J. Jpn. Soc. Soil Phys.
土壌の物理性
No. 128, p.39 ～ 46 (2014)

古典を読む

R.J. Millington and J.P. Quirk 著「多孔質媒体中の物質移動」

濱本昌一郎[1]・西村　拓[1]

Reviewing classical studies in soil physics
"Transport in Porous Media" by R.J. Millington and J.P. Quirk,
p. 97–106. In F.A.Van Beren et al. (ed.) Trans. Int. Congr. Soil Sci.,
7th, Madison, WI.14–21 Aug. 1960. Vol.1.Elsevier, Amsterdam.

Shoichiro HAMAMOTO[1] and Taku NISHIMURA[1]

1. はじめに

土壌中の物質（水・ガス・溶質）移動を理解・予測する上で，土壌の物質輸送係数（例えば透水係数，拡散係数など）の把握および正確な予測モデルの存在は必要不可欠である．Millington and Quirk（以後 M & Q）モデルとして名高い拡散係数モデルは，発表されて 50 年以上経った現在でも様々な分野で広く利用されている．国内や欧米で開発されたいくつかの土壌環境影響評価モデルにはガス態および溶質態汚染物質の拡散移動を予測するパラメータとして，M & Q モデルが推奨されている（例えば，ASTM（米国材料試験協会）の「リスクに基づく修復措置のための規格ガイド（RBCA）」，産業総合技術研究所の「Risk Learning」など）．また同様に，HYDRUS，UNSATH，TOUGH2 などの土壌中の物質移動解析ソフトにもデフォルトのオプションとして M & Q モデルが組み込まれている．

M & Q は，Childs and Collis-George（1950），Fatt（1956），Marshall（1958）の間隙構造モデルを発展させ，多孔質媒体の流体透過性を表す固有透過度（permeability）および拡散係数の予測モデルを提案した．一連の研究成果は，Millington（1959），M & Q（1959, 1960, 1961, 1964）として発表されている．後述する M & Q の拡散係数モデルは，M & Q（1961）が引用論文として良く用いられる．しかし，実際 M & Q（1961）では，仮定とする間隙構造モデルとそれに基づく固有透過度モデルの導出およびその検証は詳細に記述されているものの，拡散係数に関してはわずかに考察されているのに留まる．M & Q の固有透過度モデルに加え拡散係数モデルを初めて定式化した論文は M & Q（1960）であり，論文中で拡散係数モデルの検証に加え，検証結果をもとに修正された拡散係数モデルが提案されていることはあまり知られていないように思う．実際，Millington 氏が関わった論文，例えば Whisler et al.（1970）（Millington 氏が共著者の一人）では，M & Q の拡散係数モデルの引用先論文として M & Q（1960）が挙げられている．ただ M & Q（1960）は，国際土壌科学会議（7th International Congress of Soil Science，現在は World Congress of Soil Science）の Transaction であることや，M & Q の拡散係数モデルの軸となる間隙構造モデルや固有透過度モデルについては，M & Q（1960）と同様の記述が M & Q（1961）内で記述されていることから，M & Q（1961）が引用されてきたのではないかと筆者は考える．

以上の理由から，本稿では M & Q の拡散係数モデルに注目し，1959 年から 1964 年までの M & Q の研究業績の中で，特に M & Q（1960）を取り上げる．M & Q（1960）は，後述する間隙構造モデルを基に固有透過度モデルを導き，その派生モデルとして拡散係数モデルを導いた．そこで本稿でも，M & Q が導いた固有透過度モデルについて説明した後に，拡散係数モデルの導出とその性質を述べ，さらに M & Q 以降の拡散係数モデルについても紹介したい．

論文の紹介に入る前に，簡単に Millington 氏と Quirk 氏の個人史を紹介したい．Dr. Richard James Millington（1926 ～ 2007）はメルボルン生まれのオーストラリア人である．1952 年から約 15 年間アデレード大学ウェイト農業研究所で講師の職に就いた後，1965 年から 1971 年までイリノイ大学アーバナ・シャンペーン校の教授職と USDA-ARS（アメリカ農務省農業研究局）の研究員を兼任した．その後，オーストラリアに帰国した Millington

[1]Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo, 1-1-1 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8567, Japan. Corresponding author: 濱本昌一郎, 東京大学　大学院農学生命科学研究科.
2014 年 9 月 22 日受稿　2014 年 11 月 4 日受理

氏は，キャンベラにあるオーストラリア連邦科学産業研究機構（CSIRO）に在職し，1973 年には土地利用研究部門の部門長となり，その後 1970 年代および 1980 年代にわたり CSIRO にて要職を歴任した．Millington 氏は，特に水–土壌–植物の相互作用の理解に関して研究業績を残し，オーストラリアおよび世界の土壌科学分野に多大に貢献した．

一方，Dr. James Patrick Quirk（1924 ～ ）もまたシドニー生まれのオーストラリア人である．1947 年から 1956 年まで CSIRO の土壌部門（Division of Soils）に研究員として在職し，1956 年から 1962 年までアデレード大学ウェイト農業研究所に在職した．その後 1974 年まで西オーストラリア大学で教授職及び土壌肥料科学部部長の職に就いた．1974 年から 1990 年までは再度アデレード大学で教授職に就き，1991 年以降は再び西オーストラリア大学に在職した．Quirk 氏は，土壌科学，土壌物理学，土壌化学，粘土科学，コロイド表面科学等多くの分野で研究業績を残している．筆者が Web of Science で Quirk 氏を検索したところ，2013 年に European Journal of Soil Science において本人の過去の論文をレビューした記事を発表していた．Millington 氏と Quirk 氏は共にオーストラリアの誇る土壌科学者と言うことができる．1959 年から 1964 年の間，両名はともにアデレード大学ウェイト農業研究所（Department of Agronomy and Agricultural Chemistry）に在籍しており交流があったものと思われる．

