

放射性核種の地層中移行におけるコロイド影響評価手法に関する研究 ーコロイドの多孔質媒体中移行モデルの実験による評価ー

向井雅之*¹ 田中忠夫*¹ 湯川和彦*² Suryantoro*³

地下水中におけるコロイド共存下での放射性核種の移行を評価するため、計算コードを作成した。ラテックスコロイドを海岸砂および赤色土カラムへ流入する実験を行い、流出曲線に対する4種類の多孔質媒体中コロイド移行モデル(瞬時平衡反応モデル、1次反応速度モデル、ろ過モデル、付着容量に制限を設けた1次反応速度モデル)の適用性を検討した。海岸砂からの流出曲線は、瞬時平衡反応モデルでは破過のタイミングと相対濃度1への到達速度とを同時に表すことが困難である一方、ブロッキング現象を模擬したモデルの1つである1次反応速度モデルでは流出曲線を良好に再現できた。赤色土からの流出曲線には、コロイドを繰り返し流入させたことに伴ってコロイド流出濃度が階段状に高くなる特徴的な挙動が観察された。可逆的な瞬時平衡反応モデルおよび1次反応速度モデルではこの挙動を表すことができなかった。しかしながら、ろ過に非可逆的な容量制限を設けた1次反応速度モデルにより特徴的な流出曲線を再現可能であった。天然バリア中の核種移行に及ぼすコロイド影響評価モデルの基盤となるコロイド単体の移行モデルが実験結果をとおして適用性を示せた。

Keywords : コロイド, 移行, 瞬時平衡反応モデル, 1次反応速度モデル, 付着, ろ過式, ろ過容量

To evaluate colloidal migration of radionuclides through geologic media in groundwater, a calculation code has been developed. Four reaction models, i) instantaneous equilibrium, ii) first order kinetic reaction, iii) filtration, and iv) first order kinetic reaction with filtration capacity, have been discussed on their applicability to colloid transport through porous media on the basis of breakthrough curves from column experiments using sand and reddish soil. The instantaneous equilibrium model could not explain both time course and increase rate of breakthrough curve approaching to $C_0/C_{c0}=1$, however the first order kinetic reaction model, as one of models having the property of blocking effect, successfully simulate them. Breakthrough curves from the reddish soil column have a specific behavior showing step-wise pattern of colloid concentration in response to repeated inflow of colloid. The instantaneous equilibrium, the first order kinetic reaction, and the filtration models could not explain this behavior. However the first order kinetic reaction with filtration capacity model reasonably simulates the breakthrough curves with specific behavior. As a basis of colloidal migration model of radionuclides in natural barrier, the colloid transport model has been evaluated its applicability through the laboratory experiments.

Keywords: return waste, colloid, migration, instantaneous equilibrium reaction model, first order kinetic reaction model, deposition, filtration equation, filtration capacity

1 はじめに

放射性廃棄物の地中への処分に対する安全評価において、コロイド粒子のさまざまな特性は放射性核種の移行挙動に影響を及ぼし、コロイドの存在は評価の不確実性の一因となっている[1]。とくに TRU 核種を含む廃棄物処分では、安全評価上重要な元素であるアクチノイドが、地下水中に存在する土壤微細粒子や腐植物質などのコロイドに吸着し、疑似コロイド化する作用が強いことが知られている[2]。核種が疑似コロイド化すると、天然バリアとの相互作用が変化し、コロイドの影響を考慮しない予測より長距離を移行したり[3]、天然バリアによるフィルトレーションにより地下水中から除去されたりするなど[4]、核種単独の場合とは異なる移行挙動を示す。このため、核種移行に及ぼすコロイドの影響を定量的に評価できるようにすることは、安全評価の信頼性を向上させるための重

要な課題となっている。

核種移行に及ぼすコロイドの影響を定量的に把握し、信頼性の高い核種移行評価を行うためには、天然バリアを対象としたコロイド影響核種移行モデルを構築する必要がある。構築のための課題は大きく3つに区分される(Fig.1 参照)。1つ目は、コロイド自身の移行現象の理解とそのモデル化(コロイド移行モデル)、2つ目は、コロイドと放射性核種との相互作用の理解とそのモデル化(核種・コロイド反応モデル)、3つ目は、天然バリアー地下水ー核種間での相互作用の特性把握とそのモデル化(3相系相互作用モデル)である[5,6]。われわれは、3つの課題について、コロイドの影響を考慮した核種移行モデルの構築・確証を段階的に進めている[7,8]。

2 コロイドの影響を考慮した核種移行モデル

コロイドの反応や移行のモデル化には、ブラウン運動、慣性力による運動の考慮、コロイドの形成、安定性の知見の蓄積、天然バリア中フィルトレーションモデルの構築、粒子輸送のサイズ効果の取り込みなど、多くの検討すべき課題が存在する[9]。これらの課題を放射性核種の移行への影響の観点から整理、選択し、その上で、核種、コロイド、収着媒体の組み合わせに幅広く対応できるコロイド影響核種移行モデルを構築する必要がある。このため、i) コロイドに特徴的な現象とそのモデル化の文献調査、ii) 調査結果からのモデルの取捨選択とそのコード化につい

Study on evaluation method of colloidal migration of radionuclides
- Models on colloid transport in porous media - by Masayuki Mukai
(mukai.masayuki@jaea.go.jp), Tadao Tanaka, Kazuhiko Yukawa,
Suryantoro

*1 日本原子力研究開発機構 安全研究センター 廃棄物・廃止措置安全評価研究グループ Japan Atomic Energy Agency, Nuclear Safety Research Center, Waste Disposal and Decommissioning Safety Research Group

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

*2 JFE テクノリサーチ株式会社 JFE Techno-Research Co.

〒210-0855 神奈川県川崎市川崎区南渡田 1-1 京浜ビル 7F

*3 インドネシア原子力庁 Indonesian Nuclear Energy Agency, Radioactive Waste Development Management Center
P2PLR-Batan Kawasan Puspptek Serpong 15310, INDONESIA

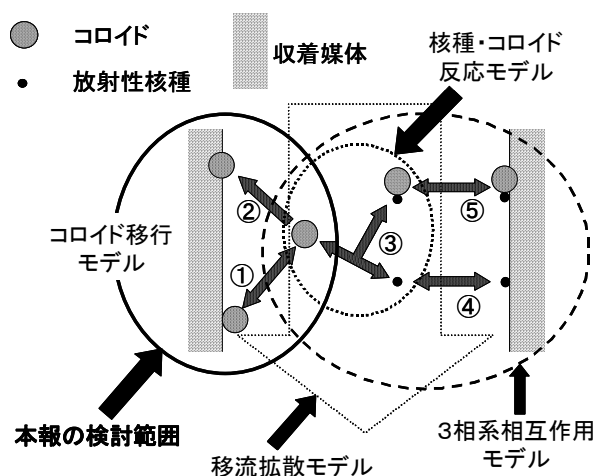


Fig.1 Conceptual model of colloid-radionuclide-soil interactions for radionuclide migration. (①: Soil-colloid reversible interaction, ②: Filtration of colloids by soil, ③: Colloids-radionuclide reversible reaction, ④: Radionuclide-soil reversible reaction, ⑤: (Pseudo-colloids)-soil reversible reaction)

での把握, iii) 実験結果に基づくコロイド影響核種移行モデルの検証とフィードバックによる各モデルの改良, のアプローチでモデルを構築した。

Fig.1 に示したコロイド影響核種移行モデルの全体構成は, コロイド移行モデル (Fig.1 中①: コロイドと収着媒体間の可逆反応過程, ②: コロイドと収着媒体間の非可逆反応過程), 核種・コロイド反応モデル (Fig.1 中③: コロイドと核種間の反応過程) および③を含む 3 相系相互作用モデル (Fig.1 中③, ④: 核種と収着媒体間の反応過程, ⑤: 疑似コロイドと収着媒体間の反応過程) を移流拡散モデルと連立させた構成となっている。移流拡散モデルによりコロイドの多孔質媒体中の移行挙動を記述することは, 多くの既往の研究で扱われており [9-13], 本研究でも安全評価モデルとの共通性も考慮してこの手法をベースとした。

コロイドが収着媒体に着脱する現象を表す①の過程は, 分配係数を用いる「瞬時平衡反応モデル」, 付着によるろ過係数を時間単位に変換して得られる 1 次の反応速度を脱着についても適用した「1 次反応速度モデル」[12]の 2 つのモデルである。また, コロイドが収着媒体にろ過され溶液中から除去される現象を表す②の過程は, 非可逆的な現象であるため, 脱着速度をゼロとした「1 次反応速度モデル」(以下, 「ろ過モデル」) および付着可能な付着容量に制限を設けた 1 次反応速度モデル (以下, 「1 次反応速度容量モデル」) の 2 つで構成される。

