

物理的-化学的不均一浸透場における 見かけの分散長

APPARENT DISPERSIVITY OF PHYSICALLY-CHEMICALLY
HETEROGENEOUS POROUS MEDIA

中川 啓¹・和田信一郎²・勅井和朗³・Ronny BERNDTSSON⁴

Kei NAKAGAWA, Shin-Ichiro WADA, Kazuro MOMII and Ronny BERNDTSSON

¹正会員 博(工) 鹿児島大学助教授 農学部生物環境学科 (〒890-0065 鹿児島市郡元1-21-24)

²正会員 農博 九州大学助教授 大学院農学研究院 (〒812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1)

³正会員 農博 鹿児島大学教授 農学部生物環境学科 (〒890-0065 鹿児島市郡元1-21-24)

⁴PhD ルンド大学教授 水資源工学科 (Box118 SE-221 00 Lund, Sweden)

In general, hydro-geochemical characteristics of field soil porous media are distributed with large heterogeneity. This heterogeneity affects not only physical parameters such as saturated hydraulic conductivity but also chemical parameters such as cation exchange capacity. Evaluation of chemical and physical heterogeneity effects on transport of contaminant species is important to understand basic transport characteristics of field soils. In this study, three kinds of heterogeneous fields were generated. We demonstrated acid flushing of lead contaminated soil in these heterogeneous fields. Then apparent dispersivities were evaluated for injected protons transport. The simulation results displayed preferential flow due to the heterogeneous distribution of hydraulic conductivity. Although clear relationship between dispersivity and correlation length was not obtained, the cation exchange reaction with heterogeneous CEC distribution and surface complexation reaction were seen to have a significant effect on the transport of dissolved species.

Key Words: *physically-chemically heterogeneous soil, acid flushing, lead contaminated soil, apparent dispersivity, correlation length*

1. はじめに

一般に、現場の土壌や地層における水文地質学的特性は大きな不均一性を持つことが知られている。多くの研究者が、透水係数などの物理的特性の不均一性を含む自然の土壌や地層中の地下水流れについて、理論的、実験的、また数値的に研究を行っている¹⁾⁻⁸⁾。この不均一性は結果として、スケール効果による、より複雑な問題を導くことが知られている^{9),10)}。

水文地質学的特性の不均一性は、透水係数のような物理的性質だけではなく、陽イオン交換容量といった吸着反応に関わるような化学的性質の不均一性として、媒体を流れる水へ影響を及ぼすと考えられる。Christiansenら¹¹⁾は、数値実験により物理的-化学的不均一飽和多孔媒体における化学物質の輸送について検討した。彼らは分散は物理的特性が支配的であるものの、化学的特性に基づく分散も無視はできないと結論づけた。そして非線形陽イオン交換反応が重要であることを示した。したがってスケール

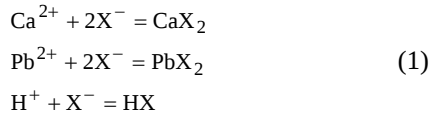
効果を含めた現場で起こりうる現象を解明するためには、物理的-化学的不均一性が反応輸送に及ぼす影響を考慮した基礎的な研究が必要である。すなわち、微視量の不均一性に起因する場の特性長さと、巨視量である見かけの分散長の関係を把握しておくことは巨視的な視点からおおよその現象を捉えることにおいて重要である。

本研究では、模擬的に発生した、性質の異なる3ケースの不均一浸透場に対して、著者らが提案している数値計算方法^{12),13)}により、初期に鉛で汚染した土壌を酸で洗浄する数値シミュレーションを実施し、投入した酸の輸送に関して見かけの分散長を評価した。またその分散長と不均一浸透場の相関距離との関係を検討した。

2. 数値計算モデル

(1) 陽イオン交換反応モデルと表面錯形成モデル
重金属汚染土壌の酸洗浄を対象とするため、重金属としてPb、交換性陽イオンの代表としてCa、洗浄

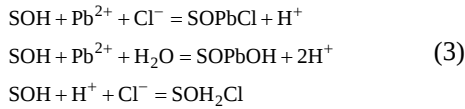
剤として注入するH, それにClを考える．固相Xと各イオンとの反応式は次式のように表される．



陽イオン交換反応に関する選択係数は, 次式のように表される．

$$\begin{aligned} k_{\text{Ca}} &= \frac{E_{\text{Ca}}}{(\text{Ca}^{2+})E_X^2} \\ k_{\text{Pb}} &= \frac{E_{\text{Pb}}}{(\text{Pb}^{2+})E_X^2} = k_{\text{Ca}}/k_{\text{Ca/Pb}} \\ k_{\text{H}} &= \frac{E_{\text{H}}}{(\text{H}^+)E_X} = \sqrt{k_{\text{Ca}}/k_{\text{Ca/H}}} \end{aligned} \quad (2)$$