2. 論文の紹介

2.1 固有透過度モデル

M & Q（1960）は球状の間隙がランダムに分布する間隙モデルを基に，固有透過度および拡散係数のモデル化を行った．多孔質媒体中の物質移動を考える場合，流れに寄与する有効間隙面積をどう扱うかは重要な問題である．間隙率 Φ（$cm^3\ cm^{-3}$）の等方多孔質媒体の場合，任意断面における間隙面積割合は Φ（$cm^2\ cm^{-2}$）となる．ただし実際，この断面に含まれる間隙全てが流れに寄与するわけでは無い．この断面に存在する流れに寄与可能な有効間隙面積割合（Effective area of pores available for flow）を間隙面積割合のべき乗 Φ^x と仮定した場合，この断面と隣り合う断面に存在する間隙との連結確率を考慮すると，流れに寄与する有効間隙面積割合（Operative flow area per unit area）は Φ^{2x} として表される（Childs and Collis-George, 1950）．ここで Φ^{2x}（$cm^2\ cm^{-2}$）は，任意断面における最小の有効間隙面積割合を示す．このとき，固相部は最大の面積割合となり，その面積割合を $(1-\Phi)^x$ で表すことができると考えると（M & Q, 1960），次式が成り立つ．

$$\Phi^{2x}+(1-\Phi)^x-1=0 \tag{1}$$

（1）式において，間隙率 Φ を 0.1 から 0.6 の範囲とした場合，x は 0.6 から 0.7 の範囲となる．M & Q（1960）では $x=2/3$（$=0.67$）とした．$x=2/3$ に関する補足の解釈として，単位体積当たりに n^3 個の球状の間隙が存在し空間内に均一に分布していると仮定すれば，単位面積当たりに n^2 個の間隙が存在する．つまり，任意の断面で流れに寄与可能な間隙面積は $\Phi^{2/3}$ と考えられる（Millington, 1959; M & Q, 1959）．

次に，ポアジューユ則に従い，水分飽和状態における固有透過度 K のモデル化を試みる．ここで固有透過度は，流体の粘性係数と密度に依存しない多孔質媒体の構造に由来する流体透過性を表すパラメータであり，透水係数 k（$m\ s^{-1}$）を水の動粘性係数 η（Pa s）で乗し，水の密度 ρ（$kg\ m^{-3}$）と重力加速度 g（$m\ s^{-2}$）の積で除したものである（$K=k\eta/\rho g$）．今，半径 $r_1, r_2, r_3,\ldots, r_m$ を有する m 個の間隙群を考える（$r_1>r_2>\ldots>r_m$）．各間隙群は間隙率 Φ に対して等しい体積割合を有していると仮定する．ある任意断面 A において，間隙径 r_1 を有する間隙に注目した場合，流れに寄与可能な間隙面積割合は Φ^x/m で表される．異なる径を有する間隙が接する場合，接合部のネック間隙径は小さな間隙径によって決定されるとすると，断面 A 中の間隙（$r=r_1$）と断面 A と隣り合う断面 B 中の間隙群（$r_1, r_2, r_3,\ldots,r_m$）とのネック間隙面積は，それぞれ $(\Phi^x/m)^2{r_1}^2$, $(\Phi^x/m)^2{r_2}^2$, $(\Phi^x/m)^2{r_3}^2,\ldots$, $(\Phi^x/m)^2{r_m}^2$ となる．ここで異なる径間での連結確率が，$(\Phi^x/m)^2$ として表されている．同様に断面 A 中の間隙（$r=r_2$）と断面 A と断面 B 中の間隙群（$r_1, r_2, r_3,\ldots,r_m$）とのネック間隙面積は，それぞれ $(\Phi^x/m)^2{r_2}^2$, $(\Phi^x/m)^2{r_2}^2$, $(\Phi^x/m)^2{r_3}^2$, …, $(\Phi^x/m)^2{r_m}^2$ となる．$x=2/3$ とし，断面 A における全ての間隙群に対して上記操作を行うと，水分飽和状態における固有透過度 K_{sat}（cm^2）は次式で表される（原著（1）式）．

$$\begin{aligned} K_{sat} &= \frac{1}{8}\left(\frac{\Phi^{2/3}}{m}\right)^2 \left\{ \left({r_1}^2+{r_2}^2+\cdots+{r_m}^2\right) \right. \\ &\qquad \left. +\left(2{r_2}^2+\cdots+{r_m}^2\right)+\cdots+m{r_2}^2 \right\} \\ &= \frac{1}{8}\frac{\Phi^{4/3}}{m^2}\left\{{r_1}^2+3{r_2}^2+5{r_3}^2+\cdots+(2m-1){r_m}^2\right\} \end{aligned} \tag{2}$$

