

JNC TJ 8400 2003-075

緩衝材中の核種移行挙動に及ぼす処分環境因子  
に関する基礎的研究

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

2004年3月

北海道大学

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒 319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

電話：029-282-1122（代表）  
ファックス：029-282-7980  
電子メール：[jserv@jnc.go.jp](mailto:jserv@jnc.go.jp)

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

©核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2004

2004年3月

## 緩衝材中の核種移行挙動に及ぼす処分環境因子 に関する基礎的研究

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

小崎 完\*、佐藤正知\*

### 要 旨

圧縮ベントナイトは、高レベル放射性廃棄物の地層処分において有力な緩衝材候補であり、その重要な機能の一つは、廃棄体から周囲の岩盤までの放射性核種の移行を遅延することである。従って、緩衝材の性能評価のため、ベントナイト中の放射性核種の拡散挙動が多くの研究者によって精力的に研究されてきている。しかしながら、ベントナイト中の放射性核種の拡散メカニズムは未だ十分理解されておらず、また実験データも塩濃度の低い溶液で膨潤した試料に対して室温でとられたものが大部分であり、これは実際の処分条件と一致しないことが多い。

そこで本研究では、塩濃度の高い NaCl 溶液で膨潤した Na 型モンモリロナイト中の塩化物イオンの見かけの拡散係数を拡散温度を変えて決定した。また、各塩濃度における見かけの拡散係数の温度依存性から、拡散の活性化エネルギーを決定した。塩化物イオンの見かけの拡散係数は塩濃度の増加とともにわずかに増加することが明らかになった。一方、拡散の活性化エネルギーはほぼ一定（約  $12 \text{ kJ mol}^{-1}$ ）であり、自由水中の値 ( $17.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) より低い値であることがわかった。

モンモリロナイト中の放射性核種の拡散に及ぼす塩濃度の影響を、モンモリロナイトの微細構造とそこでのイオンの分布の観点から議論した。その結果、 $\text{Na}^+$ イオンの拡散挙動は、塩濃度が増加することで支配的な拡散プロセスが空隙拡散、表面拡散、層間拡散の間で移り変わることによって引き起こされるものとして説明できた。

---

本報告書は、北海道大学が核燃料サイクル開発機構との委託研究契約により実施した研究成果に関するものである。

機構担当部課室：東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 放射化学研究グループ  
\* 北海道大学

## Effects of repository environment on diffusion behavior of radionuclides in buffer materials

(Document Prepared by Other Organization, Based on the Trust Contract)

Tamotsu KOZAKI\*, Seichi SATO\*

### Abstract

Compacted bentonite is considered as a candidate buffer material in the geological disposal of high-level radioactive waste. An important function of the compacted bentonite is to retard the transport of radionuclides from waste forms to the surrounding host rock after degradation of an overpack. Therefore, diffusion behavior of radionuclides in the compacted bentonite has been extensively studied by many researchers for the performance assessments of the geological disposal. However, diffusion mechanism of radionuclides in the bentonite cannot be fully understood, and most experimental data have been obtained at room temperature for the bentonite saturated with low salinity water, which would disagree often with real repository conditions.

In this study, therefore, apparent diffusion coefficients were determined at various diffusion temperatures for chloride ions in Na-montmorillonite samples saturated with NaCl solution of high salinity. Activation energies for the apparent diffusion were also obtained from the temperature dependence of the diffusion coefficients at different salinity. As the salinity increased, the apparent diffusion coefficients of chloride ions in montmorillonite were found to increase slightly. On the other hand, the activation energies for the chloride diffusion were found to be almost constant (approximately  $12 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) and less than that in free water ( $17.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Effects of salinity on diffusion behavior of radionuclides in montmorillonite were discussed from the viewpoints of microstructure of montmorillonite and distribution of ions in the montmorillonite. As a result, the diffusion behavior of sodium ions could be explained by the changes of the predominant diffusion process among pore water diffusion, surface diffusion, and interlayer diffusion that could be caused by the increase of salinity.

---

This work was performed by Hokkaido University under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison: Radiochemistry Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

\*Hokkaido University

## 目 次

1. 緒 論	1
2. 実験方法	3
2. 1 モンモリロナイト試料の調製	3
2. 2 拡散実験	3
3. 結 果	5
4. 考 察	13
4. 1 Na型モンモリロナイト中の内部微細構造に及ぼす塩濃度の影響	13
4. 2 Na型モンモリロナイト中の $\text{Na}^+$ イオンの分布	14
4. 3 $\text{Na}^+$ イオンの拡散挙動に及ぼす塩濃度の影響	18
4. 4 $\text{Cl}^-$ イオンの拡散挙動に及ぼす塩濃度の影響	21
4. 結 論	28
参考文献	29

## 表目次

表 1. $\text{Cl}^-$ イオンの見かけの拡散係数の塩濃度依存性および 拡散の活性化エネルギー	6
表 2. 乾燥密度 $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$ における平均的な空隙距離	23
表 3. 空隙中に存在する $\text{Na}^+$ イオンの全体に占める割合	24
表 4. 各塩濃度におけるモンモリロナイト表面の電気 2 重層の有効厚さ	25

## 図目次

図 1. $^{36}\text{Cl}^-$ イオンの濃度プロファイル (乾燥密度 : $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$ 、 イオン強度 : $0.5 \text{ M}$ 、拡散温度 : $298 \text{ K}$ )	7
図 2. $^{36}\text{Cl}^-$ イオンの見かけの拡散係数の塩濃度依存性 (乾燥密度 : $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$ 、拡散温度 : $298 \text{ K}$ )	8
図 3. $^{36}\text{Cl}^-$ イオンの見かけの拡散係数の温度依存性 (イオン強度 $0.05 \text{ M}$ )	9
図 4. $^{36}\text{Cl}^-$ イオンの見かけの拡散係数の温度依存性 (イオン強度 $0.1 \text{ M}$ )	10
図 5. $^{36}\text{Cl}^-$ イオンの見かけの拡散係数の温度依存性 (イオン強度 $0.5 \text{ M}$ )	11
図 6. 拡散の活性化エネルギーの塩濃度依存性 (乾燥密度 : $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$ )	12
図 7. 各塩濃度における圧縮 Na 型モンモリロナイトの XRD プロファイル (乾燥密度 $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$ )	26
図 8. 空隙中に存在する $\text{Na}^+$ イオンの全体に占める割合に及ぼす 塩濃度の影響 (乾燥密度 $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$ )	27

## 1 緒 論

高レベル放射性廃棄物の地層処分において緩衝材として用いられる圧縮ベントナイトは高い止水性や放射性核種の移行遅延作用などを有していることから、処分システムにおいて多くの重要な役割を担っている[1,2]。特に、オーバーパックの健全性が損なわれると想定される処分後数百年から千年以降は、ベントナイト緩衝材が放射性核種の外部への移行を遅延させるバリアとして機能することにより、処分全体の安全性を超長期間にわたって高めるとされている。従って、地層処分の安全評価を行うに当たって、放射性核種に対するベントナイト緩衝材の性能に関する研究、すなわち放射性核種の拡散や収着に関する研究が極めて重要な課題とされている。

ベントナイトは、シート構造を有するモンモリロナイトを主たる構成鉱物とする粘土である。ベントナイト中では、モンモリロナイトは集合して団粒構造を形成し、水と接触した際にはモンモリロナイトのシート層間に水が浸入して膨張することによって膨潤性が発現する。このため、圧縮ベントナイトの内部微細構造は、ベントナイトの圧縮度や含水の程度ならびに接触する地下水組成によって変化するとされ、これによって放射性核種の拡散挙動も影響を受けると考えられる。従って、放射性核種の拡散挙動を検討するためには、処分場環境を模擬した環境下で実験的に拡散係数を求めるだけではなく、ベントナイトの内部微細構造を検討し、両者の関連性を議論することが必要である。

今まで、ベントナイト中の放射性核種の拡散挙動に関して、多くの研究が行われてきた。その中で、水で飽和したベントナイト緩衝材中には団粒構造体間に水で満たされた空隙（細孔）が存在し、イオンはその中を拡散すると仮定して、その際、空隙の屈曲度などの幾何学的因子ならびに収着に伴う移行遅延因子の影響を考慮に入れた細孔拡散モデルが提案されるに至っている[3-5]。しかしながら、このモデルは大部分のイオンの移行現象を簡潔に表現できてはいるが、粘土の圧縮度が高い領域で収着性の高いイオンの見かけの拡散係数を過小評価するなどの問題点が指摘されている。このため、モンモリロナイトの表面に収着した放射性核種は固定されておらず、その表面を拡散することで、上述の細孔拡散モデルを補正した新たなモデルが提唱されている[6-8]。また、こ

れとは逆に、細孔拡散モデルによる見かけの拡散係数の過小評価は高乾燥密度における収着係数を過大に評価した結果であるとの指摘もある[9]。

この様に、現時点において、ベントナイト中の放射性核種の拡散機構は十分理解されたとは言えない。特に、こうしたこれまでの実験の多くが降水系の地下水との接触を前提として行われてきており、海水系地下水で想定される高い塩濃度の影響に関する知見が限られていること、また拡散温度に関しても、実際の処分場の温度を考慮した実験例は少なく、ほとんどの研究が室温で行われてきていることなど、多くの課題が残されている。このため、実際の処分環境下でのベントナイト中の放射性核種の拡散機構を明らかにするためには、それら新しい条件下での実験データの充実を図るとともに、その結果に基づいた考察を加える必要がある。

