

圧縮ベントナイトにおける  
重水の実効拡散係数の活性化エネルギー  
— 透過拡散試験と分子動力学シミュレーションの比較 —

(研究報告)

2002年5月

核燃料サイクル開発機構  
東海事業所

本資料の全部または一部を複製・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

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)  
2002

圧縮ベントナイトにおける重水の実効拡散係数の活性化エネルギー  
- 透過拡散試験と分子動力学シミュレーションの比較 -

(研究報告)

鈴木 寛\*1, 佐藤治夫\*1, 石寺孝充\*1, 藤井直樹\*2, 河村雄行\*3

要旨

圧縮ベントナイト中における重水の実効拡散係数の活性化エネルギーを取得するために、温度 298-333 K の条件下で透過拡散試験を行った。クニピアFベントナイトを圧縮成型(乾燥密度 0.9 および 1.35 Mg/m<sup>3</sup>)すると、スメクタイト粒子が圧縮方向に垂直に選択的配向性を示す。そこで、配向方向に平行な方向と垂直な方向のそれぞれの拡散方向について拡散試験を行った。重水の実効拡散係数は異方的であり、その乾燥密度に対する変化はトリチウム水の結果と調和的であった。また、実効拡散係数の活性化エネルギーは、19-25 kJ/mol 程度であり、バルク水中の重水の拡散の活性化エネルギー(18 kJ/mol)よりもやや大きな値であった。スメクタイト-水混合物の分子動力学シミュレーションにより、水分子の活性化エネルギーの間隙水中における空間分布を計算したところ、スメクタイト表面近傍(2nm 以内)の水の活性化エネルギー(18-23 kJ/mol)は、沖合のそれ(16 kJ/mol)に比べ大きかった。拡散経路の乾燥密度に対する変化を考慮すると、シミュレーションの結果は、乾燥密度とともに活性化エネルギーが増加することを示しており、拡散試験の結果をよく再現していた。

---

\*1 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

\*2 名古屋大学 大学院

\*3 東京工業大学 大学院

Activation energy of diffusivities for deuterated water in compacted sodium-bentonite.

Through-diffusion experiment and molecular dynamics simulation

S. Suzuki<sup>\*1</sup>, H. Sato<sup>\*1</sup>, T. Ishidera<sup>\*1</sup>, N. Fujii<sup>\*2</sup>, K. Kawamura<sup>\*3</sup>

#### Abstract

In order to quantify effect of temperature on diffusivity of deuterated water (HDO) in compacted sodium-bentonite, through-diffusion experiments were conducted at elevated temperature from 298 to 333 K. Kunipia F (Na-montmorillonite content > 98 wt. %; Kunimine Industry Co.) was compacted to a dry density of 0.9 and 1.35 Mg/m<sup>3</sup>. Since smectite flakes were perpendicularly oriented to a direction of compaction, anisotropy of diffusivity was investigated parallel and normal to the preferred orientation of smectite. Effective diffusion coefficient  $D_e$  of HDO was larger for a diffusional direction parallel to the preferred orientation than normal to that for both dry densities. These results well agreed to the previously reported ones for tritiated water. Activation energies of  $D_e$  in compacted bentonite increased with increasing dry density in the range of 19 - 25 kJ/mol which was slightly larger than that in bulk water (18 kJ/mol). This relationship can be considered to be due to both the pore structure development and high activation energy of water (18-23 kJ/mol) in the vicinity of smectite surface (within 2 nm) on the basis of molecular dynamics simulations.

---

\*1 Radiochemistry Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center

\*2 Nagoya University

\*3 Tokyo Institute of Technology

## 目次

1. 緒言 .....	1
2. 実験方法 .....	2
2.1. 圧縮ベントナイトの成型と含水方法 .....	2
2.2. 拡散試験システムの構成 .....	3
2.3. 循環型透過拡散試験システムによる拡散試験方法 .....	4
2.4. 拡散理論と拡散係数の導出 .....	5
2.5. スメクタイトー水混合系の分子動力学シミュレーション .....	6
3. 結果 .....	7
3.1. 透過拡散試験法による重水の実効拡散係数と活性化エネルギーの導出 .....	8
3.2. ベントナイト間隙水中における水の自己拡散係数の活性化エネルギー .....	8
4. 議論 .....	9
4.1. 重水とトリチウム水の実効拡散係数の比較 .....	10
4.2. ベントナイトの間隙構造と拡散経路 .....	12
4.3. 拡散の活性化エネルギー .....	13
4.4. 性能評価への応用 .....	14
5. 結言 .....	15
参考文献 .....	16
付録 .....	28

表と図の目次

Table 1 Experimental conditions.....	18
Table 2 Effective diffusion coefficient of HDO.....	19
Fig. 1 A SEM photograph of cross-section of compacted bentonite.....	20
Fig. 2 Schematic illustrations of the flow-through diffusion system.....	21
Fig. 3 Break-through curves of HDO. ....	22
Fig. 4 Arrhenius plot of $D_e$ of HDO. ....	23
Fig. 5 A snap shot of clay-water complex by molecular dynamics simulation.....	24
Fig. 6 Spatial distribution of self-diffusion coefficient and activation energy by MDs...25	
Fig. 7 Effective diffusion coefficient of HDO and HTO plotted as a function of dry density. .....	26
Fig. 8 Illustrations of microstructure of bentonite and diffusional pathways.....	27

## 1. 緒言

高レベル放射性廃棄物の地層処分における安全評価項目の1つとして、放射性核種の緩衝材中における物質移行の評価がある。これまで、緩衝材中の核種の実効拡散係数は、物質移行を特徴づける重要なパラメーターの一つとして使用されてきた（核燃料サイクル開発機構, 1999 : 以下, JNC, 1999）。実効拡散係数は地質環境（地下水の塩濃度, 処分場周辺の温度等）による影響を受けると考えられるが、温度と実効拡散係数の関係を調べた研究は少ない。例えば, H12 レポートにおいては, 性能評価は温度 333 K をリファレンスケースとして行われているが, 温度 333 K における実効拡散係数のデータがないので, 緩衝材中の拡散の活性化エネルギーを 15 kJ/mol と仮定して, 室温で取得された拡散係数を外挿して設定されている。しかし, ベントナイト中において拡散の活性化エネルギーが乾燥密度や拡散種により変化する例が報告されており（例えば, Kozaki et al., 1998a), 実効拡散係数の活性化エネルギーを求めることは, 緩衝材の性能評価における設定値の科学的信頼性向上の観点から重要である。

これまで, 拡散の活性化エネルギーは, 主に非定常拡散試験法により見かけの拡散係数に対して取得されてきた。拡散種によらず, 乾燥密度とともに活性化エネルギーが高くなり, また, その値は, バルク水中の拡散の活性化エネルギーと同程度か, やや高い傾向がある（Kozaki et al., 1996; 1998a, b; 2001）。特に, Cs は乾燥密度が 1.8 Mg/m<sup>3</sup> では活性化エネルギーが 53 kJ/mol 程度と大変高く, 性能評価の設定に使用されている値よりも著しく大きい（Kozaki et al., 1996）。しかしながら, Cs や Sr などの見かけの拡散係数は, 収着の温度依存性の影響を含んでいる可能性があるため, 厳密には実効拡散係数の活性化エネルギーとは等しくないと考えられる。したがって, 温度制御下で透過拡散試験を行い, それぞれの拡散種に対して実効拡散係数の活性化エネルギーを直接取得する必要がある。著者らの知る限りにおいて, 高温条件下で実効拡散係数の取得を試みた例は, Pusch et al.

(1989)だけである。しかし、Pusch et al. (1989)は、循環型の透過拡散試験システムにより、温度 363K で Na, U の透過拡散試験を行っているが、実効拡散係数の活性化エネルギーの取得には至っていない。

本研究では、298-333 K の範囲で透過拡散試験を行い、ベントナイト中の重水の実効拡散係数の活性化エネルギーを取得した。性能評価においてはトリチウム水の実効拡散係数が設定値に使用されている。重水は水の安定同位体であり、トリチウム水のアナログ物質として使用できることが期待でき、したがって、求めた実効拡散係数や活性化エネルギーを性能評価に使用することが可能であると考えられる。また、分子動力学シミュレーションにより、ベントナイトの間隙水中における水分子の拡散の活性化エネルギーを理論的に導出し、実験結果との比較から、拡散メカニズムについて検討した。

## 2.実験方法

### 2.1. 圧縮ベントナイトの成型と含水方法

Table 1 に試験条件をまとめた。本研究では、ベントナイト試料としてクニピアF(クニミネ工業(株);スメクタイト含有率>98 重量%)を使用した。拡散メカニズムおよび活性化エネルギーに対するベントナイトの乾燥密度の影響を調べるために、乾燥密度を0.9または1.35 Mg/m<sup>3</sup>に設定した。これらの乾燥密度は、間隙構造と乾燥密度の関係やJNC (1999)の性能評価における緩衝材のリファレンスケースを考慮して設定されている(鈴木, 佐藤, 印刷中 a;鈴木他, 2001)。リファレンスケースでは、ケイ砂混合ベントナイトとして、クニゲル V1(クニミネ工業(株))に対して、30 重量%のケイ砂を混合し、飽和含水時の乾燥密度 1.6 Mg/m<sup>3</sup> の条件になるように、ケイ砂混合ベントナイトを圧縮成型したものを仕様例としている。この仕様例における、スメクタイト集合体部分の有効乾燥密度(部分スメクタイト密度)は、約 0.9 Mg/m<sup>3</sup> と見積もられる(鈴木他, 2001)。一方、乾燥密度 1.35 Mg/m<sup>3</sup> の条件は、ベントナイト中のほとんどの間隙サイズが層間距離と同程度になると予測される



乾燥密度である(鈴木他, 2001).

