

連続時間ランダムウォーク (CTRW) による不均一浸透場における 反応輸送実験の破過曲線の再現について

中川 啓*・羽田野祐子**・齋藤雅彦***

Reproduction of breakthrough curves for reactive transport experiment in the heterogeneous seepage tank by use of Continuous Time Random Walk (CTRW)

Kei NAKAGAWA*, Yuko HATANO** and Masahiko SAITO***

Abstract

BTCs (Break Through Curves) obtained with 2-dimensional reactive transport experiments in heterogeneous infiltration field were reproduced by CTRW (Continues Time Random Walk). General form and tailing of Mono-peak BTCs were well reproduced by CTRW. Parameter for the degree of anonymous dispersion, β were in the range of $0.8 < \beta < 2.0$. It means obtained BTCs were close to realistic anonymous dispersion occurred in porous media. Multi-peak BTCs are corresponding to multiple flow paths. In this case, each curve should be fitting with CTRW, individually.

Key words: Continuous Time Random Walk (CTRW), Heterogeneous seepage field, Reactive transport experiment, Break through curve

要 旨

不均一浸透場における陽イオン交換反応を伴う2次元断面の反応輸送実験で得られた破過曲線に対して、連続時間ランダムウォーク (CTRW) による再現を試みた。単一ピークであれば、特殊な形状でも通常の CTRW によって曲線の概形とテーリングなどを概ね再現可能であった。異常拡散の度合いを表すパラメータ β は、ほとんど $0.8 < \beta < 2.0$ となり、実際の多孔媒体において異常拡散に近い挙動を示していると考えられると判断された。多峰性の破過曲線は、代表的な流路が複数出現したことに対応しており、そのような場合は、流路ごとに分割してフィッティングする必要がある。

キーワード： 連続時間ランダムウォーク (CTRW)、不均一浸透場、反応輸送実験、破過曲線

* 長崎大学大学院水産・環境科学総合研究科 (〒852-8521 長崎県長崎市文教町1-14)
Graduate School of Fisheries and Environmental Sciences, Nagasaki University

** 筑波大学システム情報系
Faculty of Engineering, Information and Systems, University of Tsukuba

*** 神戸大学大学院工学研究科
Graduate School of Engineering, Kobe University

1. はじめに

一般に地層や帯水層における水文地質学的特性が不均一性を持つことが知られている。このような場における、水の流れや物質の移動を調べる場合は、不均一性を考慮することが望ましい。また不均一性は、透水係数などの物理的特性のみならず、陽イオン交換容量などの化学的特性にも表れてくると考えられる。このような視点に立ち、著者らは不均一浸透場における反応輸送実験を行い、浸透層下端から得られる流出溶液の破過曲線がその影響を受けることを明らかにした(中川ほか, 2008)。また反応輸送シミュレーションにより、その実験を再現することを試みた(中川ほか, 2009)。反応輸送シミュレーションでは、透水係数の不均一分布に伴うランダムな水の移動と空間的に異なる陽イオン交換を考慮するなど、化学反応を陽イオン交換に絞ったとしても複雑なプロセスを適切に組み入れなければならない。一方で、複雑なモデルによる再現に寄らなくても、解析解のような単純なモデルに基づく評価が有用である場合も多い(清水ほか, 2008)。ただし、ここで対象としているような陽イオン交換が生じるような場合は、単純な移流分散方程式では、陽イオンの挙動を再現できないことを確認している(齋藤・中川, 2010)。

そこで本研究では、non-Fickian や Anomalous といわれる分散現象をモデル化する方法として盛んに解析が試みられている連続時間ランダムウォーク(Continuous Time Random Walk, 以下CTRWと記す)(Cortis et al., 2004)を用いて、不均一浸透場における反応輸送実験で得られた破過曲線への適用を試みた。

CTRWモデルが登場したのは1970年代であり、確率論を研究していた数学者によって考案された(Montroll and Lebowitz, 1979)。そのモデルは、両側に電位差を与えた光半導体中の電子の移動を再現するために用いられた(Scher and Montroll, 1975)。その当時はちょうど「異常拡散」ということが言われ始めており、そのモデル化に苦心していた時代であった。拡散している物質の粒子ひとつひとつを観測できたとして、ある時刻 t において、個々の粒子が原点から移動してきた

距離を L とし、全粒子の平均値 $\langle L^2 \rangle$ を求める。通常の拡散では $\langle L^2 \rangle$ は時間 t に比例して増大するが、異常拡散は $\langle L^2 \rangle$ が t^α に比例するように増加していく現象を意味する。

半導体以外の媒体に適用できるか検討され、亀裂のある岩盤中の物質移動に使えることが見出された(Berkowitz and Scher, 1995)。その後、砂層のような多孔質媒体への適用が行われた(Hatano and Hatano, 1998)。一方で、不均一性のモデル化には、従来から様々なアプローチがあり、分散係数 D を時間や場所の関数にする方法(Crank, 1975)、確率論的な方法などがある(Gelhar, 1986; Rubin, 2003)。確率論的な方法では、移流分散方程式:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (D(\vec{x}, t) \cdot \nabla C) - \nabla \cdot (\vec{v}(\vec{x}, t) C) \quad (1)$$

