原子間力顕微鏡と透過型電子顕微鏡を用いた 天然水中のコロイド分析

──山形・新潟県境金丸地区の例──

尾 山 洋 一*・鈴 木 正 哉*・上 岡 晃*・金 井 豊* (2008年8月26日受付, 2009年1月20日受理)

Investigation of colloids in natural waters in Kanamaru region, Yamagata and Niigata, Japan -by means of Atomic Force Microscopy and Transmission Electron Microscopy

Yoichi Oyama*, Masaya Suzuki*, Hikari Kamioka* and Yutaka Kanai*

* National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Research Core for Deep Geological Environments, Geological Survey of Japan, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan

The grain size and chemical composition of colloids in stream water and groundwater collected from Kanamaru region, a boundary between Yamagata and Niigata Prefectures, Japan, were investigated by means of a filtration method, atomic force microscopy (AFM) and analytical electron microscopy (AEM). The filtration method demonstrated that the stream water included the colloids ranging from 0.0063 to 0.22 μ m, whereas that the groundwater (10 m depth) included the colloids ranging from 0.025 to 0.22 μ m. The AFM provided more detail information on grain size distribution of colloids (0.001 μ m of resolution) compared with the filtration method; i.e., the colloids ranging from 0.025 to 0.035 μ m were predominant in the stream water whereas those from 0.020 to 0.040 μ m occupied a half of the total colloids in the groundwater. The AEM analysis showed that compositions of the colloids were different between the stream water and groundwater. Such a difference may influence on adsorption properties of radionuclides to colloids.

Key words: colloid, stream water, groundwater, atomic force microscope (AFM), transmission electron microscope (TEM)

1. はじめに

コロイドとは、通常約 $0.001\sim1.0~\mu m$ の微細な粒子を指し、粒子一個に含まれる原子の数が $10^{\circ}\sim10^{\circ}$ 個のものとして定義されている(日本化学会編、2002)。その大きな表面積から、吸着材や触媒、化粧品などとして合成され、我々の生活においても広く利用されて

〒305-8567 茨城県つくば市東1-1-1

いる (加藤, 2007)。

コロイドは河川、地下水といった天然水中において、有機、無機、そしてそれらの複合体として、あるいは微生物からなる粒子として存在している (Dealove et al., 1990; Vilks et al., 1991; Ohsawa et al., 2002)。 Vilks et al. (1991) はカナダの湧水中において粒径0.01 \sim 0.45 μ m のコロイドが存在することを確認し、その組成は粘土および有機物あるいは炭酸塩を含む鉄酸化物であったと報告している。一方、Ohsawa et al. (2002) は大分県別府の温泉水中にお

^{*} 産業技術総合研究所地質調査総合センター深部地質環境研究コア

いて、粒径 $0.025\sim0.45\,\mu\mathrm{m}$ のシリカコロイドの存在を確認し、粒径 $0.1\sim0.45\,\mu\mathrm{m}$ のコロイドによるレイリー散乱が温泉水中の青色呈色の要因であると提唱している。

近年、これらの天然水中のコロイドが放射性核種などの有害物質の輸送に大きく関与しているといった報告例が相次いでいる(Penrose et al., 1996; Kersting et al., 1999; NAGRA, 2004)。これは、コロイドの表面積や帯電性による高い吸着能力に起因している。例えば、アメリカ・ネバダ州のネバダテストサイトにて地下水中に含まれる放射性核種の調査を行った結果では、爆心地から1.3 km 離れた所で核実験に由来するプルトニウムが検出されており、それらはコロイドサイズの固相と結合していたことが明らかにされている(Kersting et al., 1999)。このような事実から、地下水中における汚染物質の移動を把握するためには、天然に存在するコロイドの特性を詳しく調査することが今後重要になってくると思われる。

コロイドの分析においては、コロイドの組成・濃度 を知ることと、大きさ・形状に関する情報を得ること が重要である (金井ほか, 2007)。天然水中のコロイ ドを調査する手法としては,数種の孔径をもつメンブ レンフィルターや限外ろ過膜を用いて試料水をろ過分 画し、それらのろ液中のイオン濃度を測定・比較する 手法(ろ過法)がもっとも簡便な方法である。しかし ながら, この手法はコロイドを形成する元素を特定す る必要があり、また粒径の分解能がフィルター孔径に 依存するといった問題点がある。更に、ろ過法では濃 度の差によってコロイドの有無を確認できるものの, その形状を詳細に把握することが不可能である。コロ イドの大きさや形状を把握することは、イオンの吸着 能力や、地下水中を移動する際に受ける間隙径による フィルトレーション効果等を評価する上で重要である が、それらの情報は、合成のコロイド物質、工業製品 に関して数多く報告されているものの, 天然水中のコ ロイドに関する知見は乏しいのが現状である。

