

圧密したNa型モンモリロナイト中での Cs⁺イオンの移行挙動[†]

小崎 完^{††}、佐藤大樹^{††}、藤島 敦^{††}、佐藤正知^{††}、大橋弘士^{††}

高レベル放射性廃棄物の地層処分安全評価を行う上で重要な、ベントナイト緩衝材中の核種移行挙動を検討するため、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイト中のCs⁺イオンの見かけの拡散係数およびその拡散の活性化エネルギーを求めた。得られた拡散の活性化エネルギーは、32.9から52.9 kJ mol⁻¹であり、Cs⁺イオンの自由水中での拡散の活性化エネルギーより大きな値となった。また、活性化エネルギーは乾燥密度1.0、1.2 および1.4 × 10³ kg m⁻³のNa型モンモリロナイト試料ではほぼ一定の値を示すのに対し、乾燥密度がさらに増すとその値は増加した。これらのことは、Na型モンモリロナイト試料中のCs⁺イオンが自由水中とは異なった過程で拡散していることを示唆するものと考えられる。

一方、膨潤した圧密Na型モンモリロナイト試料の底面間隔をX線回折法により求めた。その結果、拡散の活性化エネルギーが一定である乾燥密度が1.0、1.2、1.4の試料では、Na型モンモリロナイト試料の層間に3水分子層が認められた。また、活性化エネルギーの値が増加傾向を示す乾燥密度1.6および1.8の試料では層間は2水分子層になることが明らかになった。このことから、Cs⁺イオンのNa型モンモリロナイト試料中の移行挙動に層間距離が影響を及ぼしている可能性が考えられる。

キーワード：活性化エネルギー、拡散、セシウム、モンモリロナイト、高レベル放射性廃棄物、地層処分、ベントナイト、温度依存性、密度依存性

For safety assessments of geological disposal of high-level radioactive wastes, it is important to study the migration behavior of radioactive nuclides in compacted bentonite. In the present study, the apparent diffusion coefficients and activation energies of the diffusion were determined for cesium ions in compacted montmorillonite, a major clay mineral in bentonite. The activation energies obtained in the present study were 32.9 to 52.9 kJ mol⁻¹, clearly higher than for the diffusion of cesium ions in free water, 16.2 kJ mol⁻¹. The activation energies for Na-montmorillonite specimens with dry densities of 1.0, 1.2, and 1.4 × 10³ kg m⁻³ were similar at approximately 34 kJ mol⁻¹. When the dry density of the Na-montmorillonite specimens increases, the activation energy also increases, to reach 52.9 kJ mol⁻¹ at 1.8 × 10³ kg m⁻³. These findings suggest that the cesium in the compacted Na-montmorillonite diffuses with a different process from that in free water.

Basal spacings were determined by the X-ray diffraction method for water-saturated, compacted Na-montmorillonite specimens. Three-water layer hydrate in the interlamellar space was observed for the Na-montmorillonite with dry densities of 1.0, 1.2, and 1.4 × 10³ kg m⁻³, where the activation energies for the diffusion were nearly constant. Only the two-water layer hydrate was found in the Na-montmorillonite with dry densities of 1.6 and 1.8 × 10³ kg m⁻³, in which the activation energy increases with the dry density. It is possible that the basal spacing could affect the migration behavior of cesium in compacted Na-montmorillonite.

Key Words: Activation energy, Diffusion, Cesium, Montmorillonite, High-level radioactive waste, Geological disposal, Bentonite, Temperature dependence, Density dependence

1. 緒言

地層処分は、使用済み核燃料の再処理から生じる高レベル放射性廃棄物の処分方法として現在最も有望視されている方法である[1,2]。この方法では、オーバーパックと呼ばれる金属製容器ならびに緩衝材と呼ばれ