ここで E は電荷分率, $()$ は間隙水中のイオンの活量である．表面錯形成反応については, 拡散層を無視した三層モデル¹⁴⁾により, 次のように取り扱う．酸化物質や腐植物質表面など, 土壌の中に存在する様々な表面官能基を全てまとめてSOHと表す．2種類のPbの表面錯体と表面官能基が両性であることからClの錯体を考慮する．



これらの反応の平衡定数は次式のように表される．

$$\begin{aligned} k_{\text{SOPbCl}} N_t &= \frac{\{\text{SOPbCl}\}(\text{H}^+)}{(\text{Pb}^{2+})(\text{Cl}^-)} \exp[b_{\text{Pb}}\sigma] \\ k_{\text{SOPbOH}} N_t &= \frac{\{\text{SOPbOH}\}(\text{H}^+)^2}{(\text{Pb}^{2+})} \\ k_{\text{SOH}_2\text{Cl}} N_t &= \frac{\{\text{SOH}_2\text{Cl}\}}{(\text{H}^+)(\text{Cl}^-)} \exp[b_{\text{Cl}}\sigma] \end{aligned} \quad (4)$$

ここで N_t は表面官能基量 $\{\text{SOH}\}$, b_{Cl} , b_{Pb} はClとPbそれぞれの吸着位置などに関するパラメータ, σ は表面電荷密度($\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$)で, 今回の場合次式となる．

$$\sigma = \{\text{SOH}_2\text{Cl}\} + \{\text{SOPbCl}\} \quad (5)$$

また水の解離反応に関して次式が必要である．

$$K_W = (\text{H}^+)(\text{OH}^-) \quad (6)$$

ここで K_W は水の解離定数である．式(2), (4), (6)のイオンの活量は, 液相中の濃度と活量係数の積として算出される．

(2) 浸透流・物質輸送モデル

飽和浸透流の基礎式は次式で表される．

$$S_s \frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y}, \quad u = -K_s \frac{\partial h}{\partial x}, \quad v = -K_s \left(\frac{\partial h}{\partial y} + 1 \right) \quad (7)$$

ここで S_s は比貯留係数, h は圧力水頭, t は時間, x, y は空間座標, u, v は x, y 方向の浸透流速, K_s は飽和透水係数である．(7)式の解析は, SOR法を用いた陰

形式差分法による．またある i イオンの物質収支は次式のように表される．

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_i}{\partial t} &= -\frac{\partial u C_i}{\partial x} - \frac{\partial v C_i}{\partial y} \\ &+ \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D_{xx} \frac{\partial C_i}{\partial x} + \theta D_{xy} \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\theta D_{yx} \frac{\partial C_i}{\partial x} + \theta D_{yy} \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

ここで, T_i は i イオンの土1Lあたりのトータル量(mol L^{-1}), C_i は i イオンの液相中の濃度(mol L^{-1}), θ は有効間隙率, $D_{xx}, D_{xy}, D_{yx}, D_{yy}$ は分散係数である． C_i^{ex}, C_i^{sc} を i イオンの交換体上の濃度(mol L^{-1})及び表面錯形成サイト上の濃度(mol L^{-1})とすれば, $T_i = \theta C_i + C_i^{ex} + C_i^{sc}$ である．ここでは陽イオン交換反応と表面錯形成反応を考慮するため, トータル量は考慮しているイオンそれぞれについて次式のように表される．

$$\begin{aligned} \text{Ca}_t &= \theta[\text{Ca}^{2+}] + \rho_b Q E_{\text{Ca}} / 2 \\ \text{Pb}_t &= \theta[\text{Pb}^{2+}] \\ &+ \rho_b (Q E_{\text{Pb}} / 2 + \{\text{SOPbCl}\} + \{\text{SOPbOH}\}) \\ \text{H}_t &= \theta[\text{H}^+] - \theta[\text{OH}^-] \\ &+ \rho_b (Q E_{\text{H}} + \{\text{SOH}_2\text{Cl}\} - \{\text{SOPbOH}\}) \\ \text{Cl}_t &= \theta[\text{Cl}^-] + \rho_b (\{\text{SOH}_2\text{Cl}\} + \{\text{SOPbCl}\}) \end{aligned} \quad (9)$$