金井ほか(2007)は、コロイドの直接観察には、 走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)などの高い分解能を持つ顕微鏡が 有用であると報告している。このうち、AFM は他の 機器と比較して特殊な動作環境を必要とせず、大気 中、液中、真空中で測定可能という長所を持つ。ま た, 試料に複雑な前処理を施す必要がないことから, 天然の環境に近い状態でコロイドの形態を観察するこ とが可能である。更に、フィルター孔径に依存しない 分, ろ過法と比較して高い分解能で粒径の情報を得る ことができる。一方, SEM や TEM による観察では, 導電処理を施した支持膜を使用するため, 電荷を帯び たコロイドに対して分散、凝集等の影響を与える恐れ があるが、エネルギー分散 X 線分析装置 (Energy Dispersive X-ray Spectrometer: EDS) と組み合わせ ることにより、微細物質を観察しながら任意の位置の 元素組成を高精度に検出することができるという長所 を持つ。この手法は分析電子顕微鏡法(Analytical Electron Microscopy: AEM) と呼ばれている。過去 の研究例として、Walther (2003) は、トリウムコロ イドを用いて AFM や TEM 等を用いた分析法を比較 検討しているが、複雑な組成を持つ天然水中のコロイ ドを複数の分析法を基に観察した例は非常に少ない。

そこで本研究では上岡ほか(2007)によってコロイドの存在が確認されている、山形県・新潟県境に位置する金丸地区の地下水および河川水を用い、ろ過法、AFM 法および AEM 法によって天然水中のコロイドの存在形態とその化学組成を観察・分析し、それらの結果を比較することを目的とした。

2. 研究方法

調査地域である山形・新潟県境に位置する金丸地区は、基盤の岩船花崗岩(白亜紀後期)上の新第三紀・ 釜抗層(アルコース質砂石)中にウラン濃集帯が存在 することで知られる。上の沢上流部の流域にはペグマ タイト中の長石が採鉱されてきた金丸鉱山が存在す る。

水試料の採取地点を Fig. 1に記す。地下水および河川水の採取は2006年8月15, 16日にそれぞれ行った。地下水は、(独)産業技術総合研究所によって設置された MP システム(Black et al., 1986)により,原位置の圧力・雰囲気を保持したまま,ウラン濃度が高い層準に相当する地下約10 m の位置で採取した。河川水は上の沢中流域においてポリエチレン瓶を用いて直接採取した。同時に,携帯型センサーにより水温,pH,電気伝導度(EC),酸化還元電位(ORP)を測定した(Table 1)。水 試料 は1.0, 0.8, 0.45, 0.22, 0.10, 0.05, 0.025 μ m および10 kDa(0.0063 μ m に相当)の8種類の ADVANTEC 社製メンブランフィルターを用いてろ過した。このうち,0.025~1.0 μ m までの7

Table 1 Water quality data at the compling stations

Table 1	water quarity	uata at	the sampling	g stations.
		1	1	

Sample	Temp. (°C)	pН	EC (ms/m ⁻¹)	DO (mg L ⁻¹)	ORP (mV)	Eh (mV)	Probe
Stream water	20.2	7.32	58.7	8.18	216	425.36	В
Groundwater	9.8	4.23	52	4.16	383	599.64	A

Probe A: HORIBA W-22XD

Probe B: YOKOGAWA PH82, YOKOGAWA SC82, DKK HDO-110

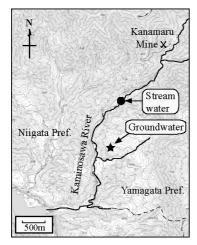


Fig. 1 Location of sampling stations in Kanamaru region, Yamagata and Niigata Prefectures, Japan.

