



Article

1차원 확산 해석해를 통한 저투수성 매체의 만곡도 추정 연구

김창민¹, 장성간¹, 양민준^{2,3,*}

¹국립부경대학교 지구환경시스템과학부 지구환경과학전공

²국립부경대학교 지구환경시스템과학부 환경지질과학전공

³㈜와이블

Tortuosity estimation through 1-D analytical diffusion model with different types of clay

Changmin Kim¹, Seonggan Jang¹, Minjune Yang^{2,3,*}

¹Division of Earth Environmental System Science, Pukyong National University, Busan 48513, Republic of Korea

²Department of Earth and Environmental Sciences, Pukyong National University, Busan 48513, Republic of Korea

³Wible Inc. Busan 48547, Republic of Korea

Received: August 1, 2024 / Revised: August 13, 2024 / Accepted: August 14, 2024

*Corresponding author: +82-51-629-6634 / E-mail: minjune@pknu.ac.kr

요약: 본 연구에서는 저투수층의 만곡도 추정을 위해 세 종류의 점토(kaolinite, montmorillonite, bentonite)를 대상으로 흡착성(sodium fluorescein) 및 비 흡착성(chloride, fluoride) 용질을 사용하여 확산 챔버 실험을 실시하였다. 용질의 농도 파괴 곡선(break through curves, BTC)과 1차원 확산 해석해의 비교를 통해 저투수층의 만곡도를 추정하였으며, 저투수층의 겉보기 밀도와 상관관계를 분석하였다. 비 흡착성 용질을 사용한 확산 챔버 실험 결과, 높은 팽창성으로 인해 bentonite의 BTC농도가 가장 높게 나타났으며 montmorillonite와 kaolinite의 BTC농도가 순차적으로 나타났다. 흡착성 용질을 사용한 경우, 팽창성이 낮고 흡착성이 높은 montmorillonite의 BTC농도가 가장 낮게 나타났으며, 유사한 수준의 흡착 특성을 보이는 나머지 두 점토 중 팽창성 더 높은 bentonite의 BTC농도가 가장 높게 나타났다. 추정된 평균 만곡도는 흡착이 발생하지 않는 음이온 BTC농도 결과와 동일한 순서(로 나타났으며, 추정된 만곡도는 저투수층의 겉보기 밀도가 증가할수록 감소하는 비 선형적 반비례 관계가 나타났다. 본 연구결과는 저투수층의 겉보기 밀도를 통해 간접적으로 만곡도를 산정할 수 있는 방법을 제시하였으며, 다른 측정 방법을 통해 추정된 만곡도의 평가 지표로 활용될 수 있다.

주요어: 만곡도, 저투수층, 역확산, 1차원 해석해, 지연 계수

ABSTRACT: Diffusion chamber experiments were conducted using three types of clays (kaolinite, montmorillonite, bentonite) with adsorptive (sodium fluorescein) and non-adsorptive (chloride, fluoride) solutes to estimate the tortuosities of low-permeability layers. The tortuosities of the low-permeability layers were estimated by comparing the break through curves (BTCs) of solutes with the one-dimensional diffusion analytical solution, and the relationship between the bulk density of the low-permeability layers and tortuosity was analyzed. Experimental results of diffusion chamber using non-adsorptive solutes showed that the BTCs of bentonite were the highest due to its high expansion characteristics, while kaolinite showed the lowest BTCs. For the adsorptive solute, the BTCs of montmorillonite, which has low expansion characteristic with the highest adsorption on solute, showed the lowest BTCs. Bentonite exhibited the highest BTCs due to its high expansion rate despite having similar adsorption properties to kaolinite. The estimated average tortuosity followed the same order ($\tau_K=0.23$, $\tau_M=0.60$, $\tau_B=0.86$) as the anion BTC results, where no adsorption occurred, showing an exponentially decreasing relationship with an increase in the bulk density of the low-permeability layer. This tortuosity-density relationship can be applied to estimate the tortuosity without a diffusion chamber experiment and can be used for the verification of estimated tortuosity.

Key words: tortuosity, low permeability layer, back diffusion, 1-D analytical solution, retardation factor

1. 서론

지하수 내 용질은 다공성 매질(porous media)을 통과하여 이동하며 사질토와 같이 상대적으로 투수성이 좋은 대수층에서는 이류(advection)를 통해, 점토와 같은 저투수성 매체 내에서는 확산(diffusion)을 통해 주로 이동한다(Foster, 1975; Gillham *et al.*, 1984; Mackay and Cherry, 1989). 확산은 용질의 농도가 높은 지점에서 낮은 지점으로 이동하는 현상으로, 두 지점의 농도가 평형에 이르기까지 발생한다. 이러한 저투수성 매체 내 용질의 확산은 일반적으로 Fick의 제1, 2 법칙으로 표현될 수 있으며, 여러 매개변수로 구성 되어있다.

분자 확산 계수(molecular diffusion coefficient, D_0)는 매질이 존재하지 않는 순수한 물 속에서 오로지 농도의 구배에 의해서만 발생하는 확산 거동을 나타내며 용질 자체의 고유한 값이다. 여기에 저투수성 매체 내 용질 이동 경로의 복잡한 정도를 나타내는 만곡도(τ)와, 저투수성 매체 내 용질의 화학적/물리적 상호작용에 의한 확산 거동의 지연을 반영하는 지연계수(R)를 고려함으로써 유효 확산 계수(effective diffusion coefficient, D^*)를 도출할 수 있다(Rowe *et al.*, 1988; Shackelford and Daniel, 1991a, 1991b; Fetter *et al.*, 2018). 지연계수의 경우 실내 흡착 실험을 통해 측정된 분배 계수와 저투수성 매체의 물리적 특성을 통해 계산할 수 있는 값으로, 사용되는 흡착 모델에 따라 다양하게 정의된다. 반면 만곡도의 경우, 저투수성 매체 내 용질이 이동하는 실제 경로의 길이를 직접 측정하기 어렵기 때문에 공극률, 수분 함량, 압력 및 온도 등의 간접적인 지표를 통해 산정되는 계수이며, 연구 분야에 따라 다양하게 정의된다(Carman, 1997; Boving and Grathwohl, 2001; Bear, 2013).

대표적인 만곡도의 정의는 저투수성 매체의 직선길이(L)에 대한 실제 이동경로(L_c)의 비($\tau = \frac{L_c}{L}$)로 표현될 수 있으며, 용질의 실제 이동거리가 증가할수록 만곡도의 값이 증가한다. 해당 만곡도의 정의는 일반적으로 가스 상의 용질을 활용하여 암반의 투과도(permeability)를 측정하거나 내부 유동 경로를 구조화하기 위해 주로 사용되고 있다(Li and Dong, 2009; Jacops *et al.*, 2013; Rezk *et al.*, 2022). 그러나 본 연구에서는 용존상의 용질을 사용하여 점토와 같은 저투수성 매체 내 확산 거동을 표현하고 있기 때문에 해당 만곡도의 정의가 적용되기에는 다소 어려움이 있다.

최근 연구자들은 용존상 이온의 확산 거동에 사용되는 만곡도를 추정하기 위해 용질의 고유 값인 분자 확산 계수 대비 유효 확산 계수의 비(D_e/D_0) 또는 실험을 통해 측정된 실제 확산 거리를 나타내는 겉보기 확산 계수(apparent diffusion coefficient, D_a)의 비(D_e/D_0)를 도출하였으며 해당 비율과 만곡도, 포화도, 밀도 등 지질 매체의 여러 인자

와의 상관관계를 분석하거나(Blewett *et al.*, 2003; Revil and Jougnot, 2008; Bourg and Tournassat, 2015), 모델링을 통해 추정된 확산 거리를 사용하여 만곡도를 추정하였다(Altmann *et al.*, 2012; Bacle *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2024). 그러나 대수층 오염 현장 또는 실내 실험을 기반으로 저투수성 매체에서 용질의 정확산 및 역확산 거동을 규명하기 위한 대다수의 연구에서는 현장 또는 실내 실험을 통한 측정값과 모델링을 통해 계산된 예측값을 일치시키기 위한 보정계수로 만곡도 값을 사용하였다(Shackelford and Daniel, 1991a, 1991b; Parker and Park, 2004; Yang *et al.*, 2014, 2015, 2016, 2017, 2019). 즉 확산 거동 과정에서 지질 매체의 이동 경로를 정의하는 개념적 접근으로 만곡도가 아닌, 수치적인 추정값으로 사용되었다.