ここで ρ_b は乾燥密度, Q は陽イオン交換容量($\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$), $[]$ は液相中の濃度である．電荷分率の式は次式となる．

$$E_{\text{Ca}} + E_{\text{Pb}} + E_{\text{H}} + E_{\text{X}} = 1 \quad (10)$$

ここでの化学平衡計算では, (2), (4), (5), (6), (9), (10)式を満たすように独立変数 C_i ($i=\text{Ca}, \text{Pb}, \text{H}, \text{Cl}$), E_X に加えて σ についての連立方程式をNewton-Raphson法により解く．(8)式の移流分散と化学平衡の両方を含む任意の時間ステップにおける反応輸送計算全体の流れを簡潔に示すと以下ようになる．前の時間ステップの間隙水中の溶存イオン濃度を用いて, 移流相についてはCIP法¹⁵⁾により, 非移流相については差分法により, 仮の溶存イオン濃度を算出する．

前の時間ステップで得られている吸着イオン濃度に仮の溶存イオン濃度を加え, 新しいトータル量を得る．化学平衡計算により溶存イオン濃度と吸着イオン濃度を得る．なお, 本モデルの妥当性については既往の陽イオン交換カラム実験に対して1次元の数値計算を実施し, 実験結果と数値計算結果が十分一致することを確認している¹²⁾．

3. 見かけの分散長の算定

まず不均一浸透場を, PMWIN¹⁶⁾に含まれるField Generatorを用いて, 自然対数変換した透水係数(cm s^{-1})の平均値を-1.05, 標準偏差を0.45, 相関距離/浸透場スケールを0.1, 0.2, 0.3 (x 方向と y 方向の相関距離は等しいと仮定した)として発生した．次に発生した浸透場を, 透水係数の大きさで次の5段階に分類し, 不飽和特性値など水理パラメータが既知の5種類のガラス球(0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 mm)¹⁷⁾に置き

表-1 飽和透水係数 K_s , CEC, Clのトータル量, 縦方向微視的分散長, 有効間隙率

Block Number	K_s	CEC	Total Cl	α_L	θ
	cm s^{-1}	$\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$	mol L^{-1}	cm	-
1	8.92×10^{-3}	8.90×10^{-3}	2.85×10^{-2}	3.67×10^{-3}	4.12×10^{-1}
2	2.98×10^{-2}	6.59×10^{-3}	3.39×10^{-2}	7.34×10^{-3}	3.94×10^{-1}
3	8.57×10^{-2}	5.06×10^{-3}	3.75×10^{-2}	1.47×10^{-2}	3.94×10^{-1}
4	2.16×10^{-1}	4.02×10^{-3}	4.01×10^{-2}	2.20×10^{-2}	4.07×10^{-1}
5	3.58×10^{-1}	3.55×10^{-3}	4.13×10^{-2}	2.93×10^{-2}	3.80×10^{-1}

表-2 数値計算で用いた諸定数

Molecular diffusion coefficient	Water dissociation constant	cation exchange parameter		surface complexation parameter					Initial total concentration of cations		
		$k_{\text{Ca/H}}$	$k_{\text{Ca/Pb}}$	$k_{\text{SOH2Cl}}^* N_t$	$k_{\text{SOPbCl}}^* N_t$	$k_{\text{SOPbOH}}^* N_t$	b_{Cl}	b_{Pb}	H	Ca	Pb
$(\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$	$(\text{mol}^2 \text{ L}^{-2})$	(mol L^{-1})	(-)	(L kg^{-1})	$(\text{mol}^2 \text{ L}^{-1} \text{ kg}^{-1})$	$(\text{mol}^2 \text{ L}^{-1} \text{ kg}^{-1})$	(kg mol_c^{-1})	(kg mol_c^{-1})	(mol L^{-1})	(mol L^{-1})	(mg kg^{-1})
1.0×10^{-5}	1.0×10^{-14}	3	1	1.0×10^3	0.2	2.0×10^{-8}	50	300	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-2}	1.0×10^3

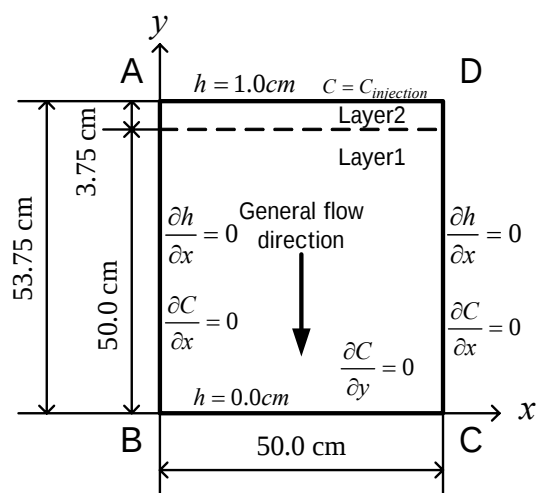


図-1 数値計算領域と境界条件

換えて, 検討の対象とする不均一浸透場とした.