種類のろ過は手動吸引ポンプを用いて現地で行い,10 kDa のろ過は実験室内で窒素ガス加圧式の限外ろ過容器を用いて行った。ろ過後の試料には100 mL につき6 N 塩酸を1.0 mL 加え,化学分析用の試料とした。金属元素および希土類元素の分析は Activation Laboratory 社(カナダ)に委託し,ICP 質量分析器(ICP-MS)によって行った。主な元素の検出限界は,アルミニウム:2 ppb,ケイ素:200 ppb,ウランおよび希土類元素:0.001 ppb であり,測定誤差は1.1~3.9%の範囲内であった。一方,0.22 μ m のろ過試料500 mL に関しては塩酸等を加えずに常温保存し,AFM および AEM 用の試料とした。

AFM および AEM による観察は、ろ過処理から約1年半後の2008年1月中旬に行った。上記の水試料約20 μ Lを1 cm×1 cm の合成マイカ上に滴下し、デシケーター内で24時間乾燥させ、AFM 用の試料とした。また、同様の水試料数滴をホルムバール支持膜つきマイクログリッド(Cu 製、 $3 \text{ mm} \phi$)に滴下後、自然乾燥させて AEM 用の試料とした。AFM は Digital Instruments 社製 Nanoscope IIIa を用い、カンチレバーは MPP-11100(バネ定数:40 Nm $^{-1}$,共振周

波数: $300 \, \mathrm{kHz}$, レバーの長さ: $125 \, \mu \mathrm{m}$, レバーの幅: $35 \, \mu \mathrm{m}$, 針の長さ: $17.5 \, \mu \mathrm{m}$)を用いた。また,コロイドは軟質であることから,粒子への損傷が少ないタッピングモードによって観察を行った。得られた AFM の3次元画像数枚から250個のコロイドの高さ(\mathbf{Z} 方向)の情報を $0.001 \, \mu \mathrm{m}$ の精度でランダムに抽出し, $0.005 \, \mu \mathrm{m}$ 間隔で粒径分布を作成した。一方,AEM は 加 速 電 圧 $200 \, \mathrm{kV}$ の TEM(JEM- $2100\mathrm{F}$,JEOL 社製)を用いて形態観察を行い,CCD カメラ(Keen View,Olympus 社製)で撮影を行った,同時に,搭載されたエネルギー分散型 \mathbf{X} 線検出器(JED-2300,JEOL 社製)によって化学組成の定性分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 ろ過法

上岡ほか(2007)による ICP-MS による分析結果 のうち, これまで天然水中で確認されているコロイド の代表的な金属元素 (アルミニウム:Al, ケイ素: Si), および希土類元素 (ランタン: La, セリウム: Ce, ネオジム:Nd, ガドミニウム:Gd) とウラン (U) について、各孔径のフィルターを通したろ液中 の元素濃度の変化を示した (Fig. 2)。 Fig. 2(a) よ り,河川水では0.22 µm 以下のろ液において, それ以 上のものと比べて希土類元素の濃度の減少が見られる ため, コロイド態の粒子が存在していると考えられ る。特に、La 濃度は $0.025 \mu m$ 以下のろ液においてや や増加しているものの、 $0.22 \, \mu \mathrm{m}$ から $0.0063 \, \mu \mathrm{m}$ 以下 のろ液において0.098 ppb から0.042 ppb へと大きく 減少している。Al や Si の濃度は、孔径の小さいフィ ルターのろ液の方が大きいフィルターのろ液よりも高 くなっている場合があり、コロイドが鉱物粒子由来で あるか判断できなかった(Fig. 2(b))。

一方、Fig. 3より、地下水では U および一部の希土 類元素の濃度が $0.22 \mu m$ 以下のろ液で、粒径の減少と調和的に減少しており、これらの一部がコロイド態となっている可能性が示唆された。特に、U 濃度の顕

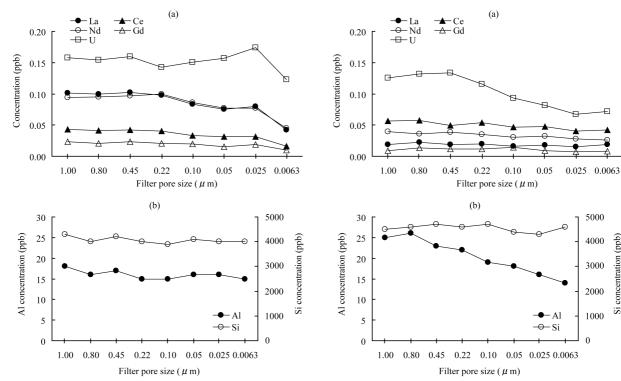


Fig. 2 Chemical composition of the filtrates in each filtered fraction from stream water. (a) La, Ce, Nd, Gd and U, (b) Al and Si.