コロイドと核種が溶液中で疑似コロイドを生成する現象を表す③の過程は, ①における 2 つの反応モデルに加え, Langmuir タイプの吸着等温式をベースとして核種のコロイドへの着脱速度反応を考慮できるようにした「Langmuir 速度反応モデル」[12]を含め, 合計 3 つのモデルで構成される。コロイド-核種-収着媒体間の相互作用について核

種が収着媒体に着脱する現象を表す④の過程, 疑似コロイドが収着媒体に着脱する現象を表す⑤の過程は, ①における 2 つの反応モデルにより構成される。なお, ①～⑤の過程の内, ②のみが非可逆現象であり, それ以外の 4 つの過程はいずれも可逆現象である。また, 4 つのモデルの内, 「1 次反応速度容量モデル」および「Langmuir 速度反応モデル」は付着 (収着) 量に制限があるモデルである。

コロイドの移行に関しては, 瞬時平衡反応モデルで説明困難な現象 (早い破過タイミングとそれと比較して相対的に緩やかな濃度上昇勾配) が報告されている [16]。また, 一般的に受け入れられてきたろ過係数を使用したろ過式では, 際限なくコロイドの付着が進むことになるため, 現実との不整合が生じる。このため, 工業分野で同様な問題を解決するための式が提案されているが, パラメータが非常に多く, 適用は容易でない [15]。

そこで本報では, コロイド影響核種移行モデルの検証の第 1 段階として, コロイド自身の移行現象 (付着挙動, フィльтраクション挙動) の理解とコロイド移行モデルの検証のため, 多孔質媒体中におけるコロイドのカラム移行試験を行い, 実験結果へのモデルの適用性を検討した。

コロイド移行モデルのコロイドと収着媒体との可逆過程①における「瞬時平衡反応モデル」, 「1 次反応速度モデル」およびコロイドと収着媒体との非可逆過程②における「ろ過モデル」, 「1 次反応速度容量モデル」の定式化について述べる。

①の過程における「瞬時平衡反応モデル」は, 溶媒に対する溶質の吸着現象に倣い, 次式で表される。

$$S_{Cr} = Kd_C \cdot C_C \quad (1)$$

ここで, S_{Cr} は収着媒体中の可逆サイトのコロイド濃度 [g/dry-soil-g], Kd_C はコロイドの収着媒体に対する分配係数 [$\text{cm}^3/\text{dry-soil-g}$], C_C は水溶液中のコロイド濃度 [g/cm^3] をそれぞれ表している。

①の過程における「1 次反応速度モデル」については, S_{Cr} の時間変化は, 収着媒体への単位時間, 単位重量あたりの付着量 (付着フラックス) および脱着フラックスの和により求まるので, 以下の式で表される [7]。

$$\frac{\partial S_{Cr}}{\partial t} = \text{付着フラックス} - \text{脱着フラックス} = \theta (k_1 \cdot C_C - k_2 \cdot S_{Cr}) \quad (2)$$

ここで, θ はカラム内収着媒体の体積含水率, k_1 はコロイドの収着媒体への 1 次付着速度定数 [$\text{cm}^3/\text{dry-soil-g/s}$] (以下, 付着速度), k_2 はコロイドの収着媒体からの 1 次脱着速度定数 [1/s] (以下, 脱着速度) をそれぞれ表している。この式は, 収着媒体に付着したコロイド濃度に対する水溶液中のコロイド濃度の相対的な大小関係で, 収着媒体に付着するコロイドの量が変化することを示している。

一方, ②の過程における「ろ過モデル」では, 脱着がない場合相当と考えれば, 収着媒体によるコロイドのろ過は付着フラックスのみで求まるので,

$$\frac{\partial S_{Cir}}{\partial t} = \theta \cdot k \cdot C_C \quad (3)$$

と表される[7]. ここで, k はコロイドの収着媒体への付着速度 [$\text{cm}^3/\text{dry-soil-g/s}$] であり, ②の過程の場合は「ろ過速度」と呼ぶことにする. また, S_{Cir} は収着媒体中の非可逆サイトのコロイド濃度 [g/dry-soil-g] (ろ過量) を表している.

②の過程における「1次反応速度容量モデル」は, (3) 式に容量の制限 (ろ過フラックスがろ過量ゼロで1, ろ過量がろ過の制限容量に達すると0になる) を加えることにより, 以下の式で表現できる[7].

$$\frac{\partial S_{Cir}}{\partial t} = \text{ろ過フラックス} = \theta \cdot k \cdot C_C (1 - S_{Cir} / S_{CirT}) \quad (4)$$

ここで, S_{CirT} は収着媒体中の非可逆サイトのコロイド濃度上限値 [g/dry-soil-g] (以下, ろ過容量) を表している. この式は, S_{Cir} の S_{CirT} に対する割合に応じてろ過フラックスが変化し, これら2つが同じ値に達するとゼロとなることを示している.

多孔質媒体に対する1次元の移流分散モデルは以下の式で表される[12].

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} + \nabla(u_C C_C - D_C \nabla C_C) = 0 \quad (5)$$

上記の式を, 各反応モデルと連立させることにより「コロイド移行モデル」は以下の式で表される[7].

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} + \nabla(u_C C_C - D_C \nabla C_C) = Q_1 + Q_2 \quad (6)$$

$$Q_1 = -\frac{\partial S_{Cr}}{\partial t}$$

$$Q_2 = -\frac{\partial S_{Cir}}{\partial t}$$

ここで u_C は多孔質媒体中の実流速 [cm/s], D_C は分散係数 [cm^2/s] を表す. ①の過程がある場合には Q_1 , ②の過程がある場合は Q_2 を連立させる. また, 反応が「瞬時平衡反応モデル」の場合には,

$$\frac{\partial}{\partial t} ((1 + Kd_C) C_C) + \nabla(u_C C_C - D_C \nabla C_C) = 0 \quad (7)$$

となる[7].

(6) 式および (7) 式ともに, 出入り口 (L はカラム長) における境界条件は(8)式とした.

$$\nabla(D_C \nabla C_C) \Big|_{x=0,L} = 0 \quad (8)$$

3 ラテックスコロイドの移行実験

3.1 実験方法

試験装置の概要を Fig.2 に示す. 実験に使用したカラムは $2.5 \text{ cm } \phi \times 5 \text{ cmL}$ のアクリル樹脂製で, カラム下部は送液ポンプに, カラム上部は UV-VIS 分光光度計 (島津製作所製, UV-1200) 内のフローセル検出器部に直列に接続されている. 収着媒体として多孔質媒体のうち, ほとんど砂

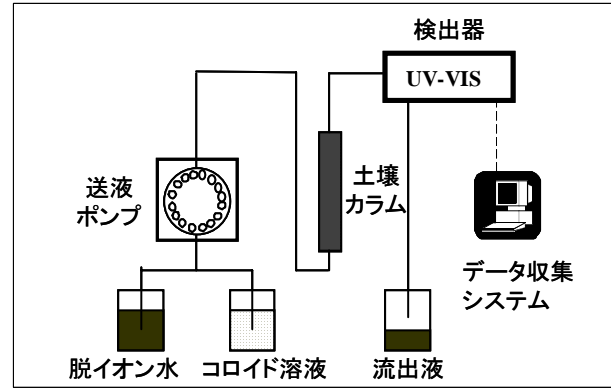


Fig.2 Schematic diagram of experimental setup for colloid movement.

分で構成される海岸砂 (砂分: 0.96, シルト分: 0.03, 間隙率: 0.42) と, シルト分を多く含有する赤色土 (砂分: 0.45, シルト分: 0.55, 間隙率: 0.61) の2種類の土壌試料[17]を選定した. 土壌試料を充填したカラムは水で飽和させた後, カラム内流れ場の状態調整のため脱イオン水を流量 $0.05 \text{ cm}^3/\text{s}$ で 2700 s 流入した. 状態調整に続けて4サイズのラテックスコロイド (Duke Scientific Corporation 製, 63, 98, 451, 1960 nm) を3濃度 ($10, 30, 100 \text{ mg/dm}^3$) で流入させた. 脱イオン水の流量は, すべての試験で $0.05 \text{ cm}^3/\text{s}$ に設定した.