これまで, クニピアFを使用した透過拡散試験において, ベントナイトの圧縮成型方向に対応した実効拡散係数の異方性が報告されている(Sato, in press). 走査型電子顕微鏡により圧縮ベントナイトの断面を観察すると, 圧縮方向に垂直な方向に層状のス멕タイトの配向構造が観察される(Fig. 1). そこで, 重水の実効拡散係数を, 2種類の乾燥密度の条件で, ス멕タイトの配向方向に対して平行な方向(P)と垂直な方向(N)について取得した. 供試体の断面形状は, 角形または円形であった. また, 拡散試験時の温度は, JNC(1999)の性能評価が 333 K (60°C)で行われていることを考慮して, 298, 313, 323, 333 K の条件で行った.

## 2.2. 拡散試験システムの構成

Fig. 2a に循環型透過拡散試験システムの構成図を示す. 2つの溶液貯留容器と拡散セルは, プラスチックチューブ(シリコン, PTFE チューブ)で接続されている(Fig. 2a). 溶液貯留容器はアクリル製で, 拡散源として拡散物質を溶解させた試験溶液を含む高濃度側貯留容器(H-reservoir), および, 拡散媒体を透過した拡散物質の量を定量するための低濃度側貯留容器(L-reservoir)の2種類の貯留容器で構成される. 貯留容器の容積は, 100 ml(L)および500 ml(H)である. 貯留容器内の試験溶液は, チューブポンプにより, 拡散媒体の高濃度側および低濃度側の側面をそれぞれ独立に循環する.

Fig. 2b に拡散セル(アクリル樹脂製)の模式断面図を示す. 中央に試料フォルダーがあり, その両側に貯留容器との接続部を含むフィルターフォルダーが設置されている. フィルターフォルダーと試料室はボルト止めされている. フィルターには, ポリプロピレン製多孔質フィルターを使用しているが, 含水膨潤時にベントナイトが流出するのを防ぐために, 試料室とプラスチックフィルターの間にメンブランフィルター( $\phi$ 25 mm x 0.1 mm, 孔径 0.22  $\mu$ m: MILLIPORE, Cat. No. GVWP04700)を設置している.

試料溶液は、拡散セル下部に設置された溶液注入口よりプラスチックフィルターに注入され、フィルター内部を通過して上部の溶液排出口から溶液貯留容器に戻る。試料溶液の循環中に、高濃度側では溶液内から拡散物質が、メンブランフィルターを透過してベントナイト試料断面に供給され、一方、低濃度側では、ベントナイト試料からメンブランフィルターを通して、拡散物質が試料溶液内に供給される。

温度 298 ~ 333 K の条件で拡散試験を行うために、拡散セルのみが恒温槽内に設置されており、貯留容器は外部の室温条件下に設置されている。溶液を循環させる際、貯留容器内の溶液の温度は拡散セルの温度よりも低いので、溶液がチューブ内を流れている間に設定温度まで熱せられるように、チューブを長くし、また、溶液流量（約 5 ml/hour）を十分遅くなるように設定した。

### 2.3. 循環型透過拡散試験システムによる拡散試験方法

粉末状のベントナイトを、含水膨潤後の供試体の乾燥密度が 0.9 または 1.35 Mg/m<sup>3</sup> になるように、油圧ラムと専用治具により圧縮成型し、拡散セルの試料フォルダーに設置した。拡散セルを組み立てた後、チューブポンプによりイオン交換水を循環させ 2 週間含水させた。その後、拡散セルを真空容器内(-50kg/m<sup>2</sup>)に2週間静置した。含水が終了した拡散セルを、透過拡散試験システムに組み込み、拡散試験を開始した。

拡散セルを組み立て試験システムのフローラインに組み込んだ後、高濃度側貯留容器に拡散物質を入れない状態でポンプを始動させ、溶液が循環することや、チューブ接合部から漏れがないことを確認する。確認後、ポンプを一度停止させ、高濃度側貯留容器に重水(99.7%;和光純薬)を投入し、容器内の溶液が均質に混合するようにボトルを振とうする。数時間静置した後、ポンプを始動させ実験開始する。定期的に低濃度側および高濃度側貯留容器より試料を採取し、重水を定量する。

溶液貯留容器より、任意時間経過毎に約 1ml の試験溶液を採取する。試料を ATR セルを装備した FT-IR で測定し、測定後の試料を再び溶液セル内に戻す。ATR 法による重水の定量下限値は、 $2.6 \times 10^{-2} \text{ M}$  であった。なお、FT-IR による重水の定量方法の詳細については付録 I を参考にさせていただきたい。

試験を開始すると、時間と共に低濃度側貯留容器内の溶質濃度が増加する。溶質濃度があらかじめ設定された限界濃度に達したら、低濃度側容器内の溶液と拡散物質を含まない溶液とを交換し、溶質濃度を 0 にすることで、以下の境界条件を維持した。

$$\begin{aligned} C_p^1, C_p^2 &= \text{const.}; t \geq 0 \\ C_p^1 &\gg C_p^2 \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 $C_p^1$ 、 $C_p^2$  はベントナイト供試体端部の間隙水中の濃度で、前者が高濃度側、後者が低濃度側の溶質濃度を示す。このような制御方法では濃度の時間変化はノコギリ歯状になる。溶液を交換してから、限界濃度（高濃度側溶液濃度の 5%）に達するまでを 1 期間とし、 $n$  回目の溶液交換時の溶質濃度を  $C_n$  とすると積算透過量は、次式で表される。

$$Q(t) = \frac{V}{A} \left( C_L(t) + \sum_{n=1}^m C_{n-1} \right); C_{\bar{0}} = 0 \quad (2)$$

ここで、 $C_L(t)$  は時刻  $t$  における低濃度貯留容器内の溶質濃度 [mol/L] で、 $V$  および  $A$  は溶液体積 [L] および試料断面積 [ $\text{m}^2$ ] である。一方、高濃度容器内では時間と共に溶質濃度が減少するが、本試験では無視できる程度であった。

#### 2.4. 拡散理論と拡散係数の導出

定常状態においてはフィックの第一法則より，拡散フラックスは次のように表される (Crank, 1975; Muurinen et al., 1987; Oscarson, 1994).

$$J = -D_e \frac{\partial C_p}{\partial x} \quad (3)$$

ここで， $\partial C_p / \partial x$  は間隙水中の溶質の濃度勾配で，定常状態においては位置  $x$  に依らず一定である．拡散実験の境界条件は式 (1) のように保持されているので，実効拡散係数は，式 (4) のように表される．

$$D_e = -J \frac{l}{\Delta C_p} \quad (4)$$

ここで， $l$  は供試体の厚さ (0.005 m) であり，拡散フラックス  $J$  は破過曲線の傾き  $dQ(t)/dt$  より決定できる． $\Delta C_p$  はベントナイト試料両端における間隙水中の溶質濃度の差で，次式のように表される．

$$\Delta C_p = C_p^1 - C_p^2 \cong -C_H \quad (5)$$

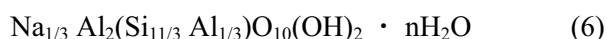
ここで，ベントナイト供試体両端の間隙水中の重水濃度 ( $C_p^1$ ,  $C_p^2$ ) とフィルター間隙水中の重水濃度 ( $C_H$ ,  $C_L$ ) が等しいことと，式 (1) の境界条件を仮定した．

## 2.5. スメクタイトー水混合系の分子動力学シミュレーション

スメクタイト表面近傍の水は，バルク水と異なる物性を持つ可能性がある (例えば, Sposito and

Prost, 1982). そこで, 分子動力学法により, スメクタイト表面近傍における水分子の自己拡散係数およびその活性化エネルギーの分布について調べた. 分子動力学法 (Molecular Dynamics Simulation; MD 法) は, 与えられた相互作用のもとで個々の粒子を運動させ, それぞれの粒子の座標と速度の時間変化から諸性質を決定する方法である. 分子動力学シミュレーションの結果と様々な実験結果を対比することで, 観測の妥当性やそのモデルの検証ができる. ここでは, シミュレーションと拡散試験から得られる拡散係数の活性化エネルギーを比較する. なお, 分子動力学法に関する詳細については河村(1990)または鈴木, 河村(2001)を参考にさせていただきたい.

分子動力学シミュレーションは, 温度, 圧力一定 (NPT アンサンブル) で行われた. 温度は 298, 343 または 373 K, また, 圧力は 0.1 MPa に制御されている. 最初, 20 万ステップ (80 ピコ秒) 以上の予備計算を行い, 系が熱平衡状態に達していることを確認した後, 20 万ステップの計算を行い, 自己拡散係数を計算した. シミュレーションは, バイデライト (beidellite) の化学組成を持つ 2 八面体型スメクタイトについて行われた. 理想的なバイデライトの化学組成式は,



で表される. ここで,  $n$  は水分子数 ( $n=5000$  分子) である.