Fig. 3 Chemical composition of the filtrates in each filtered fraction from groundwater. (a) La, Ce, Nd, Gd and U, (b) Al and Si.

著な減少 $(0.115 \, \text{ppb} \, \text{hr} \, 60.067 \, \text{ppb})$ が見られたことは,河川水とは異なる点である (Fig. 3(a))。また,U濃度の変化が大きいことや, $0.025\sim0.0063 \, \mu \text{m}$ とそれ以下のろ液において濃度の変化が見られないことから,地下水中のコロイドは河川水中のコロイドと比較して粒径が大きいと推測される。金属元素の濃度は, $\text{Al} \, \text{in} \, 0.22 \, \mu \text{m} \, \text{以下のろ液において22} \, \sim 14 \, \text{ppb} \, \text{と 減少していたことから,鉱物粒子由来のコロイドの存在が示唆された } (\text{Fig. 3(b)})$ 。

3.2 AFM 法

河川および地下水試料のAFM画像をFig. 4に示す。両者ともに円形の粒子が多数観察された。画像からは、河川水中の粒子がやや大きいように見えるが、X-Y方向で走査された像はAFMのプローブ側面の影響により誤差が大きくなることが知られている(Grütter et al., 1992; Montelius and Tegenfeldt, 1993; 奥村、1996)。従って、誤差が小さいとされる高さ方向(Z方向)の情報を用いて粒子の粒径を測定した。ここで、コロイドが層状、板状の場合、粒形を過小評価してしまう可能性はあるが、本研究ではコロイドが球状であると仮定し、測定値を基に粒径分布を

作成した(Fig. 5)。その結果,河川水中の粒子の粒径は $0.002\sim0.054~\mu m$ の範囲に分布しており, $0.025\sim0.035~\mu m$ のサイズが卓越していた。一方,地下水中の粒子の粒径は, $0.004\sim0.075~\mu m$ の範囲に分布し, $0.020\sim0.040~\mu m$ のサイズが全体の約半分を占めていた。また,いずれの試料においても $0.1~\mu m$ 以上の大きさの粒子は観察されていないことから,AFMによって観察された粒子はコロイドであると言える。

3.3 AEM 法

TEM による河川水および地下水のコロイドの観察結果を Fig. 6に示す。50検体の粒径を測定した結果、コロイドのサイズは約 $0.01\sim0.06~\mu m$ の範囲であった。これは AFM 法による結果とほぼ同様であった。

EDS 分析の結果より、河川水中のコロイドは炭素(C)のみが検出され、鉱物由来のコロイドは確認されなかった(Fig. 6(a))。炭素由来のコロイドとして、フミン酸、フルボ酸といった有機コロイドの存在が考えられる。有機コロイドと希土類元素との相互作用について、Dearlove et al. (1991)は、ドイツ・ゴアレーベンの地下水について、セリウム、ユーロピウムの等の希土類元素の大部分が0.002~0.1 μm サイズ

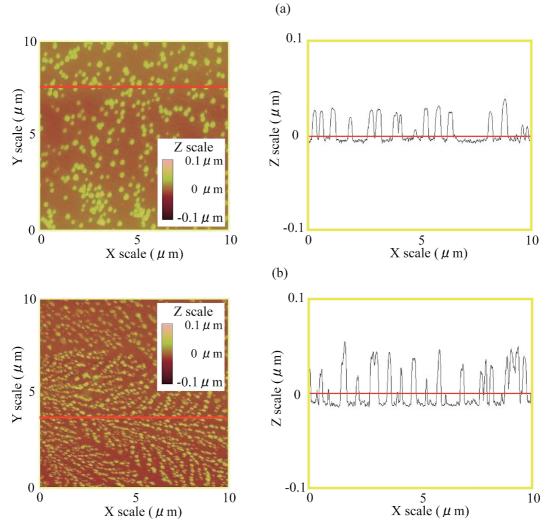


Fig. 4 AFM images of colloids (left) and the cross-sectional height analyses along the red line (right). (a) stream water, (b) groundwater.