따라서 본 연구에서는 보정계수의 성격으로 추정된 저투수층의 만곡도를 대상으로 타당성을 평가하기 위해 다음의 연구 목적을 설정하였다. 세 종류의 점토를 대상(kaolinite, montmorillonite, bentonite)으로 흡착성 용질인 sodium fluorescein과 비 흡착성 용질인 Cl^- , F^- 를 사용하여 확산 챔버 실험을 진행하여 이온과 점토 종류에 따른 만곡도 값의 추정 범위를 규명하고자 하였다. 확산 챔버 실험을 통해 도출한 용질 농도의 감소 패턴을 1차원 확산 해석해와 비교를 통해 만곡도를 추정하였으며, 상관관계를 갖는 매개변수를 도출하여 수식화를 통해 추정된 만곡도의 타당성 평가를 진행하였다.

2. 연구방법

2.1. 흡착 및 확산 챔버 실험

확산 챔버 실험에 사용되는 양이온 용질과 저투수층을 구성하는 점토 사이 흡착 특성 분석을 위해 동일한 점토와 양이온 용질을 대상으로 흡착 실험을 진행한 사전 연구 결과(Kim *et al.*, 2024)를 차용하였으며, 실험 과정은 다음과 같다. 세 종류의 점토(kaolinite, montmorillonite, bentonite (Sigma Aldrich))를 대상으로 sodium fluorescein을 사용하여 흡착 실험이 진행되었으며 용액의 초기 농도는 0, 1, 10, 100, 500, 1,000, 2,000 mg/L로 제작하였다. 제작된 용액 30 mL와 점토 3 g를 혼합하여 상온에서 24시간 동안 70 rpm 속도로 혼합하였다. 혼합 용액 내 콜로이드 층의 완전한 분리를 위해 15분간 30,000 rpm으로 원심 분리하여 상등액을 추출하였으며, 지구환경 융합분석센터의 UV-Vis/SPD-20A를 사용하여 평형상태의 용질 농도를 측정하였다. 1차원 확산 해석해에 사용되는 지연계수 산정을 위해 사전 연구에서 차용한 데이터의 상등액의 평형 농도(C_e)에 따른 흡착량(q_e)을 대표적인 흡착 등온 모델(linear, Freundlich, Langmuir)과 비교하였으며, 측정 결과와 일치도가 가장 높은 흡착 등온 모델 선정하였다. 추가적으로 본 연구에서 사용된 세 중

류의 점토 내 광물학적 특성 분석을 위해 부경대학교 공동 실험실습관에서 XRD분석을 진행하였으며, 분석 결과를 Supplementary 그림 1에 도시하였다.

저투수층의 만곡도 추정을 위해 세 종류의 저투수층과 음이온 및 양이온 용질을 사용하여 2차원 확산 챔버 실험을 진행하였다. 확산 챔버는 주문 제작한 아크릴 박스(34 × 15 × 2 cm)를 사용하였으며, 수두차이에 의해 점진적으로 용액이 고투수층(high-K zone) 내부로 유입될 수 있도록 챔버 유입 및 유출부에 2 × 5 × 2 cm 크기의 구멍을 설정하였다(그림 1). 챔버 내부는 하부에 고투수층을 위치시키고 상부에 저투수층(low-K zone)으로 구성하였다. 챔버 하부의 고투수층은 입자크기 500 - 700 μm 범위의 글라스 비드(Daihan Scientific Co., Busan, Korea)를 사용하여 5 cm 높이로 제작하였으며, 상부 저투수층은 흡착 실험에 사용된 세 종류의 점토를 사용하여 구성하였다. 그 중, 광물명으로 표기된 kaolinite와 montmorillonite의 경우 점토명으로 표기된 bentonite와 같이 표기상의 통일을 위해, 본 연구에서는 광물명을 점토명으로 사용하였다. 동일한 종류의 용질과 점토를 사용한 선행 연구 결과(Kim *et al.*, 2024)를 기반으로, 상대적으로 확산 속도가 느린 kaolinite와 montmorillonite의 저투수층은 4 cm 높이로, 확산 속도가 빠른 bentonite의 경우 6 cm 높이로 각각 제작하였다. 음이온 용액은 F와 Cl⁻를 각각 200 mg/L 농도로 제작하였으며, 양이온인 fluorescein은 2000 mg/L 농도로 제작하여 각 챔버에 주입 용액으로 사용하였다. 제작된 음이온과 양이온 용액은 다른 종류의 저투수층이 쌓여 있는 3개의 챔버에 각각 27 일동안 연동펌프(Jihpump BT-100EA, Chongqing Jieheng Peristaltic Pumps Co., Ltd., YuBei District, Chongqing, China)

를 사용하여 0.17 mL/min의 유속으로 주입하였다. 유출부에는 튜브를 연결하여 저투수층 상부 경계와 동일한 높이에 위치시켜 수두차이에 의해 이동하는 용액을 샘플링 하였다. 챔버 하부의 고투수층으로 이동한 용액은 시간에 따라 점차 상부의 저투수층으로 정화산을 통해 이동한다. 이후 3차 증류수를 약 100일간 주입하여 저투수층에서 고투수층으로 역확산하여 이동하는 용액을 유출부에서 샘플링 하여 농도를 측정하였다.

2.2. 1차원 확산 해석해 모델

저투수층의 만곡도 추정을 위해 본 연구에서는 시간에 따른 용질의 농도 파괴 곡선을 1차원 확산 해석해와 비교하였다. 이를 위해 확산 챔버 내 저투수층에서 용질은 오직 확산에 의해서만 각각 이동하는 것으로 가정하였다. 고투수층과 저투수층의 경계면 ($z=0$)을 통해 이동하는 용질의 확산 플럭스(j)는 다음의 Fick의 제1법칙을 통해 표현될 수 있다.

$$j = -\eta D^* \frac{\partial C}{\partial z} \quad (1)$$

여기서, η 는 저투수층의 공극률[dimensionless], D^* 는 유효 확산 계수[L²/T], C 는 용질의 농도[M/L³], z 는 저투수성 매체의 깊이[L]를 나타내며, 유효 확산 계수는 아래의 식(2)를 통해 표현될 수 있다.

$$D^* = \frac{D_0 \tau}{R} \quad (2)$$

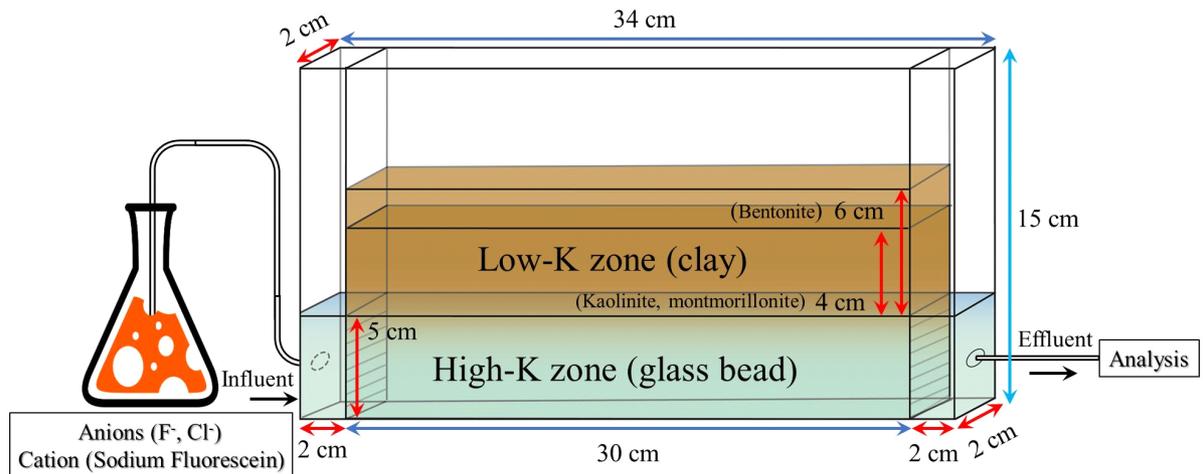


Fig. 1. Schematic illustration of 2-D flow chamber system for forward and back diffusion experiment with 200mg/L of chloride and fluoride and 2,000 mg/L of sodium fluorescein in three different types of low-permeability zone (kaolinite, montmorillonite, and bentonite).