る粘土による工学障壁と、安定した岩盤をはじめとした天然の障壁からなる多重の障壁によって、ガラス固化した高レベル放射性廃棄物を封じ込め、放射能が十分減衰するまでの安全性を確保することとしている。この中で、緩衝材には、オーバーパックに働く周囲からの応力の緩衝、地下水移動の抑止、廃棄物から放射性核種が溶出した場合にその移行を収着によって遅延させるなど多くの機能が求められており、これらの機能を長期にわたって維持できる材料が望まれている。

ベントナイトは、モンモリロナイトをその主たる粘

[†] Migration Behavior of Cesium in Compacted Sodium Montmorillonite, by Tamotsu Kozaki(kozaki@hune.hokudai.ac.jp), Hiroki Sato, Atsushi Fujishima, Seich Sato and Hiroshi Ohashi

^{††} 北海道大学工学部原子工学科 Department of Nuclear Engineering, Hokkaido University, 〒060 札幌市北区北13条西8丁目

土鉱物とする天然に産出する粘土であり、施工性や入手の容易さに富むとともに陽イオン吸着性が高く、圧密することにより止水性や自己シール性を高めることができる。従って、圧密ベントナイトは、緩衝材として有望視されており[3]、地層処分安全評価において、圧密したベントナイト中あるいはモンモリロナイト中の放射性核種の移行挙動に関する研究は極めて重要な検討課題の一つとなっている。このため、すでに、安全評価上問題となる放射性核種を中心に、吸着係数あるいは拡散係数といった各種データが多数報告されている[4-6]。特にCs⁺イオンについては、¹³⁷Csが処分直後から数百年の間高い放射能を有する核種であること、また¹³⁵Csが230万年の長い半減期を有する安全評価上重要な核種であることなどから、多くの研究[6-11]が精力的になされている。

一般に、水で飽和した圧密ベントナイトあるいはモンモリロナイト中には水を含んだ細孔が存在し、イオンはその中での拡散(細孔拡散)によって移行するものと考えられている。しかしながら、Cs⁺イオンについては、特に圧密度の高い試料において、このモデルによる計算値と実験値との間に大きな差が報告されている。Neretnieksら[5]、Kimら[8]、塚本ら[9]、Madsenら[12]は、この差を粘土に吸着したイオンがその表面を移行する表面拡散によるものと指摘している。一方、Oscarson[13]は、この差は圧密度の高い試料において吸着係数が低下することに起因するものであり、表面拡散の寄与は顕著でないと述べている。このような表面や層間の寄与を含めた詳細な拡散過程については、懸濁液中あるいは比較的低い圧密状態の試料に対して多くの報告[14-17]があるものの、地層処分環境のような高い圧密状態の粘土試料に関する研究は限られており、いまだ十分な説明がなされていない。

著者らは、Na型モンモリロナイトとその主たる交換性陽イオンであるNa⁺イオンに着目し、圧密したモンモリロナイト試料中でのNa⁺イオンの見かけの自己拡散係数の温度依存性より拡散の活性化エネルギーを求め、Na⁺イオンの移行挙動について検討を加えている[18]。その結果、拡散の活性化エネルギーは乾燥密度の増加とともに増加すること、また自由水中の拡散の活性化エネルギーと異なっていることを明らかにし、Na型モンモリロナイト中のNa⁺イオンは乾燥密度の影響を強く受けた、細孔拡散以外の拡散過程によって移

行している可能性を指摘した。

このように、モンモリロナイト試料中のイオンの拡散の活性化エネルギーは、その拡散過程を検討する上での重要な情報をもたらすものと考えられる。特に、Cs⁺イオンはNa⁺イオンと同じアルカリ金属イオンであり、モンモリロナイトに高い吸着性を示すことから、その活性化エネルギーの乾燥密度依存性は極めて興味深い。そこで、本研究では、圧密したNa型モンモリロナイト中でのCs⁺イオンの拡散実験を行い、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求めた。さらに、活性化エネルギー、モンモリロナイト試料の含水率ならびにX線回折法により求めた底面間隔の乾燥密度依存性から、圧密したNa型モンモリロナイト中でのCs⁺イオンの拡散過程について検討した。