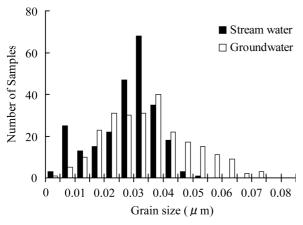


Fig. 5 Grain size distributions of colloids in the stream water and the groundwater.

のフミン酸と結合し、錯体を形成していたと報告している。よって、ろ過法によって画分されたコロイド態の希土類元素は、有機コロイドとの結合を表している可能性がある(Fig. 2)。一方、地下水中のコロイドは炭素と鉄(Fe)がほぼ同程度のピークとして検出されており(Fig. 6(b))、これは他のTEM画像においても同様であった。よって、観測されたコロイドは、鉄の酸化物あるいは水酸化物である無機コロイド、または有機酸鉄のような有機—無機複合コロイドを形成している可能性がある。

3.4 ろ過法, **AFM** 法および **AEM** 法による結果の 比較

3種類の異なる手法によって得られたコロイドの粒径について、ろ過法では、河川水が0.0063~0.22

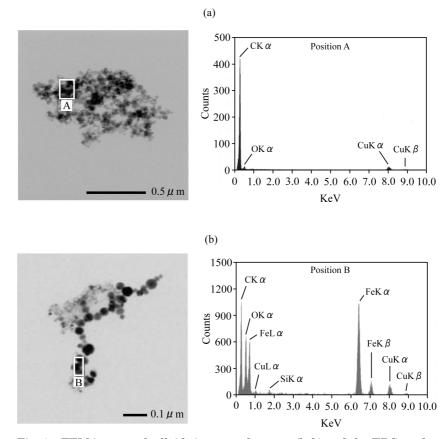


Fig. 6 TEM images of colloids in natural waters (left) and the EDS analyses at the position indicated by a white box (right). (a) stream water, (b) groundwater.

μm, 地下水が0.025~0.22 μm の範囲であることが 確認できた(Figs. 2, 3)。この手法は簡易的にコロイ ドの存在を確認することができるが、各孔径でろ過し たろ液中の元素濃度が有意に減少していなければなら ない。そのため、ろ過法を用いる際にはICP-MSに よる測定誤差やろ過の際のコンタミネーション・吸着 損失等の危険性に留意する必要がある。本研究におい ても, 孔径の小さいフィルターのろ液の方が大きい フィルターのろ液よりも濃度が高く出る場合があっ た。一方, AFM 法の結果から, 河川水中のコロイド は0.025~0.035 µm の粒径が卓越しており、地下水中 のコロイドは0.020~0.040 μm のサイズが全体の約半 分を占めているといった特徴が確認できた (Fig. 5)。0.025 μm 以下のコロイドが地下水よりも河川水 中の方が多い点や、全体的に地下水の方がコロイドの 粒形が大きい点など、ろ過法で得られた知見との一致 も見られたが、フィルターの孔径に依存しない分, AFM の方が高い分解能でコロイドの粒形の情報を得

ることが可能であった。TEM像から得られたコロイドの粒径は0.01~0.06 µmであり、ろ過法と比較して狭い範囲でコロイドの粒径を特定できたが、試料の前処理のため凝集した状態で観察されている(Fig. 6)。これらの結果から、天然水中のコロイドの形態観察には、AFM法が優れていると言える。このような形状、粒径の詳細な情報は、コロイドの移流、拡散、そして亀裂岩盤によるフィルトレーション効果等のプロセスをシミュレーションする上で極めて重要となるであろう。

コロイドの化学組成を観察した結果, ろ過法では河川水中に鉱物粒子由来のコロイドが見られなかったのに対し, 地下水中には Al を含んだコロイドの存在が確認された (Figs. 2, 3)。従って, 河川水と地下水とでは異なる種類のコロイドが存在していると考えられる。AEM 法による詳細な分析の結果, 河川水中のコロイドは有機コロイドである可能性が示唆されたが, 地下水中のコロイドからは Cと Fe のみが検出され.