なお, 分子動力学シミュレーションには並列計算機用プログラム MXDORTOP を使用した. 並列計算機は 4 台の PC/AT 互換機 (CPU: Pentium III; 700MHz) を TCP/IP 接続した自作の並列計算機を使用し, 合わせて並列計算用ソフトウェア MPI/Pro (MPI Software Technology, Inc.) を使用した.

### 3. 結果

### 3.1. 透過拡散試験法による重水の実効拡散係数と活性化エネルギーの導出

Fig. 3 に 温度 313 K における重水の透過曲線の例を挙げる. それぞれの乾燥密度, 拡散方向の条件において, 積算透過量が直線的に増加しており, 定常状態に達しているとみなすことができる. 最小二乗法により拡散フラックスを導出し, 式(4)より実効拡散係数を計算した (Table 2). 同じ乾燥密度, 拡散方向の条件で比較すると, 温度が高いほど実効拡散係数が大きい. 一方, 同じ温度の条件で比較すると, 乾燥密度が低いほど, また, 配向方向に平行な方向への実効拡散係数が大きい. また, 乾燥密度が  $1.35 \text{ Mg/m}^3$  で, 拡散方向 P の条件の方が,  $0.9 \text{ Mg/m}^3$  で拡散方向 N の条件よりも, 実効拡散係数が大きい傾向がある.

Fig. 4 に, 実効拡散係数のアレニウスプロットを示す. 一般に拡散現象は, 熱活性化過程であるので, 式(7)が成り立つと仮定してベントナイト中の拡散の活性化エネルギーを計算した.

$$D_e = D_e^0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right) \quad (7)$$

ここで,  $D_e^0$  は前指数項,  $E_{act}$  は拡散の活性化エネルギー,  $R$  は気体定数 ( $8.314 \text{ J K/mol}$ ),  $T$  は全体温度 [K] である. 活性化エネルギーは  $19\sim 25 \text{ kJ/mol}$  程度で, 拡散方向に対する変化はほとんどなく, 乾燥密度が高いほど大きい傾向がある.

### 3.2. ベントナイト間隙水中における水の自己拡散係数の活性化エネルギー

Fig. 5 に分子動力学シミュレーションによるスメクタイト-水混合物のユニットセルの瞬間構造を示す. この系では, ユニットセルあたり1層のスメクタイトが含まれている. シミュレーションでは周期境界条件を付してあるため, 図の例では見かけ上, 単層が中心付近で分割され, セルの左右両端にあるように見える. スメクタイトの単層-単層間の距離は約  $11 \text{ nm}$  で, 温度による変化は無視できる

程度であった。

水分子の自己拡散係数は、酸素の平均二乗変位 $\langle R^2(t) \rangle$ (式 8.2)から、アインシュタインの公式(式 8.1)より求められる。

$$D_{self} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle R^2(t) \rangle \quad (8.1)$$

$$\langle R^2(t) \rangle = \frac{1}{N_s} \sum_{l=0}^{N_s-1} \frac{1}{N_j} \sum_{i=1}^{N_j} |\mathbf{r}_i(t+t_0+l\Delta\tau) - \mathbf{r}_i(t_0+l\Delta\tau)|^2 \quad (8.2)$$

平均二乗変位は、時間 $t$ が小さな値では $t^2$ に比例して増加するが、やがて時間の一次関数になる。そこで、平均二乗変位が時間に比例して増加する部分について、線形最小二乗法によりその傾きを求め、自己拡散係数を求めた。Fig. 6aには、温度 298K から 373K における、間隙水中の水分子の自己拡散係数分布の例を示す。各温度について、スメクタイト表面から数 nm 以上離れた位置の自己拡散係数はほぼ一定であるが、表面に近づくにつれ小さな値を示す。次に、温度 298K から 373K の範囲で自己拡散係数の活性化エネルギーを計算した。表面から数 nm 以上離れた領域の活性化エネルギーは 16 kJ/mol 程度の値を示すが、表面近傍は 23kJ/mol 程度であった。この値の差は、90%の信頼区間で検定したところ、有意に異なる値であると言える(Fig. 6b)。

#### 4. 議論

拡散試験の結果からは、圧縮ベントナイト中における重水の実効拡散係数は異方的であったが、その活性化エネルギーは拡散方向に依存していなかった。また、スメクタイト-水混合系の分子動力学シミュレーションからは、スメクタイト表面近傍の水分子の拡散の活性化エネルギーは、表面から十分に離れた位置に比べ高いことがわかった。これらの結果に基づいて、ベントナイト中における重水の拡散メカニズムを考察する。まず、ベントナイトの間隙構造や拡散経路とこれらの結果の関係について考察を進めるが、クニピア F ベ

ントナイト中の重水の実効拡散係数に関する研究は、著者らの知る限り本研究以外にないので、過去のトリチウム水の実効拡散係数の結果も併せて考察を進めていく。したがって、重水とトリチウム水の試験結果の等価性が示された後で、ベントナイトの間隙構造と拡散経路の関係について議論する。

#### 4.1. 重水とトリチウム水の実効拡散係数の比較

最初に、室温における重水とトリチウム水の実効拡散係数を比較し、重水とトリチウム水の実効拡散係数の等価性について考察する。トリチウム水 (HTO) は、JNC (1999) の性能評価において、その実効拡散係数が設定値として使用されているほか、非吸着性物質としてベントナイトの構造因子の研究に使用される (Oscarson, 1994; Choi and Oscarson, 1996)。また、すでに乾燥密度依存性や温度依存性についていくつかの研究があるので、トリチウム水と重水の結果の等価性が証明できれば、ベントナイト中での拡散メカニズムを考える上で、多くの知見を得ることができる。さらに、このことは、重水がトリチウム水のアナログ物質として使用でき、またその結果をトリチウム水の結果の代わりに使用することを示す。

Fig. 7 にクニピアFベントナイト中のトリチウム水および重水の実効拡散係数を乾燥密度に対してプロットした。Sato (in press) は、トリチウム水の実効拡散係数がスメクタイトの配向に依存していることを報告している (■, ▲)。また、圧縮されたクニピアFにおけるトリチウム水の実効拡散係数の研究例は少ないので、In-diffusion 法により得られた見かけの拡散係数からも、次式を仮定して、実効拡散係数を導出した (△, ▽)。

$$De = (\varepsilon + \rho Kd) Da = \varepsilon Da \quad (9)$$



ここで、トリチウム水の収着の分配係数は 0 ml/g であると仮定した。拡散方向は圧縮方向に対して平行なので、見かけの拡散係数より得られた実効拡散係数は、Sato (in press)の底面に垂直な方向の拡散係数に相当する。本研究で取得された重水の実効拡散係数(●, ▼)は、トリチウム水の結果とほぼ同じ値であり、乾燥密度依存性、異方性もよく一致している。これらのことから、室温付近においては、重水とトリチウム水の試験結果は等価であるとみなすことができる。また、Fig. 7 に示した直線は、最小二乗法で求めた実効拡散係数と乾燥密度の関係で、それぞれの拡散方向について経験的に次式のような指数則(誤差は最小二乗誤差)で表される。

$$P: D_e^P = (0.9 \pm 0.1) \times 10^{-9} \exp\{-(1.3 \pm 0.1)\rho_{dry}\} \quad (\rho_{dry} = 0.9 - 1.5 \text{ Mg/m}^3) \quad (10.1)$$

$$N: D_e^N = (1.7 \pm 0.3) \times 10^{-9} \exp\{-(2.4 \pm 0.2)\rho_{dry}\} \quad (\rho_{dry} = 0.2 - 1.8 \text{ Mg/m}^3) \quad (10.2)$$

このように、乾燥密度に対する依存性は、拡散方向が配向方向に垂直な場合(N)の方が、平行な場合(P)よりも大きい。

次に拡散係数の活性化エネルギーの等価性について議論する。鳥養(1996)では、クニピアF中のトリチウム水の見かけの拡散係数の活性化エネルギーを取得した。間隙率は温度により変化しないと考えられるので、式(9)のように、見かけの拡散係数と実効拡散係数の活性化エネルギーは同じ値を与えると考えられる。鳥養(1996)は、トリチウム水の活性化エネルギーは、乾燥密度 1.0 - 2.0 Mg/m<sup>3</sup> の範囲で、16-20 kJ/mol 程度で、またバルク水中のトリチウム水の活性化エネルギー(19 kJ/mol)と同等か低い値であったことを報告している。本研究では、重水の実効拡散係数の活性化エネルギーは 19-25 kJ/mol であり、鳥養(1996)に比べやや高い値であったが、最小二乗誤差を考慮すると、有意な差はないと判断できる。以上のように、重水とトリチウム実効拡散係数の乾燥密度依存性、活性化エネルギーの比較により、重水とトリチウム水の拡散係数はほぼ等価であると結論することができる。

