- Žbik, M.S., Song, Y.-F., Frost, R.L., and Wang, C.-C., 2012, Transmission x-ray microscopy-a new tool in clay mineral flocules characterization, *Minerals*, **2**(4), 283-299.
- Zheng, L., Samper, J., and Montenegro, L., 2011, A coupled THC model of the FEBEX in situ test with bentonite swelling and chemical and thermal osmosis, *J. Contam. Hydrol.*, **126**(1-2), 45-60.

Zheng, L., Rutqvist, J., Xu, H., and Birkholzer, J.T., 2017, Coupled THMC models for bentonite in an argillite repository for

nuclear waste: Illitization and its effect on swelling stress under high temperature, *Eng. Geol.*, **230**, 118-129.