流入実験は, 「コロイドを含む溶液の流入—コロイドを含まない溶液の流入 (流入—洗浄)」の方形波パルス状で実施した. この流入方法により, カラム内に流入させたコロイドの付着挙動とともに脱着挙動も観察することができる. 上記のパルスを1 Cycle として, 連続3 Cycle 繰り返して実施し, これを”1 RUN”とした. カラムからの流出液中のコロイド濃度は, 校正により 495 nm の波長で連続的に測定し, 流出液中コロイド濃度 C_C の時間変化を得た.

3.2 実験結果および考察

3.2.1 海岸砂カラムからのラテックスコロイドの流出挙動

海岸砂のカラム実験では, 流入, 洗浄時間を各 900 s , したがって, 「流入—洗浄」 Cycle を 1800 s として3 Cycle 行った.

カラム試験の流出液中コロイド相対濃度の経時変化のうち, 比較的大きなサイズの 451 nm のコロイドを濃度 100 mg/dm^3 で流入させた結果を Fig.3 に示す. ここで, 相対濃度 (C_C/C_{C0}) は流入液中コロイド濃度 (C_{C0}) に対する流出液中コロイド濃度 C_C との比として規格化した. なお, 3回の Cycle 間の相違をより明瞭にするために, 各 Cycle の開始時刻を 0 s に揃えて図化した. 流入期間に間隙水中および付着されたものを問わずカラム内に残留したコロイドは, 時間 $0 \sim 900 \text{ s}$ と相対濃度 $0 \sim 1$ で形成される長方形のうち, 流出曲線より上の面積 (左側斜線部) として表される. 一方, 洗浄期間にカラム外へ流出したコロイドは,

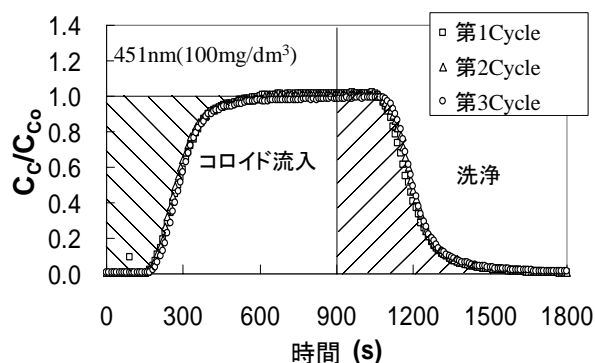


Fig.3 Breakthrough curves of relative concentration of latex colloids in effluent from sand column (colloid size: 451 nm, inflow colloid concentration: 100 mg/dm³).

時間 900～1800 s と相対濃度 0～1 で形成される長方形のうち流出曲線より下の面積 (右側斜線部) で表され、両者を比較すると、これらが同程度であることがわかる。

海岸砂カラムの間隙率 (0.42), カラム体積, 流入流量から, 実流速は約 2.5×10^{-2} cm/s と計算される. このことから, カラム内にコロイドが全く付着せずに間隙水中のみに存在すると仮定した場合, 流出液中のコロイド相対濃度が 0.5 になる時間 (1 pore volume の流出時間) は, カラム長 5 cm を実流速で除した 200 s と推測できる. しかしながら, Fig.3 においては, 相対濃度 0.5 となる時間は, およそ 300 s であった. この遅れは, コロイドの流入期間において, カラム内にコロイドが付着したことにより残留していることを示している.

さらに, 流入期間と洗浄期間の面積が同程度であったことは, コロイドと海岸砂とのカラム内における相互作用は可逆的であり, 海岸砂に付着したコロイドは, 実験で使用した中で比較的大きいサイズにもかかわらず, 洗浄で脱着されほぼ全量排出されることを示している. したがって, 各 Cycle の開始前のカラム内は, コロイドが存在していない初期状態と同じになっていると想定され, このことが連続 3 回の Cycle 間で流出曲線にほとんど違いが見られなかったという結果が示す事実となった. この傾向はコロイド濃度の低い 10 mg/dm³ および 30 mg/dm³ の場合, また, 451 nm よりもサイズの小さな 63 nm および 98 nm のコロイドでも同様であり, 粒径分布の大きな海岸砂では数 10 nm～数 100 nm, 10～100 mg/dm³ の領域でサイズおよび濃度依存性がないことがわかった.

3.2.2 赤色土カラムからのラテックスコロイドの流出挙動

赤色土のカラム実験では, コロイド濃度が 10 mg/dm³ および 30 mg/dm³ の場合には, 流入, 洗浄時間を各 3000 s (「流入－洗浄」Cycle を 6000 s) とし, また 100 mg/dm³ の場合には, 流入, 洗浄時間を各 900 s (「流入－洗浄」Cycle を 1800 s) として 3 Cycle 行った.

カラム試験の流出液中コロイド相対濃度の経時変化のうち, 98 nm のコロイドを濃度 10, 30, 100 mg/dm³ で流

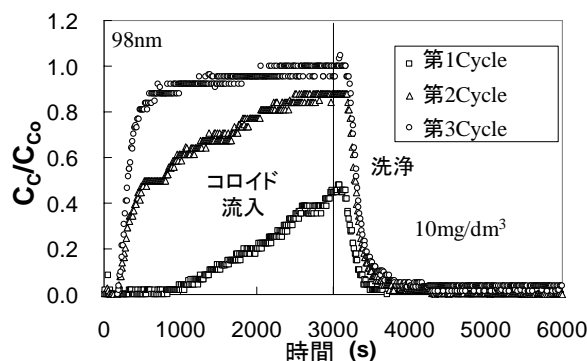


Fig.4a Breakthrough curves of relative concentration of latex colloids in effluent from reddish soil column (colloid size: 98 nm, inflow colloid concentration: 10 mg/dm³).

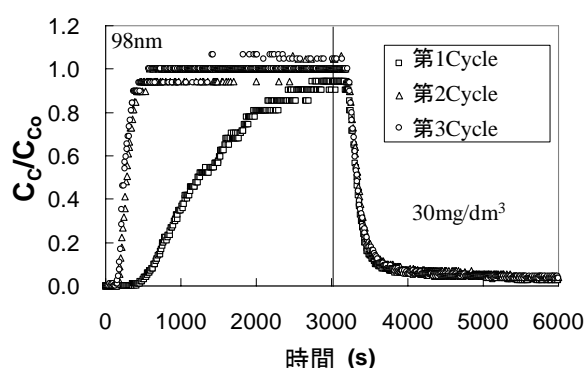


Fig.4b Breakthrough curves of relative concentration of latex colloids in effluent from reddish soil column (colloid size: 98 nm, inflow colloid concentration: 30 mg/dm³).

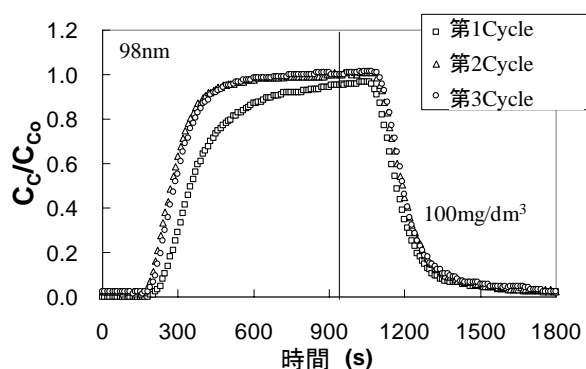


Fig.4c Breakthrough curves of relative concentration of latex colloids in effluent from reddish soil column (colloid size: 98 nm, inflow colloid concentration: 100 mg/dm³).

入させた場合の流出曲線を Fig.4a, 4b, 4c にそれぞれ示す. なお, 海岸砂の場合と同様に, 各 Cycle の開始時刻を 0 s として揃えて図化した.