#### 4.2. ベントナイトの間隙構造と拡散経路

圧縮されたクニピアFベントナイト中の重水およびトリチウム水の拡散の異方性は、ベントナイトの間隙構造の異方性と関連していると考えられる (Fig. 1; Sato, in press). このような異方的な拡散挙動およびその乾燥密度依存性を理解するために、圧縮ベントナイト中の拡散経路について考察する。

まず、拡散経路となるベントナイトの間隙構造の乾燥密度に対する変化について考察する。X線回折法による研究から (Pusch et al., 1990; Kozaki et al., 1998b; 鈴木他, 2001), 圧縮ベントナイト中の間隙は少なくとも2種類ある。ここでは、鈴木他 (2001) に従い、それらを層間間隙 (interlamellar space) と粒子間間隙 (interstitial space) と呼ぶ。底面間隔 (すなわち、スメクタイト単層厚さ  $d$ ) と層間間隙サイズの和の乾燥密度に対する変化から、乾燥密度が高くなるに従い、粒子間間隙が選択的に減少すると考えられている (鈴木他, 2001)。このような描像に基づいて考案された微細構造モデルに従い (鈴木他, 2001), 次式により粒子間間隙サイズ  $L$  を計算する。

$$L = n\delta \left( \frac{1}{(1+\lambda)^2} \frac{\rho_{clay}}{\rho_{dry}} - 1 \right) - (d_{(001)} - \delta)(n-1) \quad (11)$$

ここで、 $n$  は積層体の積層数、 $d_{(001)}$  は底面間隔、 $\lambda$  は積層体端面間の距離と積層体の底面方向の長さの比、 $\delta$  はスメクタイト単層の厚さ (1nm)、 $\rho_{clay}$ ,  $\rho_{dry}$  はそれぞれスメクタイトの結晶密度 (2.88 Mg/m<sup>3</sup>) およびベントナイトの乾燥密度である。パラメータ  $\lambda$  が 0.05 の時、X線回折法の結果を最もよく表すことができる。乾燥密度 0.9 および 1.35 Mg/m<sup>3</sup> の条件における底面間隔  $d_{(001)}$  は、乾燥密度に依らず一定で、1.88 nm (鈴木他, 2001) であ

る。積層体あたりの積層数が、5-10層程度 (Pusch et al., 1990) であると仮定すると、粒子間間隙サイズ  $L$  の大きさは、6.0~11.1 nm ( $0.9 \text{ Mg/m}^3$ ) および 1.2~1.4 nm ( $1.35 \text{ Mg/m}^3$ ) と求めることができる。このように、粒子間間隙サイズは、乾燥密度が高くなると小さくなる。さらに、幾何学的に粒子間間隙が全間隙率に対して占める割合を見積もると、60% ( $0.9 \text{ Mg/m}^3$ ) および 22% ( $1.35 \text{ Mg/m}^3$ ) と見積もられる (鈴木他, 2001)。このように、乾燥密度が  $1.35 \text{ Mg/m}^3$  の条件では、層間間隙が主要な拡散経路となり、一方、乾燥密度が  $0.9 \text{ Mg/m}^3$  の条件では、層間間隙と粒子間間隙の両方が拡散経路となると考えられる。

Fig. 8 に、選択的配向を伴うベントナイト中の拡散経路を模式的に示した。Fig. 1 の観察に基づけば、スメクタイトの積層体は複雑に重なっていると考えられる。拡散方向が配向方向に平行な場合、乾燥密度  $0.9 \text{ Mg/m}^3$  では、層間間隙(A)、スメクタイト表面近傍(B)または粒子間間隙(C)を拡散経路とするケースが考えられる (Fig. 8a)。高い乾燥密度では、粒子間間隙が層間間隙よりもやや大きい程度なので、粒子間間隙(C)は無視でき、A や B などの拡散経路が卓越するものと考えられる (Fig. 8c)。拡散方向が配向方向に垂直な場合、層間間隙(A')や粒子間間隙(B')のような拡散経路が考えられる (Fig. 8b)。拡散方向が配向方向に平行な場合に比べ、拡散経路は屈曲しており、より複雑であると考えられる。Fig. 7 で示された重水およびトリチウム水の実効拡散係数の異方性と乾燥密度依存性は、Fig. 8 のような間隙構造モデルを用いた理論計算からもよく再現される (鈴木他, 2001)。以上のように、実効拡散係数の異方性は拡散経路の異方性に起因している。

#### 4.3. 拡散の活性化エネルギー

分子動力学シミュレーションからは、スメクタイト表面近傍の水分子の自己拡散係数の活性化エネルギー (18-23 kJ/mol) が、沖合 (16 kJ/mol) に比べ高いことが示された。また、重水の実効拡散係数の活性化エネルギーは 19-25 kJ/mol であり、乾燥密度が高いほどやや大きな値であった。鳥養 (1996) でも拡散の活性化エネルギーは乾燥密度が高くなると、わずかながら大きくなる傾向が

あった。

活性化エネルギーと乾燥密度の関係は、前節でも考察した拡散経路と関係があると考えられる。ここで、スメクタイト表面から 1 nm の範囲を、“表面近傍”と定義して、表面近傍以外の間隙の全間隙(層間+粒子間間隙)に対する割合を見積もる。この定義では、層間間隙は全て‘表面近傍’と定義される。乾燥密度 0.9 Mg/m<sup>3</sup> の条件では、全間隙の 40-50%が“沖合”に相当するが、乾燥密度 1.35 Mg/m<sup>3</sup> の条件では 0%であった。このように、乾燥密度 1.35 Mg/m<sup>3</sup> の条件における、重水の拡散の活性化エネルギーは“表面近傍”の活性化エネルギーを示していると考えられる。実際、重水のバルク水中の拡散の活性化エネルギー(18kJ/mol)に比べ、ベントナイト中の拡散の活性化エネルギーは高い。これに対し、乾燥密度 0.9 Mg/m<sup>3</sup> の条件では、‘表面近傍’以外の拡散経路の寄与がある分、やや活性化エネルギーが低くなったと考えられる。このように、拡散経路と間隙内の拡散の活性化エネルギーの分布を考えることで、実効拡散係数の活性化エネルギーの乾燥密度依存性を解釈することができる。ただし、本研究の条件では、活性化エネルギーの変化は小さかったが、これは‘表面近傍’とそれ以外の活性化エネルギーの差(2-7 kJ/mol 程度)はわずかであったためと考えられる。

#### 4.4. 性能評価への応用

これまで、高温条件下における実効拡散係数のデータがなかったため、性能評価においては活性化エネルギーを 15 kJ/mol と仮定して、処分場環境下の実効拡散係数(温度 333K)を設定していた。本研究では、先の設定値より高めの 19-25 kJ/mol の活性化エネルギーが得られた。Kozaki et al. (1998) は、いくつかの拡散種に対して見かけの拡散係数の活性化エネルギーを求めているが、同じ乾燥密度であれば、Cs を除いては、大きくは変化していない。したがって、求められた活性化エネルギーは、重水の実効拡散係数の値であるが、その他の拡散種についても実用上、適用可能であると考えられる。ただし、Cs のように大きく異なる例も報告されているので、実効拡散係

数の設定に必要な核種について、温度制御下で透過拡散試験を行い、活性化エネルギーを取得する必要がある。

また、ベントナイト中の重水の実効拡散係数が間隙構造の異方性と関係あることも示された。このような実効拡散係数および間隙構造の異方性は、圧縮されたクニゲル V1 ベントナイトでは顕著でないことが分かっている(Sato, in press)。これは、クニゲルV1では顕著な選択的配向性がないためであると考えられている。地層処分時の緩衝材においても、クニゲルV1のような未精製のベントナイトが使用される可能性が高いので、性能評価において実効拡散係数の異方性を考慮する必要性は低いと考えられる。

## 5. 結言

温度 298-333 K の条件下で透過拡散試験法により圧縮ベントナイト中の重水の実効拡散係数の活性化エネルギーを取得した。重水の実効拡散係数はスメクタイトの配向方向に依存しており、その乾燥密度に対する変化はトリチウム水の結果と調和的であった。また、実効拡散係数の活性化エネルギーは、19-25 kJ/mol 程度であり、バルク水中の重水の拡散の活性化エネルギー(18 kJ/mol)よりも大きな値であった。分子動力学シミュレーションにより、水分子の活性化エネルギーの間隙水中の空間分布を計算した。活性化エネルギーの乾燥密度に対する変化を考察したところ、拡散試験の結果と一致する傾向であった。