そこで本研究では、以上の観点から、放射性核種の拡散挙動に及ぼす塩濃度と温度の影響について、放射性トレーサーを用いた実験を中心にデータの収集を行い、それらの影響を定量的に評価するとともに、影響を及ぼすメカニズムについて圧縮ベントナイトの微細構造や拡散の活性化エネルギーの観点から検討を加える。このうち研究初年度である平成15年度は、異なる塩濃度溶液で膨潤した圧縮Na型モンモリロナイト中のCl<sup>-</sup>イオンの見かけの拡散係数を比定常拡散法にて求めた。また、過去に同様の方法によって求めた、Na<sup>+</sup>イオンの見かけの拡散係数に関するデータを基に、その塩濃度依存性のメカニズムを議論した。

## 2 実験方法

### 2. 1 モンモリロナイト試料の調製

実験に用いたモンモリロナイト試料はクニミネ工業製クニピア Fである。実験に先立ちクニピア F の交換性陽イオンを Na 型に置換・精製した。交換性陽イオンの置換は次の手順により行った。まず、モンモリロナイト粉末約 20g を約 1 M の NaCl 溶液約 2 dm<sup>3</sup> に加え、約 24 時間攪拌・懸濁させた。その後、この懸濁液を約 24 時間静置し、モンモリロナイトを沈殿させた後上澄みを捨て、新しい溶液を加えた。以上の操作を 3 回繰り返し、Na<sup>+</sup>イオン以外の交換性陽イオンを取り除いた。次に、上記の方法で完全に交換性陽イオンを置換した Na 型モンモリロナイトを透析用セルロースチューブ(VISKASE SALES CORP 製、UC36-32-100)の中に入れ、蒸留水と接触させることにより、試料中の過剰塩を除去した。過剰塩の除去は、蒸留水を数日おきに交換しながら、蒸留水中の塩化物イオンが認められなくなるまで行った。塩化物イオンの残存の有無は、硝酸銀溶液との白濁反応によって確認した。その後、モンモリロナイト試料を半透膜より出し、約 85°C のオーブン中で乾燥させた。乾燥後、試料を自動乳鉢によって粉碎し、ふるいを用いて粒径が 100–200 メッシュの試料（粒径 75–150μm）を得た。

### 2. 2 拡散実験

見かけの拡散係数は非定常拡散法によって決定した。まず、精製した Na 型モンモリロナイト粉末を約 105°C のオーブン中で乾燥させ、アクリル製セル中に圧縮成型し、直径 20 mm、高さ 20 mm、乾燥密度 1.0 Mg m<sup>-3</sup> の円柱状ペレットを作成した。この円柱状ペレットを、ステンレス鋼製焼結フィルター（孔サイズ 2μm）を介して室温で約 30 日間 NaCl 溶液 (0.05 M~0.5 M) と接触させて膨潤させた。次に、膨潤した試料を所定の温度にした後、それぞれの片面に放射性トレーサー (<sup>36</sup>Cl) を塗布して所定の時間拡散させた。拡散後、試料をセルから押し出しながらスライスし、スライス片中の放射能を測定した。<sup>36</sup>Cl の測定には液体シンチレーションカウンターを用いた。

見かけの拡散係数( $D_a$ )の決定は、一次元の Fick の第 2 法則を薄膜拡散源からの拡散

と見なして解いた解である次式を、実験で得られた試料中のトレーサーの濃度分布に対して最適化することによって行った。

$$C(x,t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi D_a t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_a t}\right) \quad (1)$$

ここで、 $x$ は拡散源からの距離、 $t$ は拡散時間、 $M$ は拡散源の総量である。

### 3 結 果

乾燥密度  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$  の Na 型モンモリロナイト中で  $^{36}\text{Cl}^-$  イオンを拡散温度 288K～323K、イオン強度 0.05～0.5において拡散させ、試料中の  $^{36}\text{Cl}^-$  イオンの濃度分布を得た。図 1 に実験終了後の  $^{36}\text{Cl}^-$  イオン濃度分布の一例を示す。図中の直線は、実験値に対する回帰直線である。図から明らかなように、 $^{36}\text{Cl}^-$  イオンの濃度分布は、拡散距離の二乗に対してよい直線性を示した。このことから、 $^{36}\text{Cl}^-$  イオンは(1)式に従う拡散過程でモンモリロナイト中を移行していることがわかる。そこで、直線の傾きより、 $^{36}\text{Cl}^-$  イオンの見かけの拡散係数を求めた。得られた見かけの拡散係数を表 1 に、また 298 K における見かけの拡散係数の塩濃度依存性を、 $\text{Na}^+$  イオンに対する報告値[10]とともに図 2 に示す。得られた  $^{36}\text{Cl}^-$  イオンの見かけの拡散係数は、塩濃度の増加とともにわずかに増加する傾向が見られた。これは、 $\text{Na}^+$  イオンで認められた傾向とほぼ同じであった。

各塩濃度における  $^{36}\text{Cl}^-$  イオンの見かけの拡散係数の温度依存性を図 3～5 に示す。図中の直線は、回帰直線である。塩濃度 0.1 M のデータに若干のばらつきが認められるが、得られた見かけの拡散係数は温度の逆数に対して良い直線性を示している。この直線の傾きより求めた、拡散の活性化エネルギーを表 1 に示すとともに、その塩濃度依存性を、 $\text{Na}^+$  イオンに対する報告値とともに図 6 に示す。得られた  $^{36}\text{Cl}^-$  イオンの拡散の活性化エネルギーは、今回実験を行った塩濃度の範囲において自由水中の値 ( $17.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  [11]) より低く、また塩濃度によらずほぼ一定の値を示した。これは、拡散の活性化エネルギーがイオン強度により大きく変化した  $\text{Na}^+$  イオンとは、明らかに異なる傾向であった。

表1. Cl<sup>-</sup>イオンの見かけの拡散係数の塩濃度依存性および

## 拡散の活性化エネルギー

イオン 強度	見かけの拡散係数 [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]					Ea [kJ mol <sup>-1</sup> ]
	278K	288K	298K	313K	323K	
0 (*)	8.5×10 <sup>-11</sup>	1.3×10 <sup>-10</sup>	1.4×10 <sup>-10</sup>	1.7×10 <sup>-10</sup>	2.1×10 <sup>-10</sup>	13.7±1.7
	8.6×10 <sup>-11</sup>	1.3×10 <sup>-10</sup>	1.5×10 <sup>-10</sup>	1.7×10 <sup>-10</sup>	2.1×10 <sup>-10</sup>	
0.05		1.1×10 <sup>-10</sup>	1.5×10 <sup>-10</sup>	1.8×10 <sup>-10</sup>	2.5×10 <sup>-10</sup>	12.6±0.9
		1.2×10 <sup>-10</sup>	1.5×10 <sup>-10</sup>	1.8×10 <sup>-10</sup>	2.4×10 <sup>-10</sup>	
0.1		1.6×10 <sup>-10</sup>	1.9×10 <sup>-10</sup>	2.7×10 <sup>-10</sup>	3.4×10 <sup>-10</sup>	11.4±2.1
		1.7×10 <sup>-10</sup>	1.6×10 <sup>-10</sup>	2.1×10 <sup>-10</sup>	3.5×10 <sup>-10</sup>	
0.5			1.5×10 <sup>-10</sup>	2.3×10 <sup>-10</sup>		
			1.5×10 <sup>-10</sup>	2.3×10 <sup>-10</sup>		
		1.9×10 <sup>-10</sup>	2.1×10 <sup>-10</sup>	2.7×10 <sup>-10</sup>	3.4×10 <sup>-10</sup>	12.7±1.2
		2.0×10 <sup>-10</sup>	2.1×10 <sup>-10</sup>	2.8×10 <sup>-10</sup>	3.5×10 <sup>-10</sup>	
				3.4×10 <sup>-10</sup>		
					3.0×10 <sup>-10</sup>	

(\*) Kozaki et al.[23]