コロイド濃度 10 mg/dm³ の結果 (Fig.4a) に典型的に示されるように, Cycle を重ねるごとに流出するコロイド濃度が増加する特徴的な結果となった. また, 第 1 Cycle で

流出するコロイド濃度は、流入したコロイド濃度が高いほど増加する傾向（100 mg/dm³ の場合(Fig.4c)のみ時間軸が異なることに注意）が見られた。

コロイド濃度 10 mg/dm³ の場合について海岸砂と同様に、流入期間に赤色土に付着して、カラム内に残留したコロイドと、洗浄期間にカラム外へ流出したコロイドとの量的比較を行ったところ、残留したコロイド（時間 0～3000 s と相対濃度 0～1 で形成される長方形のうち、第 1 Cycle の流出曲線より上の面積）は、流出したコロイド（時間 3000～6000 s と相対濃度 0～1 で形成される長方形のうち第 1 Cycle の流出曲線より下の面積）より圧倒的に多いことが明らかになった。これは、赤色土に付着して残留したコロイド分のうち、洗浄で排出されない部分があることを表しており、カラム内におけるコロイドと赤色土との相互作用に非可逆あるいは脱着速度が非常に遅い（以下、非可逆的と記述）部分があることを示している。

さらに、第 2 Cycle、第 3 Cycle と繰り返し流入させることにより、それぞれのコロイド流出濃度が順次上昇していることは、上記の考察を踏まえると、赤色土に非可逆的に付着できる量が徐々に減少していることを示していると考えられる。これは、コロイド濃度 30 mg/dm³ の方がコロイド濃度 10 mg/dm³ よりも早く (Fig.4b から、第 2 Cycle で既に定常状態に達していることがわかる) 付着量が相対濃度 1 に近くなることにも現れており、非可逆的な付着可能量にある限度量（容量）があることを示唆している。また、Fig.4b の第 2 Cycle のように、流出曲線が定常状態になった Cycle における $C_d/C_{c0} = 1$ および $C_d/C_{c0} = 0$ への相対濃度の接近には、海岸砂と同様にコロイドの付着が全くない場合より濃度の上昇が遅れる様子が観察されている。

4 コロイド移行評価モデルの適用性検討

4.1 海岸砂カラムからのラテックスコロイドの流出挙動の解析 4.1.1 「瞬時平衡反応モデル」と「1次反応速度モデル」による解析

コロイド流出曲線の第 1 Cycle の立ち上がり部分における相対濃度の経時変化を、4 種類のサイズのラテックス粒子についてまとめたものを Fig.5 に示す。なお、水の流出挙動の参考指標として実施したヨウ素イオンの流出曲線も比較のために示した。この図から、コロイドサイズ間の流出傾向は、立ち上がり時間とそれに伴う濃度上昇の時間差にカラムが異なることによる若干のばらつきが見られるものの、傾向としてはほぼ一致していることが読みとれる。しかしながら、コロイドとヨウ素イオンとの流出挙動を比較すると、水と同じ速度でカラム内を移動する部分が存在することを表す濃度の立ち上がりの時間は、双方ともほぼ同じであるにもかかわらず、その後の濃度上昇率（速度）は 3.2.2 節で述べたように、明らかにコロイドが遅れる傾向が見られた。通常、「瞬時平衡反応モデル」では、分配

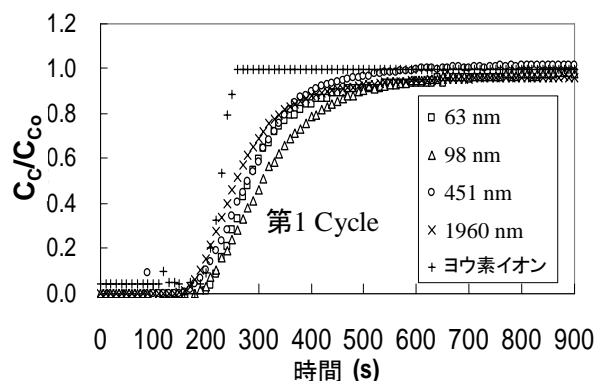


Fig.5 Comparison of first cycle breakthrough curves of relative concentration between four sizes of latex colloids and iodine ion from sand column (inflow colloid concentration for each size: 100 mg/dm³).

係数が 0 と仮定されるヨウ素より大きな場合は、遅延係数は 1 より大きな値となるため、濃度の立ち上がり時間は、ヨウ素と比較して（1／遅延係数）だけ遅れるとともに、その後の分散による濃度上昇率も（1／遅延係数）だけ減少する。Fig.5 のコロイド流出曲線の場合は、このような「瞬時平衡反応モデル」の特性とは定性的に異なっていた。

そこで、その異なりを定量的に把握するため、コロイドと収着媒体との可逆過程①における「瞬時平衡反応モデル」、そして「1次反応速度モデル」のそれぞれの可逆モデルによる定量的解析を行った。初期条件として、

$$C_c(L \geq x \geq 0) = S_c(L \geq x \geq 0) = 0 \quad t = 0$$

(L はカラムの長さ)

また、境界条件として以下を与えた。

	第 1 Cycle	第 2 Cycle	第 3 Cycle
$C_c(x=0) = C_{c0}$	$t = 0 \sim 900$,	1800～2700,	3600～4500(s)
$C_c(x=L) = 0$	$t = 900 \sim 1800$,	2700～3600,	4500～5400(s)

なお、流速は、流入流量をカラム断面積と間隙率の積で除した値 0.025 cm/s を用いた。また、計算に用いた分散係数は、海岸砂カラムに流入したヨウ素イオンの動きを参考にして 1×10^{-3} cm²/s とした。

「瞬時平衡反応モデル」への入力値として、Fig.3 の流出曲線を部分的に近似できる分配係数値 0 および 0.22 cm³/dry-soil-g の 2 とおりの計算を行った。一方、「1次反応速度モデル」については、Fig.3 の流出曲線によく一致する速度定数値を k_1 , k_2 を変化させて繰り返し計算を行い、 $k_1 = 0.01$ cm³/dry-soil-g/s, $k_2 = 0.08$ 1/s を得た。また、 $t \rightarrow \infty$ での速度定数値から求まる分配係数値 ($k_1/k_2 = Kd_c = 0.125$) についても、「瞬時平衡反応モデル」により計算を行った。これらの計算結果を Fig.3 の実験結果とともに Fig.6 に示す。

$Kd_c = 0$ の計算結果は、コロイド流出曲線の遅延部分を近似出来ているものの、それ以降乖離している。 $Kd_c = 0.22$

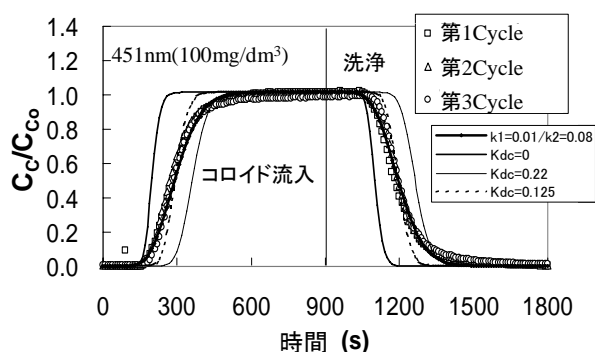


Fig.6 Breakthrough curves of relative concentration of latex colloids in effluent from sand column calculated by instantaneous equilibrium model and first order kinetic reaction model.

の計算結果は、コロイド流出曲線の平衡 ($C_c/C_{c0}=1$) 到達部分および $C_c/C_{c0}=0$ の到達部分は近似できているが、立ち上がり部分と濃度下降部分に遅れが生じている。また、 $K_{dc}=0.125$ に設定した場合は、上記 2 つの中間的な流出曲線となり、立ち上がりから平衡到達までの時間間隔が、コロイド流出曲線に比べ短時間（濃度上昇率が大）となっている。一方、「1 次反応速度モデル」の計算結果は、実験結果のコロイドコロイド流出曲線の立ち上がり部分から、 $C_c/C_{c0}=1$ および $C_c/C_{c0}=0$ に到達するまでの変化を良く再現できた。

コロイドの収着媒体への付着現象にブロッキングという考え方がある[16]。これは収着媒体に存在する付着サイトにコロイドが付着することにより付着サイトの電荷の均衡や結合基の減少等の電気化学的な影響により、さらにそこに付着しようとするコロイドを妨害することを言う。また、収着媒体に存在するこのような付着サイトには強弱が存在し、強い付着サイトから順にコロイドが付着し、ブロッキングが発生した後、弱い付着サイトにコロイドが徐々に付着すると考えられている。このような付着サイトは、収着媒体の表面状態に依存するため、その分布は不均一と推測できる。したがって、強弱ははっきりと 2 分されるものではなく、収着媒体全体で考えると、強いサイトから弱いサイトへ連続的に変化しているものと推察できる。

このような収着媒体のコロイドへの付着特性と Fig.3 の流出曲線を良好に再現できた「1 次反応速度モデル」による計算結果 (Fig.6) とを、収着媒体に付着したコロイド濃度と水溶液中のコロイド濃度との相対的な大小関係で収着媒体に付着するコロイド量が増加する(2)式の特性から考察すると、以下の i~iii のように付着が進行すると推測できる。i) 付着量が少なきときは脱着フラックスに比較して付着フラックスは大きく、収着媒体中の強い吸着サイトに選択的に付着する状態、ii) 強い吸着サイトへの付着量が増加するに従って脱着フラックスが上昇するため相対的に付着フラックスが減少する。また強い吸着サイトが埋るに従いブロッキングが進行することも加わり、流出曲