여기서, D_0 는 용질의 분자 확산 계수 [L^2/T], τ 는 저투수층의 만곡도 [dimensionless], R 은 지연계수 [dimensionless]를 나타낸다. 지연계수는 주어진 용질의 농도 범위 내에서 저투수층을 구성하는 매질과 용질의 흡착특성에 따라 다양하게 정의될 수 있다. 본 연구에서는 세 종류의 점토를 활용한 흡착 배치 실험 결과를 흡착 등은 모델과 비교하였으며 선형 흡착, Freundlich 흡착, Langmuir 흡착 세 종류의 모델과 가장 일치도가 높은 경우의 흡착특성을 반영하여 지연계수를 산정하였다. 선정된 모델을 기반으로 지연계수를 각각 도출하였으며, 적용된 지연계수 식은 아래와 같다(Fetter *et al.*, 2018).

$$R_{linear} = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\eta} \quad (3)$$

$$R_{Freundlich} = 1 + \frac{\rho_b K_F N C^{N-1}}{\eta} \quad (4)$$

$$R_{Langmuir} = 1 + \frac{\rho_b}{\eta} \left(\frac{\alpha \beta}{(1 + \alpha C)^2} \right) \quad (5)$$

여기서 ρ_b 는 겉보기 밀도 [M/L^3], 선형 흡착 분배 계수, 저투수층의 공극률, Freundlich 분배 계수 [L^3/M], Freundlich 상수 [L^3/M], 결합 에너지 [L^3/M], 최대 흡착량 [M/M]을 나타낸다.

시간(t)에 따른 저투수층 내 용질의 농도 분포는 저투수층의 깊이 z 에 따른 용질의 플럭스로 나타낼 수 있으며 식(1)을 사용하여 아래의 식(6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial \eta C}{\partial t} = - \frac{\partial j}{\partial z} = \eta D^* \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (6)$$

식(6)은 실험 시작 이전 저투수층 내 용질의 농도가 0인 초기조건 ($C(z > 0, t = 0) = 0$)과, 저투수층과 고투수층의 경계면에서 농도가 일정하게 유지되는 경계조건 ($C(z = 0, t > 0) = C_0$)에서 다음의 식(7)로 표현된다(Carslaw and Jaeger, 1959).

$$\frac{C(z,t)}{C_0} = \text{erfc} \left(\frac{z}{\sqrt{4D^*t}} \right) \quad (7)$$

식(7)은 1차원의 z 방향으로 무한하게 존재하는 저투수층의 깊이를 가정하는 경우, 고투수층에서 저투수층으로 이동하는 용질의 농도분포를 깊이 z 에 따른 상대농도 (C/C_0)로 나타낸다.

일정 시간(T)동안 용질이 고투수층에서 저투수층으로 이동한 이후 고투수층에서 용질의 농도가 $C = C_0$ 에서 $C = 0$ 으로 바뀌게 되면 농도구배 역전에 의해 저투수층 내부에

저장되어 있는 용질이 역확산을 통해 고투수층으로 다시 이동한다. 식(6)은 z 방향으로 무한하게 존재하는 저투수층의 깊이를 가정하는 경우, 다음의 경계조건 아래 ($C(z = 0, 0 < t < T) = C_0$, $C(z = 0, t > T) = 0$) 저투수층 내 역확산하는 용질의 농도분포를 다음의 식(8)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{C(z,t)}{C_0} = \text{erfc} \left(\frac{z}{\sqrt{4D^*t}} \right) - \text{erfc} \left(\frac{z}{\sqrt{4D^*(t-T)}} \right) \quad \text{단, } t > T \quad (8)$$

식(7)과 (8)은 저투수층의 깊이를 무한하게 가정한 경우에 각각 정확산과 역확산하는 용질의 농도분포를 나타내는 해석해이다. 그러나 실제 실험 조건에서는 저투수층의 깊이는 특정한 길이를 가지고 있으며, 용질의 확산 깊이가 저투수층과 고투수층의 반대편 경계에 도달하는 경우 식(7)과 (8)을 통한 모델링은 저투수층 내 용질의 농도분포를 과소평가할 수 있다. 따라서 모델링한 용질의 확산 거리가 저투수층 깊이보다 더 긴 경우, 저투수층의 깊이를 유한하게 제한하는 경계조건을 해석해가 사용되어야 한다. Yang *et al.* (2015)은 저투수층과 고투수층의 반대편 경계 ($z = l$)를 초과하여 이동하는 용질의 농도를 더하는 방식의 중첩법 (method of images)을 저투수층이 무한한 조건의 해석해 식(7)에 적용함으로써, 저투수층의 깊이가 유한한 조건에서 깊이 z 에 따른 용질의 정확산 농도 분포를 다음과 같이 나타내었다.

$$\frac{C(z,t)}{C_0} = \text{erfc} \left(\frac{z}{\sqrt{4D^*t}} \right) + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left[\text{erfc} \left(\frac{z+2nl}{\sqrt{4D^*t}} \right) - \text{erfc} \left(\frac{-(z-2nl)}{\sqrt{4D^*t}} \right) \right] \quad (9)$$

여기서 n 은 중첩법이 적용된 횟수, l 은 저투수층의 깊이를 나타낸다.

식(8)을 도출해낸 과정과 동일하게 저투수층의 깊이가 유한한 조건에서 저투수층에서 고투수층으로 역확산하는 용질의 깊이 z 에 따른 농도분포는 다음의 식(10)을 통해 나타낼 수 있다.

$$\frac{C(z,t)}{C_0} = \left[\text{erfc} \left(\frac{z}{\sqrt{4D^*t}} \right) + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left[\text{erfc} \left(\frac{z+2nl}{\sqrt{4D^*t}} \right) - \text{erfc} \left(\frac{-(z-2nl)}{\sqrt{4D^*t}} \right) \right] \right] - \left[\text{erfc} \left(\frac{z}{\sqrt{4D^*(t-T)}} \right) + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left[\text{erfc} \left(\frac{z+2nl}{\sqrt{4D^*(t-T)}} \right) - \text{erfc} \left(\frac{-(z-2nl)}{\sqrt{4D^*(t-T)}} \right) \right] \right] \quad (10)$$

단, $t > T$

Table 1. Input parameters of 1-D diffusion model.