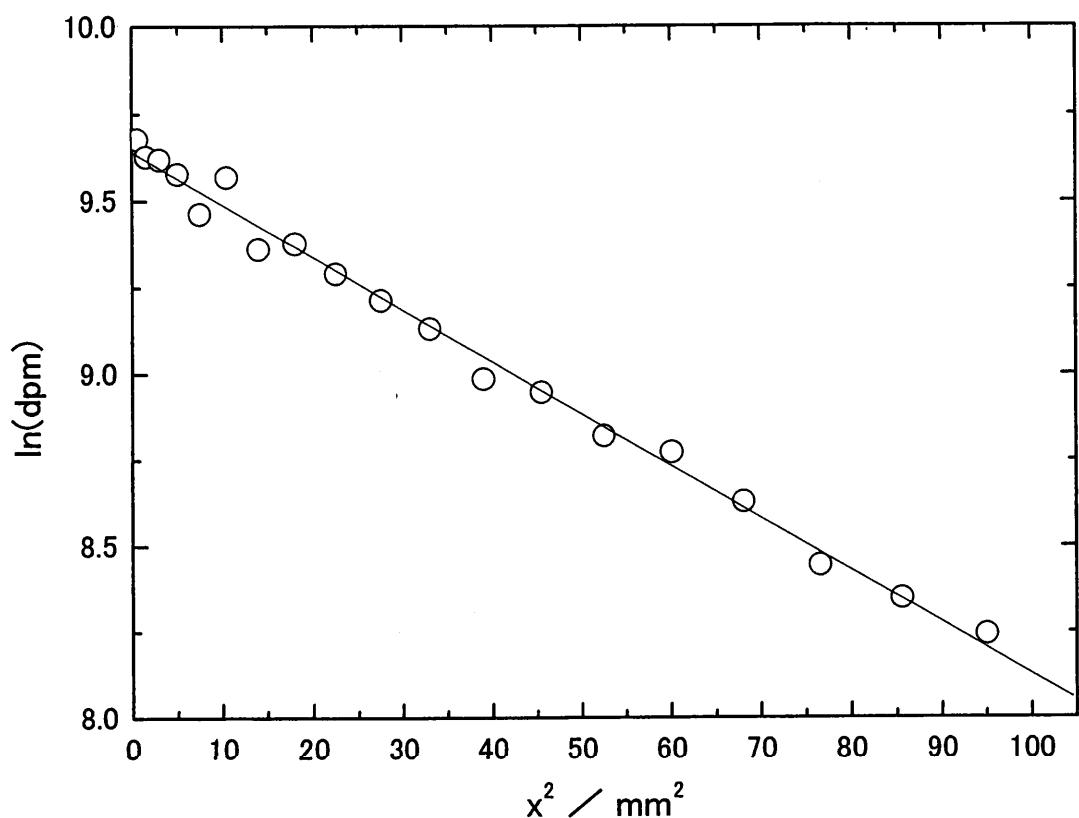


図1.  $^{36}\text{Cl}^-$ イオンの濃度プロファイル (乾燥密度:  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$ 、  
イオン強度:  $0.5 \text{ M}$ 、拡散温度:  $298 \text{ K}$ )

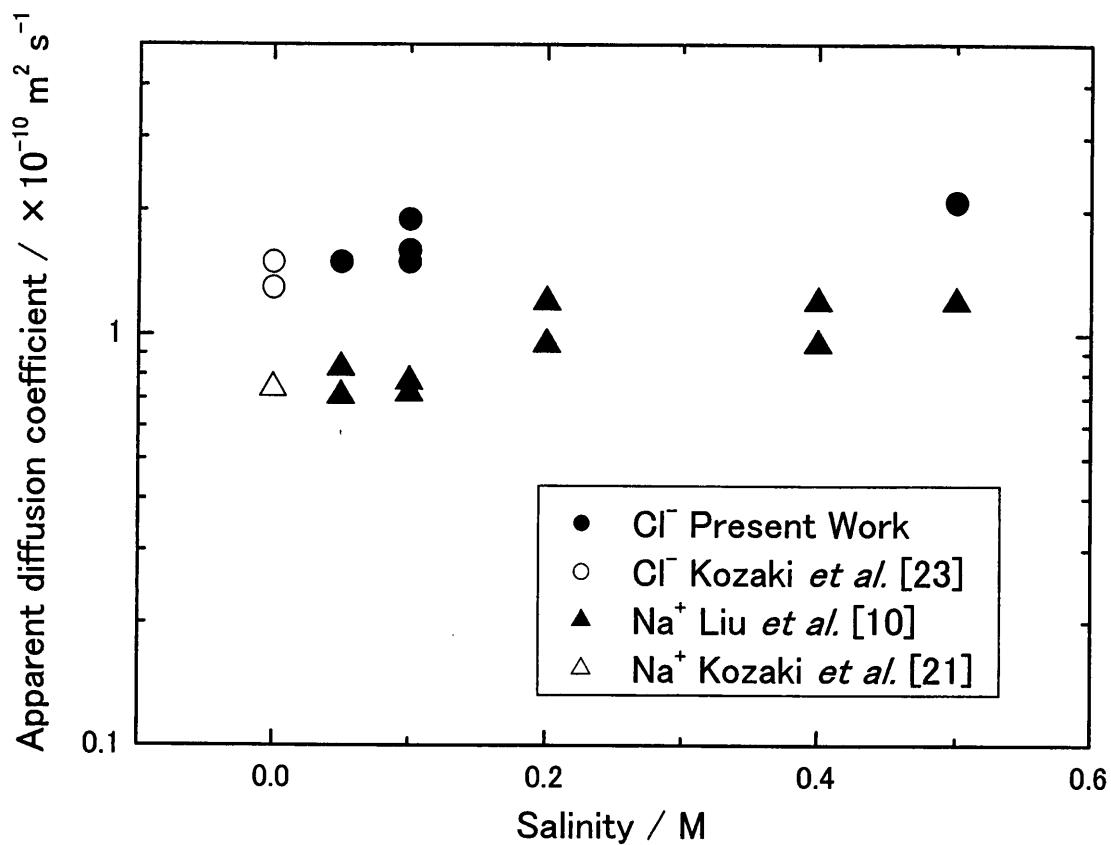


図 2.  $^{36}\text{Cl}^-$  イオンの見かけの拡散係数の塩濃度依存性

(乾燥密度 :  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$ 、拡散温度 : 298 K)

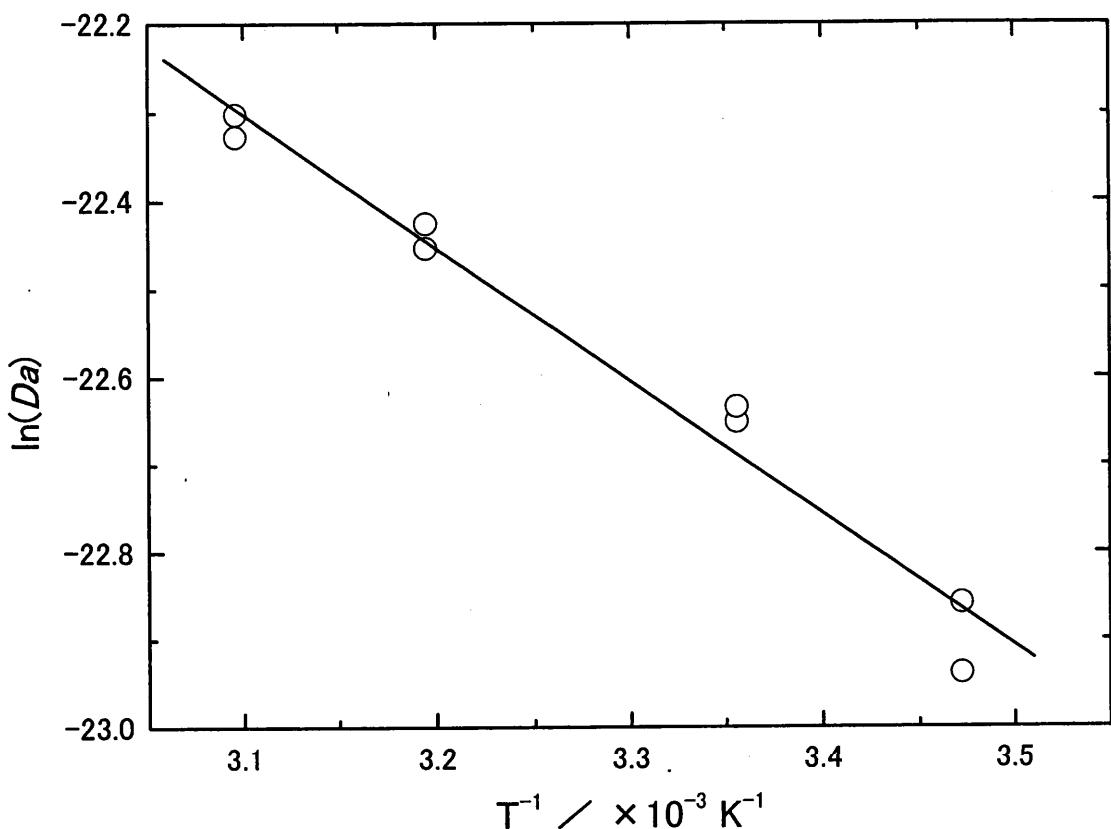


図 3.  $^{36}\text{Cl}^-$  イオンの見かけの拡散係数の温度依存性 (イオン強度 0.05 M)

