

PNC ZJ 1458 95-003

技 術 資 料		
開示区分	レポ ー ト No.	受 領 日
ㄨ	J 1458 95-003	1995.8.15
この資料は技術管理室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です 動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室		

TRU廃棄物処分の人工バリアシステム

における物質移行—地球化学連成挙動解析に関する研究(II)

— 研究内容報告書 —

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究内容報告書)

1995年3月

コンピュータソフト開発株式会社

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についての問い合わせ下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

TRU廃棄物処分の人工バリアシステムにおける 物質移行－地球化学連成挙動解析に関する研究(Ⅱ)

根山敦史*1 中川浩一*1 明石浩一*1
白川敏彦*1

要 旨

本研究は、TRU廃棄物の処分システムの挙動を長期にわたって予測するための個別現象のうち、化学反応と物質移行現象を結合した評価コードを対象として、以下の研究を実施した。

- (1) 地球化学モジュールの機能において、溶解・沈澱が取り扱える様に改良すると共に、1種類の鉱物生成/2種類の平衡計算が可能となる様コードの改良を行った。
- (2) 改良したコードのアルゴリズムの妥当性ならびに数値的な精度を確認するため、検証解析を行った。物質移行、地球化学、これらを結合したモジュールの検証解析は、HYDROGEOCHEM, PHRBEQE とのベンチマーク解析を行った。
- (3) 改良したコードの実現象への適用性を確認するため、確認解析を行った。確認解析は、albite/純水、コンクリート/純水のカラム試験データとの比較を行い、改良したコードの適用性について検討した。
- (4) 確認解析による検討結果に基づき、さらに改良すべき点を明確にした。

本報告書は、コンピュータソフト開発株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究内容である。

契 約 番 号 : 0 6 0 D 0 3 1 4

事業団担当部課室及び担当者 : 環境技術開発部地層処分開発室 (間野 正)

*1 技術本部 科学技術部

Studies on Coupling Analysis of Transport and Geochemical to Engineered Barrier System for TRU Waste Isolation(II)

Atsushi Neyama*¹ , Koichi Nakagawa*¹
Koichi Akashi*¹
Toshihiko Shirakawa*¹

A b s t r a c t

In this study, the following tasks have performed in order to take in consideration of coupling of transport and geochemical for performance assessment of engineered barrier system for TRU waste isolation.

- (1) We have modified coupling code in order to calculate on dissolution/precipitation with respect to two minerals (one mineral is in column system and other mineral is solid phase appear or disappear) for function of geochemical module.
- (2) We have analyzed on verification to confirm accuracy and algorithm for modification code. We have verified benchmark analysis by using HYDROGEOCHEM and PHREEQE codes for transport module and geochemical module.
- (3) We have analyzed on validation to confirm applicability of this code. And it is analyzed by using column experimental data of albite/pure water and concreat/pure water system.
- (4) It is specified on future item for this study based on this validation analysis.

Work performed by Computer Software Development Co., Ltd. under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison : Waste Technology Development Division , Geological Isolation Section, Tadashi Mano

*1 Scientific Engineering Department Engineering Division.

目 次

	項
・要 旨	i
・要 旨	iii
・目 次	v
・表目次	vii
・図目次	ix
1. まえがき	1-1
2. 実施内容	
2-1 物質移行-地球化学連成挙動解析コードの改良	2-1
2-2 改良した解析コードの検証	2-1
2-3 コンクリートの変質実験結果による確認及び研究課題の抽出	2-2
3. 検討結果	
3-1 物質移行-地球化学連成挙動解析コードの改良	3-1
3-2 改良した解析コードの検証	3-10
3-3 コンクリートの変質実験結果による確認及び研究課題の抽出	3-12
4. あとがき	4-1

表 目 次

	頁
表 3-1 TRACE プログラム変数一覧表 (A, B)	3-16
表 3-2 TRACE プログラム変数一覧表 (C)	3-17
表 3-3 TRACE プログラム変数一覧表 (D~H)	3-18
表 3-4 TRACE プログラム変数一覧表 (I)	3-19
表 3-5 TRACE プログラム変数一覧表 (J~L)	3-20
表 3-6 TRACE プログラム変数一覧表 (M)	3-21
表 3-7 TRACE プログラム変数一覧表 (N~O)	3-22
表 3-8 TRACE プログラム変数一覧表 (P~R)	3-23
表 3-9 TRACE プログラム変数一覧表 (S~Z)	3-24
表 3-10 TRACE コード入力データ様式	3-25
表 3-11 検証解析条件	3-26
表 3-12 確証解析条件	3-27

目 次

	頁
図 3-1 クランクニコルソン法による未知項と既知項の関係	3-28
図 3-2 クランクニコルソン法による濃度の算出概念	3-29
図 3-3 TRACE コードの概略フロー	3-30
図 3-4 TRACE プログラムのフローチャート(MAIN)	3-31
図 3-5 TRACE プログラムのフローチャート(TRINPU)	3-32
図 3-6 TRACE プログラムのフローチャート(SETUP1)	3-33
図 3-7 TRACE プログラムのフローチャート(SETUP2)	3-34
図 3-8 TRACE プログラムのフローチャート(SETUP3)	3-35
図 3-9 TRACE プログラムのフローチャート(EQUILI, その1)	3-36
図 3-10 TRACE プログラムのフローチャート(EQUILI, その2)	3-37
図 3-11 TRACE プログラムのフローチャート(SELECT, その1)	3-38
図 3-12 TRACE プログラムのフローチャート(SELECT, その2)	3-39
図 3-13 TRACE プログラムのフローチャート(PHSETUP, その1)	3-40
図 3-14 TRACE プログラムのフローチャート(PHSETUP, その2)	3-41
図 3-15 TRACE プログラムのフローチャート(KINET1)	3-42
図 3-16 TRACE プログラムのフローチャート(FLUX)	3-43
図 3-17 TRACE プログラムのフローチャート(TRSOLV1)	3-44
図 3-18 TRACE プログラムのフローチャート(TRSOLV2)	3-45
図 3-19 TRACE プログラムのフローチャート(CMOUTP)	3-46
図 3-20 TRACE プログラムのフローチャート(TROUTP)	3-47
図 3-21 TRACE プログラムのフローチャート(CHANGEC, CHANGEPE)	3-48
図 3-22 TRACE プログラムのフローチャート(PHRBEQE)	3-49
図 3-23 TRACE プログラムのフローチャート(READ)	3-50
図 3-24 TRACE プログラムのフローチャート(PTOT, その1)	3-51
図 3-25 TRACE プログラムのフローチャート(PTOT, その2)	3-52
図 3-26 TRACE プログラムのフローチャート(PTOT, その3)	3-53
図 3-27 結合プログラムの入出力ファイル構成	3-54
図 3-28 検証・確認の手順	3-55
図 3-29 拡散による水溶性化学種の濃度分布 (ベンチマーク解析結果)	3-56
図 3-30 移流分散による水溶性化学種の濃度分布 (ベンチマーク解析結果)	3-57
図 3-31 カラム内の存在鉱物消費の濃度分布 (ベンチマーク解析結果)	3-58
図 3-32 カラム内の水溶性化学種の濃度分布	3-59
図 3-33 カラム内の存在鉱物消費の濃度分布	3-60
図 3-34 移流分散による水溶性化学種の濃度分布 (ベンチマーク解析結果)	3-61
図 3-35 移流分散による存在鉱物消費の濃度分布 (ベンチマーク解析結果)	3-62

目 次

	頁
図 3-36 アルバイト-蒸留水系 確証解析結果	3-63
図 3-37 アルバイト-蒸留水系 確証解析結果	3-64
図 3-38 コンクリート変質実験 確証解析結果	3-65
図 3-39 コンクリート変質実験 確証解析結果	3-66
図 3-40 コンクリート変質実験 確証解析結果	3-67
図 3-41 コンクリート変質実験 確証解析結果	3-68
図 3-42 コンクリート変質実験 確証解析結果 カラム内に存在する鉱物	3-69

1. まえがき

TRU廃棄物の処分システムの挙動を長期にわたって予測するには、処分環境において考えられる様々な個別現象についてモデル化を行い、それらを適切に連成させて評価を行う必要がある。考えられる主な個別現象としては人工バリア（廃棄体、コンクリート、ベンチ付）と地下水との化学反応や人工バリア中の物質移行がある。

本研究では、化学反応と物質移行とを連成させたモデルを対象として、物質移行－地球化学連成挙動解析コードの改良、改良した解析コードの検証、コンクリートの変質実験結果による検証を行った。更に、検証解析を通じて研究課題の抽出を行った。

2. 実施内容

本年度は以下の範囲について研究を実施した。

- (1)物質移行－地球化学連成挙動解析コードの改良
- (2)改良した解析コードの検証
- (3)コンクリートの変質実験結果による確証及び研究課題の抽出

各項目毎の実施内容について順次記載する。

2-1 物質移行－地球化学連成挙動解析コードの改良

昨年は、地球化学計算において単一鉱物の沈澱・再溶解を考慮した研究を行った。今年度は、溶解・沈澱の計算機能に加え、複数のセメント水和生成物が存在する場合も取り扱うことができる様に解析コードの改良を行った。更に、現在の連成解析コードの地球化学計算においては、化学平衡モデルを用いているが、単純な化学反応速度モデルとして一次反応速度式に基づくモジュールを追加した。

2-2 改良した解析コードの検証

コードの改良に伴い、解析コードのアルゴリズムの妥当性及び数値的な精度を確認するため、検証解析を行った。解析コードの改良に伴う検証は、他の解析コードを用いた結果（水溶性化学種濃度、存在鉱物の消費濃度）との比較によるベンチマーク解析を行った。ベンチマーク解析では、物質移行と化学平衡モデルを結合している唯一の公開コード（一部の鉱物で溶解計算が出来ない）であるHYDROGEOCHEMを使用することとした。物質移行モジュールのベンチマーク解析は、HYDROGEOCHEMの物質移行モジュールを用い、地球化学モジュールのベンチマーク解析はPHREEQE を用いた。更に、物質移行－地球化学連成モジュールのベンチマーク解析はHYDROGEOCHEMの物質移行－地球化学連成モジュールを用いた。

2-3 コンクリートの変質実験結果による確証及び研究課題の抽出

ここでは、改良したコードの実現象への適用性を確認することを目的として、確証解析を行った。確証解析は、動燃事業団殿がこれまでに取得している岩石(albite)を対象とした移流メカニズム支配のカラム試験データならびにコンクリートのカラム法による拡散メカニズム支配のコンクリートの変質実験データを採用した。コンクリートの変質実験データに基づく確証解析では、セメント水和鉱物の一つであるカルシウムケイ酸塩ゲル（以下「CSH ゲル」と言う。）には、Atkinson のモデルを用いて、CSH ゲル中のCaO/SiO₂比を複数仮定した。