に含まれるパラメータ D, v を確率変数と見て、それらの密度関数 $P(D), P(v)$ を仮定して濃度分布 $C(x, t)$ を求めているため、得られた解はそれらの平均値 $\langle D \rangle, \langle v \rangle$ のまわりに広がった形となる。広い意味ではCTRWもこのような確率論的な方法の一種と言える。CTRWでは場所は離散化された位置を移動するが、各粒子は待ち時間というものを持ち、待ち時間関数 ψ という確率密度関数に従って現在の位置に滞在する時間を決める。 $\psi(\tau) d\tau$ という量は、(着目している粒子が) その位置に $\tau + d\tau$ という時間だけ滞在して次の位置へジャンプする確率を意味する。このようにCTRWでは時間は連続的に変化することができる。

CTRWが多孔質媒体に適用されて以降、二つの異なる性質が接合した媒体への適用(Bijeljic et al., 2011)、広域な地域スケールへの適用(Kuntz et al., 2011)など応用範囲の拡大が見られている。一方でCTRW理論自体の進展として、非整数階微分による数式化(Sokolov and Klafter, 2006)が挙げられる。CTRWは要するに、ランダムウォーカーの移動の規則を定めたただけなので、解を求める際には、必ず粒子位置の平均や分散などの統計量も一緒に求めなければならなかった。ところが、非整数階微分の手法を使うと、これらの移動規則は単一の方程式で表される。この

場合、求解も解析的に行われ、解は統計的手法で求めたものと一致する。また近年は、Tempered anomalous diffusion (TAD) という概念が提案されている (Meerschaert et al., 2008)。これは実際の実験やフィールド試験では、CTRWの移動規則では異常性が強すぎ、かえって実験結果と一致しないことから考案されたモデルで、CTRWの改良版である。TADは異常性を弱め、通常の移流分散方程式の解に近い解を与える。

2. CTRW (連続時間ランダムウォーク)

CTRWでは、溶質の輸送は、多孔媒体内の異なる経路や異なる流速による溶質粒子の移動によってモデル化されている。“通常の”ランダムウォークは、格子状の(離散化された)ランダムウォークであるため、離散時間における離散距離のジャンプを元としている。一方、本研究で扱っているのは、“連続の時間・空間”を対象としている「連続時間ランダムウォーク (CTRW)」であり、“通常の”ランダムウォークも包括するものである。以下に1次元のCTRWの概要を説明する (Klafter and Sokolov, 2011)。 $t=0$ に原点 $x=0$ にあった粒子が、時刻 t に位置 x に存在する確率を $P(x,t)$ と書く。 $P(x,t)$ に全粒子数をかけたものが濃度とみなせるので、この $P(x,t)$ の形を求めることが目標である。まず、粒子の移動に関わる関数2つを次のように定める。(1) 1回のジャンプで移動する距離が x から $x+dx$ の間である確率を $p(x)dx$ と書く。(2) ある位置に滞在する時間が τ から $\tau+d\tau$ である確率を $\psi(\tau)d\tau$ と書く。 $p(x)$ 、 $\psi(\tau)$ は確率密度関数である。以下では煩雑さを避けるため dx 、 $d\tau$ などを省略して書くことにする。滞在時間 τ とジャンプ距離 x は独立な確率変数と仮定する。そこでまず、 $P(x,t)$ を求める前に、時間に関する関数 $\psi_n(t)$ と場所に関する成分 $P_n(x)$ とに分けて考えることにする。ここで $P_n(x)$ は、 n 回のジャンプが起こった後、粒子の位置が x にある確率であり、 $\psi_n(t)$ は n 回目のジャンプがちょうど時刻 t に起こる確率である。まず、1回目のジャンプの後、粒子が位置 x にいる確率は

$$P_1(x) = p(x) \tag{2}$$

と書ける。 n 回目のジャンプの後、位置 x にいる確率 $P_n(x)$ は、その直前 ($n-1$ 回目) の確率 P_{n-1} を使って次のように書ける。

$$P_n(x) = \int_{-\infty}^{\infty} P_{n-1}(x-x')p(x')dx' \tag{3}$$

$\psi_n(t)$ についても同様にして次のように書ける。

$$\psi_n(t) = \int_0^t \psi_{n-1}(t-t')\psi(t')dt' \tag{4}$$

$P(x,t)$ を求めたいので、時刻 t に位置 x に粒子が存在する確率が分かればよいが、時間と場所とでは多少事情が違ってくる。というのも、ジャンプ n 回後に位置 x に存在する状態は P_n を使って書けるが、問題は時間についてである。 n 回目のジャンプが起こったのち、しばらく時間が経ったとしても、粒子が(次のジャンプをせずに)ずっとその場所にとどまっていなければならない。この「とどまっている状態」を表す関数 $\Psi(t)$ を新たに導入する。 $\Psi(t)$ は、あるサイトに到達した時点から時間 t が経過しても、粒子がそこにとどまっている確率を表し、次のように書ける。

$$\Psi(t) = 1 - \int_0^t \psi(t')dt' \tag{5}$$

そうすると、「粒子が時刻 t までに n 回のジャンプを経験し、なおかつそこにとどまっている確率」 $\chi_n(t)$ は次のように書ける。

$$\chi_n(t) = \int_0^t \psi_n(\tau)\Psi(t-\tau)d\tau \tag{6}$$

以上をまとめると、求める $P(x,t)$ は次のように表される。

$$P(x,t) = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(x)\chi_n(t) \tag{7}$$