線の立ち上がり勾配が一段と緩くなる状態、iii) 脱着フラックスと吸着フラックスとがゆっくりと等しくなるため、 $C_c/C_{c0}=1$ へ向い、弱い吸着サイトへの吸着が進行する状態、を「1 次反応速度モデル」はそれぞれ模擬していると考えられる。

以上のことから、「1 次反応速度モデル」をコロイドと収着媒体との可逆過程①に適用することは、連続的に付着フラックスの変化する反応を再現した結果になっており、天然の土壌のような付着サイトの強弱が連続的に異なる媒体中を可逆的な付着、脱着を伴って移行するコロイドの挙動を近似可能にしているものと考えられる。

4.2 赤色土カラムからのラテックスコロイドの流出挙動の解析

4.2.1 「瞬時平衡反応モデル」および「1 次反応速度モデル」による解析

赤色土カラムからのコロイド濃度の流出曲線のうち、98 nm のコロイドを 10 mg/dm³ で流下させた結果 (Fig.4a) について、可逆的なコロイドの着脱を想定したコロイドと収着媒体との可逆過程①における「瞬時平衡反応モデル」と「1 次反応速度モデル」の適用性を検討した。初期条件として、

$$C_c(L \geq x \geq 0) = S_{cr}(L \geq x \geq 0) = S_{cr}(L \geq x \geq 0) = 0 \quad t=0$$

(L はカラム長)

また、境界条件として以下を与えた。

	第 1Cycle	第 2Cycle	第 3Cycle
$C_c(x=0) = C_{c0}$	$t = 0 \sim 3000,$	$6000 \sim 9000,$	$12000 \sim 15000 (s)$
$C_c(x=L) = C_{c0}$	$t = 3000 \sim 6000,$	$9000 \sim 12000,$	$15000 \sim 18000 (s)$

但し、流入コロイド濃度が 100 mg/dm³ の場合の境界条件は、海岸砂と同一である。流速は、流入流量をカラム断面積と間隙率の積で除した値 0.019 cm/s を用いた。また、計算に用いた分散係数は $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ とした。

3.2.2 節で指摘したように、Fig.4a の流出曲線には、階段状に相対濃度が上昇する特徴と、海岸砂と同様な $C_c/C_{c0}=1$ および $C_c/C_{c0}=0$ への濃度上昇あるいは下降勾配の減少の 2 つの特徴がある。Fig.7 は、「瞬時平衡反応

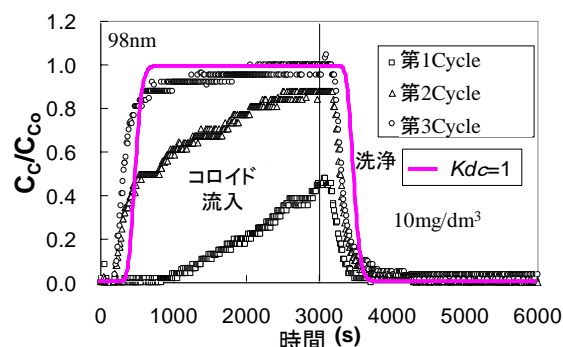


Fig.7 Breakthrough curves of relative concentration of latex colloids in effluent from reddish soil column calculated by instantaneous equilibrium model.

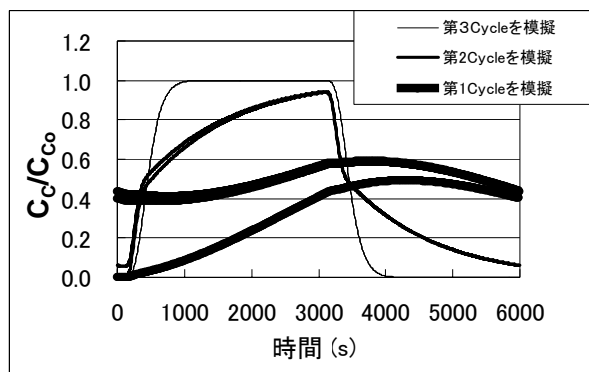


Fig.8 Breakthrough curves of relative concentration of latex colloids in effluent from reddish soil column calculated by first order kinetic reaction model (Simulating the 3rd cycle: $k_1=0.01$ cm³/dry-soil-g/s, $k_2=0.0225$ 1/s; Simulating the 2nd cycle: $k_1=0.002$, $k_2=0.00125$; Simulating the 1st cycle: $k_1=0.001$, $k_2=0.00125$).

モデル」で $Kd_C=1$ としたときの流出曲線を Fig.4a と比較したものである。Fig.7 の結果および 4.1.1 の検討から、他の Kd_C を設定したとしても、瞬時平衡をベースとするこのモデルでは 2 つの特徴の再現は不可能であると判断できる。

Fig.8 は「1 次反応速度モデル」の速度定数 k_1 , k_2 の値を変化させたときのコロイド流出曲線を表したものである。凡例中、極細線は Fig.4a 中の第 3 Cycle, 細線は第 2 Cycle, 太線は第 1 Cycle を模擬して得た k_1 , k_2 を用いて計算した結果（それぞれ第 1 Cycle から第 3 Cycle まで）を示している。Fig.4a の第 2, 第 3 Cycle を模擬して得られた k_1 , k_2 の値（それぞれ $k_1=0.002$, 0.01 cm³/dry-soil-g/s, $k_2=0.00125$, 0.0225 1/s）を用いて計算した流出曲線は、Fig.4a 中の流出曲線の階段状に相対濃度が上昇する特徴を模擬できていない。これに対して、第 1 Cycle を模擬して得られた k_1 , k_2 の値（ $k_1=0.001$, $k_2=0.00125$ ）を用いて計算した流出曲線は、第 1 Cycle の流入過程に限定すれば Fig.4a 中の流出曲線を良く近似できている。しかしながら、Fig.4a 中の第 1 Cycle の洗浄過程以降の Cycle については全く異なる形状となっている。

これらの根本的な原因は、「1 次速度反応モデル」が可逆性を有している反応モデルであり、流入過程の流出曲線と洗浄過程の流出曲線とには、Fig.3 に斜線で示したような逆位相の相関関係が必然的に存在すると仮定されることに起因するものと考えられる。

4.2.2 「ろ過モデル」および「1 次反応速度容量モデル」による解析

4.2.1 節の検討を踏まえ、Fig.4a, 4b, 4c に対する、非可逆的なコロイドの付着容量を想定した②の過程における「ろ過モデル」および「1 次反応速度容量モデル」による適用性について検討した。なお、3.2.2 節で指摘したよう

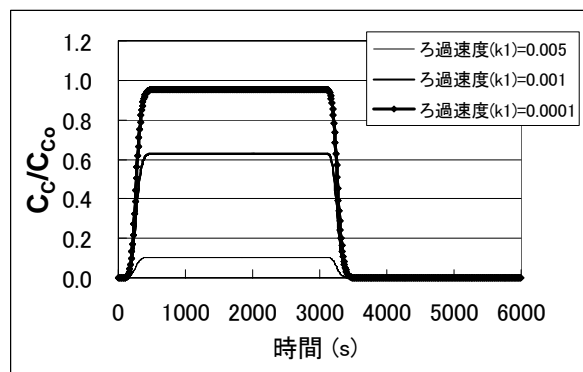


Fig.9 Breakthrough curves of relative concentration of latex colloids in effluent from reddish soil column calculated by first order kinetic reaction model without k_2 (k_1 : [ml/dry-soil-g/s]).