さらに、検証・確証解析からコードの制限範囲や今後備えるべき機能について検討を行った。

3. 検討結果

3-1 物質移行－地球化学連成挙動解析コードの改良

地球化学モジュールにおいて、溶解・沈澱の機能に加え、複数鉱物の生成機能を導入する方法としては、以下に示す2つの方法が考えられる。

- ①既存の結合コードの地球化学モジュールを重点的に分析した後、改良する。
- ②既存の結合コードの地球化学モジュールを削除し、高機能の地球化学モデルを導入する。

しかし、上記項目の作業は、いずれもプログラム全体を分析する必要があることから、作業に多大の時間を必要とする。従って、本研究では、高機能の地球化学モデルに簡易な物質移行モデルを結合することとした。高機能の地球化学モデルとしては、広く使用されているデータベース内蔵型の平衡モデルPHRBBQEを採用した。

1次元の移流・分散／拡散による物質移行モデルを、式-1に示す。

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_L \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - v \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} + R_i \quad (\text{式-1})$$

ここで、

C_i :	親化学種 i の液相濃度	(mol/l)
t :	時間	(年)
x :	カラムの軸方向距離	(dm)
v :	ダルシー流速 (空隙中の流速)	(dm/年)
ε :	多孔質媒体空隙率	(-)

- D_L : 多孔質媒体中の分散係数 (dm²/年)
- $D_L = \alpha_L \cdot v + D_e$
- α_L : 多孔質媒体中の分散長 (dm)
- D_e : 実効拡散係数 (dm²/年)
- R_i : 任意時間での親化学種 i の溶解・沈澱濃度の変化 (mol/l-年)

式-1の差分近似の数値解法の手法としては、陽解法、クランクニコルソンの陰解法、完全陰解法がある。陽解法については、現時間ステップ濃度の算出において、前ステップの濃度情報から容易に算出することが出来るため、方程式の解法を必要としない。従って、陽解法はプログラムが非常に簡単化できるといった長所を有するが、欠点として、計算時間ステップを極めて小さく設定しないと、数値精度が保証できない。以上のことから、本研究では一般的に広く使用されている（時間ステップを現実的に設定できる）クランクニコルソンの方法を採用した。

クランクニコルソンの解法の概略説明として、式-1の空隙率および拡散係数を1とし、移流項および沸き出し・吸い込みを無視した場合について以下に記載する。この場合の支配方程式は式-2となる。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (\text{式-2})$$

クランクニコルソン法による式-2の差分近似は、式-3で表される。

$$\frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t} = \frac{1}{2} \left(\frac{C_{i+1,j+1} - 2C_{i,j+1} + C_{i-1,j+1}}{\Delta x^2} + \frac{C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j}}{\Delta x^2} \right) \quad (\text{式-3})$$

ここで、 Δt は微小時間ステップ、 Δx は領域の微小空間（カラムの軸方向における微小領域）を示し、 c は濃度を表し、下添字 i は任意の空間位置、 j は任意の時刻

を表している。

次に、式-3を既知の項と未知の項に分離すると式-4となる。

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\Delta t}{\Delta x^2} c_{i-1, j+1} + \left(2 + 2\frac{\Delta t}{\Delta x^2}\right) c_{i, j+1} - \frac{\Delta t}{\Delta x^2} c_{i+1, j+1} = \\
 & -\frac{\Delta t}{\Delta x^2} c_{i-1, j} + \left(2 - 2\frac{\Delta t}{\Delta x^2}\right) c_{i, j} - \frac{\Delta t}{\Delta x^2} c_{i+1, j}
 \end{aligned}
 \tag{式-4}$$

式-4の左辺は、全て未知の濃度（現時間ステップ）を示しており、右辺は全て既知の濃度（前時間ステップ）を示している。式-4の任意時間・空間における濃度cの関係を示した概念を図3-1に示す。本図の○印は節点での既知濃度を示し、一方、●印は節点での未知濃度を示している。

次に、具体例として式-4に基づく解法について解説する。ここでは、図3-2に示す様に、5分割した1次元のカラムを想定し、初期状態(t=0)における各節点での濃度を左から、0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0とする。また、境界濃度の条件としては左側は常に0.0であり、右側は常に1.0と仮定している。従って、図3-2の左右の節点、初期状態の節点は、濃度が既知であることから○印としている。ここでは、式-4に基づき、図3-2の●印を求めることである。

式-4に基づき、時刻(t=1.0)における差分近似式は、以下の様に求まる。

$$-c_1 + (2+2)c_2 - c_3 = 0.0 + (2-2)*0.1 + 0.3 \tag{式-5-1}$$

$$-c_2 + (2+2)c_3 - c_4 = 0.1 + (2-2)*0.3 + 0.5 \tag{式-5-2}$$

$$-c_3 + (2+2)c_4 - c_5 = 0.3 + (2-2)*0.5 + 0.7 \tag{式-5-3}$$

$$-c_4 + (2+2)c_5 - c_6 = 0.5 + (2-2)*0.7 + 1.0 \tag{式-5-4}$$

式-5-1、式-5-4において、 c_1, c_6 は境界濃度として与えられていることから、未知の濃度は c_2, c_3, c_4, c_5 の4個であり、式も4個であることから、時刻(t=1.0)の濃

度が求まる。式-5の計算については、多元連立方程式の解法として一般的な前進消去・後退代入法を採用している。まず、前進消去法とは、式-5-1と式-5-2から c_2 項を消去し、 c_3 と c_4 の方程式とする。次に、 c_3 と c_4 で表示した方程式と式-5-3から c_3 項を消去し、 c_4 と c_5 の方程式とする。最後に、 c_4 と c_5 で表示した方程式と式-5-4から c_4 項を消去する。ここで、 c_4 項が消去されると、式-5-4は c_5 のみの式となり、この時点で c_5 が求まる。以上が前進消去の過程である。次に、後退代入は、求まった c_5 を c_4 と c_5 で表示した方程式に代入して c_4 を求める。更に、求まった c_4 を c_3 と c_4 で表示した方程式に代入して c_3 を求める。最後に、 c_3 を式-5-1に代入して c_2 を求める。ここまでの、後退代入の過程である。

地球化学モデルの基礎式(PHREEQE)は、以下に示す様に電気的中性(式-6)、電子保存(式-7)、質量バランス(式-8)、固相の質量作用(式-9)、水溶性化学種の質量作用(式-10)のそれぞれの式を用いている。

電気的中性の式

$$\sum_{i=1}^I Z_i \cdot m_i = 0 \quad (\text{式-6})$$

電子保存の式

$$\sum_{i=1}^I v_i \cdot m_i = o_p v + \sum_{p=1}^P u_p \cdot \text{MIN}_p \quad (\text{式-7})$$

質量バランスの式

$$\sum_{i=1}^I c_{i,j} \cdot m_i = \text{TOT}_j + \sum_{p=1}^P b_{p,j} \cdot \text{MIN}_p \quad (\text{式-8})$$

固相の質量作用の式

$$\sum_{j=1}^J b_{p,j} \cdot \log(a_j) = \log(K_p) \quad (\text{式-9})$$

水溶性化学種の質量作用の式

$$\log(a_i) = \log(K_i) + \sum_{j=1}^J c_{i,j} \cdot \log(a_j) \quad (\text{式-10})$$

ここで、

- a_i : イオン対 i の活量
- a_j : 親化学種 j の活量
- $b_{p,j}$: 鉱物 p 、親化学種 j の化学量論係数
- $c_{i,j}$: 水溶性化学種 i 、親化学種 j の化学量論係数
- I : 水溶性化学種の数
- J : 親化学種の数
- K_i : 水溶性化学種 i の質量作用式における平衡定数
- K_p : 鉱物 p の質量作用式における平衡定数
- m_i : 水溶性化学種 i のモル濃度
- MIN_p : 鉱物 p における液相間での物質移動（溶解・沈澱）量
- opv : 初期溶液の化学種分配から計算される $\sum (i=1\sim I) v_i \cdot m_i$ の値
- P : 鉱物相の数
- TOT_j : 親化学種 j に相当する元素のトータル濃度
- u_p : 鉱物 p の opv の和
- v_i : 水溶性化学種 i の opv
- Z_i : 化学種 i の電荷

本検討では、物質移行と地球化学モデルを結合した後、2次鉱物の自動選定機能を追加した。2次鉱物の自動選定は、ここで作成するコードの汎用性（EQ36で採用されている2次鉱物の沈殿判定条件を含む）を考慮し、入力データにおいて、2次鉱物候補（PHREEQBの熱力学データベースで使用されている名称）ならびに、選定基準として最大・最小の飽和指数(log)の情報に基づき、最小の飽和指数となる鉱物を1個抽出し、充填鉱物に加えて2種類の鉱物を考慮した同時平衡計算を行うものである。

参考のため、1次元の移流・分散/拡散モデルと地球化学コード(PHREEQB)を結合したコードの概念(TRACE: TRANsport and Chemical Evolution modelling code)を、図3-3に示す。本年度は、図3-3に基づき、地球化学モジュールにて平衡濃度を入力

として与える簡易平衡結合コードと、地球化学モジュールにPHRBBQE を採用した結合コードの二種類を、動燃殿の使用予定機種のコパイラーに合わせるため(VAX-FORTRAN)、VAX-3400上で作成した。なお、図3-3に示す左右枠付のブロックは、サブルーチンと呼び出すルーチンであり、枠無しのブロックは通常の処理を行っていることを表している。

更に、現在の連成解析コードの地球化学計算においては化学平衡モデルを用いているが、単純な化学反応速度モデル（一次反応速度式）も扱うことができるように検討を行った。本年度は、石英/純水相互作用の様な単純な系（1元素）を対象とし、式-11の拡散モデルに式-12の一次反応速度式を各々独立に導入した。

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \times \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) + R \quad (\text{式-11})$$

$$R = k \left(1 - \frac{C}{K} \right) \quad (\text{式-12})$$

ここで、

- C : 液相濃度 ; $\text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq})$ 濃度 (mol/l)
- t : 時間 (年)
- ε : 空隙率 (-)
- x : カラムの軸方向距離 (dm)
- D : 実効拡散係数 ($\text{dm}^2/\text{年}$)
- R : 一次反応速度式による溶解・沈澱濃度 (mol/l-年)
- k_+ : 溶解・沈澱速度定数 (mol/l-年)
- K : $\text{SiO}_2(\text{cr}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq})$ の平衡定数

結合コード（物質移動モデルにPHRBBQE を導入したコード）のメインプログラムのフローチャートを図3-4に示す。尚、図3-4に記載している変数名（例えば、ブロッ