P や χ が畳み込みの形をしていることを利用し、フーリエ・ラプラス変換を用いて計算することにより、 $P(x,t)$ が得られる。

後述の解析においては、CTRW MATLAB toolbox v4.0 (Cortis et al, 2017) を用いており、偏微分方程式の形で書かれた1次元のラプラス変換された濃度の時空間分布を求める式は、次式

のようになる (Berkowitz et al., 2006; Cortis et al, 2017)。

$$\tilde{u}\tilde{c}(x,u)-c_0(x)=-\tilde{M}(u)\left[v_\nu\frac{\partial\tilde{c}(x,u)}{\partial x}-D_\nu\frac{\partial^2\tilde{c}(x,u)}{\partial x^2}\right] \quad (8)$$

ここで $\tilde{M}(u)=\bar{t}u\frac{\tilde{\psi}(u)}{1-\tilde{\psi}(u)}$: メモリーファンクシ

ョンと言われ、未知の微少スケールの不均一性の効果を再現するものである。 u はラプラス変換の変数であり、 $c_0(x)$ は初期濃度、 \bar{t} は特性時間、「 \sim 」はラプラス変換された変数であることを意味しており、 v_ν は移動速度、 D_ν は分散係数を表す。メモリーファンクションにおける関数 $\tilde{\psi}(u)$ の取り方により、輸送挙動が変わってくるため重要な関数であると言える。この待ち時間に打ち切りを導入した場合、TPL (Truncated Power Law) 型の $\psi(\tau)$ と呼ばれている。待ち時間の最短のものを t_1 、最長のものを t_2 とし、 t_1 と t_2 の間がべき乗で減っていく $\psi(\tau)$ を考えている。ラプラス変換した形は以下のように与えられる。

$$\tilde{\psi}(u)=(1+\tau_2ut_1)^\beta\exp(t_1u)\frac{\Gamma(-\beta,\tau_2^{-1}+t_1u)}{\Gamma(-\beta,\tau_2^{-1})}, \quad 0<\beta<2 \quad (9)$$

ガンマ関数は単に、確率密度関数の積分値を1とするためである。このモデルでは、 $\tau_2=t_2/t_1$ とし、 β 、 t_1 、 t_2 の三つがパラメータである。 β は不均一性を表すパラメータで、 t_1 、 t_2 はそれぞれ、べき乗則挙動の始まりと打ち切りの時間を表すパラメータである。よって、TPL モデルを適用した CTRW による解析では、同定すべきパラメータは (8) 式の v_ν 、 D_ν と併せて五つとなる。

CTRW が通常のランダムウォークを含め、一般の移流分散モデルや可動・非可動モデル (二重空隙モデル) などを包括的に取り扱うことが可能であること、また対象とした実験は、不均一浸透場における反応輸送を取り扱うものであり、本研究では CTRW が、non-Fickian や Anomalous (異常拡散) といわれる分散をよく表現できるのであれば、本研究で再現対象とする実験で得られた破

過曲線の再現も可能であると考えた。

3. 解析に用いたデータ

本研究において、CTRW を用いて破過曲線の再現を試みるためのデータとして、著者らが実施した室内実験 (中川ほか, 2008) で得られたものを用いた。以下に実験の概要を示す。図1に実験装置の概略を示す。採取してきた試料 (農場廃土および砂) を炉乾燥させ、5種類の粒径範囲 (a: 0.1~0.2, b: 0.2~0.4, c: 0.4~0.6, d: 0.6~0.8, e: 0.8~1.2 mm) に篩い分けた。試料は浸透層の所定の位置へ、5×5×10 cm のブロック毎に均一に充填した。図中の k (m/s) は飽和透水係数を表わす。プリント基板製の TDR プロープ (PCBP) を浸透層内の8点に挿入した。TDR のケーブルテストは、TDR100 (Campbell Scientific, Inc.) を使い、マルチプレクサを介し PCBP と接続した。この TDR により土壌水分量と電気伝導度を測定した。ただし本実験においては、後述のように散水強度を一定としており、流れ場はほぼ定常である。このため土壌水分量はほとんど変化せず、TDR は、主に電気伝導度計として用いた。

実験は、まず鹿児島大学構内取水の井戸水を背景水として降雨発生装置を通じて十分通水した後、流出溶液の各イオン濃度が安定した時点で食用色素 (赤色102号, キリヤ化学) により赤色に着色した0.1 M の KCl 溶液に切り替えた。15 L あるいは3L 投入した後 (以降、それぞれ15L 実験, 3L 実験とする), 再び背景水を通水した。なお実験を通しての降雨強度は、 3.33×10^{-4} cm/s とした。下端で流出し、一か所に集水して回収した流出溶液は、電気伝導度と pH を測定した後、陰イオン濃度をイオンクロマトグラフィー (Metrohm, Compact IC861) により測定し、陽イオン濃度は原子吸光光度計 (Hitachi Z-2300) により測定した。

4. CTRW による破過曲線の再現

解析の対象とするのは、実験において上端より投入した K^+ および Cl^- とする。また浸透層内の8点 (P1~8) で TDR により測定を行った電気伝導度のデータを解析の対象とした。したがっ