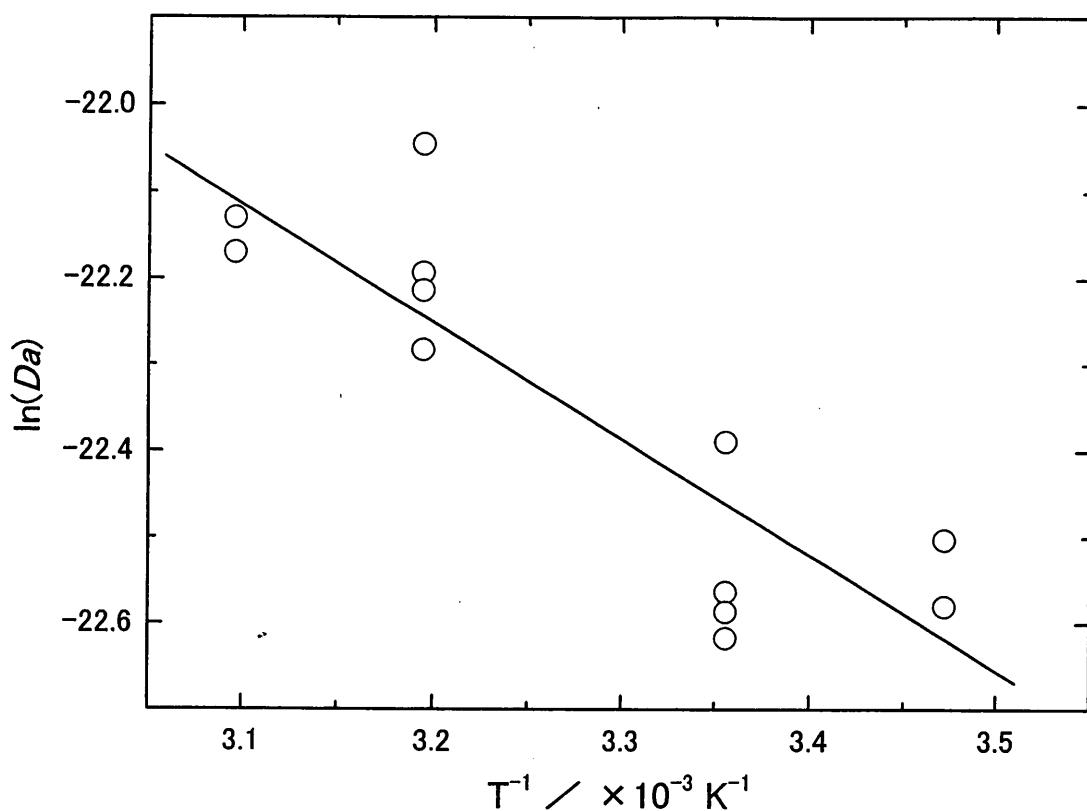


図4.  $^{36}\text{Cl}^-$ イオンの見かけの拡散係数の温度依存性 (イオン強度 0.1 M)

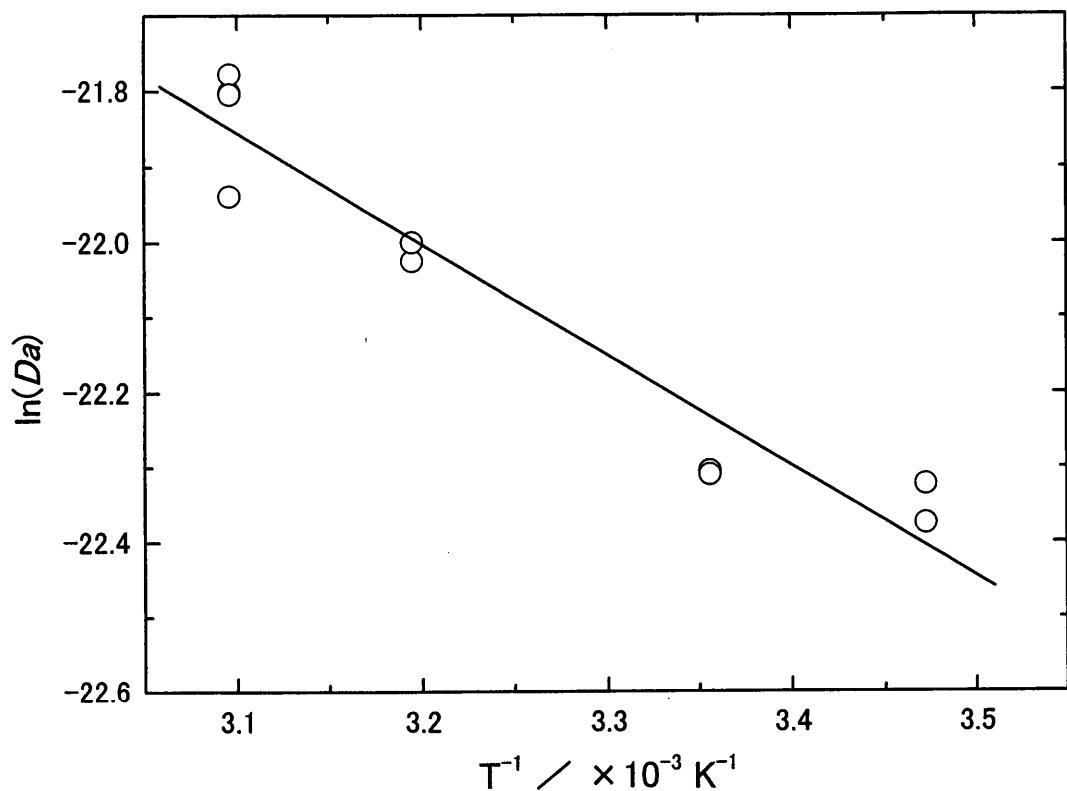


図5.  $^{36}\text{Cl}^-$ イオンの見かけの拡散係数の温度依存性（イオン強度 0.5 M）

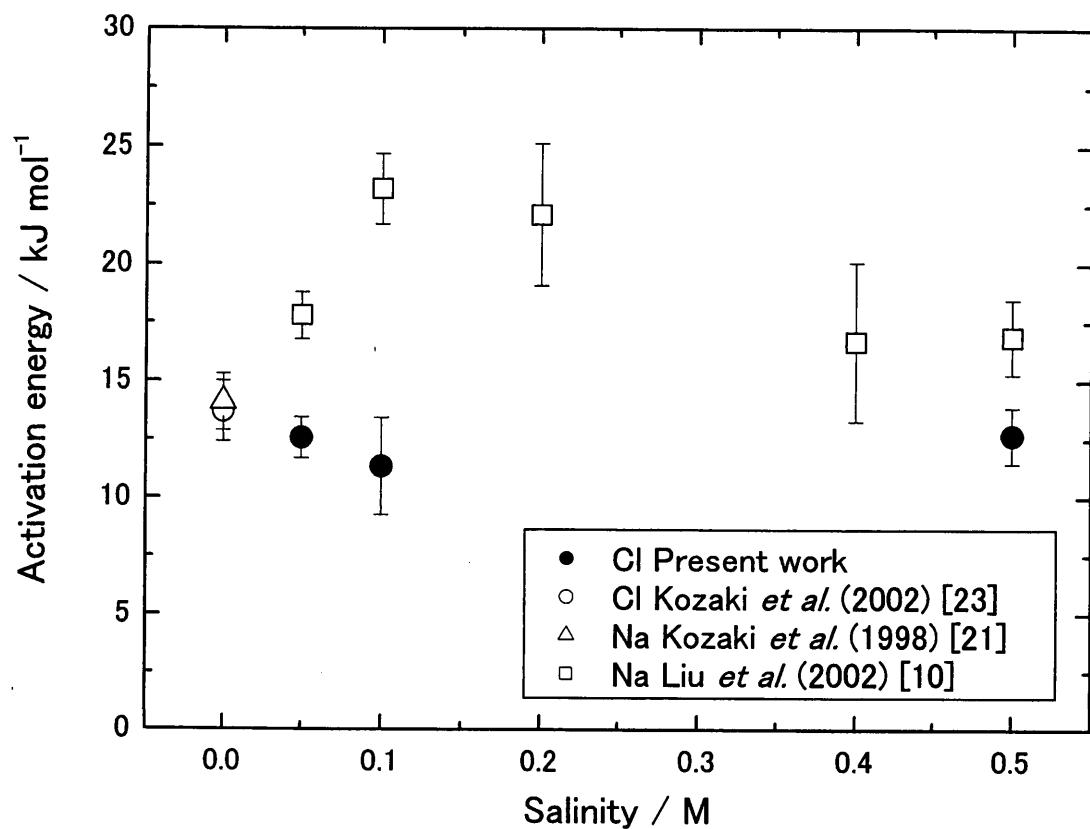


図 6 . 拡散の活性化エネルギーの塩濃度依存性

(乾燥密度 :  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$ )

## 4 考 察

### 4. 1 Na型モンモリロナイト中の内部微細構造に及ぼす塩濃度の影響

モンモリロナイトはそれ自体が負に帯電していることから、外表面および内表面（層間）に交換が容易な陽イオン（交換性陽イオン）を有している。Na型モンモリロナイトの場合、交換性陽イオンは  $\text{Na}^+$  であり、その存在量は陽イオン交換容量（CEC）にはほぼ相当する。一方、陰イオンである  $\text{Cl}^-$  イオンは、モンモリロナイトシートが持つ負電荷によって静電的な斥力（陰イオン排斥）を受けることから、モンモリロナイト表面への吸着や層間への侵入は無く、その多くは空隙に存在すると考えられている。