次にそれぞれの浸透場に対して, 鉛汚染の酸洗浄シミュレーションを実施する. 3つの浸透場をCase-1-3とする. なお発生した50 x 50 cmの不均一浸透場(Layer-1とする)の上部には, 酸を均一に投入するために50 x 3.75 cmの均一層(Layer-2とする)を設けた. 図-1には浸透場の概要を示す. 不均一部分は, 5 x 5 cmの均一ブロックをランダムに配置したもので, それらのブロックの透水係数はガラス球に応じて, 8.92×10^{-3} から $3.58 \times 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$ の範囲としている. 初期に計算領域全体が 1000 mg kg^{-1} の鉛で汚染されているとし, $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ の洗浄液を上部から投入することを想定した. 領域の両サイドであるABとCDの流れと濃度に関する境界条件は, 不透水で濃度勾配無しとした. 領域上部であるADでは, 湛水条件 ($h=1.0 \text{ cm}$) および洗浄液の定濃度条件とした. 領域下部であるBCでは, 地下水面条件 ($h=0.0 \text{ cm}$) および濃度勾配無しとした. 水頭の分布は任意の初期条件から指定した境界条件の下での定常状態とした. 液相および固相における初期濃度分布は, 初期の総濃度から化学平衡計算により決定した. 初

期の総濃度は, $H=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Ca}=1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Pb}=1.0 \times 10^3 \text{ mg kg}^{-1}$. 初期Cl分布については電気的中性条件を満足するように決定した. 陽イオン交換容量 (CEC) の分布は, Christiansenら¹¹⁾の表層土壌試料に対するCECと K_s の関係を参考に決定した. 表-1に5種類のブロックに対する飽和透水係数, CEC, 初期のCl濃度, 縦方向微視的分散長, 有効間隙率を示している. 横方向微視的分散長は縦方向の1/10とした. なお微視的分散長と(8)式で用いる分散係数の関係は参考文献¹⁷⁾を参照されたい. 数値計算に必要なそのほかのパラメータは表-2に示す. 差分格子間隔はx, y方向ともに1.25 cmとした. 全ブロックの乾燥密度は $1.0 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$ とした.

続いて酸洗浄シミュレーション結果より液相中のHについて分散長を評価した. 分散長は任意の時間ステップにおけるHの断面平均濃度分布を描き, 投入濃度の16%到達部から50%到達部までの分散フロント部分を使って標準偏差 σ_L を算定し, 次式により見かけの縦方向分散長を算定した¹⁸⁾. 元々は $50 \pm 34\%$ ($\pm 34\%$ は $\pm \sigma_L$ より決定) の範囲として投入濃度の16%到達部と84%到達部の空間座標値の算術平均から標準偏差 σ_L を算定することを考えていたが, 後に示すように高濃度部分と低濃度部分の分散が著しく異なったので, 低濃度側のみから求めた.

$$A_L = \frac{\sigma_L^2}{2y_{0.5}} \quad (11)$$

ここで, A_L : 見かけの縦方向分散長, σ_L : 標準偏差, $y_{0.5}$: 投入濃度の50%到達距離(上端より)である.

4. 数値実験結果

(1) 酸洗浄シミュレーションの結果

ここではまず酸洗浄シミュレーションの結果についてCase-1を例に示す. 図-2にHCl注入2000秒後の数値計算結果を示す. 洗浄液は透水係数が高い部分に沿って選択的に流れ(図-2(a)), その経路に沿