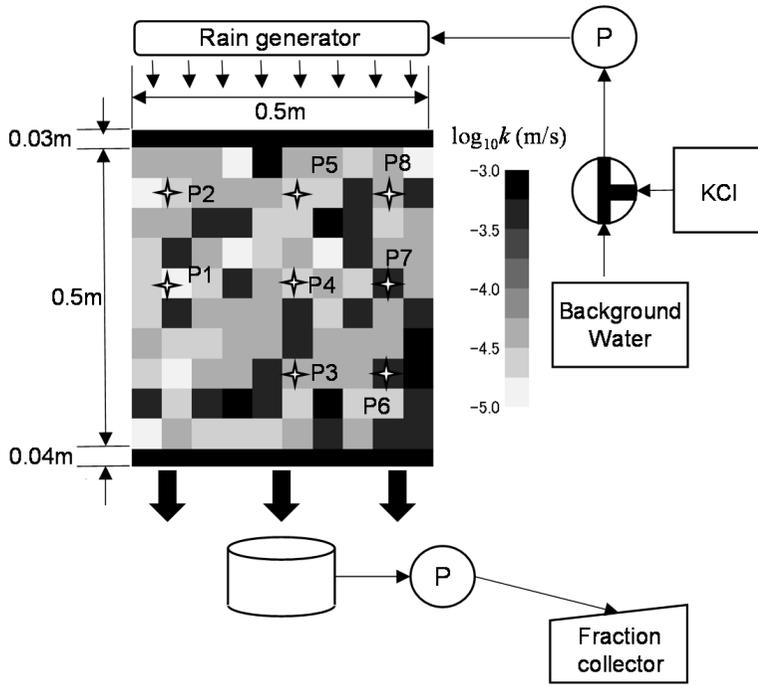


図1 不均一浸透層における反応輸送実験装置
 Fig. 1 Schematic illustration of setup for reactive transport experiment in heterogeneous seepage field.

で、KClを15L投入した実験と3L投入した実験で、計20の破過曲線について検討した。浸透層を上端から下端までの1本のカラムと見立て、1次元のCTRWによるフィッティングを行った。このときパラメータの初期値は、まず試行錯誤的に実測値との概ねよい一致を示すものを見だし、その後逆解析により最適なパラメータを決定した。CTRWによる実験結果の再現にあたっては、CTRW MATLAB toolbox v4.0 (Cortis et al, 2017) を用いた。

図2に15L実験における K^+ および Cl^- の破過曲線のCTRWによる再現結果を示す。再現対象とするデータは、測定濃度を投入濃度で除した相対濃度とした。実測値は、測定濃度を投入濃度で除しており、CTRWによるフィッティングでは、投入側の境界条件において、破過曲線が一致するように15hの投入時間を設定し、ディリクレ条件とした。また末端の境界条件において、ノイマン条件とした。 K^+ の実測値は、18時間後あたりに一旦小さなピークを示し、39時間後あたりにピークを示している。このような多峰性のピーク

を表現するのは困難であった。しかし破過曲線の全体的な傾向はほぼ再現できたと考える。得られたパラメータは、 $v_p = 4.68 \times 10^{-2}$ (m/h), $D_p = 3.38 \times 10^{-3}$ (m²/h), $\beta = 1.62$, $t_1 = 10^{-4.78}$ (h), $t_2 = 10^{-2.99}$ (h)であり、誤差(実測値と解析値のノルム、以下同様)は2.46であった。一方 Cl^- については、実測値がピーク付近で歪な分布をしているものの、概略の形状はよく再現できたと考える。得られたパラメータは、 $v_p = 6.37 \times 10^{-2}$ (m/h), $D_p = 2.38 \times 10^{-3}$ (m²/h), $\beta = 1.65$, $t_1 = 10^{-2.08}$ (h), $t_2 = 10^{1.18}$ (h)であり、誤差は3.62であった。 K^+ は陽イオン交換反応により、浸透層に充填されていた土(固相)に吸着し、 Cl^- に比べて流出が遅れていること、またピーク濃度が低減していることが分かる。一方、 Cl^- はKClの投入以前から浸透層内に存在していたものも流出することにより、ピーク濃度が投入濃度に比べて高くなったと考えられる。よって同定された v_p は、 Cl^- の方が大きくなった。異常拡散の度合いを表す β については、ほぼ同じ値が得られた。

図3に3L実験における K^+ および Cl^- の破過

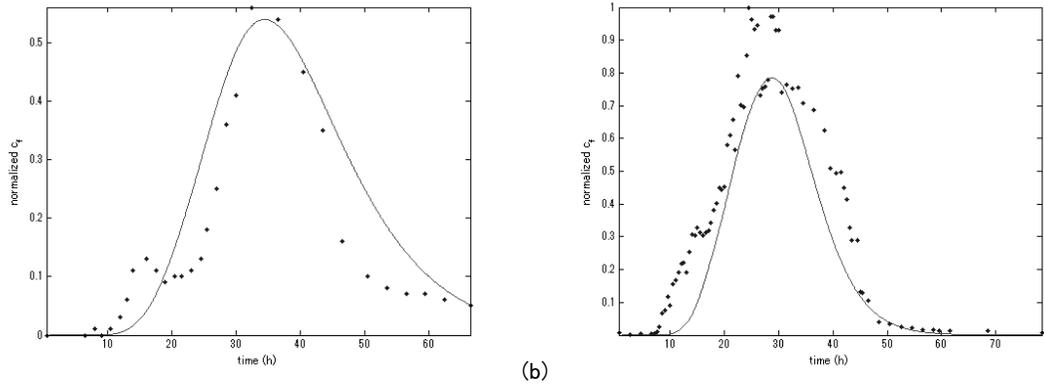


図2 15L実験における破過曲線のCTRWによる再現(実線:CTRW,点:実測値)(a) K^+ , (b) Cl^-

Fig. 2 Reproduce of breakthrough curve for K^+ of 15L-experiment (solid line: CTRW, point: observed value), (a) K^+ and (b) Cl^- .