おわりに、本研究を進めるに当たり、助力していただいた処分研究部の皆様に謝意を表す。

参考文献

- J. -W. Choi and D. W. Oscarson: "Diffusive transport through compacted Na<sup>-</sup> and Ca-bentonite", *Jour. Cont. Hydrol.*, 22, 189-202 (1996).
- J. Crank: "The Mathematics of Diffusion", 2nd ed., Pergamon Press, Oxford, pp.44-68 (1975).
- 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—", 分冊3, JNC TN1400 99-023 (1999).
- 河村雄行: "パソコン分子シミュレーション—分子動力学実験入門—", 海文堂, (1990)
- T. Kozaki, H. Sato, A. Fujishima, S. Sato and H. Ohashi: "Activation energy of cesium in compacted sodium montmorillonite", *J. Nucl. Sci. Technol.*, 33, 522-524 (1996).
- T. Kozaki, N. Saito, A. Fujishima, S. Sato and H. Ohashi: "Activation energy for diffusion of chloride ions in compacted sodium montmorillonite", *J. Cont. Hydrol.*, 35, 67-75 (1998a).
- T. Kozaki, A. Fujishima, S. Sato and H. Ohashi: "Self-diffusion of sodium ions in compacted sodium montmorillonite", *Nuclear Tech.*, 121, 63-69, (1998b)
- T. Kozaki, K. Inada, S. Sato and H. Ohashi: "Diffusion mechanism of chloride ions in sodium montmorillonite", *Jour. Cont. Hydrol.*, 47, 159-170 (2001).
- A. Muurinen, P. Pentilla-Hiltunen and J. Rantanen: "Diffusion mechanism of strontium and cesium in compacted bentonite", In: Bates, J. K. and Seefeldt W. B. (eds.), *Materials Research Society Symp. Proc.* 84, 803-812 (1987).
- D. W. Oscarson: "Surface diffusion: Is it an important transport mechanism in compacted clays?", *Clays Clay Minerals*, 42, 534-543 (1994).
- R. Pusch, O. Karnland and A. Muurinen: "Transport and microstructural phenomena in bentonite clay with respect to the behavior and influence of Na, Cu, and U", SKB

- Technical report TR 89-34, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm (1989).
- R. Pusch, O. Karnland and H. Hokmark: "GMM -a general microstructural model for qualitative and quantitative studies of smectite clays", SKB Technical report TR 90-43, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm (1990).
- H. Sato: "The effect of pore structural factors on diffusion in compacted sodium bentonite", Materials Research Society Symp. Proc., in press
- H. Sato, T. Ashida, Y. Kohara, M. Yui and N. Sasaki: "Effect of dry density on diffusion of some nuclides in compacted sodium bentonite", J. Nucl. Sci. Tech., 29, 873-882 (1992).
- G., Sposito and R., Prost: "Structure of water adsorbed on smectites", Chem. Rev., 82, 6, 553-573 (1982)
- 鈴木覚, 藤島敦, 上野健一, 市川康明, 河村雄行, 藤井直樹, 柴田雅博, 佐藤治夫, 北山一美: "圧縮ベントナイトの微細構造のモデル化と MD-HA 結合解析法の拡散問題への適用", 粘土科学, 41, 2, 43-57 (2001)
- 鈴木覚, 河村雄行: "分子動力学法による Na 型スメクタイトの層間水の振動スペクトルの研究", JNC TN8400 2001-005 (2001)
- 鈴木覚, 佐藤治夫: "圧縮ベントナイト中のストロンチウムイオン, ヨウ化物イオン, 重水の実効拡散係数の塩濃度依存性", (核燃料サイクル開発機構技術資料として印刷中 a)
- 鈴木覚, 佐藤治夫: "循環型透過拡散試験システムの製作と透過拡散試験方法の改良", JNC TN 8410 2001-028 (2001)
- 鳥養祐二: "地層処分工学障壁材ベントナイト中の水の特性評価に関する研究", 北海道大学, 博士論文, 111-137 (1996)

Table 1 Experimental conditions. “P. O.” is “preferred orientation of smectite”

Experimental Conditions	
Bentonite	Kunipia F (Kunimine Industry)
Dry density [Mg/m <sup>3</sup> ]	0.9, 1.35
Diffusant Concentration [M]	HDO: 1.4 - 2.7
Solution	ion-exchanged water
Temperature [K]	298, 313, 323, 333
Diffusional direction	P: Parallel to P.O. N: Normal to P.O.
Size of specimen	P: cross section: 17.5 x 17.5 mm thickness : 5 mm N: cross section: $\phi$ 20 mm thickness : 5 mm



Table 2 Effective diffusion coefficients for HDO with respect to experimental temperature, dry density and diffusional direction.

$D_e$ [ x 10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup> /s]		Temperature [K]				Activation
$\rho_{dry}$ [Mg/m <sup>3</sup> ]	Diffusional Direction	298	313	323	333	Energy [kJ/mol]
0.9	P	2.8 ± 0.1	3.3 ± 0.0	4.8 ± 0.0	6.1 ± 0.1	19 ± 4
	N	1.6 ± 0.0	1.8 ± 0.0	2.6 ± 0.0	3.7 ± 0.1	21 ± 5
1.35	P	1.7 ± 0.0	2.2 ± 0.0	2.9 ± 0.0	4.6 ± 0.1	23 ± 5
	N	0.84 ± 0.03	0.95 ± 0.01	2.0 ± 0.0	2.2 ± 0.1	25 ± 7

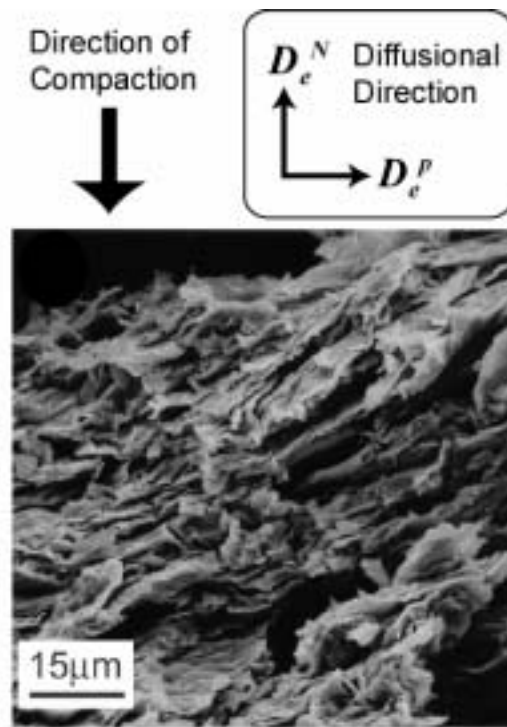


Fig. 1 A typical SEM photograph of cross section of compacted bentonite (saturated with solution and the freeze-dried). Preferred orientation of smectite flakes was observed normal to direction of compaction.

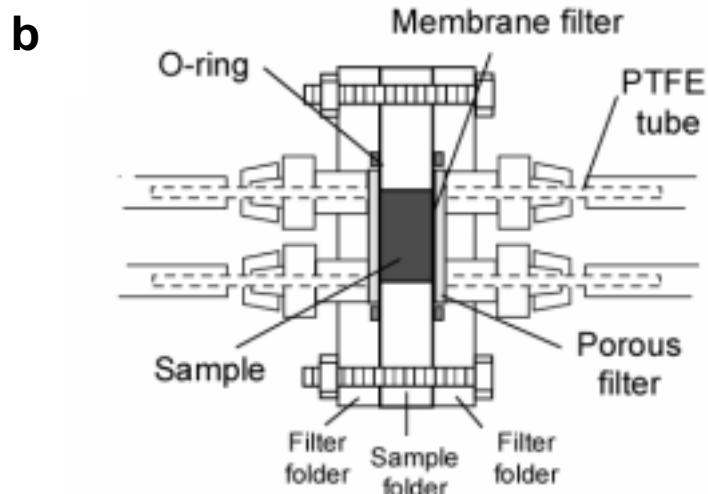
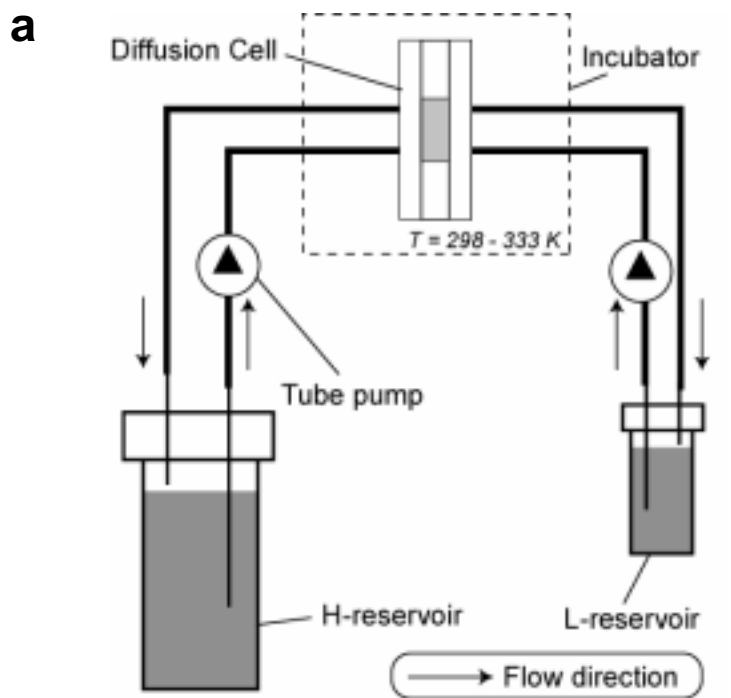


Fig. 2 (a) Schematic illustrations of the flow-through diffusion system. A diffusion cell is put into incubator to maintain experimental temperature from 298 to 333 K. (b) A cross section of diffusion cell.