Na型モンモリロナイトを  $\text{NaCl}$  溶液で膨潤させた場合、(1)空隙サイズの増大、および(2)空隙中の塩濃度の上昇、の2つが起こると考えられ、これによってモンモリロナイト中のイオンの分布が変化する可能性がある。

図7に、各塩濃度における圧縮したNa型モンモリロナイトのX線回折のプロファイルを示す[10]。Na型モンモリロナイトは層間の水和状態によって  $1.56 \text{ nm}$  (2水分子層)、 $1.88 \text{ nm}$  (3水分子層) の底面間隔をとると報告されている[12]。また、蒸留水で膨潤した乾燥密度  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$  以上のNa型モンモリロナイトの場合、底面間隔は乾燥密度によって3水分子層単独（乾燥密度  $1.0 \sim 1.3 \text{ Mg m}^{-3}$ ）、3および2水分子層の共存（乾燥密度  $1.4$  および  $1.5 \text{ Mg m}^{-3}$ ）、2水分子層の単独（乾燥密度  $1.6 \text{ Mg m}^{-3}$  以上）となることが明らかにされている[13]。これに対して、 $\text{NaCl}$  溶液で膨潤した乾燥密度  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$  の試料では、塩濃度が  $0.1 \text{ M}$  以下では蒸留水で膨潤した場合と同様に3水分子層単独であるものの、それ以上の塩濃度では3および2水分子層の共存状態になる[10]。これは高い塩濃度によって一部のモンモリロナイト層間中の水和水が層間外に持ち出されたことを示している。この底面間隔の減少はモンモリロナイトの空隙サイズ、すなわちモンモリロナイト粒子間距離の増大をもたらす。

ここで、(1)膨潤前後において BET 法によって求めた比表面積（外表面、 $A_{\text{BET}}$ ）および EGME 法によって求めた比表面積（外表面+内表面、 $A_{\text{EGME}}$ ）が変化しない、(2)層間（あるいは空隙）は2つの平行した内表面（あるいは外表面）から成る、と仮定すると、

X線回折による底面間隔測定の結果ならびにモンモリロナイト試料の含水率から、平均的な空隙間距離( $p$ )(nm)は以下の式で表される[13]。

$$p = \frac{1}{A_{ext}\rho_w} (2m_w - A_{in}d\rho_w) \quad (2)$$

ただし、 $A_{ext}$  および  $A_{in}$  はそれぞれモンモリロナイト単位重量当たりの外表面 ( $=A_{BET}$ ) および内表面の面積 ( $=A_{EGME} - A_{BET}$ ) ( $\text{m}^2 \text{ kg}^{-1}$ )、 $\rho_w$  は水の比重( $\text{kg m}^{-3}$ )、 $m_w$  はモンモリロナイト単位重量当たりの含水比 ( $=W/(1-W)$ ) (ー)、 $W$  は含水率(ー)、 $d$  は層間距離 (=底面間隔 - 0.98 nm) (m)である。

モンモリロナイトの底面間隔は、塩濃度 0.1 M 未満では 3 水分子層 (1.88 nm) のみが観察され、2 水分子層 (1.56 nm) は認められなかったので、層間はすべて 3 水分子以上の間隔を有していると考えられる。そこで、 $A_{EGME}$  を 700 ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )、 $A_{BET}$  を 45 ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) として[14]、(2)式を用いて平均的な空隙間距離( $p$ )を求めた。表 2 に計算結果を示す。得られた  $p$  はモンモリロナイト層間のすべてが 3 水分子層であった場合に最大値 (15.9 nm) をとる。一方、塩濃度 0.1 M 以上では 3 および 2 水分子層の両方が観察されることから、 $p$  は、15.9 nm (すべてが 3 水分子層であった場合) から 21.1 nm (すべてが 2 水分子層であった場合) の範囲にあると推定された。このことはすなわち、同じ含水率および乾燥密度の試料においても、塩濃度が異なれば、それによってモンモリロナイトの底面間隔が 1.88 nm から 1.56 nm に減少し、空隙の全体積が増大することを意味しており、これによって空隙拡散の寄与の度合いも変化する可能性があることがわかる。

#### 4. 2 Na 型モンモリロナイト中の $\text{Na}^+$ イオンの分布

$\text{NaCl}$  溶液で膨潤した圧縮 Na 型モンモリロナイト中に存在する  $\text{Na}^+$  イオンは、固相(すなわちモンモリロナイト外表面および層間)あるいは液相(すなわち空隙水中)に存在する。このときの  $\text{Na}^+$  イオンの総量は、モンモリロナイトが交換性陽イオンとして膨潤前から保有していたものと、膨潤の際に  $\text{NaCl}$  溶液として試料内に持ち込まれたものの和として示される。従って、モンモリロナイト試料に最初から存在していた  $\text{Na}^+$  イオン

の量を陽イオン交換容量 (CEC) (meq per 100g of clay)と等しいとすると、空隙中に存在する  $\text{Na}^+$  イオンの全体に占める割合( $f_x$ )は以下の式で表される。

$$f_x = 1 - \frac{\text{CEC}/100}{\text{CEC}/100 + 1000 \cdot I \cdot m_w / \rho_w} \quad (3)$$

表 3 に計算の結果および計算に用いたパラメータを示す。また、図 8 に  $f_x$  の塩濃度依存性を示す。図から明らかなように、 $f_x$  の値は塩濃度が 0.001 M から 0.5 M に増加すると、0.05%から 20%近くまで増加する。これは、蒸留水あるいは希薄溶液で膨潤した試料では  $\text{Na}^+$  イオンのほとんどが層間あるいは外表面などのモンモリロナイト固相側にあるのに対して、塩濃度の高い溶液で膨潤した場合には液相に存在する  $\text{Na}^+$  イオンの割合が高まる事を示している。また、ここで計算した  $f_x$  の値は、塩濃度が増加しても空隙率に変化がないと仮定している。前節で述べたように、塩濃度とともに空隙体積が増加する場合は、空隙中の  $\text{Na}^+$  イオンの割合はさらに増加する可能性も考えられる。

一方、モンモリロナイト外表面と溶液の界面では電気 2 重層が形成され、 $\text{Na}^+$  イオンの偏在が生じる。いま、平板上のモンモリロナイト外表面を考えると、Poisson-Boltzmann の式は次で与えられる。

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_i C_i z_i e \exp\left(\frac{-Z_i e \phi}{KT}\right) \quad (4)$$

ここで、 $\phi$  は電位(V);  $x$  はモンモリロナイト表面からの距離(m);  $\epsilon_r$  は水の比誘電率(78.5);  $\epsilon_0$  は真空の誘電率 ( $8.85 \times 10^{-12} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$ );  $C_i$  は溶液のバルクのイオン濃度(個  $\text{m}^{-3}$ );  $z_i$  はイオンの価数(−);  $e$  は素電荷( $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ );  $K$  は Boltzmann 定数 ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ );  $T$  は温度(K)である。

$\text{NaCl}$  溶液の場合、上式は次のように表される。

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{2 Z_i e C_i}{\epsilon_r \epsilon_0} \sinh\left(\frac{Z_i e \phi}{KT}\right) \quad (5)$$

モンモリロナイト粒子間で電気 2 重層の相互作用は小さいと仮定すると、粒子間の電位

は次の式で与えられる。

$$\phi = \frac{2kT}{Ze} \ln \left( \frac{1 + A \exp(-\kappa x)}{1 - A \exp(-\kappa x)} \right) \quad (6)$$

$$A = \frac{\exp(\frac{Ze\phi_s}{2KT}) - 1}{\exp(\frac{Ze\phi_s}{2KT}) + 1} \quad (7)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2z_i^2 e^2 C_i}{\epsilon_r \epsilon_0 K T}} \quad (8)$$

ここで、 $\delta$ および $\phi_s$ はそれぞれ Stern layer の厚さと Stern 面の電位である。

Stern layer の厚さはモンモリロナイトの外表面から 0.5 nm とした。一方、Stern 面の電位はモンモリロナイト外表面の電荷、表面積および Stern 層と Gouy 層間の陽イオンの分布で決定される。モンモリロナイトの表面電荷密度は次の式で決定した。

$$\sigma = \frac{CEC \times F}{S} \quad (9)$$

ここで  $S$  はモンモリロナイトの表面積、 $F$  はファラデー定数である。

Stern 層と Gouy 層間の陽イオンの分布は Verwey and Overbeek によって計算式が与えられている[15]。また、Olphen によれば、37%が妥当な値とされていること[16]から、ここではこの値を採用した。

Stern 面から距離  $x$  離れた場所におけるイオンの濃度、 $C(x)$  は Boltzmann の式から次のように与えられる。

$$C(x) = C_i \exp \left( \frac{-Z_i e \phi}{K T} \right) \quad (10)$$

モンモリロナイト中を拡散する  $\text{Na}^+$  イオンの一部はモンモリロナイト粒子の表面を移行すると考えられる。2つのモンモリロナイト粒子が接近している場合、すなわち空隙サイズが小さい場合、それぞれのモンモリロナイト粒子表面に形成された電気 2 重層が重なり合い、 $\text{Na}^+$  イオンにとってこの拡散経路は連続的になる可能性がある。また、こ