ク②のICHEM)の意味については、表 3-1～表 3-9に記載することとした。また、図 3-4の菱形ブロックは、変数の判定を意味しており、②のブロックはICHEM が0または1の場合にサブルーチンSETUP1を呼び出すことを意味している。結合コードは、15個のサブルーチンから構成されており(PHREBQEのサブルーチンを除く)、これらのサブルーチンでは、物質移行の計算、入出力、サブルーチンPHREBQEの呼出しを行っている。また、サブルーチンPHREBQEは、オリジナルのPHREBQEのメインプログラムと、ここで使用されるサブルーチン群から構成されている。結合コードは、10種類の親化学種が考慮できる様にしている。また、速度論を取り入れた簡易平衡結合コードは、1種類のみ元素を対象としている。新たに作成した15個のサブルーチンおよび、PHREBQE側で変更した部分のサブルーチン3個について順次説明する。

図 3-5のサブルーチンTRINPUでは、入力データ(物質移行関連、2次鉱物候補となる名称)の読み込みと入力データのエコーを出力している。図 3-6のサブルーチンSETUP1では、移流・分散方程式を差分法により解法するための係数を算出しており、図 3-7のサブルーチンSETUP2では、各節点に初期濃度、境界濃度を割り当てており、図 3-8のサブルーチンSETUP3では、拡散方程式を差分法によって解法するための係数を計算している。

図 3-9、図 3-10のサブルーチンEQUILIでは、物質移行モジュールで計算された溶液濃度をPHREBQE側に受渡し、平衡計算を実行させるとともに、溶解・沈殿濃度を求める。2次鉱物の存在判定については、PHREBQE側で新規のサブルーチンSELECT1(図 3-11、図 3-12)が呼ばれ、2次鉱物が1個選定される。ここで、適切な鉱物が無い場合(任意時間・空間での溶液条件において、候補となる鉱物の飽和指数が入力で指定した飽和指数の範囲内に無い場合)は、ワーニングメッセージを出力させる。また、サブルーチンSELECT1では、出口境界でのガス平衡を考慮する場合の設定も行っている。図 3-13、図 3-14のサブルーチンPHSETUPでは、選定された2次鉱物をPHREBQEの計算で考慮できるように、熱力学データベースの情

報をPHREEQE の入力変数に置き換えている。

図 3-15 のサブルーチンKINETIでは、物質移行モジュールで計算された溶液濃度が平衡濃度に対して、溶解または沈殿であるか否かの判定を行い、一次反応速度式に基づき Δt 時間での溶解・沈殿濃度を算出している。

図 3-16 のサブルーチンFLUXでは、 Δt 時間での空間濃度を計算した後、拡散係数、隣接する節点の濃度差、節点間の距離の情報に基づきフラックスを計算する。

図 3-17 のサブルーチンTRSOLV1では、物質移行（移流・分散）方程式の離散化により作られた多元連立方程式を、前進消去・後退代入法により Δt 時間後の濃度を算出している。図 3-18 のサブルーチンTRSOLV2では、物質移行（拡散）方程式を対象として、同様の方法にて Δt 時間後の濃度を算出している。

図3-19のサブルーチンCMOUTPでは、入力にて指定された時間間隔毎にカラム内の地球化学に関連する主要な情報を出力している。また、詳細な地球化学情報（考慮している系で関連する化学種分配の結果、鉱物の飽和指数）を必要とする場合は、指定時刻におけるPHREEQE オリジナルの出力もできる様、入力指定できる。ここで出力する主な情報は、カラム内の各親化学種のトータルモル濃度（ Δt 時間前後）、pH、pe、親化学種濃度、溶解・沈殿濃度、イオン強度である。図 3-20 のサブルーチンTROUTPでは、入力にて指定された時間間隔毎にカラム内の溶液濃度、充填鉱物濃度、平衡鉱物、フラックスを出力している。

また、図3-21のサブルーチンCHANGE CとCHANGE Pは、それぞれ物質移行モジュール側とPHREEQE側の親化学種濃度とpH・peを受け渡す機能を持っている。

さらに、PHREEQE 側で変更した箇所として、図 3-22 のサブルーチンPHREEQ

E (PHREEQEオリジナルプログラムのメイン) では、ブロック①、⑥、⑧、⑪、⑫、⑮の部分を追加している。①、⑥については、PHREEQE 側における入力データの有無を判定しており、データが無い場合は終了させている。ブロック⑧は、二次鉱物の自動選定において、溶液の化学種分配の計算が終了した時点⑧で鉱物の選定を行い、ブロック⑫は、選定された鉱物を平衡にさせるための設定を行っている。ブロック⑮では、PHREEQE で使用されているサブルーチン群で通常の平衡計算をさせるためのフラグである。

図 3-23 のサブルーチン R E A D (PHREEQEオリジナルのデータ読み込みルーチン) では、物質移行側の溶液情報 (親化学種濃度、pH、pe) をPHREEQE 側に受渡すため、ブロック⑦、⑧を追加している。

図 3-24 ~図 3-26 のサブルーチン P T O T (PHREEQEオリジナルにおける平衡時の活量、飽和指数、溶解・沈殿濃度の計算、出力) では、物質移行モジュール側へのデータの受渡し、二次鉱物の自動選定を行うためのサブルーチン S E L E C T 1 を呼び出している。

結合プログラム TRACE の入出力情報の概念を示したものを、図3-27に示す。結合プログラムを実行するためには、物質移行に係るデータ (入力ファイルユニット番号 8)、地球化学に係るデータ (入力ファイルユニット番号 5)、熱力学データベース (入力ファイルユニット番号 11) の 3種類のデータを必要とする。物質移行に係るデータは、カラムの幾何形状、各親化学種の初期濃度、境界濃度、充填鉱物濃度、実効拡散係数などを指定する。また、地球化学に係るデータは、基本的に P H R E E Q E の入力データと同じであるが、P H R E E Q E の結果を出力するか否かのオプションを、新たに追加している。さらに、熱力学データは P H R E E Q E オリジナルのデータベースである。

尚、参考のため結合コード TRACE で使用している変数名と変数名の内容を、表 3-1 ~表 3-9に示す。また、入力データ様式の説明を表 3-10 に示す。

3-2 改良した解析コードの検証

改良した解析コードの数値精度ならびに結合過程のアルゴリズムを確認することを目的として検証解析を行った。検証作業は、図 3-28 に示す手順・方法 (③、④) に基づき行った。検証は、ベンチマーク解析を採用しており、物質移行モジュール、結合モジュールの検証については、HYDROGEOCHEMコードと改良した解析コードの解との比較を行った。また、地球化学モジュールの改良 (2次鉱物の自動選定など) に伴う検証は、結合コードとオリジナルPHREBQE 単独で得られた解と比較を行った。なお、検証解析は表 3-11 の条件に基づき実施した。

図3-29は、物質移行モジュール (拡散) のみを対象として、カラムの軸方向濃度分布を示している。HYDROGEOCHEMと本研究で作成した拡散モデルが一致することが確認できた。

図3-30は、物質移行モジュール (移流分散) のみを対象として、カラムの軸方向濃度分布を示している。HYDROGEOCHEMと本研究で作成した移流分散モデルがほぼ一致することが確認できた。

図3-31は、物質移行モジュール (拡散) に地球化学コードPHREEQE を結合する前作業として、簡易的な平衡判定基準 (溶液濃度が溶解度より小さい場合は溶解、溶液濃度が溶解度より大きい場合は沈殿) を導入した簡易結合モデルとHYDROGEOCHEMの結果を比較したものである。ここで、カラムに充填している鉱物は、溶解度が 10^{-4} (mol/l) となる仮想的な鉱物を想定している。本結果より、両者が一致していることから、地球化学コードPHREEQE を結合する要領が明確となった。

図3-32は、前記の簡易平衡結合モデルと実際にPHREEQE を結合したモデルの溶液濃度分布を示している。カラムに充填している鉱物は、石英を考えており、簡易平衡結合モデルで設定した溶解度は、あらかじめPHREEQE で計算した値を入力している。ま

た、PHREEQE を結合したモデルでは、平衡鉱物として石英を設定している。なお、ここで採用しているPHREEQE を結合したモデルは、2次鉱物の自動選定機能を有していない。本図より、カラム内のシリカ濃度は両者とも一致しており、物質移行モデルとPHREEQE コードの結合が適切であることが確認できた。

図 3-33 は、移流分散モデルにPHREEQE を結合したモデルとHYDROGEOCHEMの結果として、カラム内の溶液濃度を示している。本図より、カラム内に鉱物が存在している領域の溶液濃度は両者ともほぼ一致しているが、鉱物が枯渇している部分での溶液濃度分布に違いが見られる。ただし、鉱物が枯渇している領域においても本来は、濃度分布が存在するものと考えられる。

図 3-34 は、前記と同一のケースにおけるカラム内の存在鉱物濃度分布を示す。本図より、両者の結果はほぼ一致しており、移流分散モデルとPHREEQE の結合が適切であることが確認できた。

以上の検証解析で用いた物質移行モデルと地球化学モデルの結合モデルでは、2次鉱物の自動選定機能が含まれていない。2次鉱物の自動選定機能の検証は、入力で指定した候補鉱物のうち、1個の鉱物が判定基準に基づき適切にピックアップされ、且つ平衡計算をする際にピックアップされた鉱物がPHREEQE 側に受渡されているかどうかを確認した。具体的な確認作業は、図 3-27 に示すFT006(オリジナルPHREEQE の出力結果)とFT010(2次鉱物に関する出力データ)の結果を出力し、これらの情報に基づき机上にて検査の上、問題の無いことを確認した。

また、結合モデルの地球化学モジュール(PHREEQE)における計算結果(pH, pe, イオン濃度)の検証は、FT006(オリジナルPHREEQE の出力結果)の初期溶液情報に基づく、オリジナルPHREEQE 単独の計算と結合モデルの結果を机上にて比較し、問題の無いことを確認した。

3-3 コンクリートの変質実験結果による検証及び研究課題の抽出

一般的に、検証解析は、独立した複数の実験結果と改良したモデルの結果を比較しなければならない。本研究における検証は、図 3-28 に示す手順・方法 (⑥～⑧) に基づき実施した。ここで採用した実験データとして、移流分散・地球化学結合モデルとの比較データは、動燃殿で取得した Image-Geochem のデータを採用し、拡散・地球化学結合モデルとの比較データは、大林組殿で取得したコンクリートの変質実験データを採用した。検証解析は、表 3-12 の条件に基づき実施した。