Marshall（1958）は，M & Q と同様に間隙径間の連結確率を考慮し，固有透過度モデルを導出している．しかしながら，流れに寄与可能な有効間隙面積割合を，間隙面積割合に等しい（すなわち Φ）と考えた点が（2）式と異なる点であり，Marshall モデルの場合，（2）式中の $\Phi^{4/3}$ は Φ^2 で置き換えられる．M & Q は，自身が提案した固有透過度モデルの新規性を強調するための比較モデルとして，一連の M & Q 論文中で Marshall モデルを常に取り上げている．特に，M & Q（1964）では，Marshall（1962）で取り上げられた M & Q の固有透過度モデルの解釈に不足があるとし，彼らのモデルの特徴や優位性について詳細に記述している．M & Q は同時期に固有透過度のモデリングに取り組んだ同じオーストラリア人である Marshall 氏の研究を相当意識していたと思われる．

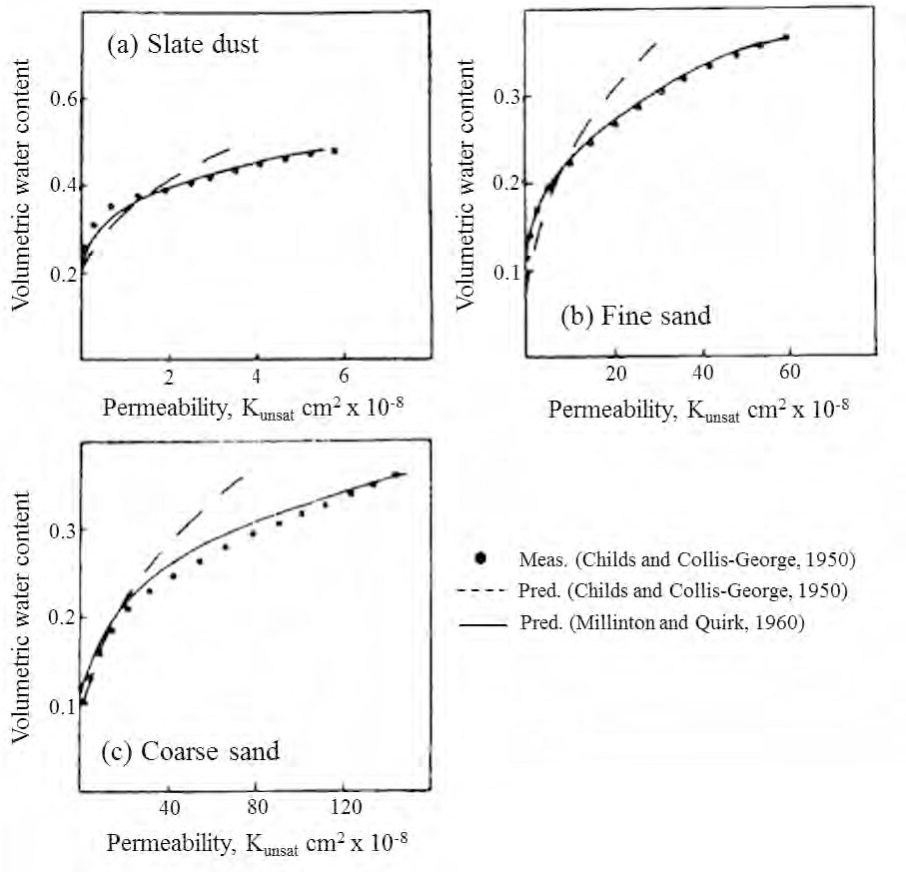


Fig. 1 固有透過度の実測値と計算値（Millington and Quirk, 1960; Childs and Collis-George, 1950）の比較．（a）スレート粉，（b）細砂，（c）粗砂．（Millington and Quirk, 1960, Fig. 1 を改変）．
Comparison of measured and predicted permeabilities proposed by Millington and Quirk (1960) and Childs and Collis-George (1950). (a) Slate dust, (b) Fine sand, (c) Coarse sand. (modified from Millington and Quirk, 1960, Figure 1)

次に，m 個の間隙群の内，半径 $r_{m-n+1}, r_{m-n+2}, \ldots, r_m$（$r_{m-n+1} > r_{m-n+2} > \ldots > r_m$）を有する n 個の間隙群が水で満たされた状態，すなわち水分不飽和状態を考える．この時，（2）式中の Φ は体積含水率 θ（$= n\Phi/m$）で置き換えられ，さらに間隙径の項は水で満たされた間隙径（$r_{m-n+1}, r_{m-n+2}, \ldots, r_m$）についてのみ考慮される．すなわち，水分不飽和状態における固有透過度 K_{unsat} は次式で表される（原著（2）式改変）．

$$K_{unsat} = \frac{1}{8}\frac{\theta^{4/3}}{m^2}\left\{r_{m-n+1}{}^2 + 3r_{m-n+2}{}^2 + 5r_{m-n+3}{}^2 + \cdots + (2n-1)\,r_m{}^2\right\} \quad (3)$$

Fig. 1 に、Childs and Collis-George（1950）が測定した固有透過度に対する（3）式の適合性を示す．図中の破線は Childs and Collis-George（1950）による予測値を示しており，（3）式は既往のモデルに比べて良い適合性を示している．これは，Childs and Collis-George（1950）は Marshall（1958）と同様に間隙径間の連結確率を考慮しているが，M & Q モデルと異なり流れに寄与可能な有効間隙面積を考慮していないためと考えられる．