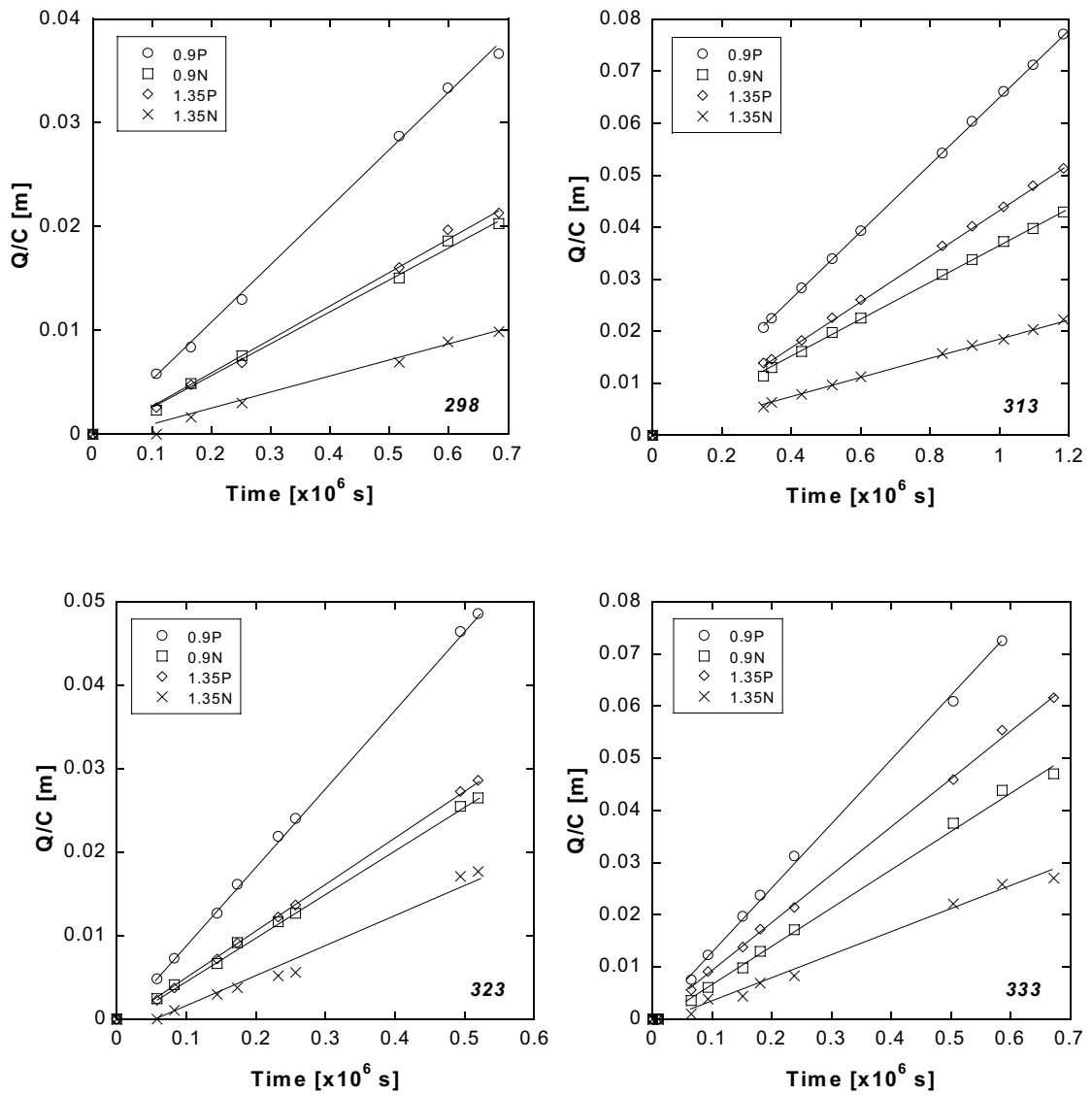


Fig. 3 Break-through curves for deuterated water at elevated temperature. Inset numbers are temperature [K].

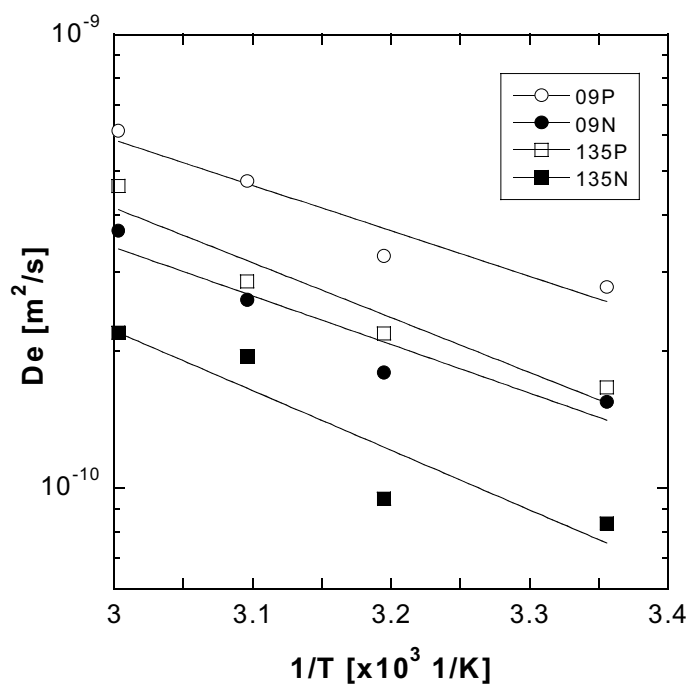


Fig. 4 Arrhenius plot of effective diffusion coefficients of deuterated water.

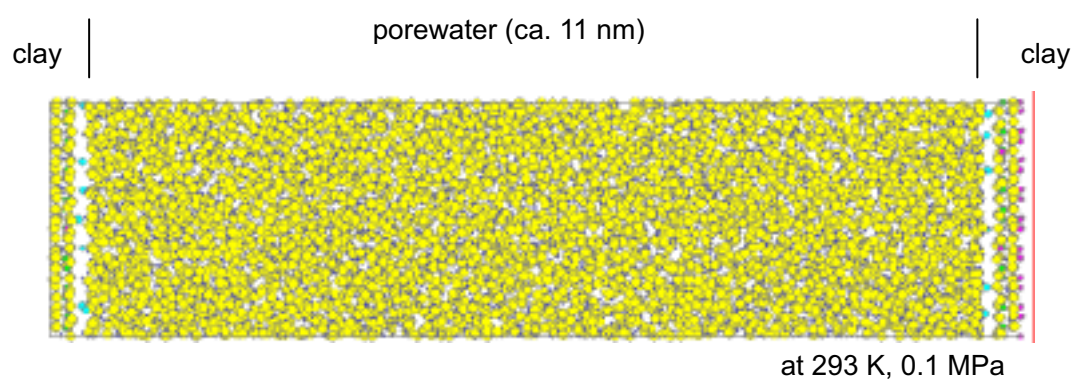


Fig. 5 A snapshot of clay-water complex projected to (010). There are 5000 water molecules in the interlayer space (ca. 11 nm).

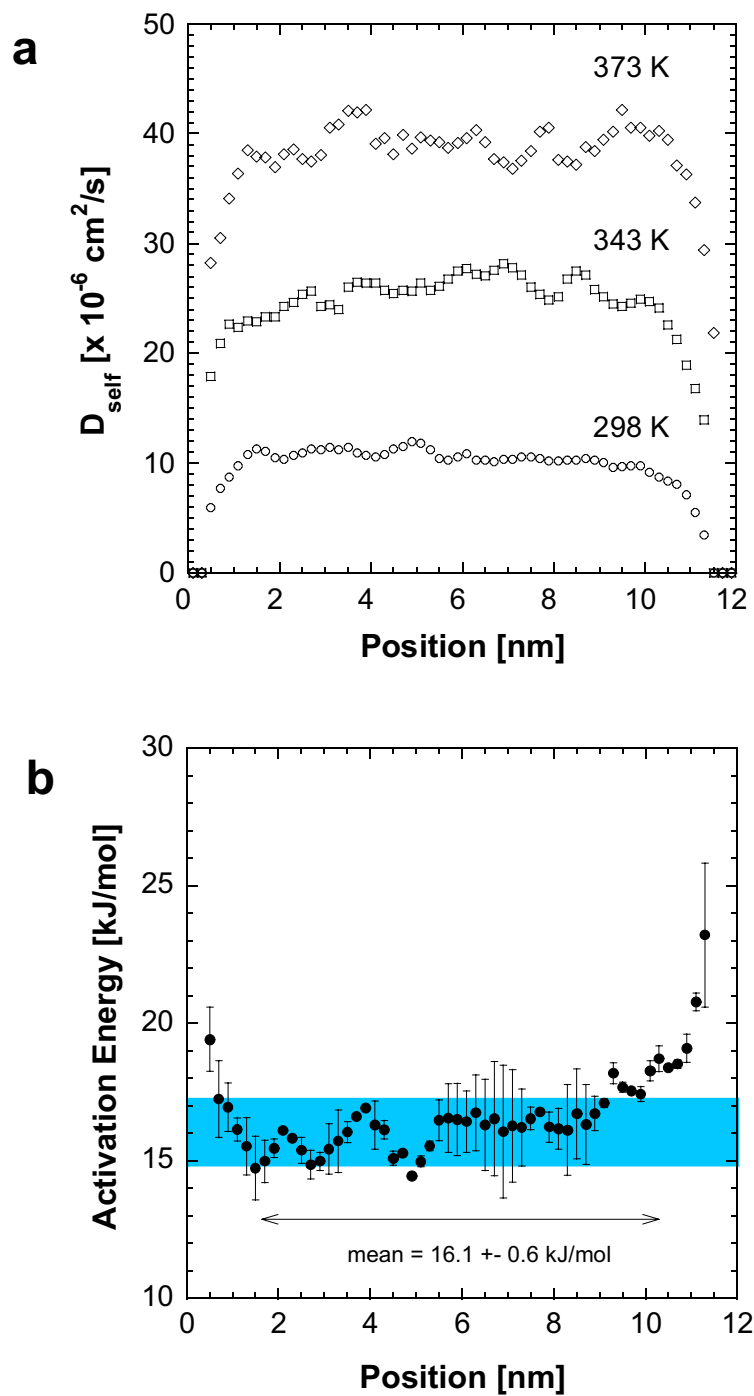


Fig. 6 Results of MD simulations. (a) Spatial distribution of self-diffusion coefficients of water molecule. “Position” was distance from left edge of the unit cell in Fig. 5. (b) Distribution of activation energy (298 – 373 K). Shaded part corresponds to average  $\pm 2\sigma$  of activation energy in the range of 2-10 nm.