図 3-36 は、Image-Geochem で分析したカラム出口の溶液組成と解析結果を示している。2次鉱物の候補は、Gibbsite, Paragonite, Kaolinite の3種類を設定し、2次鉱物の選定条件は、3種類の鉱物に関する飽和指数の対数が $10^{-7} \sim 0.5 \times 10^{+0}$ の範囲内において最小値となる鉱物をピックアップしている。pHの時間変化については、両者ともほぼ一致している。アルバイト/純水の相互作用では、雰囲気制御した場合、pHは約8となる。しかし、pHの分析結果が7～8の間であることから、PHREEQE単独による予備計算において大気中の炭酸ガスとの平衡を考慮した場合、概ねpH=7～8の結果が得られた(平衡鉱物の条件によってpHの変動が見られる)。従って、分析されたpHは炭酸ガスが支配していると考えられるため、検証解析を実施する時点において、改良したコードの出口境界でガス平衡が取り扱える様に改良した。一方、解析により求めたNa, Si, C濃度は分析結果と1桁以内の範囲で一致しているがAlの濃度については、両者の違いが1桁以上となった。従って、次のケースでは2次鉱物の選定条件を $10^{-7} \sim 0.5 \times 10^{+0} \Rightarrow -2 \sim +2$ とした。

図 3-37 は、図 3-36 のケースに基づき2次鉱物の判定基準を変更した場合の結果を示している。溶液濃度について、実験値と計算値はほぼ一致しているが、pHについては、約0.5の違いが見られる。このケースでは、カラム全体にわたって(～50日)2次鉱物として、Gibbsiteが沈殿している。

以上2ケースの確証解析により、実験値と解析結果はほぼ一致していると考えられるが、確証解析では、カラム内の溶液組成の分布ならびに充填鉱物/2次鉱物の濃度分布が求まる。ただし、これらの情報については、比較出来なかったことから十分な確証とはなっていない。また、分析された元素濃度については、充填鉱物または間隙水に含まれている可溶性塩の補正をしておく必要がある。

図 3-38 は、コンクリート変質実験データとの比較結果を示す。本ケースでは、当初2次鉱物の候補としてCSH(1.5), Calciteを設定したが、解が不安定(後述)になることから、CSH(1.8)単独の溶解のみを考慮し、2次鉱物の候補は設定しなかった。分析データは、カラムを浸漬した溶液の平均濃度1点であることから、本図の90日に1点プロットしている。計算により求めたpHは、約11であり高pH傾向を示しているが、分析値と1桁以上の違いが見られた。

図 3-39 は、カラム内の溶液濃度分布を示す。5日~50日にわたって溶液濃度はほぼ均一になっている。

図 3-40 は、2次鉱物を考慮した場合に不安定な解が得られる結果を示している。また、カラム内の溶液濃度分布も図 3-41 に示す様に振動傾向を示している。不安定な解となる原因を把握するため、時間経過とともに、どの様な2次鉱物がピックアップされているのかをまとめた。図 3-42 にまとめた結果を示すが、網かけの部分は、カラム内に2次鉱物が存在するにも係わらず、化学平衡計算で考慮されていない。すなわち、経過時間に伴い2次鉱物が選定される場合や選定されない場合に区別されており、固相に関する化学場の変動が著しく異なるため、溶液濃度も変動している。従って、これらの不具合を回避するためには、例えば、一旦2次鉱物として沈殿した鉱物は、無条件に平衡固相として取り扱うなどの改良(鉱物の取扱い)が必要となる。

以上の検討結果に基づき、現象の再現および性能評価への条件提示を念頭におき、研究課題の抽出を行った。研究課題としては、以下に示す6項目が考えられる。

- ①複数領域の指定機能（コンクリート+ベントナイト）の補充
- ②鉱物（3個以上）の取扱い機能の補充
- ③計算時間の効率化
- ④溶解・沈殿速度モデルの導入
- ⑤後処理用出力ファイル作成
- ⑥他機種への互換性

上記①～⑥の課題に関する補足説明を順次以下に記載する。

①複数領域の指定機能（コンクリート+ベントナイト）の補充

現在のコードは、地質媒体の種類が1種類であるため、コンクリートとベントナイトを考慮した解析が出来ない。今後は、複数の地質媒体が取り扱える様にするための改良を行う必要がある。この改良により、各地質媒体の物質移動情報および構成鉱物種などが取り扱える様になる。

②鉱物（3個以上）の取扱い機能の補充

現在のコードは、平衡鉱物が2種類に制限しているが、多種鉱物が現実に平衡固相として存在する系を念頭に置いた場合、複数鉱物の平衡が取り扱える様に改良する必要がある。複数鉱物種の自動選定機能の詳細については、種々のケースを想定し、その判断基準をプログラム化する必要がある。

③計算時間の効率化

現在のコードにおいては、室内実験スケール（評価期間：1～2年）の解析を念頭において作成したことから、計算時間の効率化については配慮していない。今後、超長期の評価すなわち処分体系における評価期間においては、～100000年程度を考慮する必要がある、解析する際に時間ステップを粗くしないと膨大な計算時間を要する。ただし、時間ステップを粗くした場合、解が不安定になる可能性がある。従って、時間ステップを粗くした場合においても、数値精度を確保すべく物質移行モジュールの

分析・改良が必要となる。また、地球化学モジュールについても計算時間の効率化を目的とした検討ならびに改良が必要となる。

④溶解・沈殿速度モデルの導入

現在のコードは極めて簡素な速度論モデルを導入しているため、多元素濃度、pHの変化については取り扱えない。次のステップにおいては、多元素およびpH, pe が取り扱える様にすべく、室内実験系に対応した速度モデルを導入する必要がある。例えば、充填鉱物の溶解機構を1次反応速度則で取り扱うことにより、コードの実験系への汎用性が高まる。

⑤後処理用出力ファイル作成

現在のコードは、膨大な情報が出力されるが後処理機能（グラフィック処理）を持っていないため、グラフの作成等に時間を要する。そのため、計算結果の判断をすぐさま出来ない。従って、グラフィック処理を適切なパソコンレベルで作成することを念頭において、解析結果を表形式で出力するファイル（パソコン側の入力ファイル）を作るためのプログラム改良が必要となる。

⑥他機種への互換性

近年、ユーザー側では、種々のワークステーションが使用されている。一般的に、旧タイプのVAX機のコンパイラーは、汎用機のコンパイラーよりも厳しくないことから、①～⑤の改良作業に着手する前と完了した後において、他機種（ワークステーション等）に移植した後、正常に作動することを確認する必要がある。

表 3-1 TRACEプログラム変数一覧表 (A, B)

変数名	内容
ATO	全節点の初期濃度 (入力データ読み込み用変数)
AL	左側境界濃度 (入力データ読み込み用変数)
AL	分散長
AR	右側境界濃度 (入力データ読み込み用変数)
AMIN (NRMIN, K)	NRMIN (2次鉱物ID), K(係数項番号) における平衡定数の温度依存係数
ALOOK (MINID, K)	MINID (2次鉱物ID), K(係数項番号) における平衡定数の温度依存係数
B(K, I)	差分近似式における連立方程式の左辺の係数 (親化学種K、任意節点I)

表 3-2 TRACEプログラム変数一覧表 (C)

変数名	内容
CATO(I)	親化学種Iの境界を除く全節点の初期濃度
CAL(I)	親化学種Iの左側境界濃度
CAR(I)	親化学種Iの右側境界濃度
CLOOK(MINID, J)	MINID(2次鉱物ID), J(化学種ソース番号) における解離反応式の化学量論係数
CMINO(NRMIN, J)	NRMIN(2次鉱物ID), J(化学種ソース番号) における解離反応式の化学量論係数
CMINO	カラム内充填鉱物の初期濃度 (境界を除く全節点)
CE	平衡濃度 (鉱物の溶解度)
C(I, J)	任意時間における親化学種I、節点Jの水溶性化学種濃度
CC(I, J)	任意時間の前ステップにおける親化学種I、節点Jの水溶性化学種濃度
CP(I, J)	任意時間における親化学種I、節点Jの鉱物濃度
SCP(I, J)	任意時間における親化学種I、節点Jの累積鉱物濃度
CT(I, J)	未使用
C1	拡散方程式の差分近似式で用いる (未知変数の項) 係数
C2	拡散方程式の差分近似式で用いる (既知変数の項) 係数
CPH(K, IP)	物質移行側の親化学種K、節点 I Pにおける溶液濃度
CINIT	親化学種濃度 (mmol/l に変換したもの)
C1	移流分散方程式の差分近似式で用いる (未知変数の項) 係数
C2	移流分散方程式の差分近似式で用いる (未知変数の項) 係数
C3	移流分散方程式の差分近似式で用いる (未知変数の項) 係数
C4	移流分散方程式の差分近似式で用いる (既知変数の項) 係数
C5	移流分散方程式の差分近似式で用いる (既知変数の項) 係数
C6	移流分散方程式の差分近似式で用いる (既知変数の項) 係数

表 3-3 TRACEプログラム変数一覧表 (D, E, F, G, H)

変数名	内 容
D1	=C2/C1
D2	=C3/C1
D3	=C5/C1
D4	=C6/C1
DA	空隙水中の拡散係数
DT	単位時間ステップ当たりの時間
DX	カラムの格子間距離
DC	単位時間ステップ間での濃度増分 (ΔC)
DHLOOK(MINID)	2次鉱物IDのMINIDにおけるエンタルピー
DHMIN(NRMIN)	PHREEQEで使用される2次鉱物のID番号NRMINにおけるエンタルピー
DUMMY	入力データのコメント文読み込み変数
DP(KK, IP)	節点IP、鉱物番号KKにおけるPHREEQEのデルタフェイズ
DTOT(I)	PHREEQEにおける親化学種Iの溶液濃度
EQK	平衡定数 [$\text{SiO}_2(\text{cr}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$] : 簡易速度計算に使用
FX(J, I)	任意時間における親化学種I、節点Jのフラックス (左側の境界を除く)
G*****	未使用
H*****	未使用

表 3-4 TRACEプログラム変数一覧表 (I)

変数名	内 容
ITVL	出力の時間ステップインターバル指定
ICHEM	= 0 : 物質移動 (移流分散) の計算 = 1 : 物質移動 (移流分散) + 平衡論の計算 = 2 : 物質移動 (移流分散/拡散) + 速度論の計算 = 3 : 物質移動 (拡散) の計算 = 4 : 物質移動 (拡散) + 平衡論の計算
ITACT	未使用
ITIME	未使用
ITPR	時間ステップ番号
I	節点番号 (DOループ、出力にて使用)
III	出力時間ステップ (物質移行、地球化学) のシーケンシャル番号
IPCH	未使用
IP	配列次元で使用している節点のシーケンシャル番号
IMAS (KE)	親化学種のシーケンシャル番号KEにおけるPHREEQE親化学種のID番号
IPTOT	サブルーチンPHREEQE内の計算時点を示すフラッグ。 分配計算(=1)、平衡計算(=2)
IPIC	候補としている2次鉱物のシーケンシャル番号
IPBC	境界で考慮するガス相のシーケンシャル番号
ISTP	PHREEQE用のデータ読み取り終了を示すフラッグ
IN	指定した結果の出力を示すフラッグ。 出力なし(=0)、出力する(=1)
IDSI	選定された2次鉱物の番号 (物質移行)
IG	2次鉱物が選定されたことを示すフラッグ 選定なし(=0)、選定あり(=1)
IERR	PHREEQEの診断パラメータ (2次鉱物の選定に際し初期化)
INPOP (ICHEM+1)	解析オプション (ICHEM) に対応した内容
IDS1	2次鉱物として選定された鉱物のシーケンシャル番号 (物質移行)