れとは逆に、2つの粒子間距離が大きくなつた場合、拡散経路は不連続となり、 $\text{Na}^+$ イオンは一旦空隙中を拡散しなければ次の粒子に到達できることとなる。従つて、 $\text{Na}^+$ イオンの表面拡散を考える場合、空隙の距離と電気2重層の厚さが重要な因子になる。そこで、電気2重層の有効厚さ( $d_e$ )を定義して、塩濃度と有効厚さの関係を整理した。まず、 $d_e$ は全 $\text{Na}^+$ イオンの90%が存在する拡散層の厚さとして、次の式を満たすものとした。

$$f_{\text{Na}^+} = \frac{ze \int_0^{d_e} (C_{\text{Na}^+} - C_0) dx}{ze \int_0^{\infty} (C_{\text{Na}^+} - C_0) dx} = 0.9 \quad (11)$$

ここで、 $C_{\text{Na}^+}$ は拡散層中の $\text{Na}^+$ イオンの濃度、 $C_0$ はバルクの $\text{Na}^+$ イオンの濃度であり、ここでは、膨潤に用いた $\text{NaCl}$ 溶液の濃度に等しいとした。

表4に計算結果を示す。 $d_e$ は、塩濃度0.001Mにおいて13.6nmであったが、0.01Mにおいて5.2nm、0.1Mにおいて1.9nm、0.5Mにおいて0.9nmと、塩濃度の増加とともに急激に減少することがわかつた。一方、平均空隙距離は、第4.1節で述べたように、塩濃度0.001Mにおいて最大14.2nmを、また塩濃度0.1M以上では15.9nm～21.1nmの範囲をとる。このことは、塩濃度0.001Mでは、平均空隙距離14.2nmに対して、モンモリロナイト粒子の両側からそれぞれ13.6nmの電気二重層が発達することから、全体の90%の $\text{Na}^+$ イオンが存在する拡散層は両粒子間で大部分が重なり合うことがわかる。また、これとは逆に、塩濃度0.1Mでは、平均空隙距離15.9～21.1nmに対して、モンモリロナイト粒子の両側に生じる電気二重層の有効厚さはわずか1.9nmであり、2つの粒子間の電気二重層の重なり合いではなく、表面拡散の経路は空隙水で遮断されることが想像できる。なお、以上の考察は、平均空隙距離を用いて行っており、必ずしもすべての空隙がこれに従うものではない。しかしながら、塩濃度0.1M以上では電気二重層の有効厚さが平均空隙距離に比べて十分小さな値になつてゐることから、実質上ほとんどの空隙において電気二重層の重なり合はなく、従つて表面拡散の寄与もこの塩濃度以上では無視できるほど小さくなつてゐることが示唆される。

#### 4. 3 $\text{Na}^+$ イオンの拡散挙動に及ぼす塩濃度の影響

陽イオンの拡散経路として、空隙、モンモリロナイト外表面および層間が挙げられる[17]。

ここで、空隙、モンモリロナイト外表面および層間のそれぞれの拡散経路における拡散フラックスを、 $J_p$ 、 $J_s$ 、 $J_i$  とすると、拡散実験で得られる試料全体の拡散フラックス( $J_{tot}$ )( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )は以下のように表される。

$$J_{tot} = J_p + J_s + J_i \quad (12)$$

いま、空隙中に存在する陽イオンの全体に占める割合( $x_p$ )、モンモリロナイト液相中の陽イオンの拡散係数( $D_p^0$ )、およびモンモリロナイト固相中の陽イオンの拡散係数( $D_m^0$ )、を用いると、モンモリロナイト試料全体の拡散係数( $D_{tot}$ ) は以下の式で与えられる。

$$D_{tot} = x_p F_p D_p^0 + (1 - x_p) D_m^0 \quad (13)$$

ここで、 $F_p$ は液相の拡散経路の幾何学的形状因子である。また、 $D_m^0$ は、モンモリロナイト外表面の陽イオンの拡散係数( $D_s^0$ )およびモンモリロナイト層間中の陽イオンの拡散係数( $D_i^0$ )を用い、次式で与えられる。

$$D_m = y_s F_s D_s^0 + (1 - y_s) F_i D_i^0 \quad (14)$$

なお、 $y_s$ はモンモリロナイト固相に存在する陽イオンのうち外表面に存在する陽イオンの割合、 $F_s$ および $F_i$ はそれぞれモンモリロナイト外表面および層間における拡散経路の幾何学的形状因子である。

$\text{Na}^+$ イオンの場合、自由水中の拡散係数( $D_p^0$ )は  $1.35 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  である[11]。また、 $D_s^0$  および  $D_p^0$  に関しては、報告例が限られているが、 $D_s^0$  に対して Dufey が実験結果より  $3.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  を[18]、 $D_i^0$  に対して Titiloye がコンピュータ計算の結果より  $1.4 \sim 3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  を報告している[19]。一方、幾何学的形状因子については、空隙拡散の経路の幾何学的状態を示す  $F_p$  が多くの研究者によって求められており、例えば、非吸着性の放射性核種と考えられる HTO の見かけの拡散係数から、乾燥密度  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$  の試料を蒸留水で膨潤した際の  $F_p$  として 0.09 が報告されている[14]。しかしながら、圧

縮した試料の  $F_s$  および  $F_i$  に関する報告は見あたらない。ただし、空隙構造とその構造を構成するモンモリロナイト粒子の幾何学的構造とが極端に異なることは考えにくく、そのことから一般に  $F_p \approx F_s \approx F_i$  と近似することが多い。

図 2 に示したように、拡散温度 298 K における乾燥密度  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$  の Na 型モンモリロナイト中の  $\text{Na}^+$  イオンの見かけの拡散係数は、塩濃度の増加とともにわずかに増加する傾向が認められているが、その値は  $10^{-11} \sim 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  の範囲である。これは、(13) 式および上述のパラメータを用いて得られる計算値とほぼ同じオーダーとなっている。すなわち、(13)式は見かけの拡散係数のみを考慮すると矛盾しない。

一方、図 6 に示したように、 $\text{Na}^+$  イオンの拡散の活性化エネルギーは塩濃度が 0 から  $0.1 \text{ M}$  に増加すると  $14 \text{ kJ mol}^{-1}$  から  $23 \text{ kJ mol}^{-1}$  に増加するが、塩濃度が  $0.1$  から  $0.5 \text{ M}$  に増加すると  $17 \text{ kJ mol}^{-1}$  に減少することが報告されている[20]。このことは、塩濃度の増加に伴い、少なくとも 3 つの支配的な拡散プロセスが存在することを示唆している。

そこでここでは、塩濃度を(1)極めて低い領域（塩濃度  $< 0.1 \text{ M}$ ）、(2)中程度の領域（塩濃度  $\approx 0.1 \text{ M}$ ）、(3)極めて高い領域（塩濃度  $\geq 0.3 \text{ M}$ ）の 3 つに分け、以下でそれぞれの条件下における支配的な  $\text{Na}^+$  イオンの拡散プロセスを議論する。

### (1) 塩濃度が極めて低い領域（塩濃度 $< 0.1 \text{ M}$ ）

前節で述べたように、液相に存在する  $\text{Na}^+$  イオン量は相対的に少なく、 $x_p$  の値、すなわち全体の量に占める液相に存在する  $\text{Na}^+$  イオン量の割合は 0.5 % 以下（塩濃度  $0.01 \text{ M}$  の場合）になっている。このため、 $D_p^0$  を  $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  のオーダー、 $D_p^0$  および  $D_p^0$  を  $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  のオーダー、幾何学的形状因子を液相と固相で同じとすると、空隙拡散の寄与は全体の 4 % 以下と算出され、支配的な拡散プロセスは固相での拡散と推定される。このことは、拡散の活性化エネルギーが、自由水中の値である  $18.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  [11] と異なることがからも示唆される。

一方、(14)式における、固相内における外表面拡散と層間拡散の寄与の割合については、定量的に扱うための知見が少ない。しかし、実験を行った乾燥密度  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$  は、

X線回折において3水分子層の回折ピークが見え始める点であることから、この乾燥密度において形成されている3水分子層の割合は低く、外表面の割合は比較的高いと推定される。すなわち、 $y_s > 0.5$  とおくことができよう。また、この点に加え、低濃度においては電気二重層の有効厚さが空隙間隔を十分カバーし、表面の連続性が確保されると考えられることから、この濃度においては表面拡散が全体を支配しているプロセスであると考えられる。

なお、 $\text{Na}^+$ イオンの拡散の活性化エネルギーは、乾燥密度が  $0.9 \text{ Mg m}^{-3}$  から  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$  に増加すると、 $18 \text{ kJ mol}^{-1}$  から  $14 \text{ kJ mol}^{-1}$  に急激に減少する。この現象は、拡散の支配的なプロセスが空隙拡散から表面拡散に移行したことに起因するものであると報告されているが[20]、この解釈はここでの考察結果と矛盾しない。