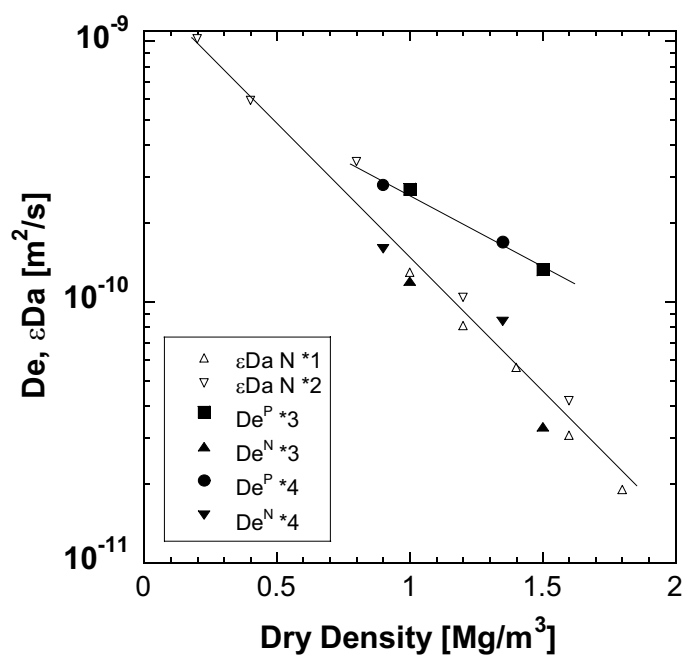


Fig. 7 Effective diffusion coefficients of deuterated and tritiated water in compacted bentonite (Kunipia F) at room temperature plotted as a function of dry density. \*1: Torikai (1996), \*2: Sato et al. (1992), \*3: Sato (2001), \*4: this study.



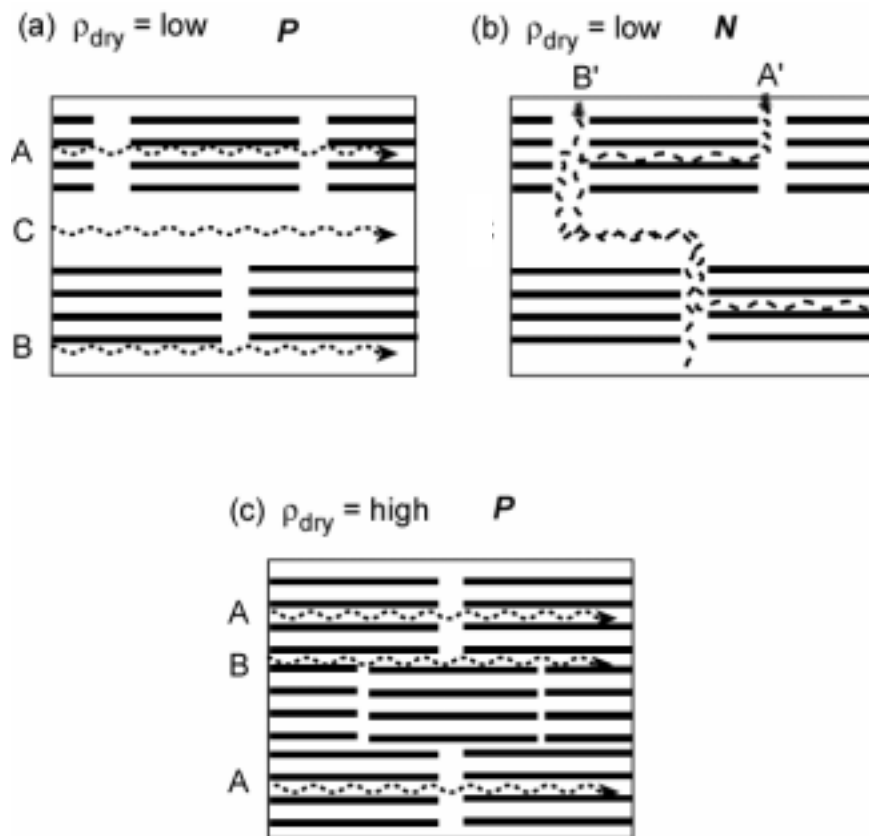


Fig. 8 Illustrations of microstructure of bentonite and diffusional pathways.



付録



## 付録 I. フーリエ変換型赤外分光装置による重水の定量

### I.1. 測定原理

赤外吸収スペクトル測定の原理を以下に示す。試料に連続的な波長（波数）分布を持つ赤外線を透過させると、試料に含まれる分子結合、構造に応じて特定波長（波数）の赤外光が吸収される。重水を例にすると、重水の O-D 結合は、波数  $2508\text{cm}^{-1}$  を最大とする赤外吸収ピークを示す。光源から発生する赤外光は連続的な波長分布を持つが、その強度は波長（波数）に依存して変化する。そのため、実際の測定では、赤外吸収を参照光（バックグラウンドまたはリファレンスと呼ぶ）に対する透過率または吸光度で表す。透過率  $T$  と吸光度  $A$  の定義は次式の通りである。

$$T(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} \quad (\text{A1})$$

$$A(\nu) = -\ln T(\nu)$$

ここで、 $\nu$  は波数（波長の逆数： $\text{cm}^{-1}$ ）で、 $I_0$  および  $I$  は波数  $\nu$  における参照光と試料を透過した赤外光の強度を示す。すなわち、赤外光の波数に対して透過率または吸光度をプロットし、赤外吸収スペクトルを得る。

普通、参照光の測定は大気に対して行われるが、大気以外の媒体（例えば液体）について参照光を測定することも原理的に問題ない。例えば、普通水に含まれるわずかな重水のスペクトルを取得する場合、大気の参照光に対して試料を測定すると普通水の吸収ピークが大きいため、重水の吸収スペクトルを判別することは容易ではない (Fig. A1a)。これに対して、普通水の参照光に対して試料を測定すると、重水の吸収ピークだけを測定することが可能である (Fig. A1b)。試料溶液に電解質（塩化ナトリウム等； $0.05 \text{ mol/L}$  以上）が

含まれている場合、水の構造が変化するため、水溶液の赤外吸収スペクトルは普通水のスペクトルとは異なる (Fig. A1c). この場合、同じ溶液条件で、重水を含まない試料をバックグラウンドとし、共存する電解質の影響を取り除くことができる (マトリックスマッチング). また、次式のような差スペクトルの計算でも、共存する電解質の影響を取り除くことが可能である.

$$A = -\ln\left(\frac{I}{I_e}\right) = -\ln\left(\frac{I}{I_0} \cdot \frac{I_0}{I_e}\right) = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) + \ln\left(\frac{I_0}{I_e}\right) = A_{sample} - A_{elec} \quad (A2)$$

ここで、 $A$ ,  $A_{sample}$ ,  $A_{elec}$  は、それぞれ電解質溶液に対する試料、純水に対する試料、純水に対する電解質溶液の吸光度であり、 $I$ ,  $I_e$ ,  $I_0$  は、それぞれ重水を含む試料、重水を含まない電解質溶液、純水を透過してきた赤外光の強度である. すなわち、純水に対して電解質溶液および試料のスペクトルを測定し、後に演算することが可能である.

本研究では、全反射分光法 (Attenuated Total Reflectance Spectroscopy ; ATR 法) により重水の赤外吸収スペクトルを測定した. ATR 法は、水溶液中の溶質の赤外吸収スペクトルを測定するのに適した方法である. 非常に高い屈折率を持つ結晶 (ATR 結晶 : KRS-5, ZnSe 等) からできたプリズムに対して、臨界角以上の角度で赤外光を入射すると、ATR 結晶と試料または大気の界面で多数回の反射を繰り返しながら、赤外光が ATR 結晶中を透過する (Fig. A2). 反射の際に、界面で試料により赤外光が吸収されるので、ATR 法により赤外吸収スペクトルを測定することが可能である.