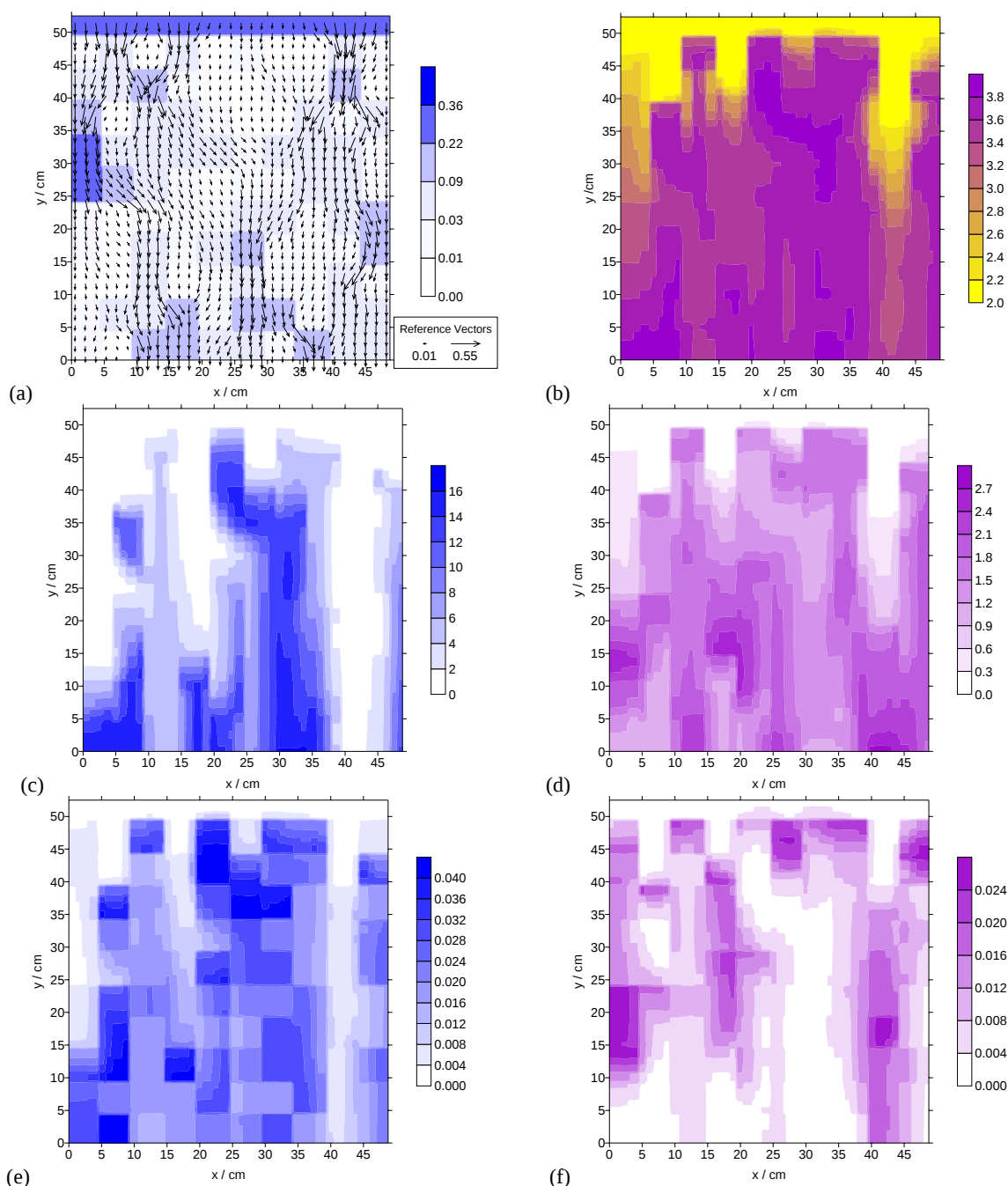


図-2 2000秒後の計算結果, (a) K_s と流速ベクトル分布(cm s^{-1}), (b) pH, (c) 液相中のCa濃度(mmol L^{-1}), (d) 液相中のPb濃度(mmol L^{-1}), (e) 交換体上のCa濃度(cmol kg^{-1}), (f) 交換体上のPb濃度(cmol kg^{-1})

て低pHの分布が形成された (図-2(b))。液相のCa濃度は比較的速く減少したが、 $x=25\text{--}35\text{ cm}$ の部分で高濃度のCaが残されるような分布を示した (図-2(c))。液相のPb濃度はpHが2.0-2.2の領域で減少していることが分かる (図-2(d))。固相におけるPbは主に表面錯体 (SOPbCl : 図-2(g)と SOPbOH_2)として存在するが、陽イオン交換サイトに存在するPbはそれらを縁取るような形状で分布しており無視は出来ない (図-2(f))。Caの吸着量分布はCECと液相のCa分布とに対応している (図-2(e))。Clの分布は液相Caの分布と良く似ている。このことは、電気的中性条件を満足しなければならないことと整合する。図-3に示

すようにClにOHを加えた総陰イオン濃度の $x=12.5\text{ cm}$ における鉛直分布は総陽イオン濃度と概ね一致しており、電気的中性条件がほぼ満足されていると考える。酸性化により、(3)式の反応が進むので SOH_2Cl の量は、酸の浸透した部分では増加している (図-2(h))。注入されたHはCaやPbとイオン交換し、固相へ吸着される。この反応は酸の進行速度を遅らせるため、Pbの脱着速度は遅くなる。本数値シミュレーション結果より、吸着能が高い土壌においては酸洗浄の能力が落ちるものの、十分な量の酸の添加により汚染の修復が可能であることが分かる。