に、流出曲線が定常的になった Cycle の $C_c/C_{c0}=1$ および $C_c/C_{c0}=0$ への相対濃度の上昇あるいは下降には、海岸砂と同様な遅れが観察されており、コロイドと収着媒体との可逆過程①も並行して生じていると思われる。そこで、コロイドと収着媒体との非可逆過程②と並行して①の過程における「1 次速度反応モデル」も同時に計算を行った。なお、このモデルへの入力値には、4.1.1 節に記した海岸砂の結果を良好に再現できた値と同じ値を初期値として使用した。また、初期条件および境界条件は 4.2.1 節で述べたものと同一である。

コロイドと収着媒体との非可逆過程②における「ろ過モデル」による適用性を検討した。②の過程は非可逆現象であるため、脱着速度をゼロとし、ろ過速度 [cm³/dry-soil-g/s] を 3 通りの値に設定して計算した結果を Fig.9 に示す。ろ過速度が小さくなるのに対応し、流出曲線のプラトーは高くなるが、洗浄によりコロイドは全く流出せず、さらに 3 Cycle とともに全く同じ形状となった。これは、ろ過速度が小さいほど土壌でろ過されるコロイドが少ないため、流出濃度が高くなることによる。また、コロイドのろ過は一定の時間割合で生じるため、ろ過速度とカラム通過時間との積が一定であることにより、プラトー状の流出曲線となると考えられる。さらに、ろ過は非可逆反応であるため洗浄過程では全くコロイドが脱着されず、濃度がゼロになったと解釈できる。これらのことから、「ろ過モデル」では実験結果を説明できないことがわかった。

次にコロイドと収着媒体との非可逆過程②における「1 次反応速度容量モデル」(4)式中の k および S_{cirt} を変化させて繰り返し計算を行い、Fig.4a, 4b, 4c の流出曲線をできるだけ近似できる値を得た (k : 0.006, 0.006, 0.001 cm³/dry-soil-g/s / S_{cirt} : 0.07, 0.07, 0.025 g/dry-soil-g, それぞれ 10, 30, 100 mg/dm³ の順)。得られた値を用いて計算したコロイド流出相対濃度の経時変化を Fig.10a, 10b, 10c にそれぞれ示す。Fig.4a~4c と Fig.10a~10c を比較するこ

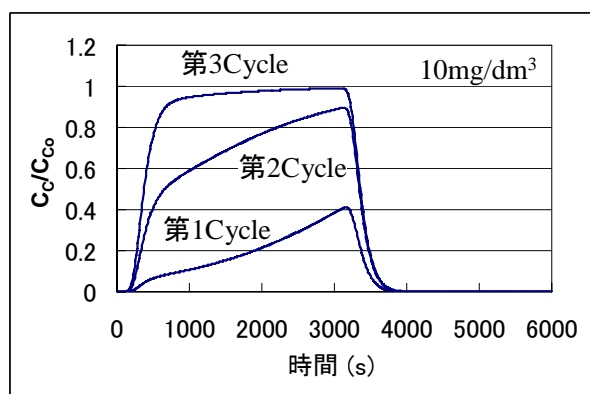


Fig.10a Breakthrough curves of relative concentration of latex colloids from reddish soil column calculated by first order kinetic reaction with filtration capacity model (colloid size: 98 nm, inflow colloid concentration: 10 mg/dm³).

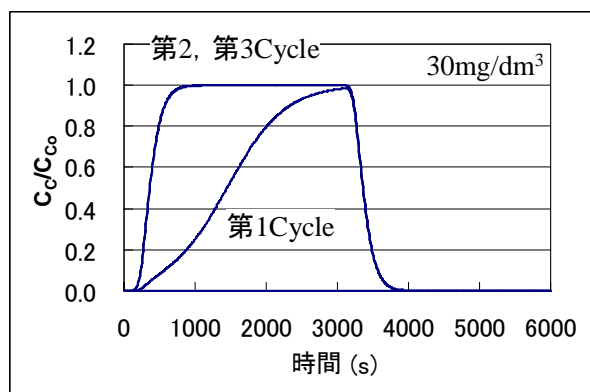


Fig.10b Breakthrough curves of relative concentration of latex colloids in effluent from reddish soil column calculated by first order kinetic reaction with filtration capacity model (colloid size: 98 nm, inflow colloid concentration: 30 mg/dm³).

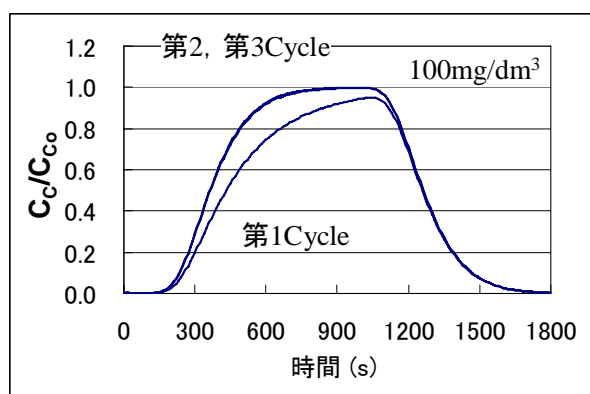


Fig.10c Breakthrough curves of relative concentration of latex colloids in effluent from reddish soil column calculated by first order kinetic reaction with filtration capacity model (colloid size: 98 nm, inflow colloid concentration: 100 mg/dm³).

とにより、コロイド流入濃度 10 mg/dm³ および 30 mg/dm³ では、4.2.1 節で指摘した、階段状に相対濃度が上昇する特徴と、 $C_d/C_{Co}=1$ および $C_d/C_{Co}=0$ への濃度上昇あるいは

は下降勾配の減少の2つの特徴を有する流出曲線を非常に良く再現できていることがわかる。

良好に流出曲線を再現できた容量の制限を設けた(4)式(ろ過フラックスがろ過量ゼロで1, ろ過量=ろ過容量で0)の特性から、ろ過現象は以下のi~iiiのように進行すると推察できる. i) 第1 Cycle はろ過量が少ないためろ過フラックスは大きく大部分がろ過されるため流出しない状態, ii) 第2 Cycle はろ過量がろ過容量に徐々に近づき、ろ過フラックスは次第に減少するため、第1 Cycle に比較して立ち上がりの大きな流出曲線となる状態, iii) 第3 Cycle はろ過量がろ過容量にほぼ到達し、ろ過フラックスはゼロになるため、立ち上がり部分で $C_d/C_{Co}=1$ に到達する状態、をそれぞれ模擬しているものと考えられる。

なお、流出曲線からフィッティングによりコロイドのろ過速度等を求めることは、カラム内部のコロイド濃度分布情報を測定した例[4]と比較して、少ない情報量から定量的な考察となるので注意が必要である、との指摘がある[14]. 本実験では、流出曲線に対し、容量という観点を組み込んだモデルを提示し、その適用性を検討することを目的としているが、定量的考察においては、実験結果の観察とその現象の解釈の妥当性と整合性を検討することで、不足する情報に対する確度を補うことに十分留意した。

一方、コロイド流入濃度 100 mg/dm³ では、破過のタイミングはほぼ一致しているものの、その後の勾配と、洗浄時の濃度の下降勾配に差異が現れている。この原因として、コロイドと収着媒体との非可逆過程②と並行させたコロイドと収着媒体との可逆過程①について設定した海岸砂をベースとした値が、コロイド濃度が高い 100 mg/dm³ の場合には、適切でなかったことが考えられる。①の過程で流出曲線の濃度上昇勾配を大きくするためには付着速度を下げるのが有効である。試みに、①の過程の付着速度 k_f を 40% (0.02 cm³/dry-soil-g/s) に減少させた場合、実験結果の再現性が向上していることがわかる (Fig.10d)。この一因として、赤色土に付着したコロイド濃度が他の場合より相対的に高かったため、相対的に多く付着したコロイ

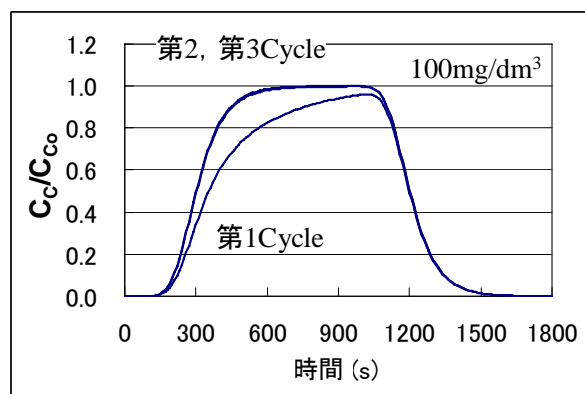


Fig.10d Breakthrough curves of relative concentration of latex colloids in effluent from reddish soil column recalculated using a smaller value (40%) of deposition rate than for Fig.10c.

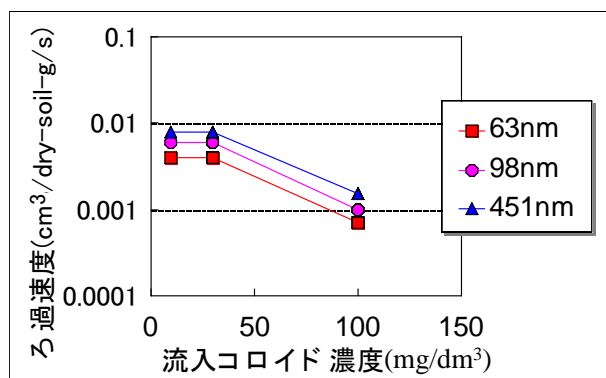


Fig.11 Relationship between inflow colloid concentration and deposition rate obtained by inverse analysis on 9 RUNs of reddish soil column experiments based on first order kinetic reaction with filtration capacity mode.