2. 実験方法

粘土試料として、ベントナイトの主な構成鉱物であるNa型モンモリロナイト(クニミネ工業(株)製『クニピアF』)を用いた。実験に先立ち、クニピアFを精製した。精製は、20gの試料を約1 mol dm⁻³のNaCl溶液2 dm³に加え、約24時間攪拌し、これを静置してモンモリロナイトを沈殿させた後、上澄みを捨てるという操作を3回繰り返すことにより行った。

次に、Na型に置換したモンモリロナイト懸濁液を浸透膜(VISKASE SALES CORP製, UC36-32-100)の中に入れ蒸留水と接触させて、塩化物イオンの除去を行った。塩化物イオンの除去は、蒸留水を数日おきに交換しながら、硝酸銀水溶液による白濁反応が認められなくなるまで行った。塩化物イオンの除去後、モンモリロナイトを浸透膜より取り出し、約378 Kのオーブンで乾燥し、アルミナ乳鉢で粉碎して粒径を75~150 μm(100~200メッシュ)にそろえた。

以上の方法で調製したモンモリロナイト粉末を約378 Kで約24時間乾燥し、乾燥後アクリルセル中に圧縮成形し、所定の乾燥密度の直径20 mm、高さ20 mmの円柱状ペレットとした。さらにこれをFig. 1に示す膨潤用セル内に納め、蒸留水と接触させ約30日間室温で膨潤させ、乾燥密度で1.0、1.2、1.4、1.6および1.8 × 10³ kg m⁻³の試料を調製した。次に、あらかじめ所定の温度に設定しておいた膨潤完了後の試料のそれぞれ片面に、¹³⁷Csを含む1.0 × 10⁻³ mol dm⁻³のCsCl水

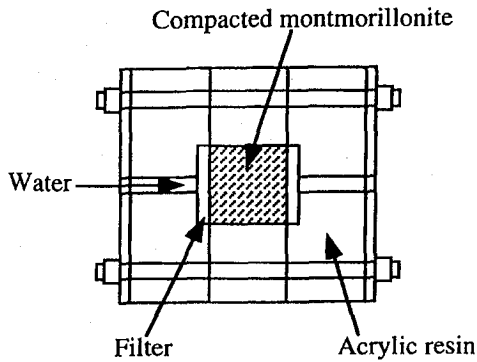


Fig. 1 Water saturation cell

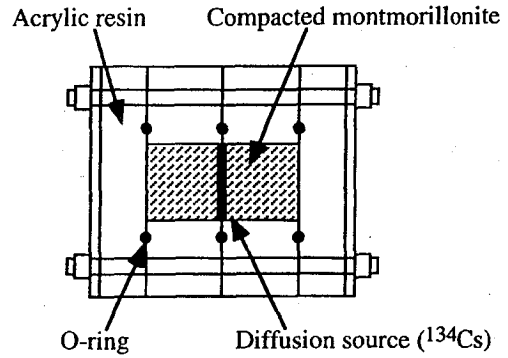


Fig. 2 Diffusion cell

溶液0.01 cm³ (約1.5 kBq) を均等に塗布し、Fig. 2に示すように塗布面を組みあわせて拡散対とし、278～323 Kで1.2日から43.0日間拡散させた。放射性トレーサーである¹³⁴Csには、京都大学原子炉実験所の圧気照射施設で放射化させて調製したCsClを用いた。放射化は、中性子束密度 $2.75 \times 10^{17} \text{ n s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ で60分間行った。

所定の時間、¹³⁴Csトレーサーを拡散させた後、拡散セルの片方の試料を押し出し治具に装着し、拡散源から0.50 mm ずつ押し出して、粘土試料を切断し薄片とした。なお、もう一方の粘土試料も同様に切断したため、一対のモンモリロナイト試料から二つの濃度分布を得た。薄片中の¹³⁴Csの定量には、Aloka (株) 製オートウェル型NaI(Tl)シンチレーションカウンターARC-380を用いた。試料およびBGの測定時間は、統計的誤差が±5%以内に収まるように、20分から60分間に設定した。