## I. 2. 測定方法

Perkin Elmer 社製 FT-IR System 2000 による重水の測定方法は以下の通りである. まず、ATR セルに重水を含まない試験溶液 (イオン交換水等) を入れ、バックグラウンド測定を行う. 次に、ATR セルに定量したい試料を入れて、試料を測定する. 本測定に必要な

溶液量は約 1 ml であった。

次に、重水のスペクトルの解析手順を示す。ここでは、Galactic 社製スペクトル解析ソフトウェア Grams32 を使用した。測定した赤外スペクトルの電子ファイルを、Grams32 専用のファイル形式に変換する。この状態では、縦軸の単位が透過率で表されているので、吸光度に変換する。重水の赤外吸収ピークは振動数  $2508\text{cm}^{-1}$  であるので (Fig. A3a)、ベースライン補正等を行った上で、ソフトウェアで吸光度を測定する。

重水の検量線を Fig. A3b に示す。Lambert-Beer の法則より、吸光度  $A$  は、試料溶液中の重水濃度  $C$  と次式の関係がある。

$$A = \varepsilon dC \quad (\text{A3})$$

ここで、 $\varepsilon$  はモル吸光係数 [ $\text{m}^2/\text{mol}$ ]、 $d$  は試料長さ [ $\text{m}$ ] であるが、本手法による重水の定量においては、 $\varepsilon d$  は定数であると見なせる。すなわち、吸光度は濃度と比例関係にあるので、吸光度を調べることにより、未知溶液中の重水濃度を測定することができる。なお、検量線の経時変化は無視できる程度であった。

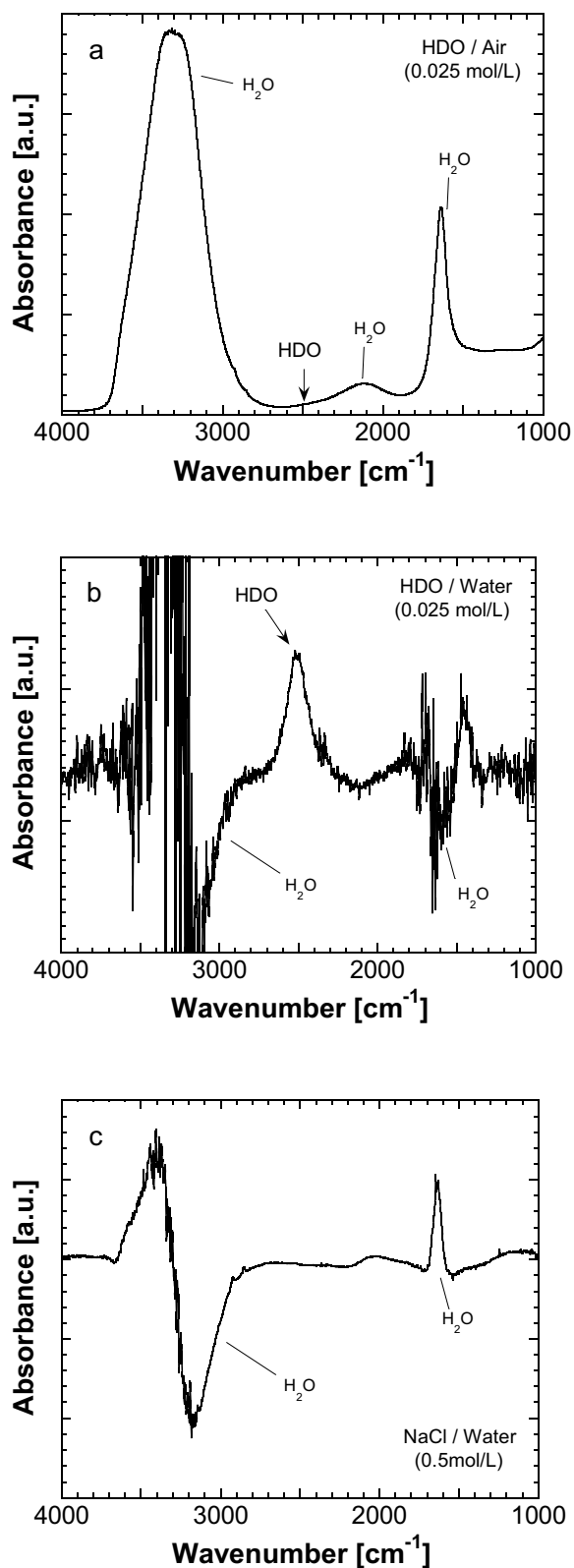


Fig. A1 Typical IR spectra of deuterated water (a) A spectrum with air as reference. (b) A spectrum with H<sub>2</sub>O water as reference. (c) NaCl solution (0.5 mol).



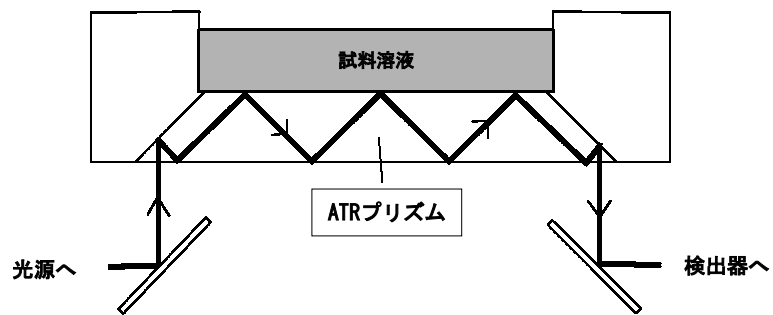


Fig. 2 A schematic cross-section of ATR cell. Light-path was drawn by a bold line.

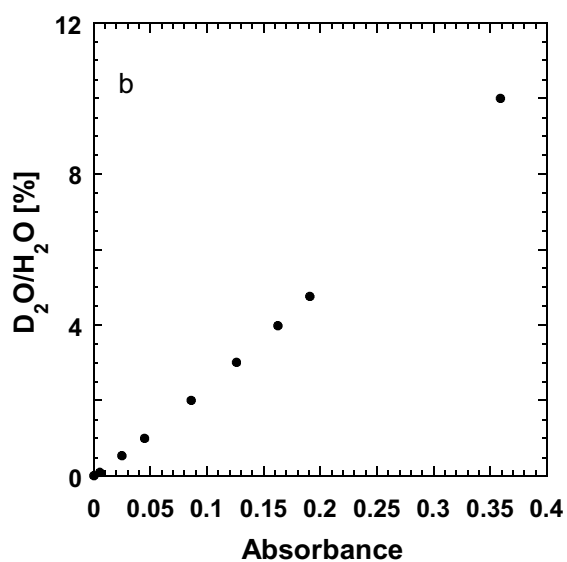
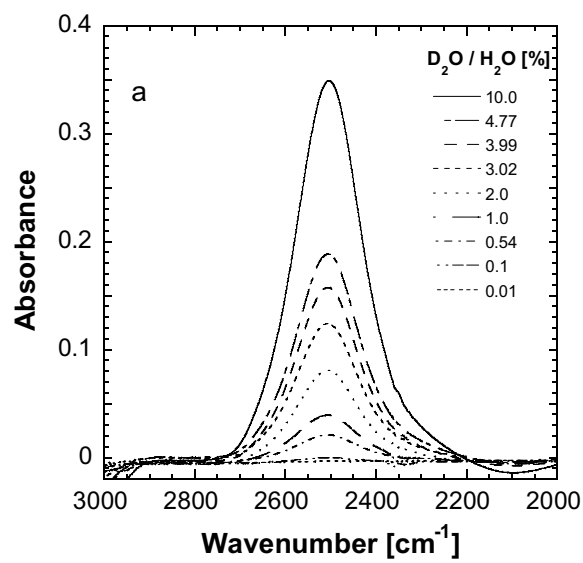


Fig. A3 (a) Absorption peak of O-D stretching plotted with respect to  $\text{D}_2\text{O}$  content (inset number). (b)  $\text{D}_2\text{O}$  content plotted as a function of intensity of absorption peak at  $2508 \text{ cm}^{-1}$ .

## 付録 II. 見かけの拡散係数の導出

見かけの拡散係数  $D_a^{net}$  を 'time-lag' 法により導出した(Crank, 1975). 見かけの拡散係数は定常状態の破過曲線を直線で近似した際の, 時間軸切片  $t_e$  より次式のように表される.

$$D_a^{net} = \frac{L_{net}^2}{6t_e} \quad (A4)$$

ここで,  $L$  は試料の長さである. Time-lag 法より求められる見かけの拡散係数を Table A1 にした.

Table A1 Apparent diffusion coefficient of deuterated water determined by "time-lag" method.

$D_a$ [ x 10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup> /s]		Temperature [K]			
$\rho_{dry}$ [Mg/m <sup>3</sup> ]	Diffusional Direction	298	313	323	333
0.9	P	4.5 ± 6.1	-	7.0 ± 2.3	-
	N	2.5 ± 2.2	-	5.3 ± 3.0	4.4 ± 3.4
1.35	P	1.4 ± 0.6	6.4 ± 3.7	2.4 ± 0.2	23 ± 54
	N	0.49 ± 0.12	2.9 ± 2.0	0.56 ± 0.14	1.6 ± 0.9