ドの電気的反発力等のブロッキング効果が強くなり、その後の付着をより強く妨害していると推察され、これは計算結果とも調和的であると考えられる。

さらに、3サイズ×3濃度、合計9RUNの流出曲線を得るだけ良好に再現できるパラメータ値の組を上記と同様の手法で探索した (Appendix 参照)。求められたろ過速度 k を Fig.11 に、ろ過容量 S_{CrT} を Fig.12 に、流入コロイド濃度を横軸としてそれぞれプロットした。Fig.11 および Fig.12 から、低濃度時の流出曲線は、コロイド濃度に係わらず、おおむね同じろ過速度およびろ過容量の値で再現可能であることがわかる。しかしながら、コロイド濃度 100 mg/dm^3 の高濃度時には、両係数値ともに小さく設定する必要があることがわかった。この原因の1つとして、多量のコロイドが短時間で流入した場合、コロイドが集中的にろ過され、ろ過の進行が減速される領域が局部的に発生し、これによりこのような領域の下流側にろ過に寄与できない領域 (断面として考えると、カラム断面積のうちろ過に寄与できない面積) が生じたと考えられる。このようなコロイド特有のふるまいについては、さらに現象理解のための実験的な検討が必要と考えられる。

低濃度時の流出曲線を良く再現できる値と比較して、高

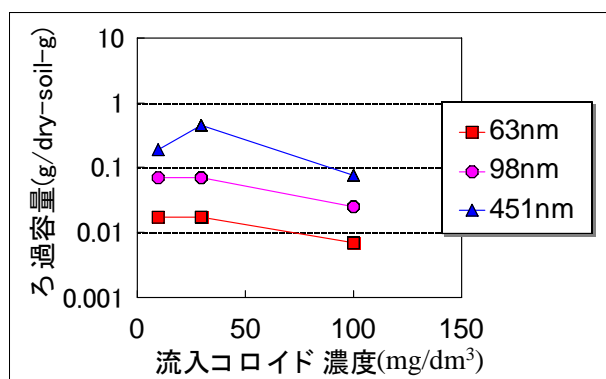


Fig.12 Relationship between inflow colloid concentration and filtration capacity obtained by inverse analysis on 9 RUNs of reddish soil column experiments based on first order kinetic reaction with filtration capacity mode.

濃度時の流出曲線を再現できる値は、ろ過速度については $1/5.7$ 程度、ろ過容量については $1/2.5$ 程度になっており、上述の考察に従えば、高濃度流入時の赤色土カラム内では、低濃度流入時と比較して、ろ過に寄与できる部分が $1/2.5$ 倍程度となり、それに伴って排除が可能な体積 (面積) が $1/5.7$ 倍程度に小さくなる現象が生じたものと推察される。したがって、高濃度のコロイド流入時には、ろ過速度およびろ過容量に、ろ過に寄与できない領域の発生によると推察されるコロイド濃度依存性の存在が示唆されるものの、天然の地層中で通常観測されるコロイド濃度の低い領域における実験条件では、コロイド濃度依存性はほとんどないことが示された。

5 おわりに

海岸砂と赤色土の性質の異なる2種類の土壌カラムにサイズの異なるラテックスコロイドを「流入-洗浄」サイクルを繰り返して流入し、コロイドの土壌中における着脱および非可逆的挙動を観察する実験を行い、コロイド移行のモデル部分について適用性を検討した。

透水性が高い海岸砂のカラムにおいては、水と同等の移動をすると考えられるヨウ素イオンと比較して、粒径 $63 \text{ nm} \sim 1960 \text{ nm}$ のラテックスコロイドは、破過の生じる時間は同一であるものの、その後の流出傾向に明らかな遅延が観察された。この流出挙動は、コロイド-海岸砂間の反応プロセスに着脱の1次速度反応を取り入れたモデルで良好に再現できることを示した。

赤色土カラムにおいては、「流入-洗浄サイクル」による流入実験により、階段状に相対濃度が上昇するとともに、海岸砂と同様に破過後の流出傾向に明らかな遅延が見られるという2つの特徴的な流出曲線が得られた。定性的な考察から、赤色土中にコロイドが非可逆的に付着し排除されるろ過作用の存在が示唆された。この流出挙動は、可逆的なコロイドの着脱を想定した「1次反応速度モデル」と、非可逆的なコロイドの付着容量を想定した「1次反応速度容量モデル」とを並行させた反応プロセスで再現できることを示した。

天然バリア中の核種移行に及ぼすコロイドの影響を評価する過程において、コロイド自身の移行挙動はモデルの基盤的な部分を構成している。土壌試料に対する実験室実験によるコロイドの流出挙動には、コロイドの着脱、ろ過、ろ過容量の各現象が大きく関わっていた。それぞれの現象に対し、提案したモデルで実験結果を定性的な理解に基づき定量的に再現し説明できることを示した。今後は、他の種類のコロイド移行や、核種とコロイドを用いた実験室実験による核種・コロイド反応モデル、そして天然バリアも含んだ実験室実験による3相系相互作用モデルの検証について検討を進めることが課題となる。

一方、本研究では、環境中における水の移流に伴うコ

ロイドの粒子の挙動を定量的に解釈するため、コロイドを流体中に分散する連続体の挙動として捉え、移流分散式で評価するモデルを提案し、その適用性を示した。しかしながら自然環境と比較して理想的な移流場を構築した本カラム実験系でさえ、多量のコロイドが短時間で流入した場合にはコロイドが集中的にろ過され、コロイド粒子を連続体として取り扱った移流分散式では十分な説明が困難な粒子特有のふるまいに起因すると推測される現象が観察された。この結果は、環境中におけるバルクとしてのコロイドの挙動を移流分散式で評価する場合、適用できる条件、限界を十分検討することが必要であることを示唆している。また、コロイドを粒子として取り扱ってミクロ的挙動を追求するアプローチの蓄積や、少数のパラメータで個々の粒子の挙動確率を考慮するランダムウォークモデル[18,19]の拡張など、コロイドをバルクとして取り扱うモデルそのものの検討が、コロイドを取り扱う科学的基盤を構築する上でも今後必要な課題となるものと考えられる。

(本研究は、電源開発促進対策特別会計法に基づく、文部科学省からの受託研究として、日本原子力研究所が実施した平成14年度および平成15年度「NUCEF等研究所廃棄物処分に係る核種移行影響評価試験」の成果の一部を含む。)

謝辞

本論文の執筆にあたり、コメントを頂いた日本原子力研究開発機構の藤原武、飯田芳久研究員、そして有益な

助言・コメントを終始頂いた中山真一廃棄物・廃止措置安全評価研究グループ長に感謝の意を表します。

APPENDIX — 「1次反応速度容量モデル」の特性

Fig.1 中の②の過程について、赤色土の実験結果に対する解析で用いた「1次反応速度容量モデル」(4式)の適用性検討に資するため、モデルに使用するパラメータ値を様々に変えた計算(感度解析計算)を行い、モデルの特性を検討した。変化させたる過程に関するパラメータはコロイドの土壌への1次付着速度定数 k (以下、ろ過速度)と非可逆サイトのコロイド濃度上限値 S_{CirT} (以下、ろ過容量)である。

カラムに流下させるコロイド濃度を 10 mg/dm^3 の場合について、ろ過速度を 0.0025, 0.005, 0.01, 0.02, 0.04 ml/dry-soil-g/s の5段階、ろ過容量を 0.00125, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2 g/dry-soil-g の5段階にそれぞれ設定し、合計25とおりの計算を行い、流出曲線の変化を求めた(Fig.13)。以下に、特徴が良く現れる第1 Cycle と第3 Cycle について、流出曲線の変化を述べる。

(1) 第1 Cycle の流出曲線

ろ過速度が小さいほど、ろ過容量が飽和したときと同様なタイミングで急速に立ち上がる流出曲線となる。急速な立ち上がり後は、緩やかに相対濃度1に接近する特徴的な形状になる。ろ過速度が大きくなるにつれて緩やかに相対濃度1に接近する特徴的な流出曲線の形状は顕著でなくなり、立ち上がりのタイミングのみが遅れるとともに、「瞬時平衡反応モデル」と移流拡散式に基づく流