膨潤した圧密モンモリロナイト試料の底面間隔はX線回折法により決定した。測定は、モンモリロナイト試料を内部で膨潤させたアクリルチューブを、専用ホルダーを用いて回折装置に取り付けて行った。試料表面は、モンモリロナイト試料をチューブの片側から押し出し、余分の試料を削り取って整えた。測定は、Mac Science社製MXP³回折装置を用いて、Cu-K α 線で、 2θ が3～8°の範囲で行った。1サンプルの測定にかかった時間は、膨潤状態からのアクリルチューブの取り出しを含めて5分程度であった。

モンモリロナイト試料の含水率Wは、水で飽和した膨潤試料を378 Kで24時間乾燥させ、その前後の重量

から、次式を用いて求めた。

$$W = \frac{M_o - m}{M_o} \times 100, \quad (1)$$

ここで、 M_o は乾燥前のモンモリロナイト試料の重量(g)、 m は乾燥後のモンモリロナイト試料の重量(g)である。

3. 解析方法

¹³⁴Csの濃度分布から見かけの拡散係数を求めるために、以下のような解析を行った。

まず、拡散係数が濃度に依存せず一定であると仮定すると、一次元のFickの第2法則は、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (2)$$

で与えられる。ここで、 C は濃度、 x は拡散源からの距離(m)、 D は拡散係数(m²s⁻¹)、 t は拡散時間(s)である。

本研究では、トレーサーが試料の境界に到達しないように拡散時間を設定したので、試料の厚さは無限遠とみなせる。また、微量のトレーサを塗布したことから拡散源は、薄膜拡散源とみなせる。したがって、この条件下での(2)式の解は、

$$C(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (3)$$

となる[19]。ここで M は単位断面積あたりの拡散源の総量で、

$$M = \int_{-\infty}^{+\infty} C dx, \quad (4)$$

である。

(3)式の両辺の自然対数をとると、

$$\ln C = A - \frac{x^2}{4Dt}, \quad A = \ln \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \quad (5)$$

となる。そこで、縦軸に $\ln C$ 、横軸に x^2 をとり、濃度分布を直線で最適化することにより、傾き $-1/4Dt$ から拡散係数を決定した。なお、濃度 C として、放射能測定によって得られた1スライス片中の ^{134}Cs に対する計数率(cpm)を用いた。

4. 結果と考察

モンモリロナイト中の ^{134}Cs の濃度分布の一例をFig. 3に示す。トレーサー濃度の対数は距離の自乗に対し良い直線関係にあり、 Cs^+ イオンは(5)式に従った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、(5)式を用いて、粘土試料中の Cs^+ イオンの見かけの拡散係数 D_a を求めた。温度298 Kで得られた D_a を、Satoら[6]による報告値(拡散温度:室温、モンモリロナイト試料:クニピアF)とともにFig. 4に示す。

本研究で得られた温度298 Kの時の D_a は、 1.1×10^{-12} (乾燥密度 $1.8 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$) $\sim 1.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (乾燥密度 $1.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$)であり、同一試料で行ったSatoらの実験結果と比較すると、すべての乾燥密度において1.5 \sim 2.4倍高い値になっている。この原因として、Satoらがモンモリロナイト試料を未処理のまま使用したのに対して、本研究ではモンモリロナイト試料を精製したことにより未処理試料中に存在する Ca^{2+} イオンが除かれ、その影響が排除されたこと、また試料の粒径をそろえたことにより拡散経路の幾何学的因子の変化が生じたことなどが挙げられる。

一方、得られた D_a は、Satoらの実験結果と同様に粘土試料の乾燥密度の増加とともに減少する傾向を示した。モンモリロナイト内の間隙水中をイオンが拡散すると仮定した細孔拡散モデルでは、この減少傾向は乾燥密度の増加に伴う拡散経路の幾何学的因子の変化、すなわち拡散経路である間隙の割合(間隙率または空隙率)の減少、拡散経路のくびれの度合い(狭窄