表 3-5 TRACEプログラム変数一覧表 (J, K, L)

変数名	内容
JOUT	オリジナルPHREEQEの出力オプション (JOUT=1かつIN=1で出力)
J	後退代入 (差分方程式) の処理で使用する元素番号
JJ	考慮している鉱物の総数 (更新される)
K	後退代入 (差分方程式) の処理で使用する節点番号
KE	物質移行で考慮する親化学種のシーケンシャル番号
KK	地球化学モジュールで考慮している鉱物のシーケンシャル番号
KKK	出力時間ステップ (2次鉱物の選定) のシーケンシャル番号
LT(J)	J番目に定義したPHREEQE親化学種のID番号
LKOLK(MINID)	2次鉱物IDのMINID における平衡定数
LLOOK(MINID, J)	MINID(2次鉱物), J(化学種シーケンシャル番号) における化学種のID番号
LKTOM(NRMIN)	PHREEQEで使用されている2次鉱物のID番号NRMINにおける平衡定数
LMINO(NRMIN, J)	NRMIN(2次鉱物), J(化学種シーケンシャル番号) における化学種のID番号
LOOKFL	2次鉱物IDのMINID における平衡定数の温度依存オプション (データベース)

表 3-6 TRACEプログラム変数一覧表 (M)

変数名	内 容
MNAME (NRMIN)	PHREEQEで使用される2次鉱物のID番号NRMINの鉱物名称
MENA (K)	親化学種のシーケンス番号Iの親化学種名
MINA (KK)	鉱物のシーケンス番号KKの鉱物名
MINBNC (IPBC)	境界で考慮するガス相番号IPBCの名称 (PHREEQE データベース に合わせる)
NAME (KK)	鉱物のシーケンス番号KKの鉱物名
MINSEL (IPIC)	2次鉱物候補として考慮する鉱物番号IPICの名称 (PHREEQE データベース に合わせる)
MINPH (IDSI)	選定された2次鉱物のシーケンシャル番号IDSIにおけるPHREEQEの鉱物ID番号
MIPIC (IP)	節点IPにおける2次鉱物番号 (物質移行)
MB	境界で考慮するガス相の種類 (数)
MS	2次鉱物候補の種類 (数)
M	物質移行で考慮する親化学種のシーケンシャル番号
MTMP	未使用
MFLAG (NRMIN)	PHREEQEで使用される2次鉱物のID番号NRMINにおける平衡定数温度依存イオン
MINID	選定された2次鉱物におけるPHREEQEの鉱物ID番号
MSFLAG	2次鉱物が選定されたか否かを示すフラッグ。 選定あり (=1)、選定なし (=0)

表 3-7 TRACEプログラム変数一覧表 (N, O)

変数名	内容
NA	格子節点の総数
NAMELK(MINID)	2次鉱物IDであるMINIDにおける鉱物名称 (データベース)
NLOOK(MINID)	2次鉱物IDであるMINIDにおける解離反応化学種の数 (データベース)
NEL	解析で考慮している親化学種の総数
NT	最大時間ステップ数
NCELL	格子数
NODE	未使用
NFLAG(IP)	節点IPで2次鉱物が選定されたか否かを示すフラグ。選定あり(=1)、選定なし(=0)
NRMIN	平衡鉱物の数 (物質移行側で判定の上、必要に応じて更新)
NNA	NAと同じ
NMINO(NRMIN)	PHREEQEで使用される2次鉱物のID番号NRMINにおける解離反応化学種の数
NRMINS	平衡鉱物の数 (PHREEQE側)
O*****	未使用

表 3-8 TRACEプログラム変数一覧表 (P, Q, R)

変数名	内容
P(K, I)	前進消去の処理で親化学種K、節点Iにおける水溶性化学種濃度を保管
PHO	各節点での時間=0でのpH
PEO	各節点での時間=0でのpe
PPH	PHREEQE側に与えるpH
PPE	PHREEQE側に与えるpe
PHQPH	PHREEQE側で計算されたpH
PHQPE	PHREEQE側で計算されたpe
PHQIS	PHREEQE側で計算されたイオン強度
PHDIAP(IPIC)	2次鉱物候補IPICの飽和指数(log IAP/K)
PHLKLO(IPIC)	2次鉱物候補IPICの平衡定数
PHDSI(IPIC)	2次鉱物候補IPICの飽和指数(log IAP/K)
PHSE(JJ)	鉱物のシーケンス番号JJにおけるPHREEQEのデルタフェイズ
PIDSI	2次鉱物選定ルーチンで使用する飽和指数(log IAP/K)
PRPH	サブルーチンEQUILIで一時保管しているpH
PRPE	サブルーチンEQUILIで一時保管しているpe
PPRE(IPIC)	IPBC番目のガス相におけるガス分圧(log P)
Q*****	未使用
RP	沈澱速度定数
RD	溶解速度定数
R	差分近似式で、拡散係数、時間キザミ、格子幅から求まる係数

表 3-9 TRACEプログラム変数一覧表 (S, T, U, V, W, X, Y, Z)

変数名	内 容
SCP(KK, IP)	鉱物シーケンス番号KK、節点番号IPにおける鉱物種の濃度
SECMIN(IP)	節点IPで選定された2次鉱物の名称
SIMIN(NRMIN)	PHREEQEで使用される2次鉱物のID番号NRMINにおける飽和指数(log IAP/K)
TIMMAX	計算の最大時間
TIME	実時間
THMIN(NRMIN)	PHREEQEで使用される2次鉱物のID番号NRMINにおけるOPV
TITLE(8)	入力データのタイトル
TOTD(KE)	親化学種番号KEの濃度
TSPH(IP)	節点IPのpH
TSPE(IP)	節点IPのpe
U*****	未使用
VALSAT1	2次鉱物選定のための最小飽和指数(log IAP/K) _{MIN}
VALSAT2	2次鉱物選定のための最大飽和指数(log IAP/K) _{MAX}
VIST(IP)	節点IPのイオン強度
VV	ダルシー流速
W	未使用
XLIB(MINID, 1)	2次鉱物IDのMINID におけるOPV (テ-クベース)
XLIB(MINID, 2)	2次鉱物IDのMINID における飽和指数 (テ-クベース)
Y*****	未使用
Z*****	未使用

表 3-10 TRACEコード入力データ様式

```

INPUT DATA OF EXAMPLE PLOBLEM
[NO. NO] [MAX STEP] [PRINT STEP] [NO. ELEM]-----
      9      3      1      4
[DELTA T] [DELTA X] [MAX TIME]-----
      2.40      2.0      24.
[M.SP][INIT. C][CELL-ST C][CELL-EN C] [INIT. pH] [INIT. pe]----
+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
      1      2      3      4      5      6
NA      1.00D-07      1.00D-10      1.00D-07      5.66      4.0
AL      1.00D-07      1.00D-10      1.00D-07      5.66      4.0
SI      1.00D-07      1.00D-10      1.00D-07      5.66      4.0
C      1.00D-07      2.39D-05      1.00D-07      5.66      4.0
[ VV][ AL][ DA]-----
7.0899D-02      1.00D00      0.0D-0
[ CMINO] [CE][ICHEM=0:DIS,=1:DIS+EQ,=2:DIS+K,=3:DIF,=4:DIF+EQ]-
2.30D+01      1.0000D-3      1
[ RP][ RD] [10**(LOG K)][MIN LOG(IAP/KT)][MAX LOG(IAP/KT)]-
5.00D-06      5.00D-06      1.00D-04      1.0D-07      0.5D+10
[ MS]-----
      3
GIBBSITE
KAOLINIT
PARAGONI
[ MB]-----
      1
CO2 GAS      -3.50
    
```

- ・カラムの軸方向節点数
- ・最大ステップ数
- ・プリント出力ステップ数
- ・親化学種の数

- ・ Δt
- ・ Δx
- ・ 最大の実時間

- 親化学種の数だけ指定する。
- ・ 親化学種名 (PHREEQEと同一名称, PHREEQEのID順に指定)
 - ・ 初期濃度
 - ・ 入口濃度
 - ・ 出口濃度
 - ・ pH, pe