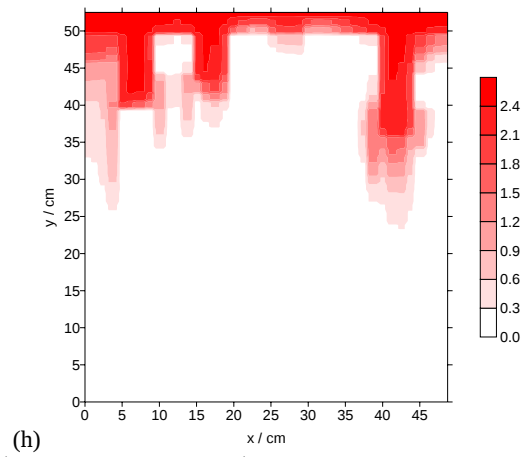
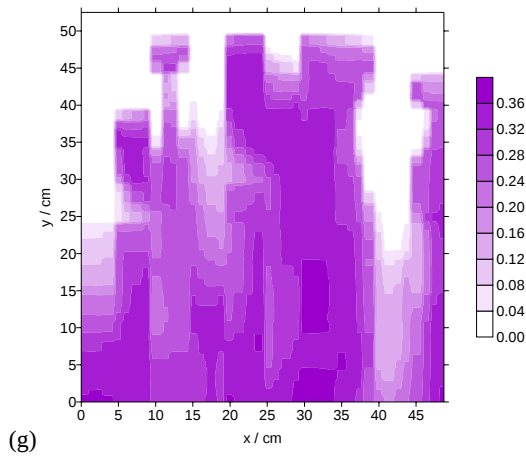


図-2 (続き) (g) SOPbCl (cmol kg⁻¹), (h) SOH₂Cl (cmol kg⁻¹)

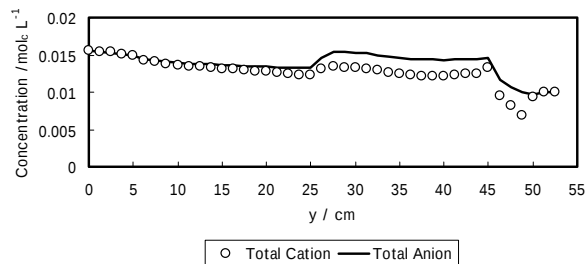


図-3 液相中の陽イオンと陰イオンの分布 ($x=12.5$ cm)

(2)分散長評価の結果

図-4に各Caseにおける液相中Hの断面平均濃度分布の1000-5000 秒の変化を示す。透水係数の不均一分布による選択的経路や不均一な吸着による影響を受けた分布となっている。相関距離の大きいCase-3が不均一層Layer-1での液相中の濃度が高くなっている。いずれのCaseでも50 cmより上部で濃度が高くなっているのは、高透水性の均一層Layer-2の為である。本来ならばLayer-2の影響を除いた後に分散長評価を行わなければならないと考えられるが、ここでは簡単のため3章に示した方法で分散長を評価した。

図-5に1000-5000 秒での500 秒毎の分散長の評価結果を示す。いずれのCaseも緩やかな増加傾向を示した。平均値はCase-1で27.4 cm, Case-2で15.5 cm, Case-3で15.9 cmであった。また5000 秒程度の結果まででは図-4で分かるように分散のフロントが十分に進行しておらず, Layer-1で緩やかに濃度が上昇している。陽イオン交換サイトでCaやPbとイオン交換し, さらに表面錯体SOH₂Clを形成することで固相へ移動するので液相中Hの濃度は低下する。したがってなかなか下部へ分散のフロントを進行させることができないと考えられる。結果として, ここでは液相中のHが十分に不均一性を経験していない状態の分散長しか評価できていない。また3つのCaseでの不均一浸透場発生の際の相関距離と分散長との関係は明らかにはできなかった。なお発生した浸透場は, 5 種類のガラス球へ置き換えを行っている為, 場の発生の際に用いた相関距離の大小関係が変化している可能性がある。そこで中川ら¹⁷⁾が行った方法, すなわち透水係数分布データから自己相関係数を算