## (2) 塩濃度が中程度の領域（塩濃度 $\approx 0.1 \text{ M}$ ）

塩濃度が  $0.1 \text{ M}$  程度まで増加した試料においても、液相に存在する  $\text{Na}^+$ イオン量は試料全体の量の 4.5 %以下になっている。このため、上述の(1)の場合と同じパラメータを用いて、(13)式から空隙拡散の寄与を計算すると、その値は全体の 32 %程度と算出され、この場合も支配的な拡散プロセスは固相での拡散と推定される。

しかしながら、固相においては、前節で述べたように、塩濃度  $0.1 \text{ M}$  における電気二重層の有効厚さは  $1.9 \text{ nm}$  にまで急激に低下し、表面の連続性が失われていると予想される。また、この塩濃度以上では、2および3水分子層の共存が観察されることから、モンモリロナイトシートの凝集が進み、外表面の割合が減少して、その結果(14)式における  $y_s$  値が低下していると考えられる。従って、この濃度では表面拡散の寄与は小さく、支配的な拡散プロセスは層間の拡散になると推定される。

この濃度において得られた拡散の活性化エネルギーは  $23 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり、この値は、高圧縮を受けることによって空隙および外表面がほとんど存在しないと考えられる乾燥密度  $1.8 \text{ Mg m}^{-3}$  における拡散の活性化エネルギーである、 $24.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  とほぼ一致する[21]。

(3) 塩濃度が極めて高い領域（塩濃度 $\geq 0.3\text{ M}$ ）

第4.2節で述べたように、塩濃度が増加すると液相に存在する  $\text{Na}^+$  イオンの割合は急激に増加し、塩濃度が  $0.3\text{ M}$  では  $x_p$  の値は 12.6 %、 $0.4\text{ M}$  では 16.1 %、 $0.5\text{ M}$  では 19.4 % に達する。従って、上述の(1)の場合と同じパラメータを用いて、(13)式から空隙拡散の寄与を計算すると、その値は  $0.3\text{ M}$  では 59 %、 $0.4\text{ M}$  では 66 %、 $0.5\text{ M}$  では 70 % と算出され、この場合の支配的な拡散プロセスは液相での拡散と推定される。このことは、塩濃度  $0.4\text{ M}$  および  $0.5\text{ M}$  で得られた拡散の活性化エネルギーが、自由水中の拡散の活性化エネルギーである  $18.4\text{ kJ mol}^{-1}$  にほぼ等しいことからも示唆される。

4. 4  $\text{Cl}^-$  イオンの拡散挙動に及ぼす塩濃度の影響

図6に示したように、 $\text{Cl}^-$  イオンの拡散の活性化エネルギーは塩濃度に依らずほぼ一定となった。このことは、 $\text{Cl}^-$  イオンの拡散プロセスは塩濃度に依らず单一である可能性を示唆している。一般に、陰イオンである  $\text{Cl}^-$  イオンは、モンモリロナイトシートが持つ負電荷によって静電的な斥力（陰イオン排斥）を受けることから、モンモリロナイト表面への吸着や層間への侵入は無いと考えられている。すなわち、(13)式において、 $x_p = 1$  であり、細孔拡散が  $\text{Cl}^-$  イオンの唯一の拡散経路であるとされている。本研究で得られた拡散の活性化エネルギーがほぼ一定であったことは、こうした考え方と矛盾しない。

しかしながら、実験で得られた拡散の活性化エネルギーは  $12\text{ kJ mol}^{-1}$  前後と、自由水中の値 ( $17.4\text{ kJ mol}^{-1}$  [11]) より低く、支配的な拡散プロセスが空隙拡散であるとは言えない。また、空隙がほとんど存在しないと考えられる高い乾燥密度試料（例えば、モンモリロナイト試料で乾燥密度  $1.6\text{ Mg m}^{-3}$  以上）において、 $\text{Cl}^-$  イオンが高い拡散係数を有することが報告されているが、これも空隙拡散の寄与を否定する。さらに、乾燥密度  $1.8\text{ Mg m}^{-3}$  の試料において、Na型モンモリロナイト中の  $\text{Na}^+$  イオン、 $\text{Ca}^{2+}$  イオン、 $\text{Cl}^-$  イオンおよび Ca型モンモリロナイト中の  $\text{Na}^+$  イオンの拡散の活性化エネルギーが、それぞれ  $24.7\text{ kJ mol}^{-1}$  [21]、 $25.1\text{ kJ mol}^{-1}$  [22]、 $25.1\text{ kJ mol}^{-1}$  [23]、 $24.4\text{ kJ mol}^{-1}$  [20] とほ

ば等しい値であることは、これらのイオンの拡散過程において、イオン間に何らかの相互作用が働いていることを示唆している。一つの可能性としては、モンモリロナイト層において、あるイオンが拡散する際に、その電荷の移動を補償するため、別のイオンが移動しているとも考えることができる。いずれにせよ、Cl<sup>-</sup>イオンの拡散プロセスについては、さらに詳細な実験データと検討が必要と言える。

表 2. 乾燥密度  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$  における平均的な空隙距離

$A_{\text{EGME}}$	$A_{\text{BET}}$	Salinity	Water Content	Basal spacing	Average pore spacing (nm)	
( $\text{m}^2/\text{g}$ )	( $\text{m}^2/\text{g}$ )	(M)	(%)	(nm)		
		0.001	38.1 <sup>a</sup>	1.88 <sup>a</sup>	$\leq 14.2$	
700 <sup>b</sup>	45 <sup>b</sup>	0.01	39.5	1.88	$\leq 15.9$	
		0.1	39.9	1.88	1.56	15.9 ~ 21.1
		0.5	39.9	1.88	1.56	15.9 ~ 21.1

Note: a: Kozaki et al., [13]

b: Kozaki et al.,[14]

表3. 空隙中に存在する  $\text{Na}^+$ イオンの全体に占める割合

CEC (meq/100g)	Water content (%)	Salinity (M)	Fraction of sodium ions in pore water, $f_x(-)$
138	38.1	0.001	0.0005
	39.5	0.01	0.0048
	39.9	0.1	0.046
	39.9	0.2	0.088
	39.8	0.3	0.126
	39.7	0.4	0.161
	39.9	0.5	0.194

表4. 各塩濃度におけるモンモリロナイト表面の電気2重層の有効厚さ

CEC (meq/100g)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Salinity (M)	Effective thickness of EDL (nm)
		0.001	13.6
138	700	0.01	5.2
		0.1	1.9
		0.5	0.9

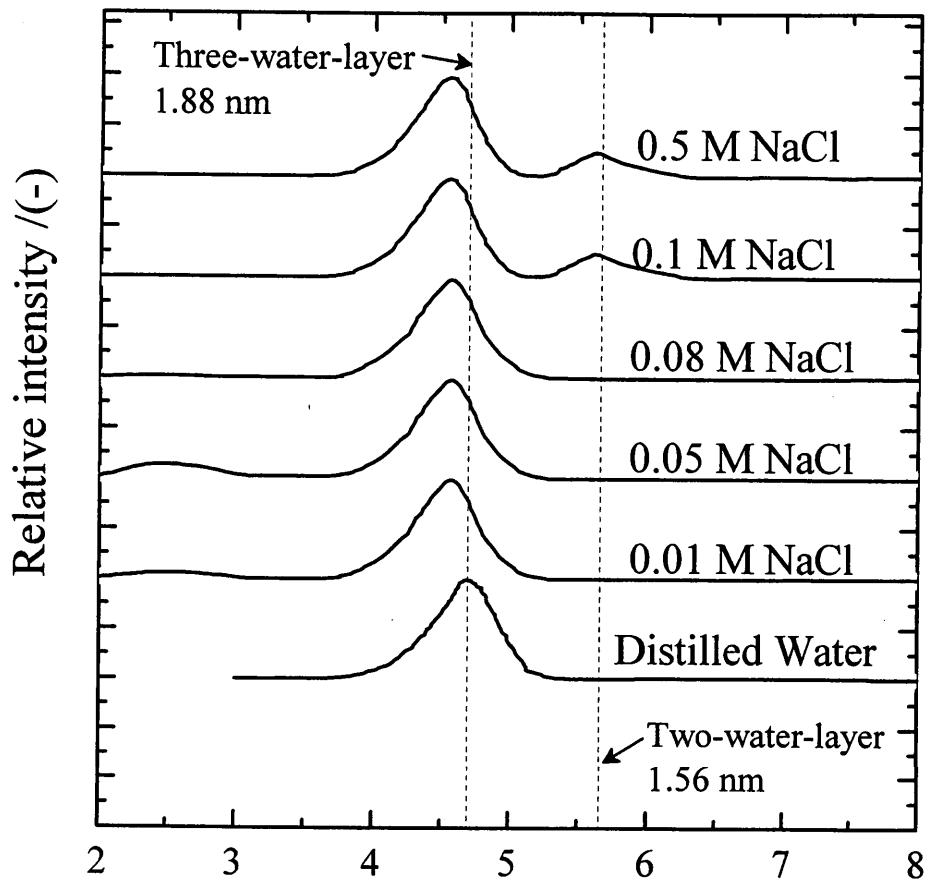


図7. 各塩濃度における圧縮Na型モンモリロナイトのXRDプロファイル  
(乾燥密度  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$ )