砂など狭い間隙径分布を有する多孔質媒体の間隙径分布は，単一の間隙径 r で構成されると仮定できる．この場合，（2）式と（3）式中の中括弧内はそれぞれ m^2r^2，n^2r^2 として置き換えられ，次式で表すことができる．

$$K_{sat} = \frac{1}{8}\frac{\Phi^{4/3}}{m^2}m^2r^2 \quad (4)$$

$$K_{unsat} = \frac{1}{8}\frac{\theta^{4/3}}{m^2}n^2r^2 \quad (5)$$

上式から，相対固有透過度は次式で表される（原著（3）式）．

$$\frac{K_{unsat}}{K_{sat}} = \left(\frac{\theta}{\Phi}\right)^{4/3}\left(\frac{n}{m}\right)^2 = \left(\frac{\theta}{\Phi}\right)^{10/3} \quad (6)$$

砂岩や石灰岩といった固結した多孔質媒体は未固結の多孔質媒体（すなわち一般土壌）と異なる間隙ネットワークを有すると考えられる．しかし，Wyllie and Spangler（1952）は，異なる試料サイズの岩石試料を用いた固有透過度の測定から，固結多孔質媒体において卓越した間隙径分布の空間変動性（固有透過度のスケール依存性）は見られないとしている．M & Q（1960）は，Wyllie and Spangler（1952）の結果に基づき，試料の固結化は堆積物の重力方向への圧縮と同時に生じるため，顕著な間隙の

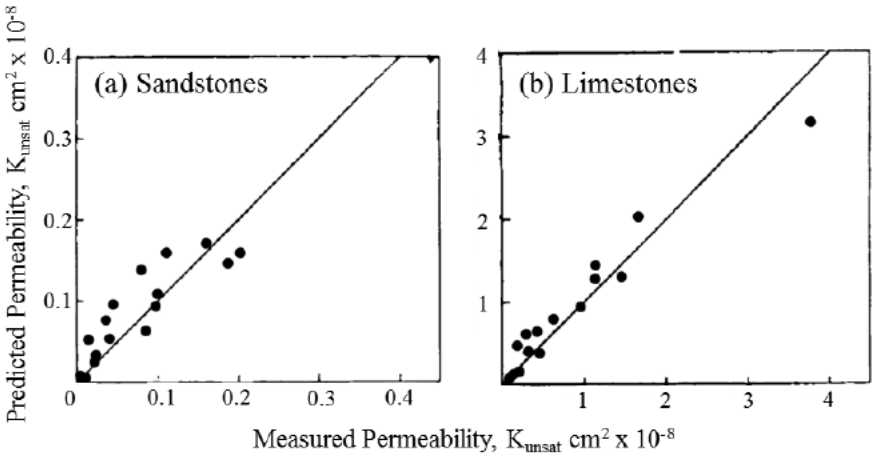


Fig. 2 固有透過度の実測値と計算値の比較（a）砂岩，（b）石灰岩．(Millington and Quirk, 1960, Fig. 2 を改変)．
Comparison of measured and predicted permeabilities for (a) sandstones and (b) limestones. (modified from Millington and Quirk, 1960, Figure 2)

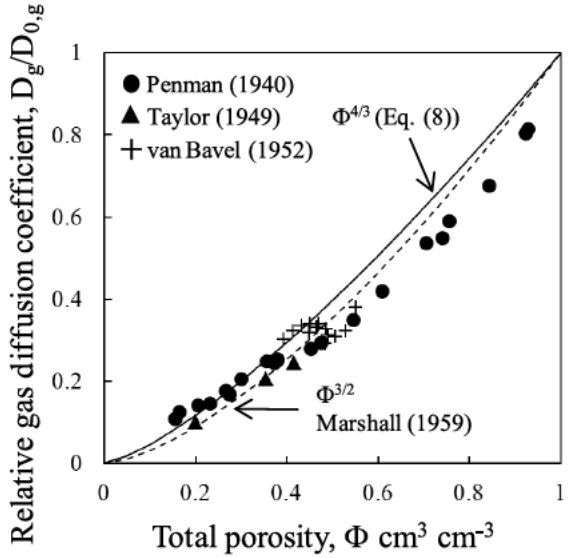


Fig. 3 乾燥試料におけるガス拡散係数と間隙率の関係．(Millington and Quirk, 1960, Fig. 3a を改変)．
Relationship between relative gas diffusion coefficient and total porosity for dry materials. (modified from Millington and Quirk, 1960, Figure 3a)

不均一性を生み出さないと仮定し，固結した多孔質媒体について (2) 式の適用性を調べた (M & Q, 1960, 1961)．Fig. 2 に砂岩と石灰岩に対して得られた固有透過度の実測値と (2) 式による予測値との比較を示す．砂岩，石灰岩ともに比較的良好な適合性を示すが，特に砂岩において予測値は実測値を過大評価した．その理由として M & Q (1960, 1961) は次のように考察している．すなわち，固結作用によって固結前に存在していた m 個の間隙群（同一の間隙径 r を有する）のうち一部の間隙群が閉塞した場合，水分不飽和状態における固有透過度と同様の考え方で，固結試料の固有透過度は次式で表すことができる（原著 (4) 式，M & Q (1961)）．

$$K_{sat} = \frac{1}{8}\frac{\Phi^{4/3}}{m^2} m_c^2 r^2 \tag{7}$$

ここで，m_c は閉塞後の間隙群数である．(7) 式から，例えば半分の間隙群が閉塞した場合，固有透過度は四分の一になると言える．このように，固結試料の場合では，閉塞間隙の存在 ($m \rightarrow m_c$) や間隙の連結性の仮定 (すなわち $\Phi^{4/3}$) が成り立たないといった理由から，砂岩で実測値をモデルが過大評価した理由として考察している．