Parameter	Symbol	Value	Unit	Reference
Molecular diffusion coefficient of Cl ⁻	D _{0,Cl}	2.03×10 ⁻⁹	m ² /s	Fetter <i>et al.</i> (2018)
Molecular diffusion coefficient of F ⁻	D _{0,F}	1.46×10 ⁻⁹	m ² /s	Fetter <i>et al.</i> (2018)
Molecular diffusion coefficient of sodium fluorescein	D _{0,Fluo}	1.00×10 ⁻⁹	m ² /s	Tucker and Nelken (1990)
Freundlich adsorption coefficient of kaolinite	K _{F,K}	0.055	L/g	
Freundlich adsorption coefficient of montmorillonite	K _{F,M}	1.9	L/g	
Linear adsorption coefficient of bentonite	K _{d,B}	0.001	L/g	
Mean bulk density of kaolinite	ρ _{b,K}	0.618	-	
Mean bulk density of montmorillonite	ρ _{b,M}	0.549	-	
Mean bulk density of bentonite	ρ _{b,B}	0.064	-	
Aquitard porosity	η	0.6	-	Yang <i>et al.</i> (2015)
Aquitard depth of kaolinite and montmorillonite	z	4	cm	
Aquitard depth of bentonite	z	6	cm	
Interfacial area	A _{i,h}	60	cm ²	
Cross sectional area	A _{i,v}	10	cm ²	
Flow rate	q	0.17	mL/min	
Solute loading time for anion	T	27	d	
Solute loading time for cation	T	6	d	

*Bulk densities of 3 clays were calculated based on the weight of clay introduced into each diffusion chamber and the volume of low-permeability zones.

Aquitard depth, interfacial and cross sectional area of chamber were measured manually.

저투수층과 고투수층 경계에서 이동하는 용질의 플럭스 (J_B)는 식(7) - (10)의 저투수층 깊이에 따른 용질의 농도분포 해석해를 Fick의 제1법칙(식(1))에 대입함으로써 나타낼 수 있다.

$$j_B(z,t) = -C_0\eta D^* \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\partial}{\partial z} \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{z}{\sqrt{4D^*t}} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{\sqrt{4D^*(t-T)}} \right) \right) \\ = C_0\eta D^* \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{\exp \left(\frac{-z^2}{4D^*t} \right)}{\sqrt{4D^*t}} - \frac{\exp \left(\frac{-z^2}{4D^*(t-T)} \right)}{\sqrt{4D^*(t-T)}} \right] \quad (11)$$

$$j_B(z=0,t) = C_0\eta \sqrt{\frac{D^*}{\pi}} \left(\frac{1}{\sqrt{t}} - \frac{1}{\sqrt{t-T}} \right)$$

단, $t > T$

식(11)은 깊이가 무한한 조건의 저투수층 내 용질이 고투수층으로 역확산하여 이동하는 용질 플럭스를 나타내는 수식으로 용질의 역확산 농도분포를 나타내는 식(8)을 식(1)에 대입한 뒤 미분하여 도출한 수식이다. 동일하게 저투수층의 깊이가 유한한 조건에서 역확산 농도분포를 나타내는 식(10)을 식(1)에 대입하여 미분하게 되면 깊이가 유한한 조건에서 저투수층 내 용질의 역확산 플럭스를 나타내

는 수식을 도출할 수 있다. 저투수층의 경계조건에 따른 용질의 정확산 및 역확산 농도분포와 플럭스를 나타내는 해석해는 Kim and Yang (2020) 또는 Yang *et al.* (2015)에서 확인할 수 있다. 본 연구에서는 용질과 저투수층의 흡착 특성을 고려하여 정확산 기간 동안 용질의 확산 깊이가 경계 ($z=l$)에 도달하지 못하는 경우 무한한 조건의 플럭스 식을, 확산 깊이가 경계를 초과하는 경우에는 유한한 조건의 플럭스 식을 선택적으로 사용하였다.

선정된 플럭스 수식을 사용하여 최종적으로 확산 챔버 유출부를 통해 이동하는 용질의 농도 변화(C_e)를 측정하기 위해 고투수층과 저투수층 경계면 및 고투수층의 수직 단면과 유속을 기준으로 아래 수식을 사용하였다.

$$C_e = \frac{\sum_{i=1}^n J_{B,i} A_{i,h}}{q \sum_{j=1}^m A_{j,v}} \quad (12)$$

여기서, $A_{i,h}$ 는 고투수층과 저투수층의 경계면 면적[L²], q 는 유속[L/T], $A_{i,h}$ 는 고투수층의 수직 단면적[L²]을 나타낸다. 본 연구에서는 고투수층과 저투수층의 경계면 및 대수층의 수직단면을 기준으로 플럭스의 평균값을 사용하여 유출부의 용질 농도를 계산하였다. 저투수층의 겉보기 밀

도는 챔버 내 저투수층을 제작할 때 사용된 점토의 무게와 챔버의 저투수층 부피를 사용하여 계산되었다. 이외에 1차원 확산 모델과 용질 파괴곡선 도출과정에 사용된 매개변수는 표 1에 표기하였다.

2.3. 저투수층의 만족도 추정 방법

본 연구에서 용질의 정확산 및 역확산을 통한 저투수층 만족도는 확산 챔버 실험 통한 용질의 농도 파괴 곡선(BTCs)과 1차원 확산 해석해의 모델링 값 비교를 통하여 산정하였으며, 세부적인 추정 방법은 아래와 같다.

확산 챔버 실험에서 일정 시간동안 용질을 고투수층에 주입하며 유출부에서 용질의 농도는 유입수 농도에 근사하거나 동일한 수준($C = C_0$)으로 측정된다(그림 2a). 주입된 용질은 고투수층에서 저투수층으로 정확산하여 이동(solute storage)하며, 해당 기간이 증가할수록 저투수층 내부에 저장되는 용질의 양은 증가한다. 일정 기간($t = T$) 이후, 유입구를 통해 3차 증류수를 주입하여 고투수층 내 용질의 농도는 감소($C = 0$)하게 된다. 농도구배 역전으로 인해 저투수층 내부에 저장되어 있는 용질이 역확산에 의해 고투수층으로 이동(solute release)하게 되며, 이로 인해 유출부에서 용질의 농도는 즉각적으로 감소하지 않고 농도 감소 속도가 점차 느려 지는 꼬리 끌림 현상(tailing)이 발생한다(그림 2b). 이와 같이 저투수층 내부에 저장되어 있는 용질에 의해 유출부에서 용질의 농도가 천천히 감소하는 패턴을 농도 파괴곡선이라고 한다.

본 연구에서는 측정된 파괴곡선을 기준으로 1차원 확산 모델링의 만족도 값을 조절(trial and error adjustment)하여 두 농도 패턴의 일치도가 가장 높을 때 만족도 값을 해당 저투수층의 만족도 값으로 산정하였다. 두 농도 패턴의 일

치도 평가를 위해 coefficient of efficiency (E)를 사용하였으며, 일치도가 높을수록 증가하고 1.0부터 $-\infty$ 까지 범위를 가진다(Nash and Sutcliffe, 1970).

$$E = 1.0 - \frac{\sum_{i=1}^n (O_i - P_i)^2}{\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2} \quad (13)$$

여기서 P는 모델링을 통한 예측값, O는 측정값, \bar{O} 는 측정값의 평균을 의미한다.