- ・ ダルシー流速 (v/空隙率)
- ・ 分散長 (l/空隙率)
- ・ 空隙中の拡散係数

- ・ カラム充填鉱物濃度
- ・ 溶解度 (簡易速度計算)
- ・ 計算オプションの指定

- ・ 沈殿速度定数
- ・ 溶解速度定数
- ・ 平衡定数 (簡易速度計算)
- ・ log(飽和指数)の最小値
- ・ log(飽和指数)の最大値

・ 2次鉱物候補の数

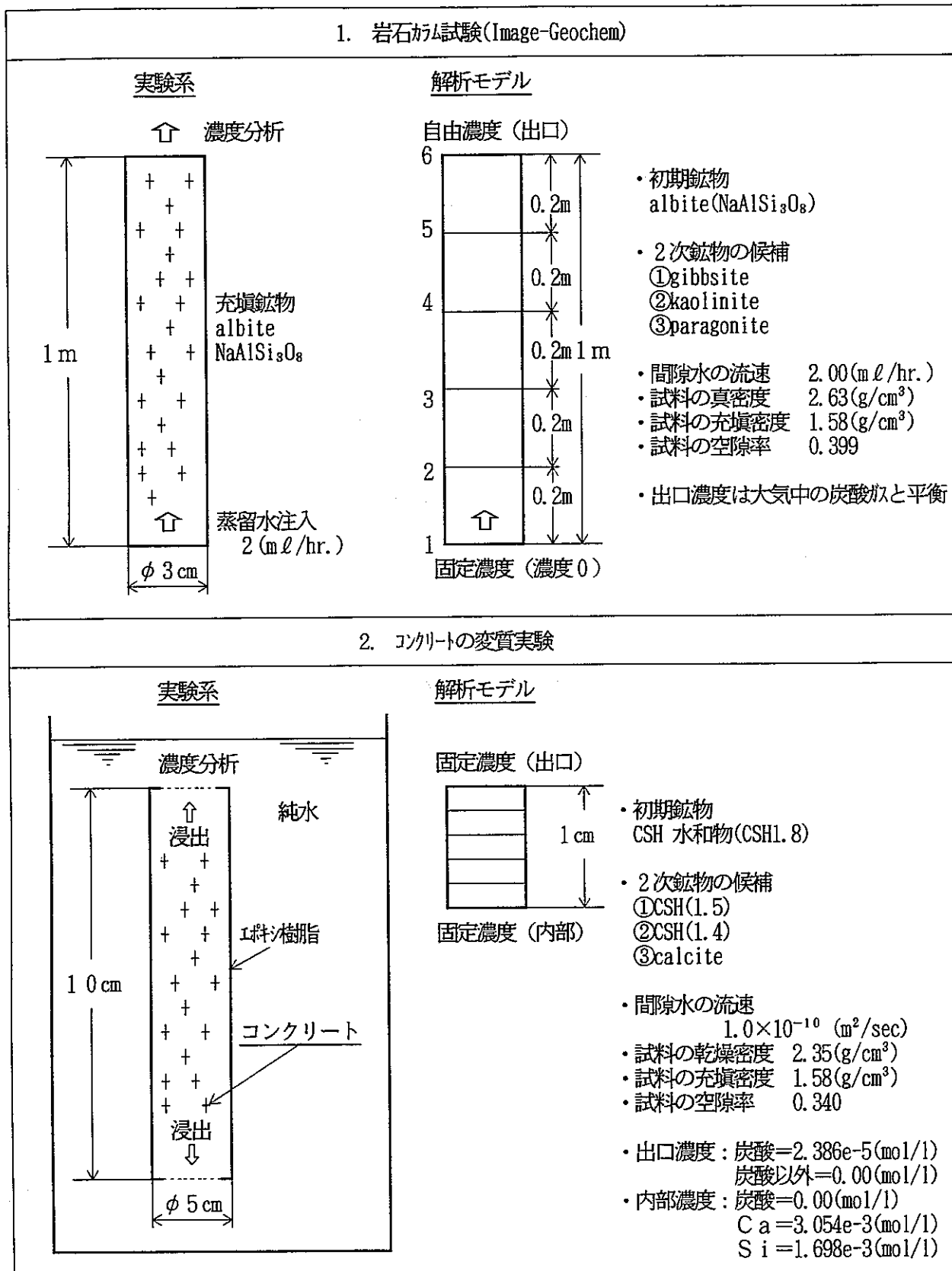
・ 候補となる2次
鉱物の名称
(PHREEQEと同一
名称)

・ 出口境界で考慮する
ガス相の数、名称・
ガス分圧(log)
(PHREEQEと同一名称)

表 3-11 検証解析条件

入力情報	単位	設定値	備考
カラム長さ	dm	10、18	
実効拡散係数	m ² /sec	2.22×10^{-12}	
ダルシー流速	dm/hr.	0.07	
分散長	dm	1.00	
空隙率	—	1.00	
境界条件	mol/l	入口： $10^{-5} \sim 10^{-3}$ 出口： $10^{-19} \sim 10^{-20}$	拡散問題
境界条件	mol/l	入口： $10^{-5} \sim 10^{-3}$ 出口：自由	移流分散問題
固相	—	仮想的な鉱物、石英	
解析時間	年	0~1000	

表 3-12 確証解析条件



$$\begin{aligned}
 & - \frac{\Delta t}{\Delta x^2} c_{i-1, j+1} + \left(2 + 2 \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \right) c_{i, j+1} - \frac{\Delta t}{\Delta x^2} c_{i+1, j+1} \\
 = & \frac{\Delta t}{\Delta x^2} c_{i-1, j} + \left(2 - 2 \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \right) c_{i, j} + \frac{\Delta t}{\Delta x^2} c_{i+1, j}
 \end{aligned}$$

1次元のカラムを対象とした場合の濃度の未知項濃度と既知項濃度の関係

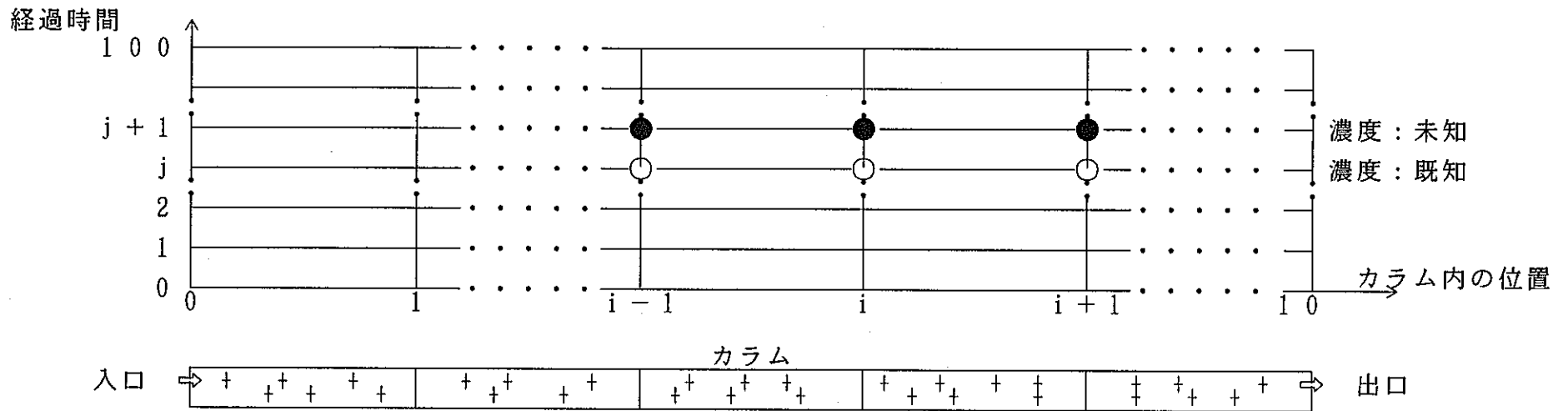
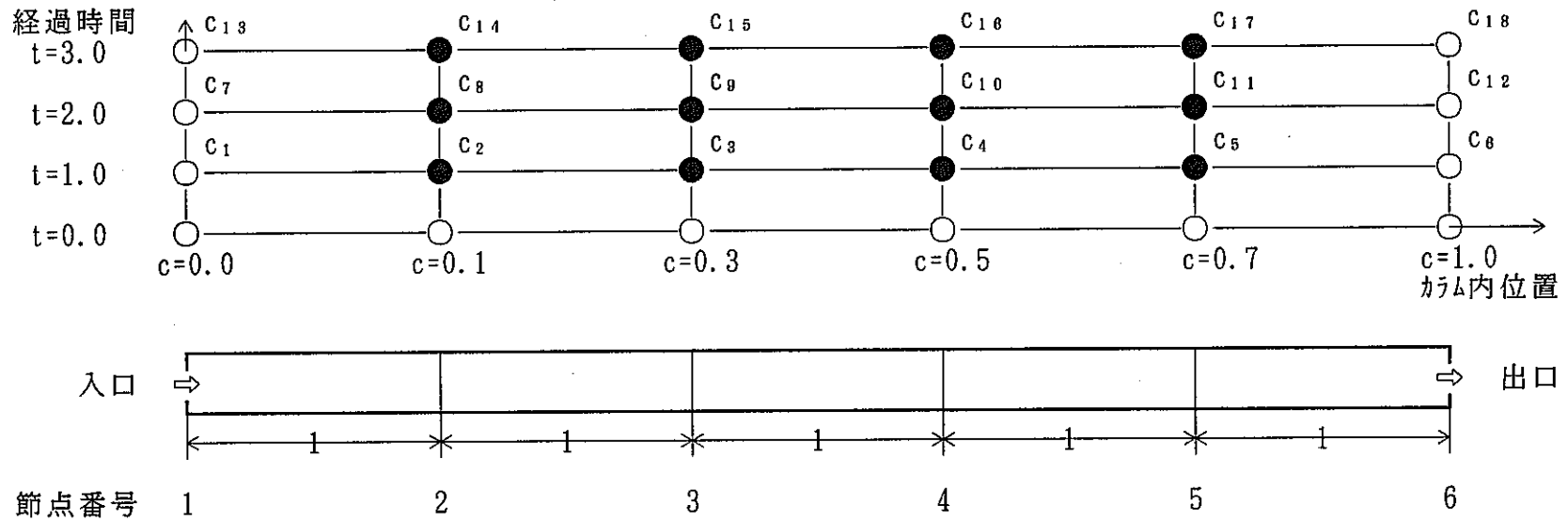


図 3-1 クランクニ科尔ソン法による未知項と既知項の関係



時刻 (t = 1.0) での差分近似式

$$\begin{aligned}
 -c_1 + (2 + 2)c_2 - c_3 &= 0.0 + (2 - 2) \cdot 0.1 + 0.3 \\
 -c_2 + (2 + 2)c_3 - c_4 &= 0.1 + (2 - 2) \cdot 0.3 + 0.5 \\
 -c_3 + (2 + 2)c_4 - c_5 &= 0.3 + (2 - 2) \cdot 0.5 + 0.7 \\
 -c_4 + (2 + 2)c_5 - c_6 &= 0.5 + (2 - 2) \cdot 0.7 + 1.0
 \end{aligned}$$