2.2 拡散係数モデル

M & Q は上述した固有透過度モデルをよりシンプルな移動現象としての拡散現象に対して適用し，拡散係数のモデル化を行った．多孔質媒体内のガス拡散や溶質拡散現象を考える場合，通常拡散分子の平均自由行程は間隙径に比べ非常に小さいことから，拡散現象は間隙径には依存しない．一方，有効間隙面積と間隙径間の連結確率に依存する点については，圧力勾配による移流現象（固有透過度）と類似の移動現象として扱った (M & Q, 1960)．従って拡散係数の場合，間隙径の効果 (r^2) を無視することで (2) 式中の中括弧内の総和が m^2 となり，流体飽和時のガスまたは溶質拡散係数に関して次式が得られる．

$$\frac{D}{D_0} = \Phi^{4/3} = \frac{1}{F} \tag{8}$$

ここで，D は多孔質媒体中のガス拡散係数 (D_g) または溶質拡散係数 (D_s) であり，D_0 は空気中のガス拡散係数 ($D_{0,g}$) または水中における溶質拡散係数 ($D_{0,s}$) を示す．また，F は形状因子 (Formation factor) である．Fig. 3 に乾燥土壌を用いて得られたガス拡散係数の文献値に対する (8) 式の適合性を示す．低気相率条件 ($\varepsilon < 0.4$) では適合性は良いものの，高気相率条件では予測値は実測値を過大評価している．M & Q (1960) では，乗数の 4/3 を Marshall (1959) が提案した 3/2 に置き換えることで予測精度が向上することを述べている．m 個の間隙群のうち n 個の間隙群が水で満たされた場合の相対溶質拡散係数，あるいは空気で満たされた場合の相対ガス拡散係数も，水分不飽和状態における (3) 式の固有透過度

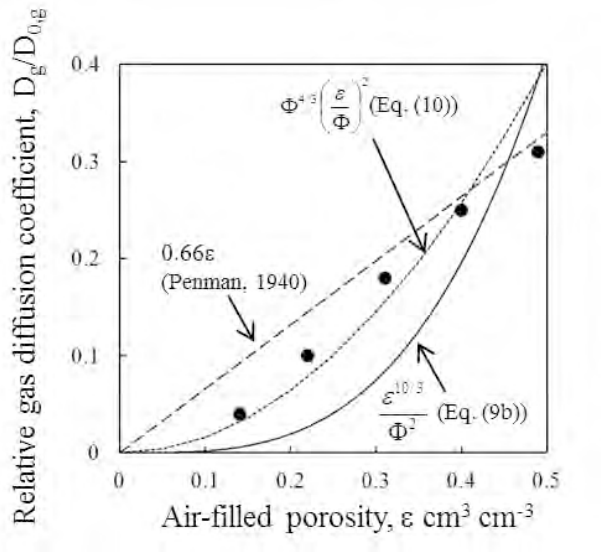


Fig. 4 湿潤試料におけるガス拡散係数と間隙率の関係．（Millington and Quirk, 1960, Fig. 3b を改変）
Relationship between relative gas diffusion coefficient and total porosity for wet materials. (modified from Millington and Quirk, 1960, Figure 3b)

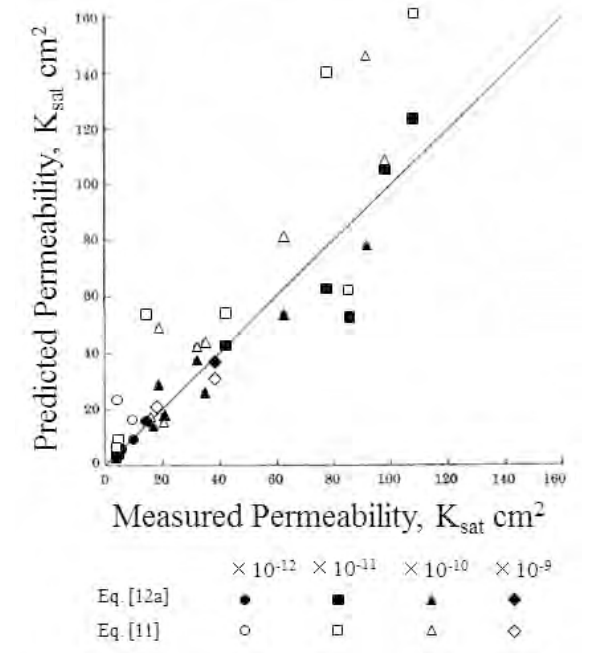


Fig. 5 固結試料における固有透過度の実測値と計算値の比較．（Millington and Quirk, 1964, Fig. 3 を改変）
Comparison of measured and predicted permeabilities for consolidated materials. (modified from Millington and Quirk, 1964, Figure 3)

に関するモデルと同様な考えで，次式を導くことができる（原著（4）式，（5）式）．

$$\frac{D_s}{D_{0,s}} = \theta^{4/3}\left(\frac{n}{m}\right)^2 = \theta^{4/3}\left(\frac{\theta}{\Phi}\right)^2 = \frac{\theta^{10/3}}{\Phi^2} \tag{9a}$$

$$\frac{D_g}{D_{0,g}} = \varepsilon^{4/3}\left(\frac{\varepsilon}{\Phi}\right)^2 = \frac{\varepsilon^{10/3}}{\Phi^2} \tag{9b}$$