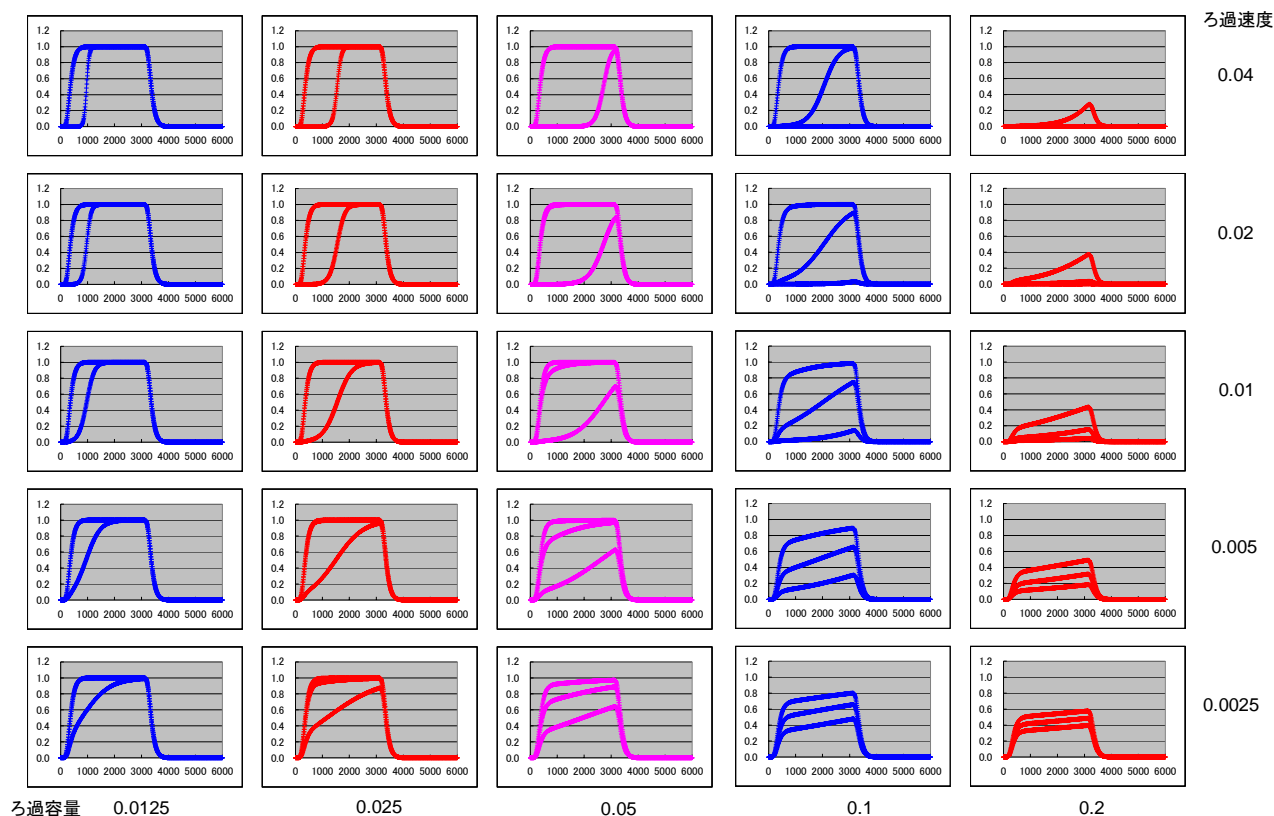


Fig.13 Change of breakthrough curves according to various combinations of deposition rate and filtration capacity.

出曲線に近い形状になる。ろ過速度が小さな場合には、ろ過容量が大きくなっても急速な立ち上がりの部分のタイミングには変化がない。

その一方で、ろ過速度の大きな場合には、立ち上がりのタイミングが遅れるものの、立ち上がり以降の濃度上昇勾配にはそれほど減少する様子は見受けられない。また、ろ過容量が大きな場合、ろ過速度が変化しても流出曲線の立ち上がり時間についてあまり変化がないが、ろ過速度が大きくなるほど相対濃度 1 に速く到達する傾向がある。

ろ過速度とろ過容量との特定の組み合わせの場合（例えば、Fig.13 中の付着速度：0.02、ろ過容量：0.025）、第 1 Cycle で相対濃度 1 に到達する流出曲線が、「瞬時平衡反応モデル」で遅延係数が設定された移流拡散式の流出曲線と非常に近い形状となることがある。但しこの場合、相対濃度 1 に達した後の、第 2 Cycle および第 3 Cycle での流出曲線は「1 次速度反応モデル」の形状であり、「瞬時平衡反応モデル」とは異なるため、第 1 Cycle のみに特徴的に現れる現象である。したがって、逆に洗浄サイクルがない場合には「瞬時平衡反応モデル」で説明可能な流出現象と判断されてしまう可能性がある。また、ろ過速度が大きな場合と小さな場合には変曲点の数は立ち上がりと飽和に到達する前の 2 つであるが、ろ過速度が中間的な場合には変曲点が 4 つある複雑な流出曲線の形状になるケースがある（例えば、Fig.13 中のろ過速度：0.0005、ろ過容量：0.025）。

(2) 第 3 Cycle の流出曲線

相対濃度 1 への到達状況については、ろ過速度が大きく、ろ過容量が小さなほど早く定常状態に到達する傾向がある。換言すれば、ろ過速度が大きな場合には第 3 Cycle で定常に到達するケースが多いのに対して、ろ過容量が大きくなると第 3 Cycle であっても相対濃度が 1 に到達しないケースが顕著になる。また、ろ過容量が大きく、ろ過速度が小さな場合、プラトー状の流出傾向が第 1 Cycle から第 3 Cycle まで相対流出濃度が 1 に少しづつ近づきながら増大する特徴的な傾向の流出曲線が現れることがわかった。

参考文献

[1] Choppin, G.R., Humics and radionuclide migration, *Radiochim. Acta* **44/45**, 23 (1988).
 [2] 菅野卓治: 地層中の放射性核種移行におけるコロイドの挙動. 原子力学会誌 **36**, 279-284 (1995).
 [3] Kersting, A. B., et al.: Migration of plutonium in groundwater at the Nevada test site. *Nature*, **397**, 56-59 (1999).
 [4] 長崎晋也: フィルトレーション効果を考慮した珪砂充填カラム内におけるフミン酸の移動現象. 原子力

バックエンド研究 **9**, 15-19 (2002).

[5] 長崎晋也: 土のコロイド現象の基礎と応用: 地層中におけるコロイドの形成とその移動特性. 農土誌 **66**, 1261-1269 (1998).
 [6] 黒澤進 他: 放射性廃棄物地層処分の核種移行評価におけるコロイドの影響. 原子力バックエンド研究 **8**, 195-203 (2002).
 [7] 日本原子力研究所: 平成 14 年度 NUCCEF 等研究施設廃棄物処分に係る核種影響評価試験, 112-151 (2003).
 [8] Mukai, M. et al.: Influences of Humic Substances, Alkaline Conditions and Colloids on Radionuclide Migration in Natural Barrier. JAERI-Conf 2005-007, 219-224 (2005).
 [9] Ryan, J.N. and Elimelech, M.: Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **107**, 1-56 (1996).
 [10] Saiers, J.E., Hornberger, G.M. and Liang, L.: First- and second-order kinetics approaches for modeling the transport of colloidal particles in porous media. *Water Resources Res.* **30** 2999-2506 (1994).
 [11] Song, L., and Elimelech, M.: Transient deposition of colloidal particles in heterogeneous porous media. *J. Colloid and Interface Science.* **167** 301-313 (1994).
 [12] Ibaraki, M., and Sudicky, E.A.: Colloid-facilitated contaminant transport in discretely fractured porous media. 1. Numerical formulation and sensitivity analysis. *Water Resources Res.* **31** 2945-2960 (1995).
 [13] 長崎晋也: フィルトレーション効果を考慮した珪砂充填カラム内におけるフミン酸の移動現象. 原子力バックエンド研究 **9**, 15-19 (2002).
 [14] 鎮守浩史, 油井三和: 多孔質媒体中のコロイドの移行過程における付着係数の評価手法. 原子力バックエンド研究 **9**, 109-114 (2003).
 [15] 杉本泰治: ろ過メカニズムとろ材・ろ過助剤. 地人書館, 東京, 105-113 (1992).
 [16] Inoue, Y. and Kaufman, W.J.: Prediction of movement of radionuclides in solution through porous media. *Health Phys.*, **9** 703 (1963).
 [17] Tanaka, T., Ogawa, H. and Muraoka, S.: Migration Mechanisms of Americium(III) through Soil Layers. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV*, 1169-1177 (2001).
 [18] Hatano, Y. and Hatano, N.: Dispersive transport of ions in Column experiments: an explanation of long-tailed profiles, *Water Resources. Res.* **34**, 1027-1030 (1998).
 [19] 井川貴之, 羽田野祐子: 連続時間ランダムウォークモデルの地下水汚染問題への適用. 筑波大学システム情報工学研究科修士論文 (2004).