図 3-2 クランクニ科尔ソン法による濃度の算出概念

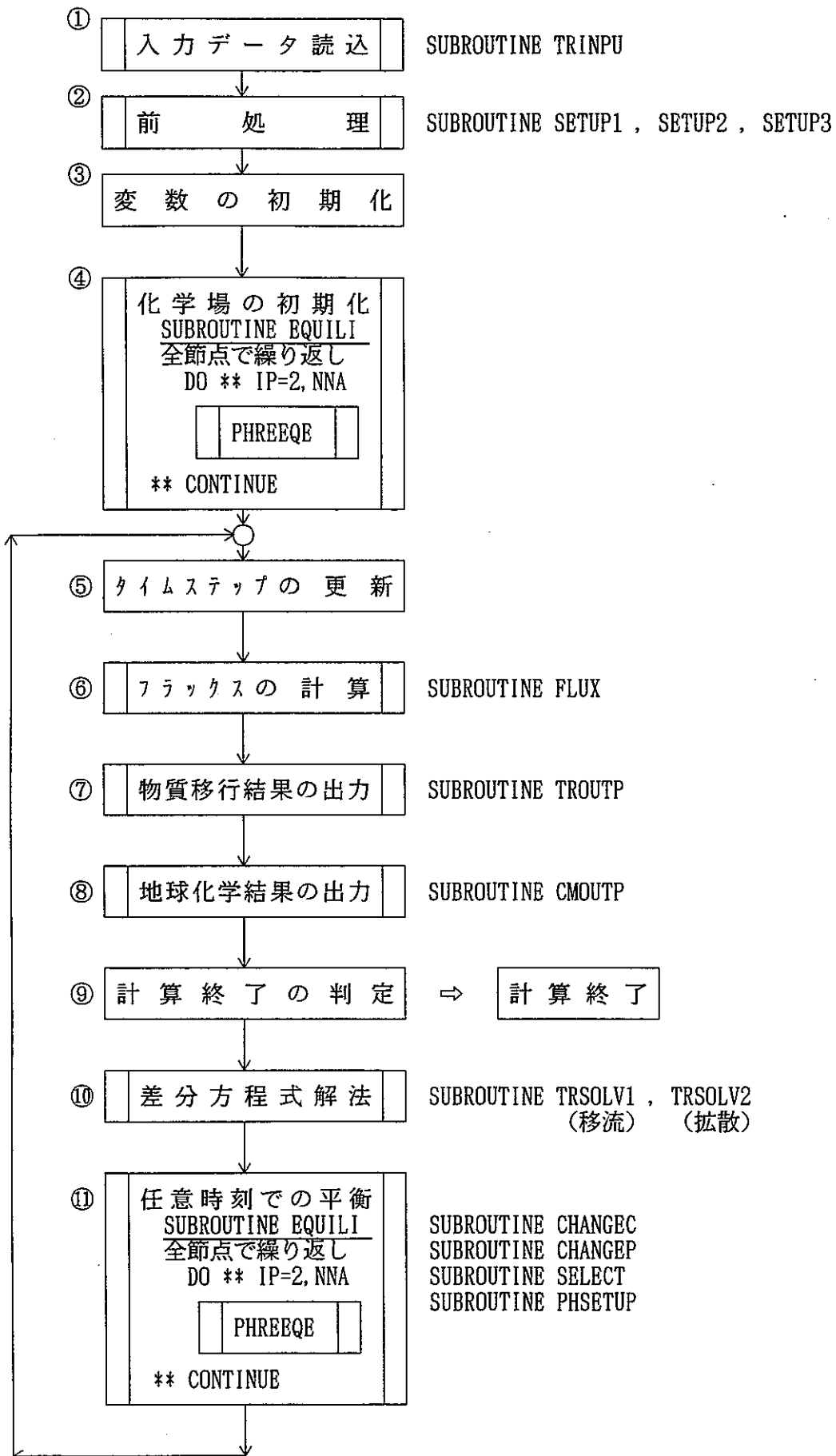


図 3-3 TRACEコードの概略のフロー

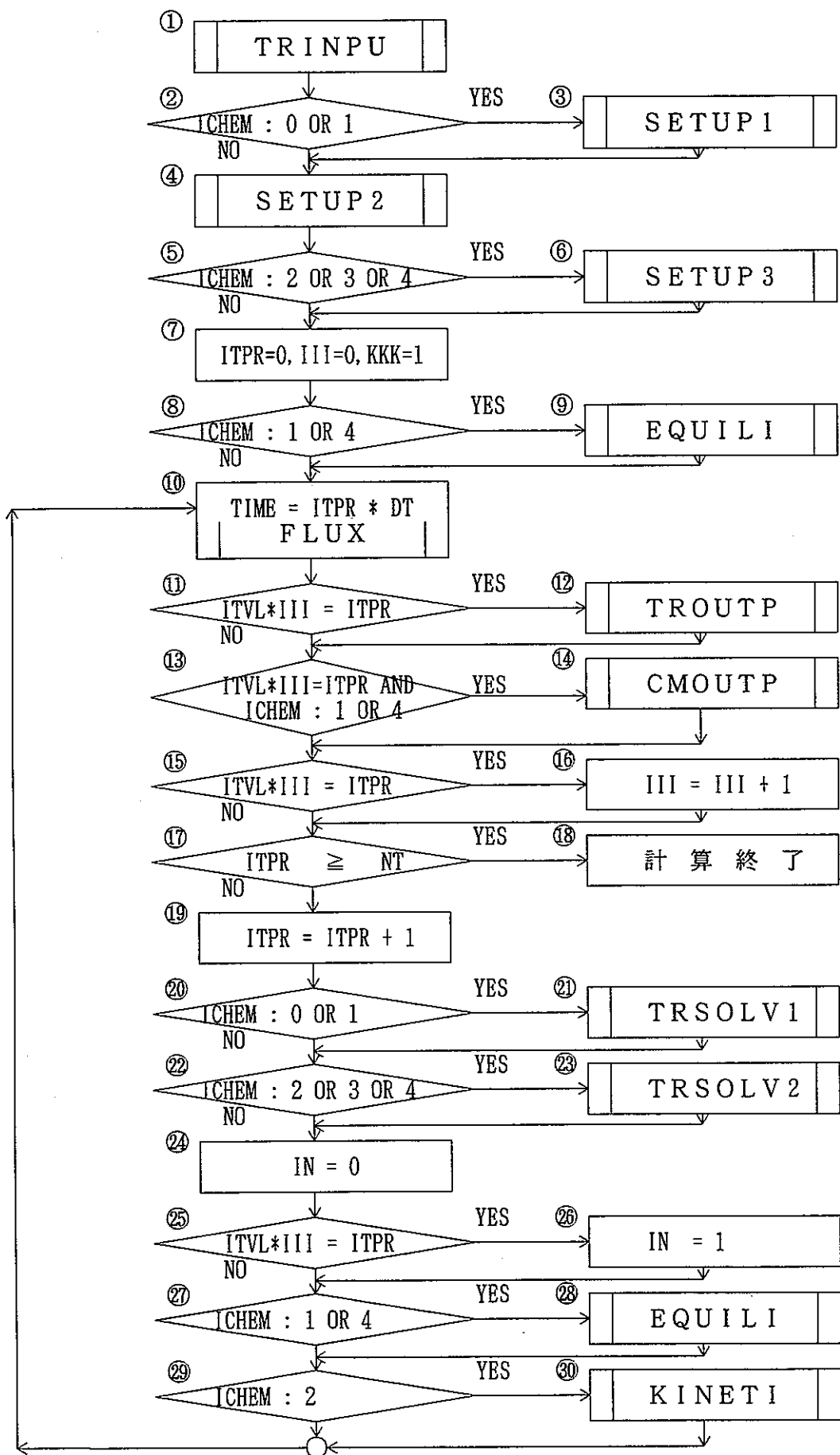


図 3-4 TRACEプログラムのフローチャート (MAIN)



図 3-5 TRACEプログラムサブルーチンのフローチャート (TRINPU)

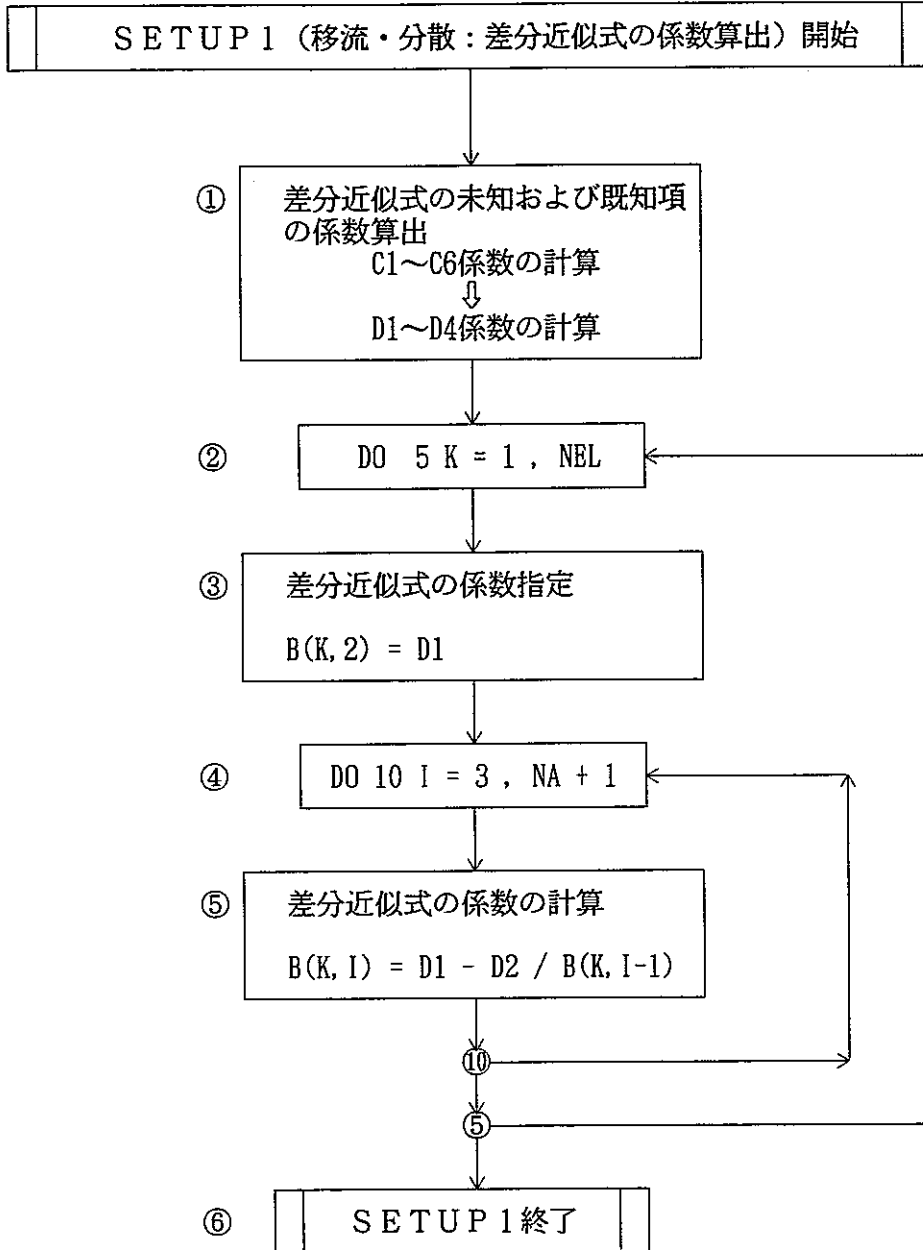


図 3-6 TRACEプログラムサブルーチンのフローチャート (SETUP 1)