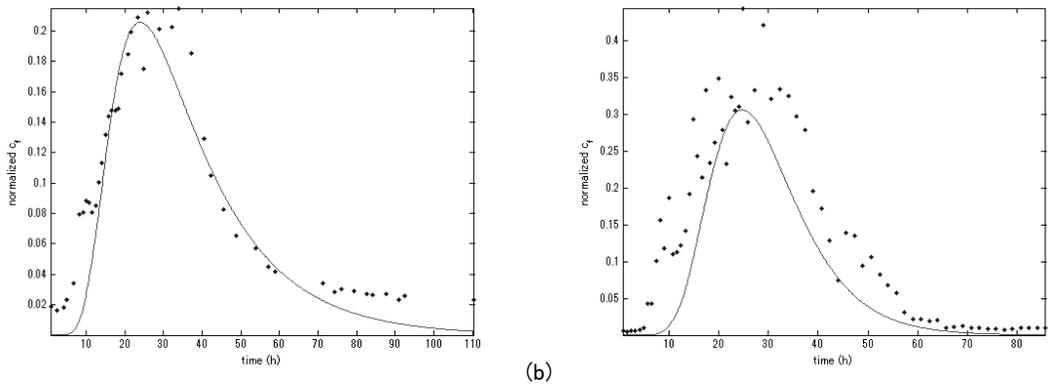


図3 3L実験における破過曲線のCTRWによる再現(実線:CTRW,点:実測値)(a) K^+ , (b) Cl^-

Fig. 3 Reproduce of breakthrough curve for Cl^- of 15L-experiment (solid line: CTRW, point: observed value). (a) K^+ and (b) Cl^- .

曲線のCTRWによる再現結果を示す。トレーサー投入時間は7 hとした。実測値の破過曲線は、早い立ち上がり長いテールを示しており、CTRWがよく適合するような分布をしている。実際に K^+ の方はよく一致していることが確認できる。得られたパラメータは、 $v_w = 3.26 \times 10^{-2} (m/h)$, $D_w = 7.00 \times 10^{-3} (m^2/h)$, $\beta = 1.61$, $t_1 = 10^{-1.80} (h)$, $t_2 = 10^{1.55} (h)$ であり、誤差は0.680であった。 Cl^- については、全体的に実測値よりもやや下側に計算値が得られているが、曲線の形状は、ほぼ再現できたと考えられ、得られたパラメータは、 $v_w = 6.55 \times 10^{-2} (m/h)$, $D_w = 4.30 \times 10^{-3} (m^2/h)$, $\beta = 1.45$, $t_1 = 10^{-1.38} (h)$, $t_2 =$

$10^{-0.98} (h)$ であり、誤差は2.07であった。なお両方の実験において、 Cl^- の計算値の積分値が実測値のそれを下回っている理由は、 K^+ の破過曲線が実測値に一致するように投入時間も調整したためであると考えられる。すなわち、実験では陽イオン交換により初期に固相に吸着していた成分が溶出し、 K^+ の流出量が増加したと考えられることに対し、 Cl^- は、非反応性であるから、 K^+ の投入時間と同じとして解析したので Cl^- の投入時間(投入量)が見かけ上不足したためと考えられる。15L実験と3L実験のいずれの破過曲線も $0.8 < \beta < 2.0$ であり、実際の多孔媒体において異常拡散に近い挙動を示していると考えられる

(Cortis et al., 2004)。なお、 v_p と D_p はそれぞれの実験で K^+ と Cl^- でほぼ同じオーダーとなり、3L実験でも、 Cl^- の v_p が大きくなり、本実験において、浸透層上端から投入された K^+ は、陽イオン交換を行う反応性の物質として遅れて下端から流出し、 Cl^- は非反応性の物質として流出する。 K^+ は化学的-物理的不均一性を、 Cl^- は物理的不均一性のみを経た破過曲線を表しているが、CTRWはどちらもほぼ再現できたと考えられる。ところで15L実験の K^+ の破過曲線は、二つのピークを示しているが、3L実験のそれは単一のピークであった。このことは両方の実験における主要な流出経路が異なったことを表しており、このため同じ媒体を用いたにも係わらず得られたパラメータが異なったと考えられよう。

次に浸透層内の各点における電気伝導度の変化をCTRWによる再現可能性について検討した。まず電気伝導度の実測値を0～1になるように基準化し、浸透層上端からの距離に応じてスケールリングした。例えば、上端から25.5 cmの地点P1においては、相対ピーク濃度が、 $1.0-25.5/57=0.553$ となるように設定した。これに対し、前述の手順でCTRWによるフィッティングを行った。図4に15L実験の結果を、図5に3L実験の結果を示す。適合の度合いは、一貫していないものの、概ね破過曲線の形状を再現していると考えられる。ただし、15L実験におけるP4、P7、P8、3L実験におけるP3など、多峰性の破過曲線の再現は困難であった。図6には、両方の実験におけるパラメータを深度ごとにまとめたものを示す。いずれの実験についても深度や投入量には関係なく、 v_p は0.1 m/h、 D_p は0.001 m²/hとなっており、巨視的には、これら程度のパラメータで再現可能な挙動を示したと考えられる。