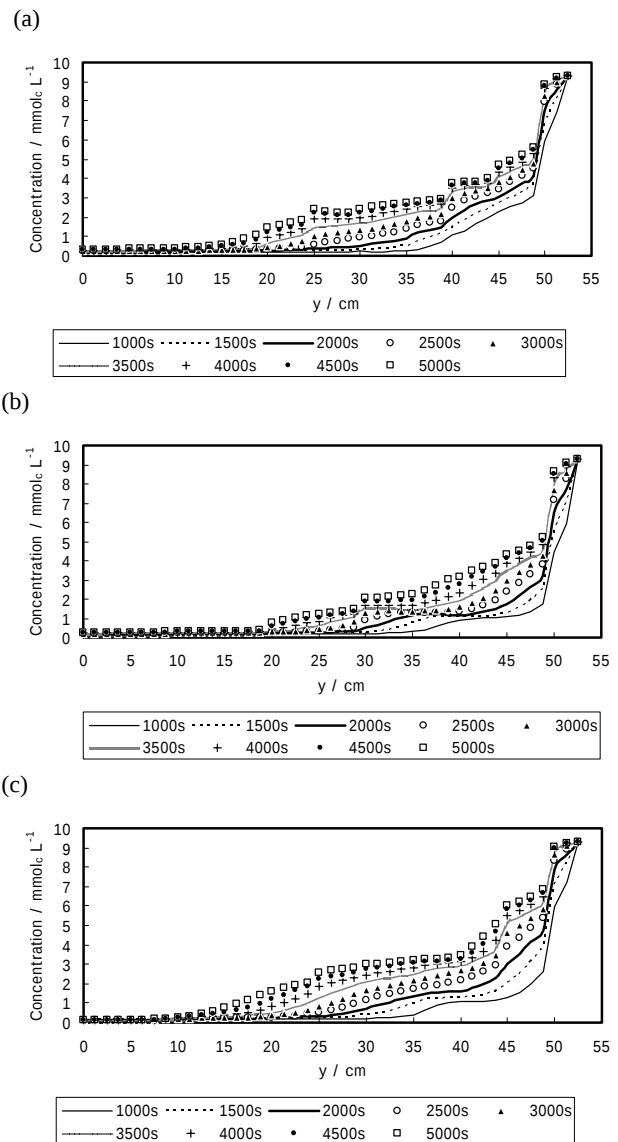


図-4 液相中Hの断面平均濃度分布

(a) Case-1, (b) Case-2, (c) Case-3

定し, 積分特性距離を評価する方法で, 3つの浸透場の積分特性距離を評価したところ, Case-1は5.00 cm, Case-2は8.75 cm, Case-3は10.0 cmという結果となり, 浸透場の特性長さとしての相関距離の大小関

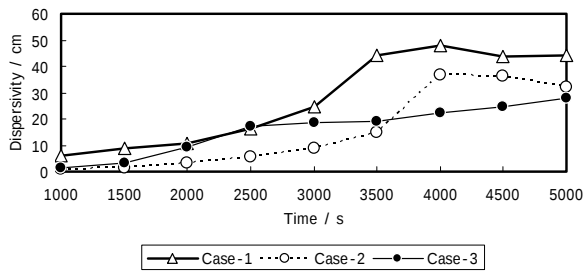


図-5 見かけの分散長の時間変化

係の逆転は起こっていなかった。

発生した不均一浸透場の平均透水係数は、Case-1で 0.0962 cm s^{-1} 、Case-2で 0.0699 cm s^{-1} 、Case-3で 0.0928 cm s^{-1} であった。平均移流速度は、Case-1で 0.143 cm s^{-1} 、Case-2で 0.104 cm s^{-1} 、Case-3で 0.0767 cm s^{-1} であった。y=25 cmにおける流量を比較すると、Case-1で $2.89 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 、Case-2で $2.00 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 、Case-3で $1.59 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ となり、平均移流速度と対応し、Case-1>Case-2>Case-3であった。平均移流速度に例えば2000秒をかけると、Case-1で286 cm, 208 cm, 153 cmとなり、図-4と比較すれば明らかなようにいずれのCaseも2000秒の $y_{0.5}$ は5 cm程度であり、固相への吸着が大きく効いていることが分かる。また、この遅れは分散フロントよりも先の部分（低濃度域）での拡がりを緩やかに促進することが分かる。したがって反応に係わる物質の見かけの分散を検討する場合には、場発生の相関距離と併せてこの吸着の強度を表すパラメータも調べる必要がある。

5. おわりに

物理的-化学的不均一浸透場が物質輸送に及ぼす影響を検討するため、対数透水係数の相関距離が異なる3種類の不均一浸透場に対して、初期に鉛で汚染した土壌を酸で洗浄する数値シミュレーションを実施し、投入した酸の輸送に関して見かけの分散長を評価した。また評価された分散長と不均一場発生の相関距離との関係を検討した。ここでは5000秒までの結果に対して評価したが、陽イオン交換や表面錯形成が効き、分散のフロントが十分流下できなかった為、評価が困難であった。また不均一浸透場発生の相関距離と見かけの分散長の間の明確な関係は見出すことができなかった。したがって、分散フロントが十分流下するまでの数値計算結果を用いて評価すること、さらに同じ相関距離の場を数多く発生し、それぞれの場についての計算を実施しアンサンブル平均した後に評価を行うことを今後の課題としたい。