3. 결과 및 토의

3.1. 흡착 실험 결과 및 지연계수 산정

양이온 용질인 sodium fluorescein의 흡착 실험 결과, montmorillonite가 다른 두 점토보다 양이온 용질을 많이 흡착하는 것으로 나타났다. 흡착 실험 조건 중 가장 높은 용질 농도를 설정한 2000 mg/L의 실험 결과, 상등수의 농도가 kaolinite와 bentonite의 경우 각각 1785, 1748 mg/L로 측정되어(그림 3a, 3c), 점토의 용질 흡착량이 각각 2.15, 2.51 mg/g으로 나타났다. 반면 montmorillonite의 경우 상등수의 농도가 174 mg/L로 측정되어(그림 3b) 점토의 흡착량이 18.28 mg/L로 다른 두 점토보다 약 8배 이상의 양이온 용질을 흡착하는 것으로 나타났다. 1차원 확산 모델의 입력변수 도출을 위한 흡착 등온모델 비교 결과, kaolinite와 montmorillonite는 실험 초기농도가 증가할수록 점토의 흡착량이 점차 감소하여(그림 3a, 3b) Freundlich 모델과 일치도가 가장 높았으며($E = 0.94, 0.97$), bentonite의 경우 초

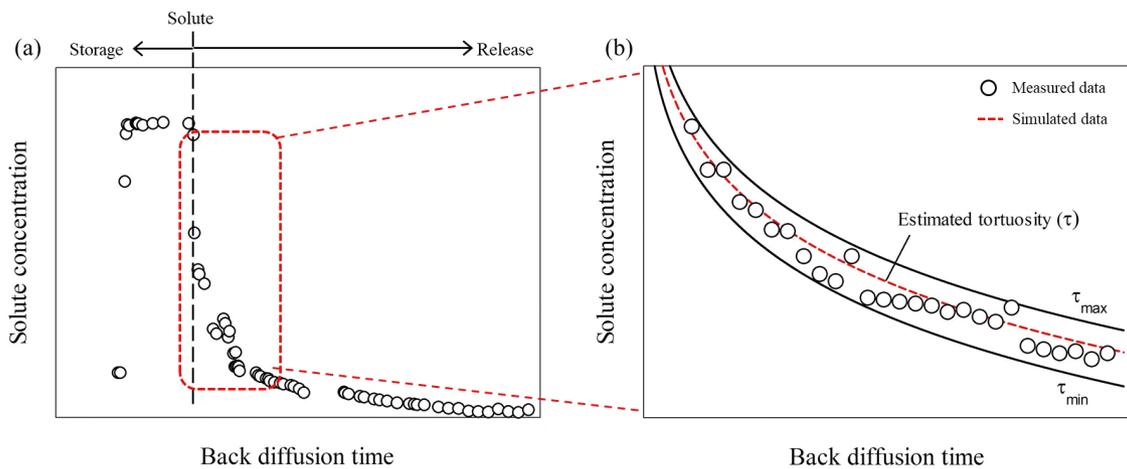


Fig. 2. General breakthrough curves (BTCs) from forward and back diffusion experiment with different types of clay media during (a) entire experiment period and (b) partial experiment period for a tortuosity estimation by comparing measured data to simulated data from analytical diffusion model.

기농도가 증가할수록 흡착량도 비례하게 증가하여(그림 3c) linear모델과 일치도가 가장 높게 나타났다($E = 0.95$). 이후 1차원 확산 모델에서 kaolinite와 montmorillonite 저투수층의 경우 식(4)를, bentonite의 경우 식(3)을 사용하였으며, 각 수식을 사용하여 산정된 지연계수는 표 2에 표기되어 있다.

음이온 흡착 실험 결과, Cl^- , F^- 모두 초기농도와 상등액의 농도가 동일하게 측정되어 본 연구에서 선정한 세 종류의 점토에 대한 음이온 흡착은 발생하지 않는 것으로 나타났다. 따라서 음이온을 대상으로 한 1차원 확산 모델에서 유효 확산 계수 내 지연계수 값은 1로 사용하여 모델링을 진행하였다.

3.2. 확산 챔버 실험 및 만곡도 추정 결과

확산 챔버 실험 결과, 음이온의 경우 농도 감소 패턴이 Cl^- , F^- 에서 모두 kaolinite > montmorillonite > bentonite 순서로 나타났다(그림 4, 5). 반면 양이온의 경우, bentonite

의 파괴곡선 농도가 가장 높은 농도 범위에 위치하였으며, 다음으로 kaolinite, montmorillonite 순서로 나타났다(그림 6). 이 같은 양이온과 음이온 용질 종류에 따른 농도 파괴곡선 패턴의 차이는 용질과 점토의 흡착 특성에 의해 기인하는 것으로 판단된다. 음이온 용질의 경우, 저투수층 내 정확산 및 역확산을 통한 확산 거동 과정에서 흡착에 의한 지연이 발생하지 않으며 ($R = 1$) 동일한 용질의 경우 저투수층의 만곡도($D^* = D_0\tau$)에 의해서만 파괴곡선의 농도 감소 패턴이 결정된다. 반면 양이온 용질의 경우, 만곡도 이외에도 저투수층을 구성하는 점토의 종류에 따라 지연계수가 달라지기 때문에 저투수층 종류에 따른 농도 감소 패턴이 음이온과 다르게 나타날 수 있다. 다른 두 점토와 다르게 양이온 용질에 대해 큰 흡착특성을 보이는 montmorillonite의 경우(그림 3b) 음이온 용질의 농도 감소 패턴에서 kaolinite와 bentonite 사이에 위치하고 있으나(그림 4, 5), 양이온의 농도 감소 패턴에서는 fluorescein에 대한 큰 흡착 능력으로 인해

Table 2. Estimated clay tortuosities of anions (F^- , Cl^-) and cation solutes (sodium fluorescein) and estimated retardation factors of sodium fluorescein.

Parameter	Clay type	Solute type	Value	Mean
Tortuosity	Kaolinite	Fluoride	0.22	0.23
		Chloride	0.21	
		Fluorescein	0.25	
	Montmorillonite	Fluoride	0.66	0.60
		Chloride	0.49	
		Fluorescein	0.65	
	Bentonite	Fluoride	0.89	0.86
		Chloride	0.81	
		Fluorescein	0.88	
Retardation Factor	Kaolinite	Fluorescein	2.11	
	Montmorillonite	Fluorescein	25.5	
	Bentonite	Fluorescein	1.14	

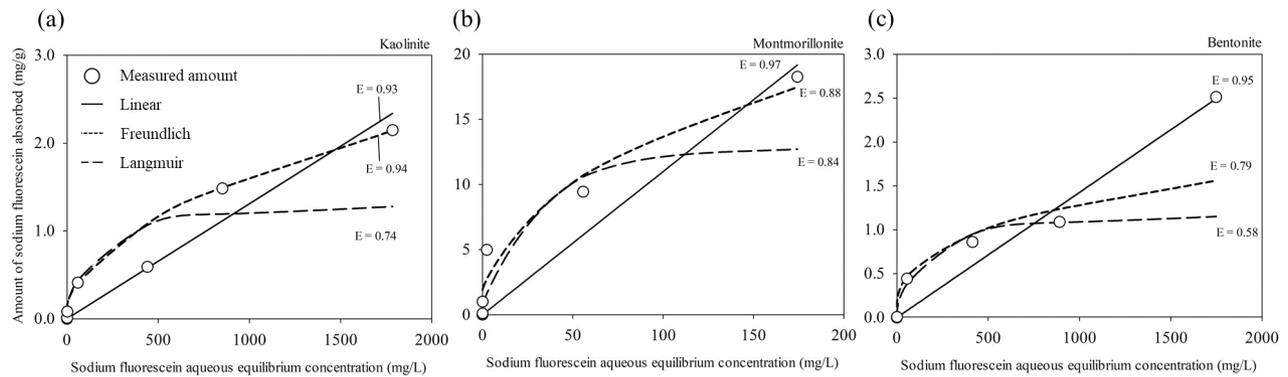


Fig. 3. Adsorption test results of sodium fluorescein solution with initial concentration of 0, 1, 10, 100, 500, 1,000, 2,000 mg/L for (a) kaolinite, (b) montmorillonite, and (c) bentonite. Measured amount of absorbed solute were plotted with circle and linear, Freundlich, and Langmuir adsorption isotherms were marked in straight and dashed lines.

가장 낮은 농도 패턴을 보이게 된다(그림 6). 반면 kaolinite와 유사한 범위의 흡착 특성(그림 3a, 3c)을 보이는 bentonite의 농도 감소 패턴이 음이온에서 가장 낮게 나타났으나 양이온에서는 가장 높게 나타났(그림 6). 이와 같이 유사한 흡착 수준에도 용질의 종류에 따라 농도 감소 패턴이 서로 다르게 나타나는 것은 두 저투수층의 겔보기 밀도의 차이에 의해 영향을 받은 것으로 판단된다. 양이온 확산 챔버 내 kaolinite의 겔보기 밀도는 0.631 mg/mL로 측정된 반면 bentonite의 경우 0.061 mg/mL로 나타났으며, 다른 이온이 주입된 챔버의 저투수층 평균 겔보기 밀도는 $\rho_{bK} = 0.618$, $\rho_{bB} = 0.064$ 으로 kaolinite의 겔보기 밀도가 montmorillonite에 비해 9배 이상 큰 값으로 측정되었다(표 1).