上式が，相対拡散係数の予測モデルとして良く知られている M & Q モデルである．Fig. 4 に Taylor（1949）で得られたガス拡散係数の測定値に対する（9b）式の適合性を示す．図中の破線は，Penman（1940）により提案された予測式（$D_g/D_{0,g} = 0.66\varepsilon$）である．Fig. 4 に示すように予測モデルは実測値を大きく過小評価した．M & Q（1960）は，次式に示すように（9b）式中の $\varepsilon^{4/3}$ を $\Phi^{4/3}$ と置き換えることで，に予測精度が増すことを示している（原著（6）式）（Fig. 4）．

$$\frac{D_g}{D_{0,g}} = \Phi^{4/3}\left(\frac{\varepsilon}{\Phi}\right)^2 \tag{10}$$

M & Q（1960）では，任意の水分飽和度における形状因子（F）が水分飽和度の -2 乗で表されるという結果を示した Wyllie and Spangler（1952）の文献を引用し，理論的な根拠は示さないものの上式の妥当性を述べている．（10）式は，（9）式に比べ拡散係数の予測モデルとしては広くは引用されていないものの，Jin and Jury（1996）では，異なる土性を有する土壌に対して得られたガス拡散係数の文献値に対して（9）式と（10）式の適合性を調べ，（9）式よりも（10）式の予測精度が高いことを報告している．しかし，ガス拡散係数に関するその後の多くの研究では，（10）式は実測値を過大評価することが報告されている（例えば，Kawamoto et al., 2006; Chamindu Deepagoda et al., 2011）．

2.3 固有透過度，拡散係数，平均間隙径

M & Q（1964）では，固有透過度および拡散係数の予測モデルに関する一連研究の最後として両パラメータを結びつける試みを行った．（2）式を次式のように書き直す（原著（2）式，M & Q（1964））．

$$K_{sat} = \frac{1}{8}A_e\overline{r^2} \tag{11}$$

ここで，A_e は流れに寄与する有効間隙割合（$= \Phi^{4/3}$），$\overline{r^2}$ は平均間隙径（$= {r_1}^2 + 3{r_2}^2 + \ldots + (2m-1){r_m}^2/m^2$）である．（11）式に，（8）式を代入すると次式が得られる（原著（5）式，M & Q（1964））．

$$K_{sat} = \frac{1}{8}\frac{1}{F}\overline{r^2} = \frac{1}{8}\frac{D}{D_0}\overline{r^2} \tag{12a}$$

$$\bar{r} = \sqrt{\frac{8K_{sat}}{D/D_0}} \tag{12b}$$

ガス移動に寄与する平均間隙径 $\bar{r}$ を与える（12）式は，Ball（1981）によっても別のアプローチから同一式が導かれている．筆者の理解では，M & Q（1964）が固有透過度，拡散係数，平均間隙径を結びつけた最初の論文であると思われる．M & Q（1964）では，（11）式と（12a）式を岩石（固結）試料の固有透過度データ（Faris et al., 1954）に対して適用した．Fig. 5 に示すように，（12a）式は（11）式に比べ高い適合性が得られた．低間隙率を

有する固結試料では，間隙分布の等方性および間隙の連続性に関する仮定が成り立たないことから，A_e の予測値としては $\Phi^{4/3}$ よりも形状因子（拡散係数）の実測値を用いることでより正確に固有透過度を予測できるとしている．

3. その後の拡散係数モデル

M & Q（1959, 1960, 1961, 1964），Childs and Collis-George（1950），Marshall（1957, 1958）らによって 1950 年代，1960 年代に開発された固有透過度に関するモデルは，Campbell（1974），Mualem（1976），van Genuchten（1980），Alexander and Skaggs（1986）などの多くの研究によってさらに進化を遂げた．特に，近年では水分特性曲線-不飽和透水係数連結モデルとして，Mualem-van Genuchten モデルが広く普及している．Mualem-van Genuchten モデルについては，同じく土壌の物理性の「古典を読む」で詳細に紹介されている（小杉, 2007）．一方，M & Q の拡散係数モデル（(9) 式）は現在でも広く利用されている．しかし，特にガス拡散係数に関する既往の研究成果から，上記 M & Q の拡散係数モデルは，砂質土では適合性が高いものの，シルト質土や粘質土では適合性が低いことが報告されている（例えば，Moldrup et al., 2000; Resurreccion et al., 2008; Hamamoto et al., 2012）．これは，M & Q の拡散係数モデルでは，等しい径を有する球型の間隙がランダムに分布しつつ，各間隙が連結している間隙モデルを仮定していることから，比較的均一な間隙径分布で間隙間の連結性が高い粗大な間隙を有する砂質土では適合性が高い一方で，微細な間隙構造を有し間隙の連結性が低いシルト質，粘土質の土壌では適合性が低いという理由が考えられる．M & Q 拡散係数モデルの一般形は次式で表される（Moldrup et al., 2001）．

$$\frac{D_j}{D_{0,j}} = \kappa_j^{\,x}\left(\frac{\kappa_j}{\Phi}\right)^N \tag{13}$$