無機コロイド, または有機酸鉄のような有機-無機複 合コロイドを形成している可能性が示唆された(Fig. 6)。しかしながら、AEM 法ではろ過法によって検出 された地下水中のAlの存在は確認できなかった。こ の原因として, ろ過法では水中のすべてのコロイドを 分析対象としているのに対し、AEM 法では個々のコ ロイドを分析対象としていることが挙げられる。この 問題は検体数を増やすことによって解決されると思わ れるが、個々のコロイドの鉱物組成を AEM 法によっ て観察するのは多大な労力を要する。各粒径のコロイ ドの化学組成を観察するより良い分析法の一つとし て, Flow-作用場流動分別 (FFF)-ICP-MS (FlowFFF -ICP-MS) が挙げられる。FlowFFF は粒子サイズに 依存した自己拡散現象と外部から拡散と逆方向に力を 与え, 粒径によってサイズ分離を行う装置である(加 藤, 2007)。これを ICP-MS と直結させることによ り、各粒径の化学組成を測定することが可能となる。 現在, スメクタイトコロイドを用いた研究例などが報 告されており (Geckeis et al., 2003), 金丸地域のコ ロイドについても、このような高性能な測器を用いる ことにより引き続き組成の解明を行っていきたい。

また, ウランは地下水中のコロイドには吸着されて いたが、河川水中のコロイドには吸着が見られなかっ た (Figs. 2, 3)。この違いについては、2つの要因が 考えられる。一つは化学環境の違いである。未ろ過試 料中のウラン濃度は、地下水(0.182 ppb)と河川水 (0.159 ppb) とで大きな差は無かったが (Figs. 2, 3), pH は地下水 (4.23) と河川水 (7.32) とで異なっ ている (Table 1)。水中におけるウランの存在形態 は、pH 約5.0以下の時に UO₂²⁺, UO₂(CO₃) として存 在し、pH 約6.0以上の時に $UO_2(CO_3)$, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ として存在しているため (Li et al., 2006), ウランの 挙動の差はそのような化学環境の違いに影響を受けて いる可能性がある。この点については、更に検討を要 する。もう一つの要因は,河川水と地下水中のコロイ ド組成の違い(鉱物由来の元素の有無)である。有機 コロイドと無機物との相互作用について、Saito et al. (2004; 2005) はフミン酸が溶存したウラン等の金属 イオンを吸着するだけでなく、比表面積の大きい水酸 化鉄などの無機物と結合してそれらをコーティングす る作用を持つことを報告している。このような複雑な 構造を持つコロイドを観察する際には AEM 法が有用 であろう。天然水中のコロイドは様々な化学組成を持 つため、これを研究する際は定量・定性分析などの目 的に応じて、種々の分析法を組み合わせることが必要 と思われる。

4. ま と め

山形・新潟県境に位置する金丸地区から採取した河川および地下水中のコロイドについて、ろ過法による粒径および化学組成の分析を行い、AFM 法およびAEM 法との比較を行った。

- (1) ろ過法により、河川水では0.0063~0.22 µm の範囲においてコロイド態の希土類元素の存在が確認されたが、鉱物粒子由来のコロイドは検出されなかった。地下水ではアルミニウム、一部の希土類元素、ウランがコロイド態として存在しており、その大きさは0.025~0.22 µm の範囲であった。
- (2) AFM 法により、ろ過法よりも詳細にコロイドの粒径を観察することができた。河川水中のコロイドは $0.002\sim0.054~\mu m$ の範囲で分布しており、 $0.025\sim0.035~\mu m$ のサイズが卓越していた。一方、地下水中の粒子の粒径は、 $0.004\sim0.075~\mu m$ の範囲に分布し、 $0.020\sim0.040~\mu m$ のサイズが全体の約半分を占めていた。
- (3) AEM 法によるコロイドの化学分析により、河川水中のコロイドからは炭素のみが検出された。一方、地下水中のコロイドからは炭素と鉄が検出されたが、ろ過法で検出されたアルミニウムを含むコロイドは確認できなかった。すべてのコロイドの化学組成を粒径毎に観察するためには、FlowFFF-ICP-MS等の高精度な分析法を用いる必要がある。
- (4) 地下水中のコロイドにはウランの吸着が見られたが、河川水中のコロイドには見られなかった。これは、化学環境の違いや、コロイドの化学組成・構造の違いを反映していると考えられる。複雑な構造を持つ天然水中のコロイドを同定する際には、個々のコロイドを観察できる AEM 法が有用と思われる。

鎖 斑

本研究を行うにあたり、コロイドの AEM 分析に関して、日本電子データム株式会社の瀬戸志津枝様にご協力頂いた。また、九州大学の宇都宮聡博士と匿名の査読者の方、そして編集委員である広島大学の高橋嘉夫博士には小論作成の上で貴重なご意見を頂いた。以上の方々に厚く御礼申し上げます。本研究は独立行政法人原子力安全基盤機構「平成19年度地層処分に係る地質情報データの整備」として実施した。