F와 CI을 사용한 저투수층의 만곡도 추정 결과, kaolinite의 경우 각각 0.22, 0.21로 측정되었으며, montmorillonite

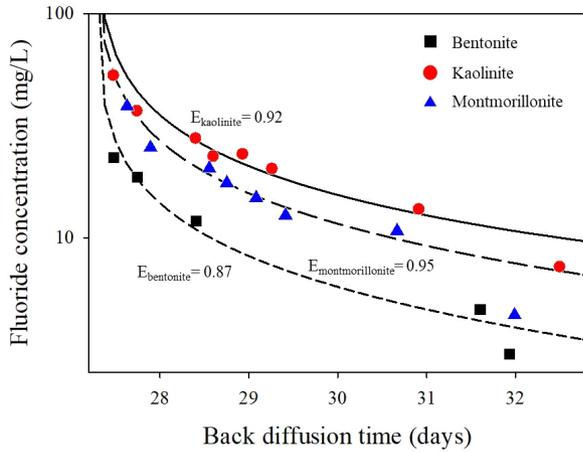


Fig. 4. Measured and simulated BTCs (break through curves) of fluoride concentrations with different types of clay (bentonite, montmorillonite, and bentonite).

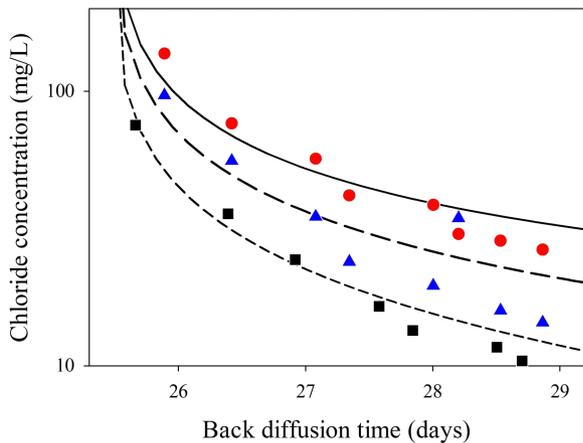


Fig. 5. Measured and simulated BTCs (break through curves) of chloride concentrations with different types of clay (bentonite, montmorillonite, and bentonite).

는 0.66, 0.49, 그리고 bentonite는 0.89, 0.81로 나타났다. 음이온의 경우 저투수층과 흡착에 의한 지연이 발생하지 않기 때문에 만곡도 이외에 농도 감소 패턴에 영향을 주는 인자가 없으며, 추정된 만곡도 값을 해당 저투수층의 만곡도 값으로 판단하였다. 양이온 용질을 활용한 만곡도 추정 경우, 만곡도 이외에 지연계수가 농도 감소 패턴에 영향을 주기 때문에, 흡착실험 결과에 따라 서로 다른 방법으로 만곡도를 추정하였다. 먼저 bentonite의 경우, 흡착 실험 결과가 선형 흡착 모델과 가장 높은 일치도를 보였으며, 선형 흡착 계수($K_{d,B} = 1.41$)를 사용하여 지연계수를 직접 도출($R_d = 1.14$) 하였다. 해당 지연계수를 사용하여 음이온 용질과 동일한 과정을 통해 만곡도를 추정하였으며 음이온을 통해 도출한 만곡도 범위와 유사한 범위로 측정되었다($\tau_B = 0.88$). Kaolinite와 montmorillonite의 경우, 흡착 결과가 Freundlich 모델과 가장 높은 일치도를 보였으며(그림 3a, 3b) 식 4를 사용하여 두 저투수층의 지연계수를 도출하였다. Freundlich와 Langmuir 모델의 경우 초기 농도가 증가하면서 용질 흡착량이 점차 감소하기 때문에, 선형 모델의 경우와 달리 지연계수가 고정된 상수(constant)가 아닌 초기 농도에 따라 점차 감소하는 변수로 나타난다. 따라서 Freundlich 모델을 적용한 kaolinite와 montmorillonite의 만곡도 추정 과정은 음이온을 통해 산정된 각 저투수층의 만곡도를 기준으로, Freundlich 모델에서 제시된 범위 내에 trial and error adjustment를 통해 지연계수를 각각 산정하였다. Montmorillonite의 지연계수 및 만곡도 추정 결과, 높은 흡착 특성으로 지연계수는 25.5로 나타났으며, 만곡도는 0.65로 산정되어 음이온을 통해 도출된 범위(0.49 - 0.66) 내에 나타났다. Kaolinite의 경우, bentonite와 유사한 수준의 흡착량에도 불구하고 높은 겔보기 밀도로 인해 지연계수가 2.11로 나타났으며, 만곡도가 0.25로 측정되어 음이온을 통해 도출한 만곡도와

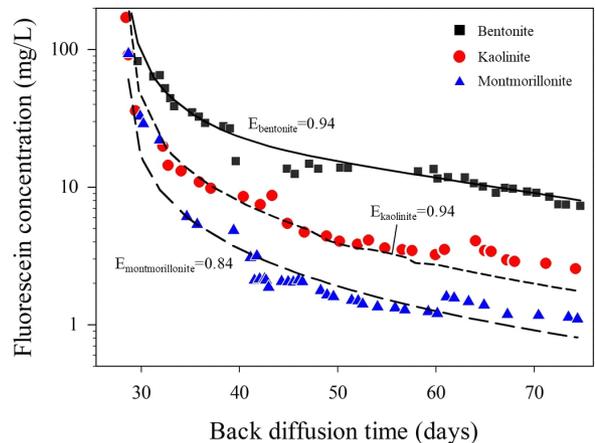


Fig. 6. Measured and simulated BTCs (break through curves) of fluorescein concentrations with different types of clay (bentonite, montmorillonite, and bentonite).

유사한 범위(0.21 - 0.22)에 위치하였다.

본 연구에서 사용된 bentonite의 경우, 다른 두 점토에 비해 팽창성이 높아 겉보기 밀도($\rho_{bB} = 0.064$)가 세 점토 중에서 가장 낮게 나타났으며 반대로 만곡도는 가장 높게 추정되었다($\tau_B = 0.86$). 반면 kaolinite의 경우 겉보기 밀도가 가장 높게 측정되었으며($\rho_{bK} = 0.618$) 가장 낮은 만곡도 값을 나타냈다($\tau_K = 0.23$). 이와 같이 저투수층의 겉보기 밀도에 따른 저투수층의 만곡도 값 사이의 상관관계가 나타나는 것으로 판단되어 두 값을 그림 7에 도시하였다. 추정된 만곡도와 저투수층의 겉보기 밀도는 비선형적 반비례 관계를 보이고 있으며, 만곡도의 오차 범위는 montmorillonite에서 가장 크게, bentonite에서 가장 낮게 나타나고 있다(그림 7). 저투수층의 겉보기 밀도가 상대적으로 낮은 구간(0.1 - 0.5 g/L)에서는 겉보기 밀도 증가에 따라 만곡도가 느리게 감소하며, 0.5 g/L이상의 구간에서부터 상대적으로 만곡도의 값이 급격하게 감소하는 것으로 나타난다. 그러나 이와 같은 겉보기 밀도와 만곡도의 반비례 관계는 동일한 저투수층 내에서는 부분적으로 성립하지 않는 경우도 존재하였으며, 이는 추정과정에서 발생한 오차범위 내로 판단된다. 세 종류의 점토 중 bentonite의 경우 다른 두 점토에 비해 높은 팽창성이 나타났으며, XRD분석 결과 다른 두 점토에는 함유되어 있지 않은 팽창성 광물인 zeolite를 함유하고 있는 것으로 나타났다(Supplementary 그림 1a; Appendix 표 1). Montmorillonite의 경우, 대표적인 2:1 층상 구조의 높은 흡착 특성을 나타내는 muscovite를 포함하고 있었으며(Supplementary 그림 1b; Appendix 표 1), 이로 인해 높은 지연계수가 나타난 것으로 판단된다.