ここで，添字 j はガス（g）または溶質（s）を意味する．κ は流体含有率（κ_g：気相率 ε，κ_s：体積含水率 θ），x および N は間隙の屈曲度を表すパラメータおよび土壌水または空気の存在による拡散阻害効果を表すパラメータである．M & Q モデルの内，(9) 式では $x = 4/3, N = 2$ となり，(10) 式では $x = 4/3$，$N = 2/3$ となる．

Moldrup et al.（2000）は，$N = 1$ とし，Marshall（1959）および Millington（1959）によって提案された拡散係数予測モデルを組み合わせた Water-induced Linear Reduction（WLR）モデルを提案した．WLR-Marshall モデルの場合，$x = 3/2$，$N = 1$ となり，WLR-Millington モデルの場合，$x = 4/3$，$N = 1$ となる．WLR タイプモデルの中で，WLR-Marshall モデルは，かく乱後再充填した試料に対して得られたガス拡散係数に対し高い適合性を示し（Moldrup et al., 2000），その後のガス拡散係数に関する研究の中でもモデルの高い適用性が述べられている（Werner et al., 2004; Tick et al., 2007）．この WLR-Marshall モデルは，解析ソフト HYDRUS-1D のガス拡散係数の予測モデルとして Milligton and Quirk モデルとともに用いられている．

Moldrup et al.（2000）以降，(13) 式を軸に拡散係数予測モデルは多くの改良がなされた．例えば Hamamoto et al.（2009）は，ガス拡散係数予測モデルに対して，x および N を乾燥密度および土粒子の平均粒径の関数として表した．さらに，Hamamoto et al.（2012）ではガス拡散係数と溶質拡散係数モデルにおける N の違いについて検討し，ガス拡散拡散係数の場合，$N = 1$，溶質拡散係数の場合，N は粘土分（細粒分）含有率の関数として表されることを示した．近年 Moldrup et al.（2013）は，WLR タイプモデルをさらに改良し，Structure dependent WLR（SWLR）モデルを提案した．SWLR モデルでは，$x = 1 + C_m\Phi$（ここで C_m は media complexity factor）として表された．このように，Millington and Quirk により提案された拡散係数予測モデルは，その後のモデル改良のプラットフォームとなっていることからも，その功績は非常に大きいと言える．

4. おわりに

M & Q は，球状の間隙がランダムに分布する間隙モデルに基づき，流れに寄与する有効間隙割合と異なる間隙径間での連結確率を考慮して固有透過度モデルを構築した．さらに，モデルをより単純な移動現象としての拡散現象に応用し，多孔質媒体中の拡散係数に関するシンプルな理論モデルを構築した．流れに寄与する有効間隙割合を $\Phi^{4/3}$ として表した点については，同時期に発表された Marshall（1959）や Childs and Collis-George（1950）のモデルと比較して異なる点である．この点については，M & Q（1959, 1960, 1961, 1964）にて強調されている．

M & Q が導出した固有透過度と拡散係数予測モデルの内，拡散係数の予測モデルは現在でも広く利用されている．このことは，M & Q 以降の拡散係数予測モデルの多くが，経験則の域を脱しておらず，M & Q モデルのような全間隙率と流体含有率（気相率または体積含水率）のみを関数とする扱いやすい理論モデルが未だ存在しないことが一番の理由に思われる．Web of Science で検索したところ，M & Q（1961）の被引用回数は 2014 年時点で 840 回であることからもこのモデルが如何に広く普及しているかが分かる．M & Q の拡散係数モデルの引用先は，土壌物理学分野だけでなく，地球科学分野，土木工学分野，環境工学分野など多岐にわたっており，土壌物理学分野が誇れるモデルの一つと言える．ただ，あらゆる土性の土壌に対して，M & Q モデルが高い適用性を示すわけではないことが既往の研究で報告されているのも事実であり，モデルが提案されて半世紀たった現代，M & Q モデルに代わる新しい理論モデルもまた望まれているのではないかと思う．

謝辞

本稿の執筆にあたり，オルボー大学の Moldrup 博士から多くの貴重なコメントを頂きました．ここに記し，謝意を表します．

引用文献

Alexander, L. and Skaggs, R.W. (1986): Predicting unsaturated hydraulic conductivity from water characteristic data. Trans. ASAE, 29: 176–184.

Ball, B.C. (1981): Modeling of soil pores as tubes using gas permeabilities, gas diffusivities, and water release. J. Soil Sci., 32: 465–481.

Campbell, G.S. (1974): A simple method for determining unsaturated conductivity from moisture retention data. Soil Sci., 117: 311–314.

Childs, E.C. and Collis-George, N. (1950): The permeability of porous materials. Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 201: 392–405.

Chamindu Deepagoda, T.K.K., Moldrup, P., Schjønning, P., de Jonge, L.W., Kawamoto, K. and Komatsu. T. (2011): Density-corrected models for gas diffusivity and air permeability in unsaturated soil. Vadose Zone J., 10: 226–238.

Faris, S.R., Gournay, L.S., Lipson, L.B. and Webb, T.A. (1954): Verification of tortuosity equations. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 38: 2226–2232.

Fatt, I. (1956): The network model of porous media. 1. Capillary pressure characteristics. Amer. Inst. Min. Engrs. Petrol. Trans., 207: 144–159.

Hamamoto, S., Moldrup, P., Kawamoto, K. and Komatsu, T. (2009): Effect of particle size and soil compaction on gas transport parameters in variably-saturated, sandy soils. Vadose Zone J., 8: 986–995.