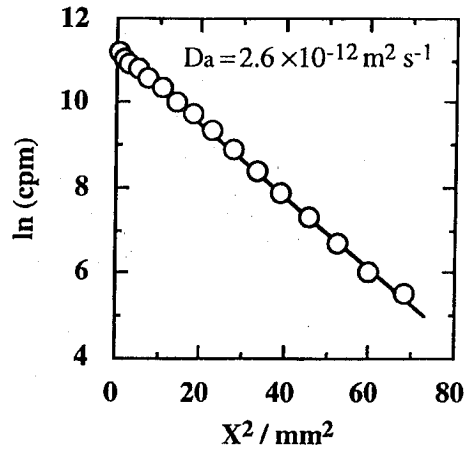


Fig. 3 Concentration profile of ^{134}Cs in the compacted Na-montmorillonite with dry density of $1.6 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ at 298 K; diffusion period, 13.0 d

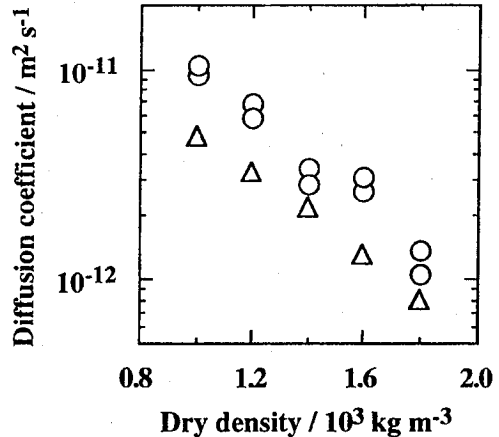


Fig. 4 Apparent diffusion coefficients of Cs^+ at 298 K by present authors, \circ ; and at room temperature by H. Sato, et al. [6], \triangle ; as a function of dry density

度)や曲がりの度合い(屈曲度)の増加によると説明されている[6]。しかし、 Cs^+ イオンについては、とくに高乾燥密度のモンモリロナイト試料において細孔拡散モデルで計算した拡散係数より大きな値が測定されることなどから、間隙以外の拡散経路として粘土鉱物表面に吸着したイオンがその表面を移行する表面拡散の存在が指摘されている[5, 8, 9, 12]。

乾燥密度の増加に伴う拡散経路の変化を検討するた

め、Cs⁺イオンの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求めた。見かけの拡散係数のアレニウスプロットをFig.5に示す。アレニウスプロットは、乾燥密度 $1.0 \sim 1.8 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ 、温度278~323 Kの範囲において良い直線性を示した。直線の傾きより得られた活性化エネルギーの乾燥密度依存性をFig.6に示す。得られた拡散の活性化エネルギーは $32.9 \sim 52.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、Cs⁺イオンの自由水中の拡散の活性化エネルギーである 16.2 kJ mol^{-1} [20]よりも大きな値を示した。また、活性化エネルギーは乾燥密度 $1.0, 1.2, 1.4 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ で 34 kJ mol^{-1} 程度を示したのに対し、乾燥密度が $1.6 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ を超えると増加傾向を示し、高乾燥密度試料における拡散経路の変化を示唆する結果となった。

間隙以外の拡散経路として、モンモリロナイトの層間および表面が考えられる。Jensenら[16]は、ゲル状のNa型モンモリロナイト試料中のCs⁺イオンの拡散係数を測定し、その値からCs⁺イオンの表面拡散係数を求め、さらにその活性化エネルギーが 16.9 kJ mol^{-1} であることを報告している。この値は、本研究で得られた活性化エネルギーである $32.9 \sim 52.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ よりも低く、圧密モンモリロナイト中のCs⁺イオンは、ゲ