5. 多峰性破過曲線の再現方法について

今回の実験では15L実験の下端における破過曲線(図2(a))、電気伝導度の測定によるP4、P7、P8(図4)、3L実験におけるP3(図5)など、破過曲線のピークが複数の山になっている現象が見られた。この原因は、媒体のうち透水性が高い場所を通ってくるトレーサーは、平均的な経路を

通って出てくるトレーサー粒子よりも早く流出したためと考えられる。時間が早い方の山が、前者のトレーサーに相当する。このように複数のピークが得られる場合を、CTRWによって再現するには、ソースが複数回に分けて放出されて、それが測定位置に到達してきたという条件を与えることで再現される(小田桐, 2012)。このように、現場や実験でしばしば観測される多峰性の再現は、現状のCTRWでも難しく、不均一性を再現するモデルとしてはまだ課題が残っていると考えられる。

6. おわりに

本研究では、不均一浸透場における反応輸送実験で得られた破過曲線に対して、CTRWによる再現を試みた。すなわち、投入したKClの量が異なる二つの実験において、下端で得られた K^+ と Cl^- の破過曲線と、浸透層の測定点で得られた電気伝導度の破過曲線の計20の曲線についてCTRWによるフィッティングを試みた。多峰性であるような一部の特殊な曲線を除けば、ほぼ再現可能であってCTRWの適用可能性があると考えられる。異常拡散の度合いを表す β については、いずれの破過曲線も $0.8 < \beta < 2.0$ の範囲であり、実際の多孔媒体において異常拡散に近い挙動を示していると考えられた。多峰性の破過曲線の再現については、このような曲線は、代表的な流路が複数出現したことに対応しており、複数のソースを想定し、それぞれの流路ごとに分割してフィッティングする必要があると考える。