謝辞：本研究は、文部科学省 科学研究費補助金 若手研究(B)（代表：中川 啓 課題番号17710017）を受けて行われた。ここに記して謝意を表します。

参考文献

1) Dagan, G.: *Flow and Transport in Porous Formations*,

Springer, Heidelberg, Berlin, New York, 1989.

- 2) Gelhar, L.W.: *Stochastic Subsurface Hydrology*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1993.
- 3) Neuman, S.P.: Eulerian-lagrangian theory of transport in space-time nonstationary velocity fields: Exact nonlocal formalism by conditional moments and weak approximation, *Water Resources Research*, Vol.29, No.3, pp.633-645, 1993.
- 4) Schäfer, W., Kinzelbach, W.K.H.: Transport of reactive species in heterogeneous porous media, *Journal of Hydrology*, vol.183, pp.151-168, 1996.
- 5) Silliman, S.E.: The importance of the third dimension on transport through saturated porous media: case study based on transport of particles, *Journal of Hydrology*, vol.179, pp.181-195, 1996.
- 6) Rubin, Y., Cushey, M.A., Wilson, A.: The moments of the breakthrough curves of instantaneously and kinetically sorbing solutes in heterogeneous geologic media: Prediction and parameter inference from field measurements, *Water Resources Research*, Vol.33, No.11, pp.2465-2481, 1997.
- 7) Elfekei, A.M.M., Uffink, G.J.M., Barends, F.B.J.: *Groundwater Contaminant Transport: Impact of Heterogeneous Characterization: A New View on Dispersion*. A. A. Balkema, Rotterdam, 1997.
- 8) Dai, Z., Ritzi Jr., R.W., Huang, C., Rubin, Y.N., Dominic, D.F.: Transport in heterogeneous sediments with multimodal conductivity and hierarchical organization across scales, *Journal of Hydrology*, Vol.294, pp.68-86, 2004.
- 9) Neuman, S.P.: Universal scaling of hydraulic conductivities and dispersivities in geologic media, *Water Resources Research*, Vol.26, No.8, pp.1749-1758, 1990.
- 10) Gelhar, L.W., Welty, C., Rehfeldt, K.R.: A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers, *Water Resources Research*, Vol.28, No.7, pp.1955-1974, 1992.
- 11) Christiansen J.S., Engesgaard, P., Bjerg, and P.L.: A physically and chemically heterogeneous aquifer: field study and reactive transport modelling. In: *Groundwater Quality: Remediation and Protection* (Proceedings of the GQ'98 Conference held at Tübingen, Germany, September 1998) (ed. By M. Herbert & K. Kovar), IAHS Publ., No.250, pp.329-336, 1998.
- 12) 中川 啓, 和田信一郎, 初井和朗: CIP法と化学平衡計算による飽和土壌中の多成分溶質反応輸送解析, 土木学会論文集, No.761/ -67, pp.81-89, 2004.
- 13) 中川 啓, 和田信一郎, 初井和朗: 重金属汚染土壌の酸洗浄におよぼす流れ場の影響評価, 土と基礎, Vol.52, No.10, pp.9-11, 2004.
- 14) Goldberg, S.: Use of surface complexation models in soil chemical systems, *Advances in Agronomy*, Vol.47, pp.233-329, 1992.
- 15) Yabe, T., Ishikawa, T., Wang, P.Y., Aoki, T., Kadota, Y., Ikeda, F.: A universal solver for hyperbolic equations by cubic-polynomial interpolation Two- and three-dimensional solvers, *Computer Physics Communications*, Vol.66, pp.233-242, 1991.
- 16) Chiang, W.-H., Kinzelbach, W.: *3D-Groundwater Modeling with PMWIN A Simulation System for Modeling Groundwater Flow and Pollution*, Springer-Verlag, 2001.
- 17) 中川 啓, 神野健二, 細川士佐男: 不均一浸透場におけるトレーサー輸送の微視的分散と巨視的分散に対する水理学的考察, 水工学論文集, Vol.42, pp.385-390, 1998.
- 18) Appelo, C.A.J. and Postma, D.: *Geochemistry, groundwater and pollution*, A.A. Balkema, Rotterdam, 1993.

(2005.9.30受付)