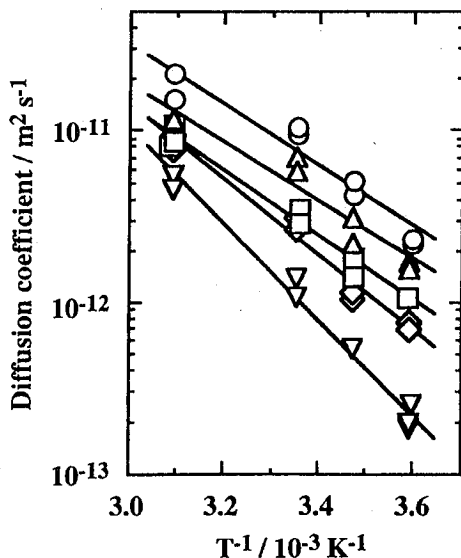


Fig. 5 Temperature dependence of the apparent diffusion coefficients of Cs⁺ in compacted Na-montmorillonite with dry densities of $1.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, ○; $1.2 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, △; $1.4 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, □; $1.6 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, ◇; $1.8 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, ▽

ル状試料中で認められる表面拡散とも異なった過程で移行していると考えられる。

一方、層間については、層間距離が層間水や層間イオンの拡散に及ぼす影響を考慮しなくてはならない。例えば、粉末のモンモリロナイト試料では、含水率の減少に伴い層間に3水分子を有する底面間隔 1.88 nm の状態から、層間に2水分子を有する底面間隔 1.56 nm の状態に変化することが知られている[21]。Madsenら[12]は、各種イオンの圧密ベントナイト中での見かけの拡散係数とその粘土試料の含水率の影響を受けていることから、粘土表面の影響を強く受けた拡散経路が存在することを指摘し、3水分子層を有する層間がその経路の一つである可能性について言及している。そこで、膨潤した圧密モンモリロナイト試料の底面間隔をX線回折によって調べた。Fig.7にX線回折のプロファイルを示す。また、ピーク位置より求めたモンモリロナイト試料の底面間隔を、測定されたモンモリロナイト試料の含水率とともにTable.1に示す。乾燥密度 1.0 および $1.2 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ の試料では、層間に3水分子層を有する 1.88 nm 前後の底面間隔であったのに対して、乾燥密度 1.6 および $1.8 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ の試料では、層間に2水分子層を有する 1.56 nm 前後の値を示した。また、乾燥密度 $1.4 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ の試料では、 1.57 と 1.80 nm の底面間隔の共存を示す2本のピークが認められた。前述の活性化エネルギーとの関連を見ると、3水分子層の存在する乾燥密度 $1.0 \sim 1.4 \times 10^3$

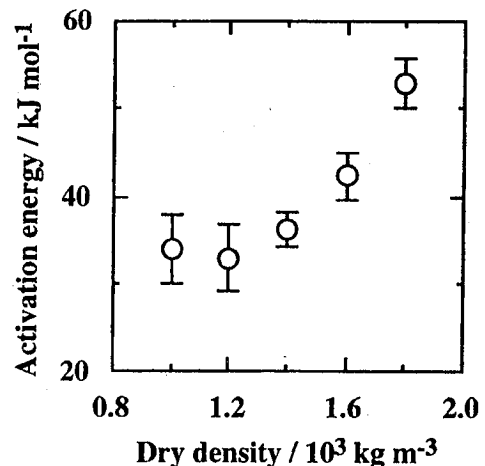


Fig. 6 Activation energies for diffusion of Cs⁺ in compacted Na-montmorillonite as a function of dry density

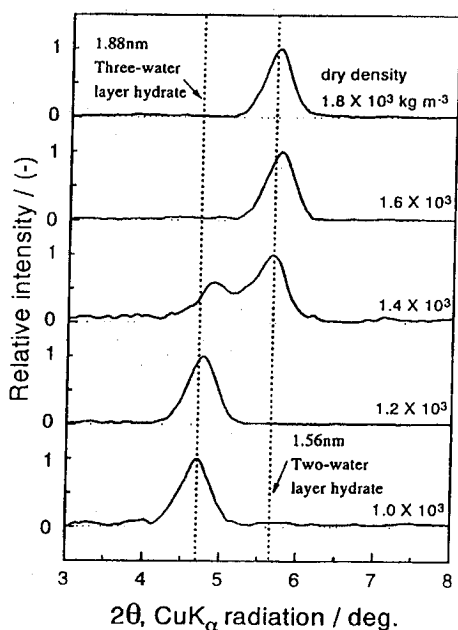


Fig. 7 X-ray diffraction profiles for water-saturated Na-montmorillonite with different dry density