謝 辞

本研究はJSPS科研費JP19760330およびJP15H05740の助成を受けたものである。

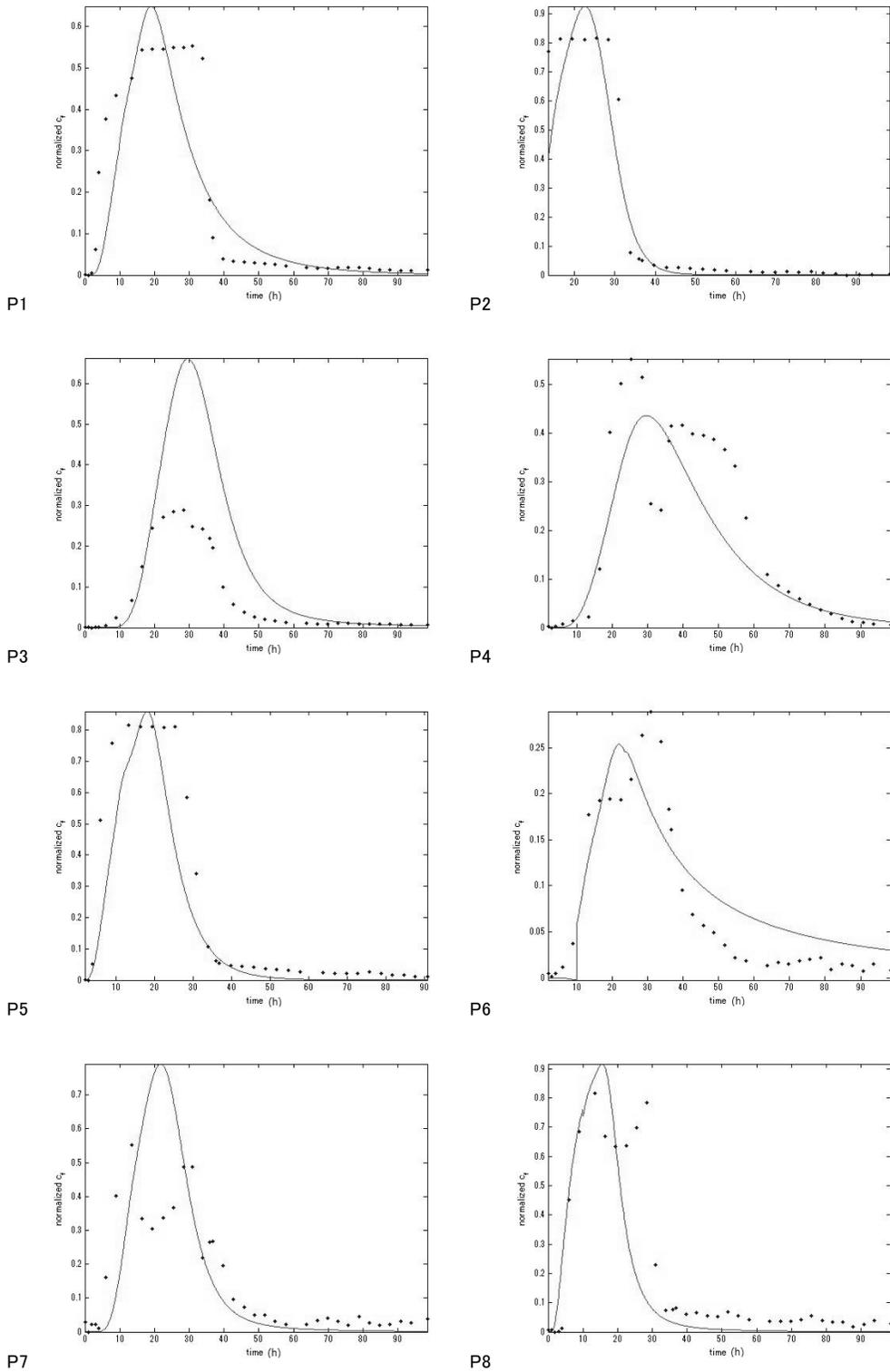


図4 浸透層内の電気伝導度の測定による破過曲線の再現

Fig. 4 Reproduce of the breakthrough curves for EC of 15L experiment.

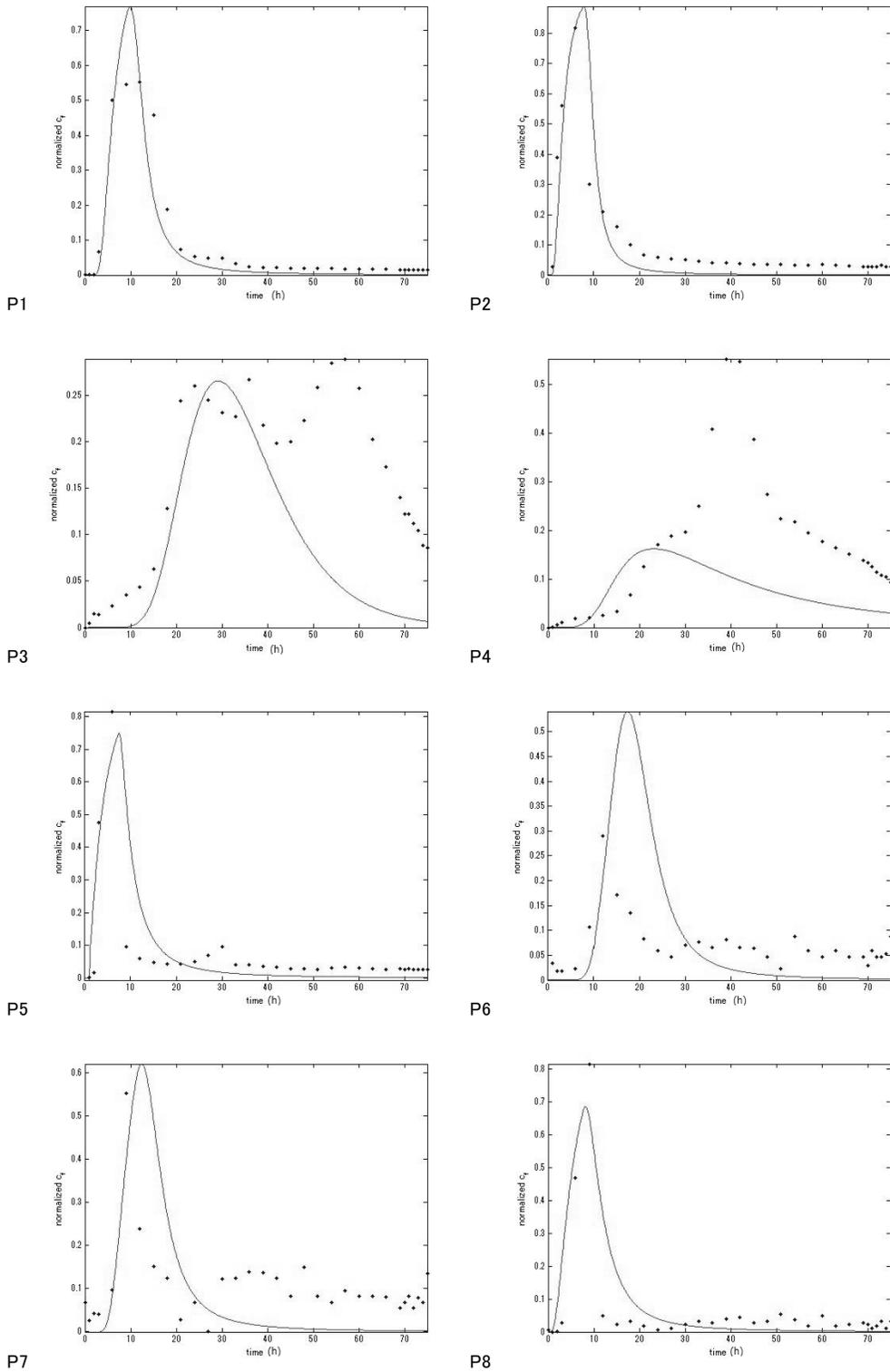


図5 浸透層内の電気伝導度の測定による破過曲線の再現
 Fig. 5 Reproduce of the breakthrough curves for EC of 3L experiment.