参考文献

- Black, W. H., Smith, H. R. and Patton, F. D. (1986) Multiple-level ground monitoring with the MP system. Proceedings of the NWWA-AGU Conference on Surface and Borehole Geophysical Methods and Groundwater Instrumentation 41–61.
- Dearlove, J., Longworth, G. and Ivanovich, M. (1990) Improvement of colloid sampling techniques in groundwater and actinide characterization of the groundwater system at Gorleben (FRG) and E1 Berrocal (E). AEA technical report AERE -0066, AEA Harwell, UK.
- Geckeis, H., Manh, T. N., Bouby, M. and Kim, J. I. (2003) Aquatic colloids relevant to radionuclide migration: characterization by size fractionation and ICP-mass spectrometric detection. *Colloids and Surface A* **217**, 101–108.
- Grütter, P., Zimmermann-Edling, W. and Brodbeck, D. (1992) Tip artifacts of microfabricated force sensors for atomic force microscopy. *Applied Physics Letters* 60, 2741–2743.
- 加藤晴久(2007)ナノ粒子粒形分布標準物質に関する調査研究. 産総研計量標準報告, 6, 185-200.
- 上岡晃・須甲武志・金井豊(2007) 天然水中におけるコロイドを介した元素移動―新潟県金丸地区の 例. 日本地球化学会第54回年会公演要旨集, 296.
- 金井豊・鈴木正哉・上岡晃・吉田崇宏・須甲武志 (2007) 高レベル放射性廃棄物地層処分におけ るコロイドの影響―自然界のコロイドの理解に向 けて―. 地球化学, 41, 89-107.
- Kersting, A. B., Efurd, D. W., Finnegen, D. L., Rokip, D. J., Smith, D. K. and Thompson, J. L. (1999) Migration of plutonium in groundwater at the Nevada Test Site. *Nature* 397, 56–59.
- Li, W., Zhao, J., Li, C., Kiser, S. and Cornett, R. J (2006) Speciation measurements of uranium in alkaline waters using diffusive gradients in thin films technique. *Analytica Chemica Acta* **575**, 274–280.
- Montelius, L. and Tegenfeldt, J. O. (1993) Direct observation of the tip shape in scanning prove mi-

- croscopy. Applied Physics Letters **62**, 2628–2630.
- NAGRA (2004) Grimsel Test Site Investigation Phase V, The CRR final project report series I: Description of the Field Phase - Methodologies and Raw data. *NAGRA Technical Report* **NTB 03-01**, NAGRA Wettingen, Switzerland.
- 日本化学会編(2002)現代界面コロイド化学の基礎. 講義と測定マニュアル [第2版]. 丸善, 東京, 343 pp.
- Ohsawa, S., Kawamura, T., Takamatsu, N. and Yusa, Y. (2002) Rayleigh scattering by aqueous colloidal silica as a causefor the blue color of hydrothermal water. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 113, 49–60.
- 奥村公平(1996)原子間力顕微鏡とその応用.豊田 中央研究所 R&B レビュー, **31**, 1-13.
- Penrose, W. R., Polzer, W. L., Essington, E. H., Nelson, D. M. and Oriandini, K. A. (1996) Mobility of plutonium and americium through a shallow aquifer in a semiarid region. *Environmental Science and Technology* **24**, 228–234.
- Saito, T., Koopal, L. K., van Riemsdijk, W. H., Nagasaki, S. and Tanaka, S. (2004) Adsorption of humic acid on goethite: Isotherms, charge adjustments, and potential profiles. *Langmuir* 20, 689–700.
- Saito, T., Koopal, L. K., Nagasaki, S. and Tanaka, S. (2005) Analysis of copper binding in the ternary system Cu²⁺/humic acid/goethite at neutral to acidic pH. *Environmental Science and Technology* **29**, 4886–4893.
- Vilks, P., Miller, H. and Doren, D. (1991) Natural colloids and suspended particles in the Whiteshell Research Area, Manitoba, Canada, and their potential effect on radiocolloid formation. Applied Geochemistry 6, 565–574.
- Walther, C. (2003) Comparison of colloid investigations by single particle analytical techniques a case study on thorium-oxyhydroxides. *Colloids and Surface A* **217**, 81–92.