Hamamoto, S., Moldrup, P., Kawamoto, K. and Komatsu, T. (2012): Maxwell's law based models for liquid and gas phase diffusivities in variably-saturated soil. Soil Sci. Soc. Am. J., 76: 1509–1517.

Jin, Y. and Jury, W.A. (1996): Characterizing the dependency of gas diffusion coefficient on soil properties. Soil Sci. Soc. Am. J., 60: 66–71.

Kawamoto, K., Moldrup P., Schjønning, P., Iversen, B.V., Komatsu, T. and Rolston, D.E. (2006): Gas transport parameters in the vadose zone: Development and tests of power-law models for air permeability. Vadose Zone J. 5: 1205–1215.

小杉賢一朗 (2007): 古典を読む Y. Mualem 著「不飽和多孔質体の透水係数を推定する新たなモデルについて」ならびに M.Th. van Genuchten 著「不飽和土壌の透水係数を推定する閉形式解について」．土壌の物理性，106: 47–60.

Marshall, T.J. (1957): Permeability and the size distribution of pores. Nature, 180: 664–665.

Marshall, T.J. (1958): A relation between permeability and size distribution of pores. J. Soil Sci., 9: 1–8.

Marshall, T.J. (1959): The diffusion of gases through porous media. J. Soil Sci., 10: 79–82.

Marshall, T.J. (1962): Permeability equations and their models. Proceedings of Symp. Interaction between Fluids and Particles, p. 299–303.

Millington, R.J. (1959): Gas diffusion in porous media. Science, 130: 100–102.

Millington, R.J. and Quirk, J.P. (1959): Permeability of porous media. Nature, 183: 387–388.

Millington, R.J. and Quirk, J.P. (1960): Transport in porous media. p. 97–106. In F.A. Van Beren et al. (ed.) Trans. 7th Int. Congr. Soil Sci. Vol. 1. Madison, WI, 14–24 Aug. 1960, Elsevier, Amsterdam.

Millington, R.J. and Quirk, J.P. (1961): Permeability of porous solids. Trans. Faraday Soc., 57: 1200–1207.

Millington, R.J. and Quirk, J.P. (1964): Formation factor and permeability equations. Nature, 202: 143–145.

Moldrup, P., Olesen, T., Gamst, J., Schjønning, P., Yamaguchi, T. and Rolston, D.E. (2000): Predicting the gas diffusion coefficient in repacked soil: Water-induced linear reduction model. Soil Sci. Soc. Am. J., 64: 1588–1594.

Moldrup, P., Olesen, T., Komatsu, T., Schjønning, P. and Rolston, D.E. (2001): Tortuosity, diffusivity, and permeability in the soil liquid and gaseous phases. Soil Sci., 164: 542–551.

Moldrup, P., Deepagoda, C. T.K.K., Hamamoto, S., Komatsu, T., Kawamoto, K., Rolston, D.E. and de Jonge, L.W. (2013): Structure dependent water-induced linear reduction model for predicting gas diffusivity and tortuosity in repacked and intact soil. Vadose Zone J. 12: doi:10.2136/vzj2013.01.0026.

Mualem, Y. (1976): A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. Water Resour. Res., 12: 513–522.

Penman, H.L. (1940): Gas and vapor movements in soil: The diffusion of vapors through porous solids. J. Agric. Sci., 30: 437–462.

Resurreccion, A.C., Komatsu, T., Kawamoto, K., Oda, M., Yoshikawa, S. and Moldrup, P. (2008): Linear model to predict soil-gas diffusivity from two soil-water retention points in unsaturated volcanic ash soils. Soils and Foundations, 48: 397–406.

Taylor, S.A. (1949): Oxygen diffusion in porous media as a measure of soil aeration. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 14: 55-61.

Tick, G.R., McColl, C.M., Yolcubal, I., and Brusseau, M.L. (2007): Gas-phase diffusive tracer Test for the in-situ measurement of tortuosity in the vadose zone. Water Air Soil Pollut., 184: 355–362.

van Genuchten, M.Th. (1980): A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 44: 892–898.

Werner, D., Grathwohl, P. and Hohener, P. (2004): Review of field methods for the determination of the tortuosity and Effective Gas-Phase Diffusivity in the Vadose Zone. Vadose Z. J., 3: 1240–1248.

Whisler, F.D., Klute, A. and Millington, R.J. (1970): Analysis of radial, sateady-state solution, and solute flow. Soil Sci. Soc. Am. J., 34: 382–387.

Wyllie, M.R.J. and Spangler, M.B. (1952): Application of electrical resistivity measurements to problem of fluid flow in porous media. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 36: 359–403.

要　　旨

土壌中の物質移動を理解・予測する上で，土壌の物質輸送係数の把握および正確な予測モデルの存在は必要不可欠である．本報では，土壌の拡散係数予測モデルとして有名な Millington and Quirk モデルを取り上げ，Millington and Quirk（1960）を中心にモデルの導出過程，その性質を紹介した．彼らは，球状の間隙がランダムに分布する間隙モデルに基づき，流れに寄与する有効間隙割合と，異なる間隙径間での連結確率を考慮して固有透過度と拡散係数に関する理論モデルを構築した．Millington and Quirk モデルをベースに拡散係数予測モデルの改良は進んでいるものの，彼らのモデルのようにシンプルで扱いやすい理論モデルは未だ存在しない．

キーワード：固有透過度，ガス拡散係数，溶質拡散係数，間隙モデル