kg m^{-3} の試料では活性化エネルギーはほぼ 34 kJ mol^{-1} であるのに対し、乾燥密度が $1.6 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ を超えて3水分子層が認められなくなると、活性化エネルギーは増加しており、活性化エネルギーに対するモンモリロナイト層間の関与を示唆する結果となった。

以上に述べたように、拡散の活性化エネルギーより圧密モンモリロナイト中のCs⁺イオンの移行挙動を検討すると、活性化エネルギーが自由水中の値より大きく、乾燥密度依存性を示したことから、Cs⁺イオンは、細孔拡散モデルで示された間隙水中というよりは、モンモリロナイト表面あるいはモンモリロナイト層間を移行している可能性が高いと考えられる。しかしながら、本研究では、活性化エネルギーを見かけの拡散係数より求めていることから、Cs⁺イオンのモンモリロナイトへの吸着係数が温度に依存している場合、その影響が活性化エネルギーに含まれていることも考慮しなくてはならない。この点については、今後詳細な検討を加える必要があると思われるが、自己拡散であるNa⁺イオンにおいても、Cs⁺イオン同様に活性化エネルギーの乾燥密度依存性が認められたこと[18]を考えると、本研究で得られたCs⁺イオンの活性化エネルギーの変化も、吸着係数の温度依存性以外の影響を

Table 1 Basal spacing and water content of Na-montmorillonite with different dry density

Dry density (10^3 kg m^{-3})	Basal spacing (nm)	Water content (%)
1.0	1.87 —	38.1
1.2	1.85 —	31.9
1.4	1.80 1.57	27.2
1.6	— 1.54	22.6
1.8	— 1.53	19.3

大きく受けたことによるものと考えられる。

5. 結論

高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全評価のための基礎研究として、圧密したNa型モンモリロナイト中のCs⁺イオンの見かけの拡散係数を測定した。得られたCs⁺イオンの見かけの拡散係数は、乾燥密度 $1.0 \sim 1.8 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ 、温度 $278 \sim 323 \text{ K}$ の条件下で、 $1.9 \times 10^{-13} \sim 2.1 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ となり、乾燥密度の増加とともに減少する傾向が認められた。

Cs⁺イオンの拡散の活性化エネルギーは、乾燥密度 $1.0 \sim 1.8 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ の範囲において $32.9 \sim 52.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、自由水中の拡散の活性化エネルギーである 16.2 kJ mol^{-1} よりも大きな値を示した。また、乾燥密度 $1.0, 1.2, 1.4 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ の試料ではほぼ一定の 34 kJ mol^{-1} 程度を示したのに対し、乾燥密度が $1.6 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ を超えると増加傾向を示し、高乾燥密度試料における拡散経路の変化を示唆する結果となった。

X線回折によるNa型モンモリロナイト試料の底面間隔の測定の結果、活性化エネルギーがほぼ 34 kJ mol^{-1} を示した乾燥密度 $1.0, 1.2$ および $1.4 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ の試料には、3水分子層が認められたのに対して、高い活性化エネルギーを示した乾燥密度 1.6 および $1.8 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ の試料では、2水分子層が認められ、活性化エネルギーに対するモンモリロナイト層間の関与を示唆する結果となった。以上の点から、圧密Na型モンモリロナイト中のCs⁺イオンは、細孔拡散モデルで示された間隙水中というよりは、モンモリロナイト表面あるいはモンモリロナイト層間を移行している可能性が高いと考えられる。