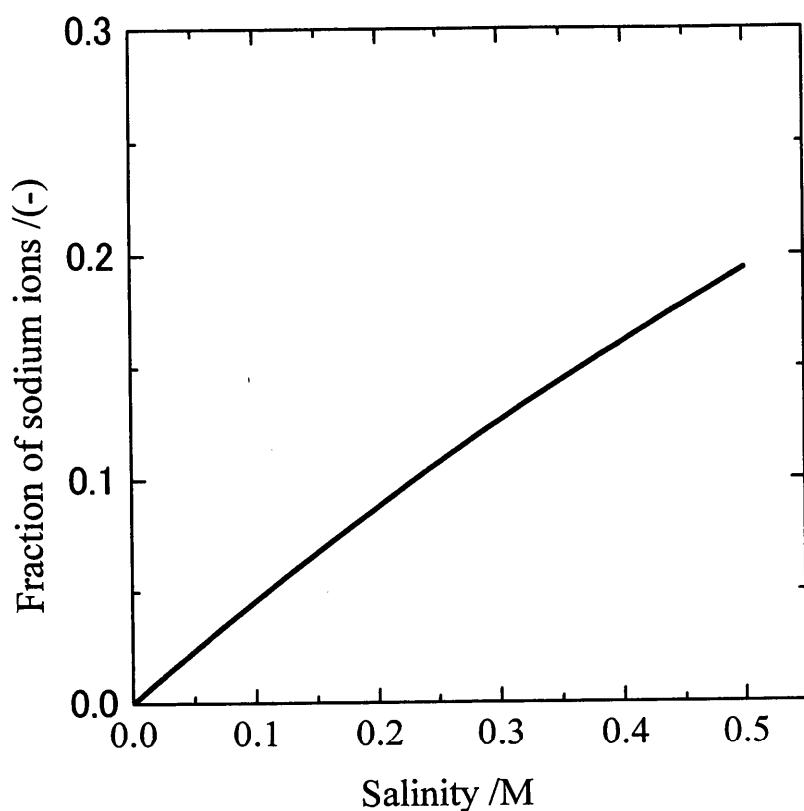


図8. 空隙中に存在する  $\text{Na}^+$ イオンの全体に占める割合に及ぼす塩濃度の影響  
(乾燥密度  $1.0 \text{ Mg m}^{-3}$ )

## 4 結 論

高レベル放射性廃棄物の地層処分における緩衝材として圧縮ベントナイトを用いることが考えられており、このため処分の安全性を評価する上で、放射性核種の収着や拡散など、ベントナイト緩衝材の性能に関する諸研究が重要な課題となっている。特に、放射性核種の拡散現象は、その拡散機構が未だ十分に明らかにされておらず、また、高温あるいは高塩濃度の地下水と接触した際の影響に関する知見が限られていることなど、多くの研究課題が残されている。

そこで本研究では、まず、拡散温度および塩濃度をパラメータとした非定常拡散実験から、ベントナイトの主たる構成鉱物であるモンモリロナイト中の  $\text{Cl}^-$  イオンの見かけの拡散係数を求めた。得られた見かけの拡散係数は、塩濃度の増加とともにわずかに増加する傾向が見られた。また、それらの温度依存性から求めた拡散の活性化エネルギーは、今回実験を行った塩濃度の範囲 ( $\sim 0.5 \text{ M}$ )において  $12 \text{ kJ mol}^{-1}$  とほぼ一定であり、自由水中の活性化エネルギーである  $17.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  より低いことが明らかになった。

次に、塩濃度の増加に伴うモンモリロナイトの内部微細構造ならびにイオンの分布状態の変化を検討し、さらに、それらの変化と放射性核種の拡散挙動との関連を考察した。その結果、すでに報告のある  $\text{Na}^+$  イオンの拡散の活性化エネルギーの塩濃度依存性は、塩濃度の増加とともに、支配的な拡散プロセスが外表面拡散 → 層間拡散 → 空隙拡散と変化したことに起因するものとして説明できた。この考え方は、陰イオン排斥効果を受ける  $\text{Cl}^-$  イオンに対しても適用可能と考えられたが、実験で得られた活性化エネルギーが自由水中の値よりも低い点については説明できない。このことから、 $\text{Cl}^-$  イオンには、陽イオンとの静電的な相互作用など、別のプロセスが関与している可能性があり、今後さらに実験データを充実させるとともに、拡散プロセスに関する詳細な検討が必要と考えられる。

## 参考文献

- [1] D. G. ブルッキンス著、石原健彦・大橋弘士訳: “放射性廃棄物処分の基礎”、現代工学社(1987).
- [2] 核燃料サイクル開発機構: “わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第2次取りまとめ—総論レポート”、JNC TN1400 99-020(1999).
- [3] Torstenfelt, B.: “Migration of fission products and actinides in compacted bentonite”, SKB Tech. Rep. 86-14, (1986).
- [4] Neretnieks, I.: “Diffusivities of some constituents in compacted wet bentonite clay and the impact on radionuclide migration in the buffer”, *Nucl. Technol.*, Vol. 71, pp. 458-470 (1985).
- [5] Sato, H., Ashida, T., Kohara, Y., Yui, M. and Sasaki, N.: “Effect of Dry Density on Diffusion of Some Radionuclides in Compacted Sodium Bentonite”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol. 29, pp. 873-882 (1992).
- [6] Muurinen, A., Penttilä-Hiltunen, P. and Uusheimo, K.: “Diffusion of chloride and uranium in compacted sodium bentonite”, *Sci. Basis Nucl. Waste Manage. XII*, pp. 743-748 (1989).
- [7] Berry, J. A. and Bond, K. A.: “Studies of the extent of surface diffusion in the migration of radionuclides through geological materials”, *Radiochim. Acta*, Vol. 58/59, pp. 329-335 (1992).
- [8] Eriksen, T. E.: “Some notes on diffusion of radionuclides through compacted clays”, SKB Tech. Rep. 89-24, (1989).
- [9] Oscarson, D. W.: “Surface Diffusion: Is it an important transport mechanism in compacted clays?”, *Clays Clay Miner.*, Vol. 42, pp. 534-543(1994).
- [10] Liu, J., “Effect of silica sand and salinity on the diffusion of radionuclides in compacted bentonite”, Doctoral thesis, Hokkaido University, Sapporo, Japan (2003).
- [11] Parsons, R.: “Handbook of electrochemical constants”, Butterworths Sci. Publ., p. 79(1959).

- [12] Watanabe, T. and Sato, T.: "Expansion characteristics of montmorillonite and saponite under various relative humidity conditions", *Clay Sci.*, Vol. 7, pp. 129-138 (1988).
- [13] Kozaki ,T., Inada, K., Sato, S. and Ohashi, H.: "Diffusion mechanism of chloride ions in sodium montmorillonite", *J. Contaminant Hydrol.*, Vol. 47, pp. 159-170(2001).
- [14] Kozaki, T., Sato, Y., Nakajima, M., Kato, H., Sato, S., and Ohashi, H.: "Effect of particle size on the diffusion behavior of some radionuclides in compacted montmorillonite". *J. Nucl. Mater.*, Vol. 270, pp. 265–272(1999).
- [15] Verwey, E. J. W. and Overbeek, J. T.: "Theory of the stability of lyophobic colloids", Elsevier, Amsterdam(1948).
- [16] Olphen, H.: "Clay colloid chemistry, 2nd ed.", John Wiley & Sons, New York, pp. 3-8(1977).
- [17] Pusch, R.: "Microstructural evolution of buffers", *Eng. Geol.*, Vol. 54, pp. 33-41(1999).
- [18] Dufey, J. E. and Laudelout, H. G.: "Self-diffusion of sodium on clay surface as influenced by two other alkali cations", *J. Colloid and interface Sci.*, Vol. 52, No. 2, pp. 340-344(1975).
- [19] Titiloye, J. O., and Skipper, N. T.: "Computer simulation of the structure and dynamics of methane in hydrated Na-smectite clay", *Chemi. Physi. Lett.*, Vol. 329, pp. 23-28(2000).
- [20] Kozaki, T., Fujishima, A., Saito, N., Sato, S., and Ohashi, H.: "Effects of dry density and exchangeable cations on the diffusion process of sodium ions in compacted montmorillonite", *Proc. of 6th International Workshop on key Issues in Waste Isolation Research*, Paris, France, pp. 215-222(2001).
- [21] Kozaki, T., Fujishima, A., Sato, S. and Ohashi, H.: "Self-diffusion of sodium ions in compacted sodium montmorillonite", *Nucl. Technol.*, Vol. 121, No. 1, pp. 63-69(1998).
- [22] Kozaki, T., Adachi, Y., Inada, K., Sato, S. and Ohashi, H.: "Diffusion behavior of  $\text{Ca}^{2+}$  ions in compacted Na-montmorillonite", *Sci. Basis Nucl. Waste Manage.* XXIV, pp. 629-635(2001).

- [23] Kozaki, T., Saito, N., Fujishima, A., Sato, S., and Ohashi, H.: "Activation energy for diffusion of chloride ions in compacted montmorillonite", *J. Contam. Hydrol.*, Vol. **35**, No. 1-3, pp. 67-75(1998).