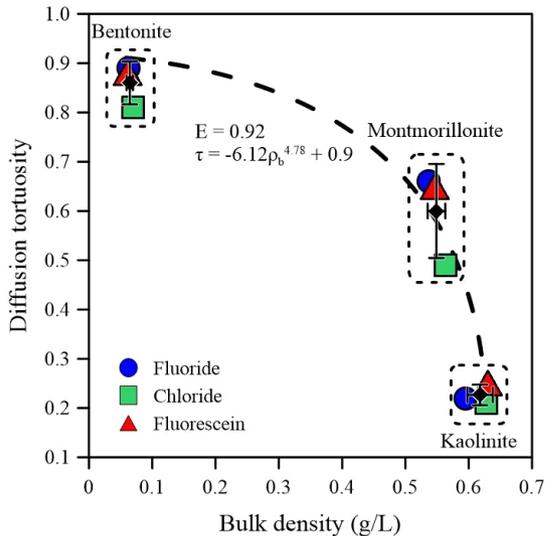


Fig. 7. Relationship between estimated tortuosities and measured bulk densities of different types of clay (bentonite, montmorillonite, and bentonite).

본 연구에서 제작한 저투수층은 챔버 내에 증류수를 먼저 채워 놓은 상태에서 점토를 주입하여 저투수층을 제작하는 방식의 수증 퇴적 방법으로, 저투수층의 공극이 완전히 포화되어 있는 상태에서 만곡도를 나타내고 있다. 저투수층의 포화도나 압밀 정도는 지표 환경 또는 저투수층이 위치하는 심도에 따라 다양하게 나타날 수 있으며, 포화도가 감소하거나 가해지는 압력이 증가할수록 저투수층 내 공극의 연결성이 감소하여 만곡도는 감소하게 된다(Shen and Chen 2007; Tournassat and Appelo 2011; Kuva *et al.*, 2015). 따라서 수증 퇴적된 환경에서 추정된 본 연구의 만곡도 범위는 다른 연구에서 측정된 만곡도의 전체 범위(Revil and Jougnot, 2008; Bourg and Tournassat, 2015) 중, 다소 높은 구간(0.21 - 0.89)에 해당한다(Garrouch *et al.*, 2001; Shen and Chen 2007; Li and Dong 2009; Bacle *et al.*, 2016).

4. 결론

본 연구에서는 kaolinite, montmorillonite, bentonite를 대상으로 다양한 용질(Cl^- , F^- , sodium fluorescein)을 사용하여 확산 챔버 실험을 진행하였으며, 실험 결과를 1차원 확산 해석해와 비교하여 저투수층의 만곡도를 추정하였다. 실험 결과 양이온 및 음이온 용질의 농도 감소 패턴이 만곡도 이외에도 저투수층을 구성하는 점토와 용질의 흡착특성에 따라 다양하게 나타났다. 비흡착성 용질인 Cl^- 와 F^- 의 농도 감소 패턴은 만곡도에 의해서만 차이를 나타냈으며(tortuosity dependent), 흡착성 용질인 sodium fluorescein은 만곡도보다 흡착 특성을 반영한 지연계수에 의해 차이를 나타냈다(retardation dependent). 만곡도 추정 결과 흡착성 및 비흡착성 용질에서 모두 저투수층의 겉보기 밀도가 증가할수록 만곡도 값이 감소하는 것으로 나타났으며, 두 매개변수 간 비선형적 음의 상호관계가 나타났다.

확산 챔버 실험에는 단일 종류의 균일한 점토를 사용하였기 때문에 추정된 만곡도 값이 상대적으로 좁은 범위에서 나타나고 있으며, 겉보기 밀도와 상관관계 중, 본 연구에서 측정된 값 사이의 범위(0.25 - 0.49, 0.66 - 0.81)에 대해서는 분석 결과가 존재하지 않는다. 따라서 추후 연구에서는 상반된 흡착 및 팽창 특성의 점토를 서로 혼합하여 저투수층을 구성하고 만곡도와 겉보기 밀도를 추정하고 이를 반영하여 만곡도-겉보기 밀도의 상관관계를 세부적으로 확립하고자 한다. 또한 저투수층의 수분함량, 비표면적, 압밀 등 겉보기 밀도 이외에 저투수층의 만곡도와 상관관계가 나타나는 매개변수를 추가적으로 분석하여 기존의 만곡도를 실험적으로 정의할 수 있는 수식을 개발하고자 한다.

본 연구는 확산 챔버 실험과 1차원 확산 모델링 비교를 통해 추정된 만곡도 결과를 바탕으로 저투수층의 겉보기

밀도와 상관관계를 나타내었다. 해당 상관관계는 확산 챔버 실험과 해석해의 비교를 통한 만족도 추정과정 없이도 저투수층의 겉보기 밀도를 사용하여 간접적으로 만족도를 추정하는데 활용될 수 있으며, 다른 방법을 통해 측정된 만족도의 타당성을 평가하는 지표로도 활용이 가능할 것으로 판단된다. 이와 같은 흡착성/비흡착성 용질을 통한 만족도의 추정 결과는 매립지의 라이너 또는 사용 후 핵연료 처분장과 같이 차폐를 목적으로 점토가 사용되는 현장에서 오염물질의 이동 경로를 예측하기 위한 주요한 매개변수로 활용될 수 있다. 따라서 본 연구 결과를 통해 용질 확산 거동의 타당성을 제시할 수 있으며, 차폐성 저투수층이 사용되는 현장에서 건설 비용 효율의 증대와 장기 모니터링 및 평가 시스템 구축에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2023년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 G-램프(LAMP) 사업(No. RS-2023-00301702)과 2021년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(2021R1C1C1009177)을 받아 수행된 연구임.