6. 謝辞

本実験の一部は、北海道大学アイソトープ総合センターおよび京都大学原子炉実験所において行った。ア

イソトープ総合センター、大西俊之教授、笠原茂枝官、野矢洋一技官ならびに京都大学原子炉実験所、森山裕丈教授、高田實彌助手に感謝申し上げる。

なお、本研究の一部は、文部省科学研究費補助金(奨励研究(A) 課題番号: 07780426) および財団法人東電記念科学技術研究所研究補助金により行ったものである。

7. 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, 東京(1987).
- [2] Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation: Research and development on geological disposal of high-level radioactive waste -First progress report-. PNC TN 1410 93-059 (1992).
- [3] Bucher, F., Müller-Vonmoos, M.: Bentonite as a containment barrier for the disposal of highly radioactive wastes. *Appl. Clay Sci.* **4**, 157-177 (1989).
- [4] Torstenfelt, B.: Migration of fission products and actinides in compacted bentonite. SKB Tech. Rep. 86-14, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. (1986).
- [5] Neretnieks, I.: Diffusivities of some constituents in compacted wet bentonite clay and the impact on radionuclide migration in the buffer. *Nucl. Technol.* **71**, 458-470 (1985).
- [6] Sato, H. et al.: Effect of dry density on diffusion of some radionuclides in compacted sodium bentonite. *J. Nucl. Sci. Technol.* **29**, 873-882 (1992).
- [7] Wanner, H. et al.: Project caesium - An ion exchange model for the prediction of distribution coefficients of caesium in bentonite. SKB Tech. Rept. 94-10, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. (1994).
- [8] Kim, H. et al.: Diffusivities for ions through compacted Na-bentonite with varying dry bulk density. *Waste Manage.* **13**, 303-308 (1993).
- [9] 塚本政樹, 大江俊昭: 地層処分条件における緩衝材中の核種移行挙動—イオン成分の吸着・拡散挙動と予備的長期予測手法の検討—. 電力中央研究所研究報告 T88033, 電力中央研究所(1988).
- [10] Oscarson, D. W. et al.: Sorption of cesium on compacted bentonite. *Clays Clay Miner.* **42**, 731-736 (1994).
- [11] Cho, W. J. et al.: Influence of diffusant concentration on diffusion coefficients in clay. *Radiochim. Acta* **60**, 159-163 (1993).
- [12] Madsen, F. T., Kahr, G.: Diffusion of ions in compacted bentonite. *Proc. of the 1993 Int. Conf. on Nucl. Waste Manage. and Environ. Remediation*, vol.1, pp.239-246 (1993).
- [13] Oscarson, D. W.: Surface diffusion: Is it an important transport mechanism in compacted clays?. *Clays Clay Miner.* **42**, 534-543 (1994).
- [14] Calvet, R.: Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs. *Ann. Agron.* **24**, 77-217 (1973).
- [15] Nye, P. H.: Diffusion of ions and uncharged solutes in soils and soil clays. *Advances in Agronomy* **31**, 225-272 (1979).
- [16] Jensen, D. J., Radke, C. J.: Caesium and strontium diffusion through sodium montmorillonite at elevated temperature. *J. Soil Sci.* **39**, 53-64 (1988).
- [17] Dufey, J. E., Laudelout, H. G.: Self-diffusion of sodium on clay surfaces as influenced by two other alkali cations. *J. Coll. Interface Sci.* **52**, 340-344 (1975).
- [18] 小崎完他: 圧密したNa型モンモリロナイト中のNa⁺イオンの移行挙動. 北海道大学工学部研究報告 **175**, 北海道大学工学部, 87-95 (1995).
- [19] Crank, J.: *The Mathematics of Diffusion*, 2nd edn. Clarendon Press, Oxford, pp.11-13 (1975).
- [20] Parsons, R.: *Handbook of Electrochemical Constants*, Butterworths Sci. Publ., London, p.79 (1959).
- [21] Watanabe, T., Sato, T.: Expansion characteristics of montmorillonite and saponite under various relative humidity conditions. *Clay Sci.* **7**, 129-138 (1988).