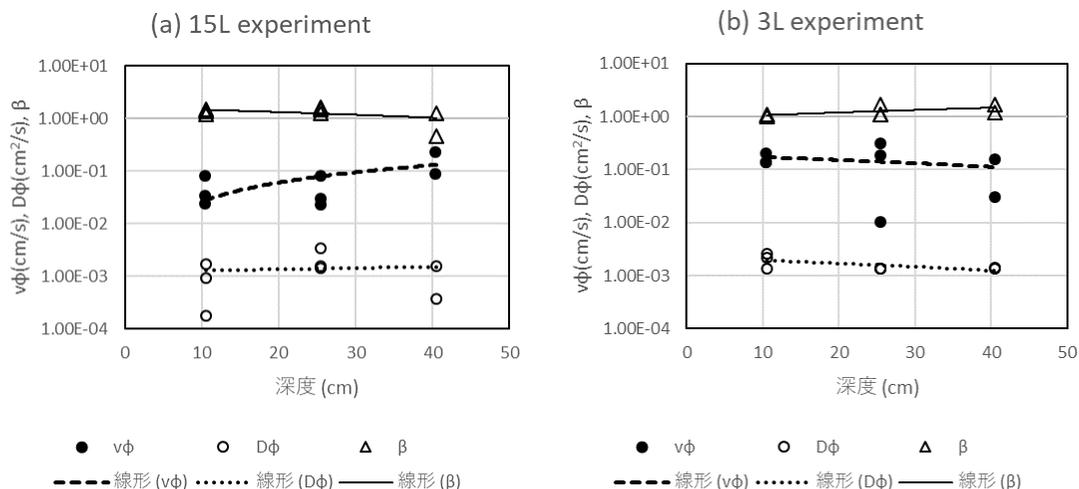


図6 CTRWパラメータの深度分布 (a) 15L実験, (b) 3L実験
 Fig. 6 Vertical profiles of CTRW parameters (a) 15L experiment, (b) 3L experiment.

参考文献

小田桐康 (2012): CTRW モデルによる土壌中の物質輸送予測に向けての先験的パラメータ決定方法. 筑波大学大学院システム情報工学研究科修士論文, 55p.

齋藤雅彦・中川 啓 (2010): 不飽和・不均一鉛直浸透場の物質移動現象に関する室内実験と数値シミュレーション. 土水学会論文集 B, 66 (3), 248~257.

清水航士・羽田野祐子・蜷川幸司・川西琢也 (2008): 連続時間ランダムウォークモデルのエアースパーキング法への適用. 水工学論文集, 52, 415~420.

中川 啓・天本 茜・関岡洋志・梶井和朗 (2008): 物理的-化学的不均一場における陽イオン交換反応を考慮した物質輸送実験. 水工学論文集, 52, 439~444.

中川 啓・前川陽介・森 裕樹 (2009): 物理的-化学的不均一場における陽イオン交換反応を考慮した物質輸送シミュレーション. 水工学論文集, 53, 517~522.

Berkowitz, B. and Scher, H. (1995): On characterization of anomalous dispersion in porous and fractured media. *Water Resources Research*, 31(6), 1461-1466.

Berkowitz, B., Cortis, A., Dentz, M. and Scher, H. (2006): Modeling non-Fickian transport in geological formations as a continuous time random walk. *Rev.*

Geophys., 44, RG2003, doi:10.1029/2005RG000178.

Bijeljic, B., Mostaghimi, P., and Blunt, M.J. (2011): Signature of non-Fickian solute transport in complex heterogeneous porous media. *Physical Review Letters*, 107, 20, 204502.

Crank, J. (1975): *The mathematics of diffusion*, Clarendon Press. Oxford.

Cortis, A., Gallo, C. Scher, H., and Berkowitz, B. (2004): Numerical simulation of non-Fickian transport in geological formations with multiple-scale heterogeneities. *Water Resources Research*, 40(4), W04209, DOI: 10.1029/2003WR002750.

Cortis, A., Emmanuel, S., Rubin, S., Willbrand, K. and Berkowitz, B. (2017): *The CTRW Matlab toolbox v4.0: a practical user's guide*. <http://www.weizmann.ac.il/> (2017.10.10 閲覧).

Gelhar, L.W. (1986): *Stochastic subsurface hydrology—from theory to applications*. Prentice Hall.

Hatano, Y. and Hatano, N. (1998): Dispersive transport of ions in column experiments: an explanation of long-tailed profiles. *Water Resources Research*, 34(5), 1027-1033.

Klafter, J. and Sokolov, I.M. (2011): *First steps in random walks: From Tools to Applications*. Oxford University Press, 160p.

- Kuntz, B.W., Rubin, S., Berkowitz, B. and Singha, K. (2011): Quantifying solute transport at the Shale Hills Critical Zone Observatory. *Vadose Zone Journal*, 10, 843-857.
- Meerschaert, M.M., Zhang, Y. and Baeumer, B. (2008): Tempered anomalous diffusion in heterogeneous systems. *Geophysical Research Letters*, 35(17), L17403, DOI:10.1029/2008GL034899.
- Montroll, E.W. and Lebowitz, J.L. (1979): Fluctuation Phenomena, Chapter 2. Elsevier, North Holland.
- Rubin, Y. (2003): *Applied stochastic hydrology*. Oxford University Press.
- Scher, H. and Montroll, E.W. (1975): Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids. *Physical Review B* (12), 2455~2477.
- Sokolov, I.M., Klafter, J. and Blumen, A. (2002): Fractional kinetics. *Physics Today*, 55, 11, 48-51.

(受付：2017年8月16日, 受理：2018年5月6日)