REFERENCES

- Altmann, S., Tournassat, C., Goutelard, F., Parneix, J.C., Gimmi, T. and Maes, N., 2012, Diffusion-driven transport in clayrock formations. *Applied Geochemistry*, 27, 463-478.
- Bacle, P., Dufrière, J.F., Rotenberg, B., Bourg, I.C. and Marry, V., 2016, Modeling the transport of water and ionic tracers in a micrometric clay sample. *Applied Clay Science*, 123, 18-28.
- Bear, J., 2013, *Dynamics of fluids in porous media*. Dover Publications, Inc., New York.
- Blewett, J., McCarter, W.J., Chrisp, T.M. and Starrs, G., 2003, An experimental study on ionic migration through saturated kaolin. *Engineering Geology*, 70, 281-291.
- Bourg, I.C. and Tournassat, C., 2015, Self-diffusion of water and ions in clay barriers. *Developments in clay science*, 6, 189-226.
- Boving, T.B. and Grathwohl, P., 2001, Tracer diffusion coefficients in sedimentary rocks: correlation to porosity and hydraulic conductivity. *Journal of Contaminant Hydrology*, 53, 85-100.
- Carman, P.C., 1997, Fluid flow through granular beds. *Chemical engineering research and design*, 75, S32-S48.
- Carslaw, H.S. and Jaeger, J.C., 1959, *Conduction of heat in solids*. pdf. Oxford: Clarendon Press 2nd.
- Fetter, C.W., Boving, T.B. and Kreamer, D.K., 2018, *Contaminant hydrogeology*. Waveland Press Inc.
- Foster, S.S.D., 1975, The Chalk groundwater tritium anomaly - A possible explanation. *Journal of Hydrology*.
- Garrouch, A.A., Ali, L. and Qasem, F., 2001, Using diffusion and Electrical measurements to assess tortuosity of porous media. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 4363-4369.
- Gillham, R.W., Sudicky, E.A., Cherry, J.A. and Frind, E.O., 1984, An advection-diffusion concept for solute transport in heterogeneous unconsolidated geological deposits. *Water Resources Research*, 20, 369-378.
- Jacops, E., Volckaert, G., Maes, N., Weetjens, E. and Govaerts, J., 2013, Determination of gas diffusion coefficients in saturated porous media: He and CH₄ diffusion in Boom Clay. *Applied Clay Science*, 83-84, 217-223.
- Kim, C., Lee, J., Jang, S., Lee, M. and Yang, M., 2024, Image analysis technique for quantifying fluorescein concentration profiles in clays. *Journal of Hydrology*, 635, 131180.
- Kuva, J., Voutilainen, M., Kekäläinen, P., Siitari-Kauppi, M., Timonen, J. and Koskinen, L., 2015, Gas phase measurements of porosity, diffusion coefficient, and permeability in rock samples from Olkiluoto bedrock, Finland. *Transport in Porous Media*, 107, 187-204.
- Li, Z. and Dong, M., 2009, Experimental study of carbon dioxide diffusion in oil-saturated porous media under reservoir conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 9307-9317.
- Mackay, D.M. and Cherry, J.A., 1989, Groundwater contamination: Pump-and-treat remediation. *Environmental Science & Technology*.
- Nash, J.E. and Sutcliffe, J.V., 1970, River flow forecasting through conceptual models part I—A discussion of principles. *Journal of Hydrology*, 10, 282-290.
- Parker, J.C. and Park, E., 2004, Modeling field-scale dense non-aqueous phase liquid dissolution kinetics in heterogeneous aquifers. *Water Resources Research*, 40, <https://doi.org/10.1029/2003WR002807>.
- Revil, A. and Jougnot, D., 2008, Diffusion of ions in unsaturated porous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 319, 226-235.
- Rezk, M.G., Foroozesh, J., Abdulrahman, A. and Gholinezhad, J., 2022, CO₂ diffusion and dispersion in porous media: review of advances in experimental measurements and mathematical models. *Energy and Fuels*, 36, 133-155.
- Rowe, R.K., Caers, C.J. and Barone, F., 1988, Laboratory determination of diffusion and distribution coefficients of contaminants using undisturbed clayey soil. *Canadian Geotechnical Journal*, 25, 108-118.
- Shackelford, C.D. and Daniel, D.E., 1991a, Diffusion in saturated soil. I: Background. *Geotechnique*, 117, 467-484.
- Shackelford, C.D. and Daniel, D.E., 1991b, Diffusion in saturated soil. II: Background. *Geotechnique*, 117, 485-506.
- Shen, L. and Chen, Z., 2007, Critical review of the impact of tortuosity on diffusion. *Chemical Engineering Science*, 62, 3748-3755.
- Tournassat, C. and Appelo, C.A.J., 2011, Modelling approaches for anion-exclusion in compacted Na-bentonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 3698-3710.
- Tucker, W.A. and Nelken, L.H., 1990, Diffusion coefficients in air and water. In: *Handbook of Chemical Property Estimation Methods: Environmental behavior of organic compounds*. American Chemical Society, Washington DC, p. 17.1-17.25.
- Yang, M., Annable, M.D. and Jawitz, J.W., 2014, Light reflection visualization to determine solute diffusion into clays. *Journal of Contaminant Hydrology*, 161, 1-9.
- Yang, M., Annable, M.D. and Jawitz, J.W., 2015, Back diffusion from thin low permeability zones. *Environmental Science & Technology*.
- Yang, M., Annable, M.D. and Jawitz, J.W., 2016, Forward and back diffusion through argillaceous formations. *Water Resources Research*, 53, 4514-4523.

Yang, M., Annable, M.D. and Jawitz, J.W., 2017, Field-scale forward and back diffusion through low-permeability zones. *Journal of Contaminant Hydrology*, 202, 47-58.

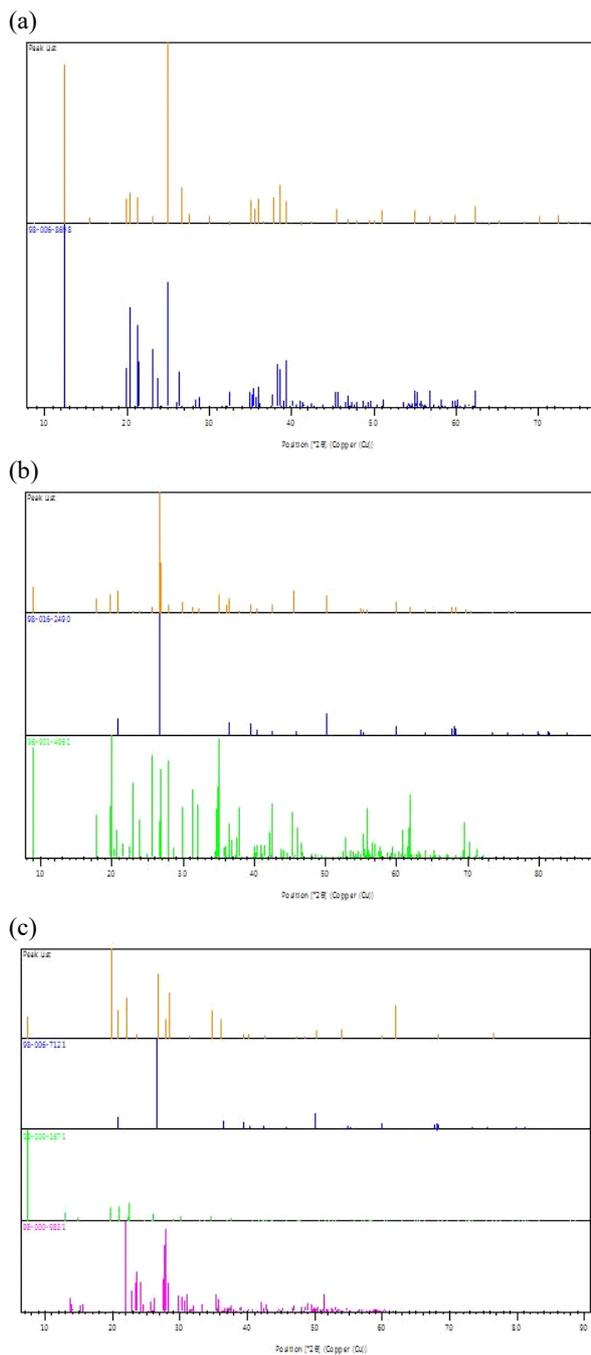
Yang, M., Annable, M.D. and Jawitz, J.W., 2019, Diffusion of solutes from depleting sources into and out of finite low-perme-

ability zones. *Journal of Contaminant Hydrology*, 221, 127-134.

Yang, Y., Churakov, S.V., Patel, R.A., Prasianakis, N., Deissmann, G., Bosbach, D. and Poonosamy, J., 2024, Pore-scale modeling of water and ion diffusion in partially saturated clays. *Water Resources Research*, 60.

Appendix Table 1.

Clay type	Chemical formula	Visible reference code	Score	Compound name	Scale factor
Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	98-006-8698	64	Kaolinite	0.674
Montmorillonite	Si O ₂	98-016-2490	73	Quartz	0.854
	K Al ₂ Si ₃ Al O ₁₀ (OH) ₈	96-901-4961	55	Muscovite	0
Bentonite	Si O ₂	98-006-7121	65	Quartz	0.693
	AlPO-4	98-009-1671	30	Zeolite	0.369
	AlNaO ₈ Si ₃	98-000-9831	28	Albite	0.350

**Supplementary Fig. 1.** XRD results of (a) kaolinite, (b) montmorillonite, and (c) bentonite.