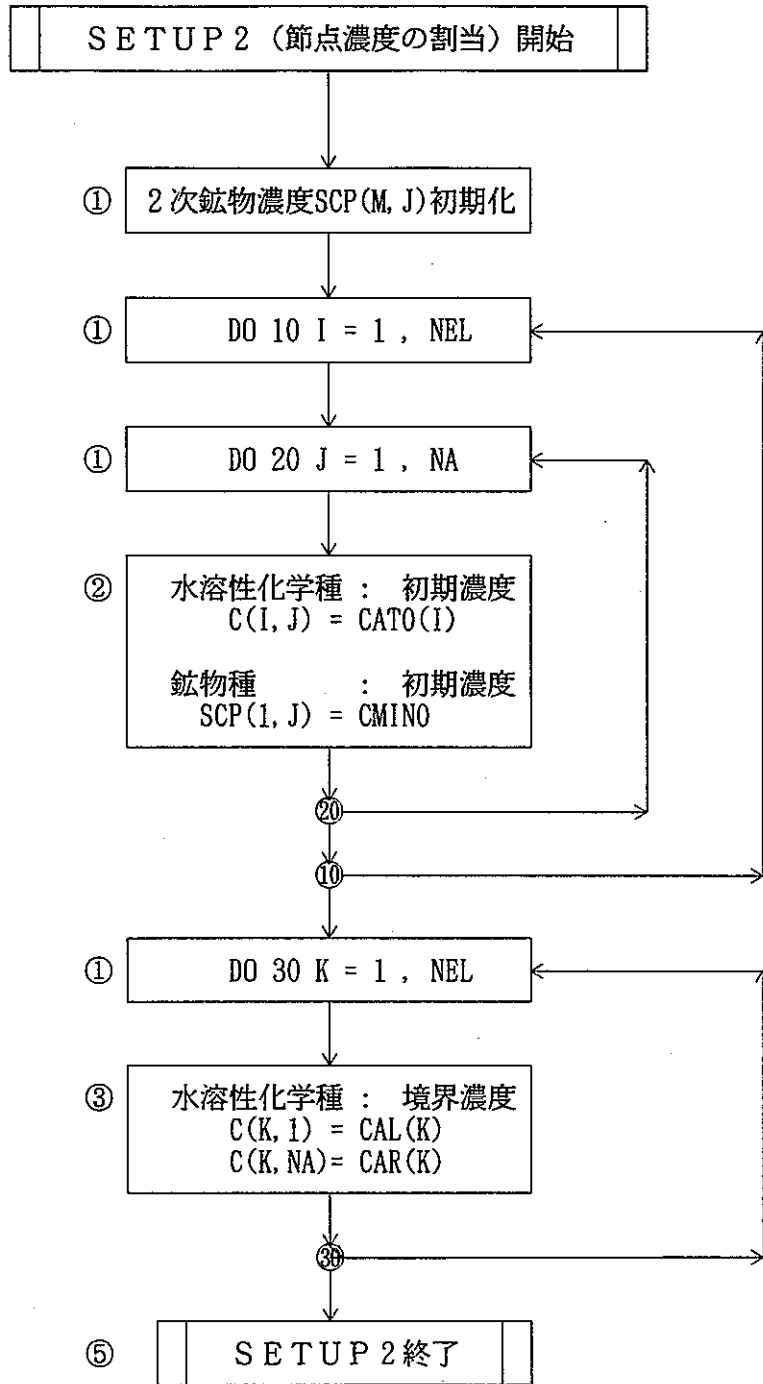


図 3-7 TRACEプログラムサブルーチンのフローチャート (SETUP 2)

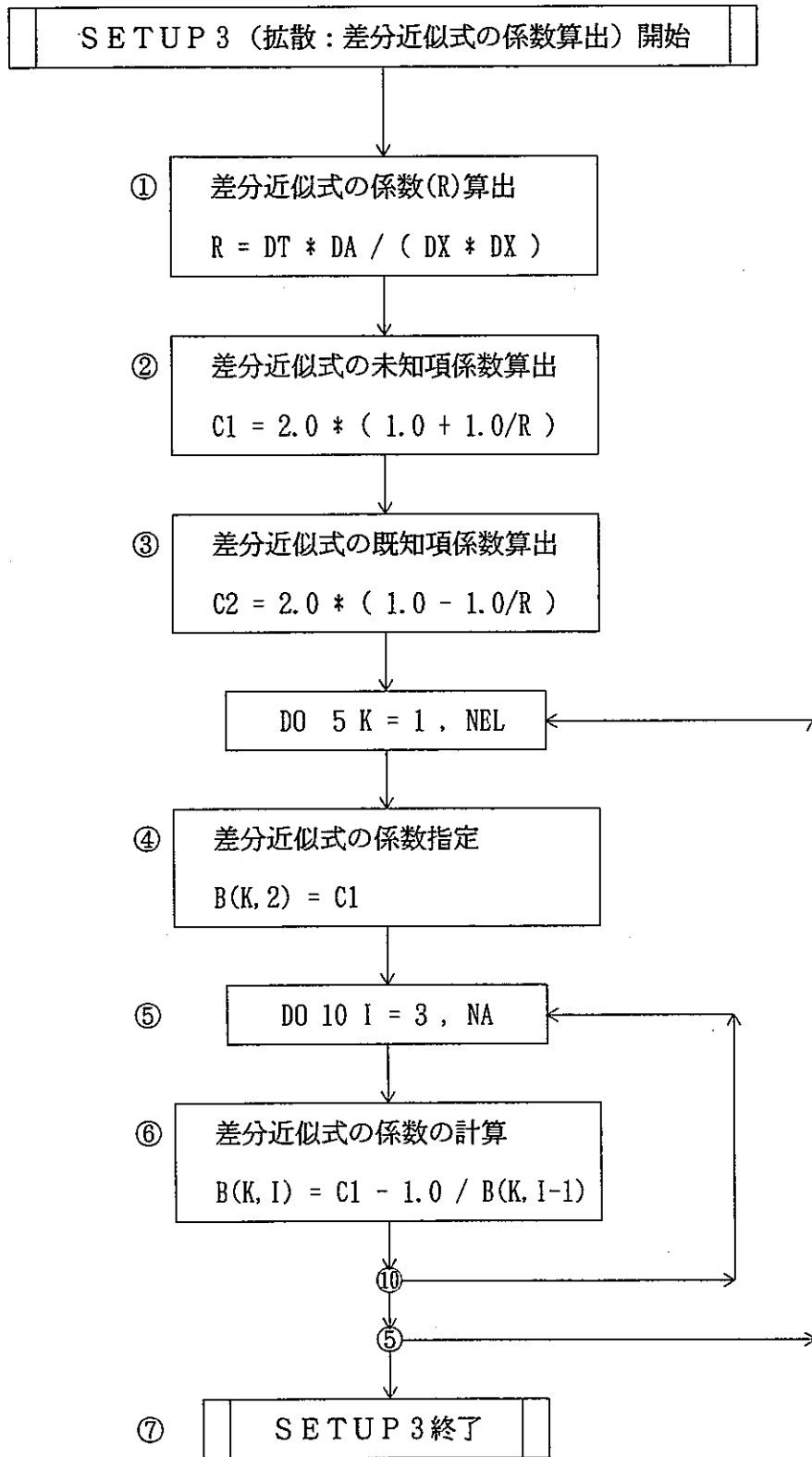


図 3-8 TRACEプログラムサブルーチンのフローチャート (SETUP 3)

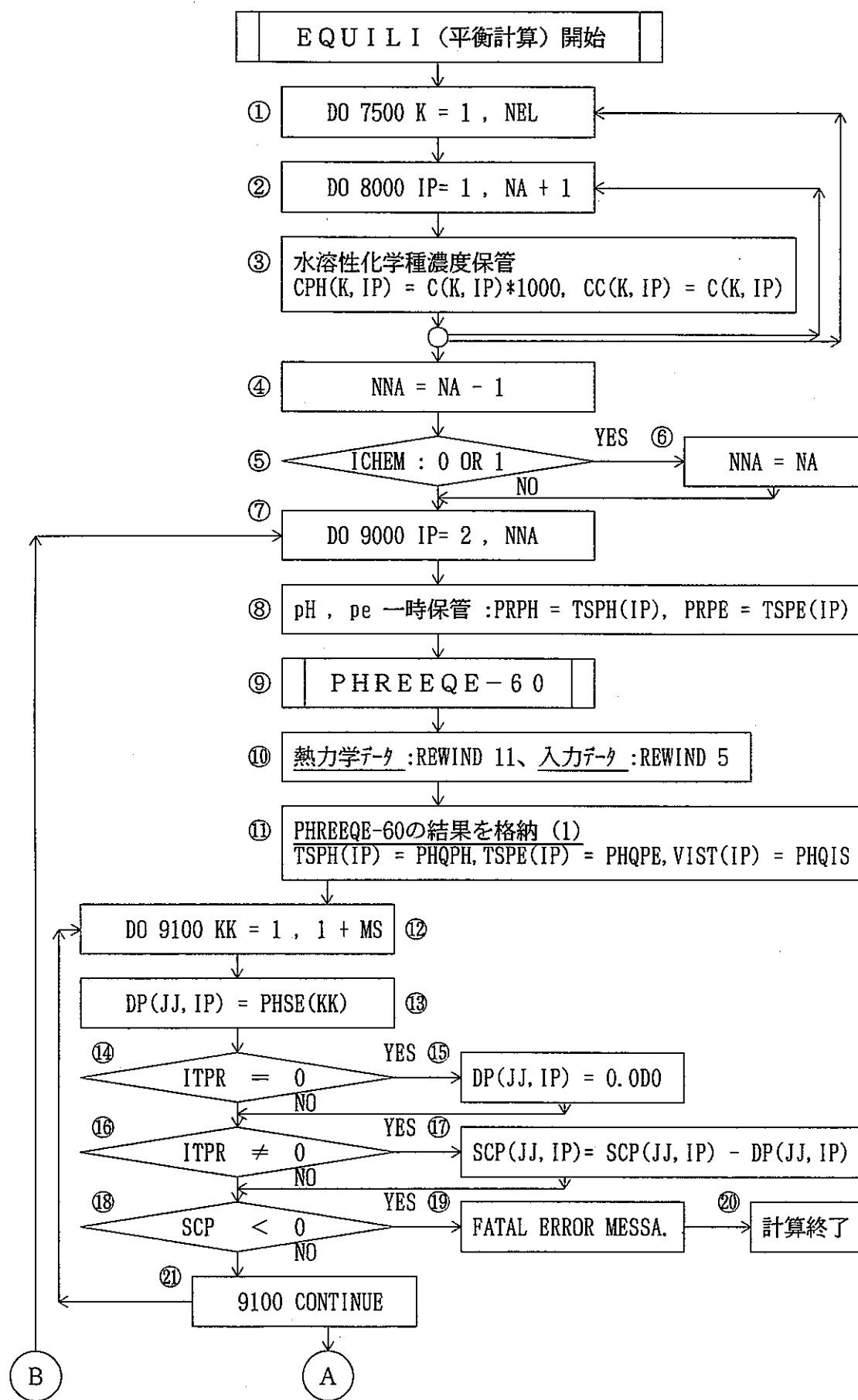


図 3-9 TRACEプログラムサブルーチンのフローチャート (EQUILI、\$01)

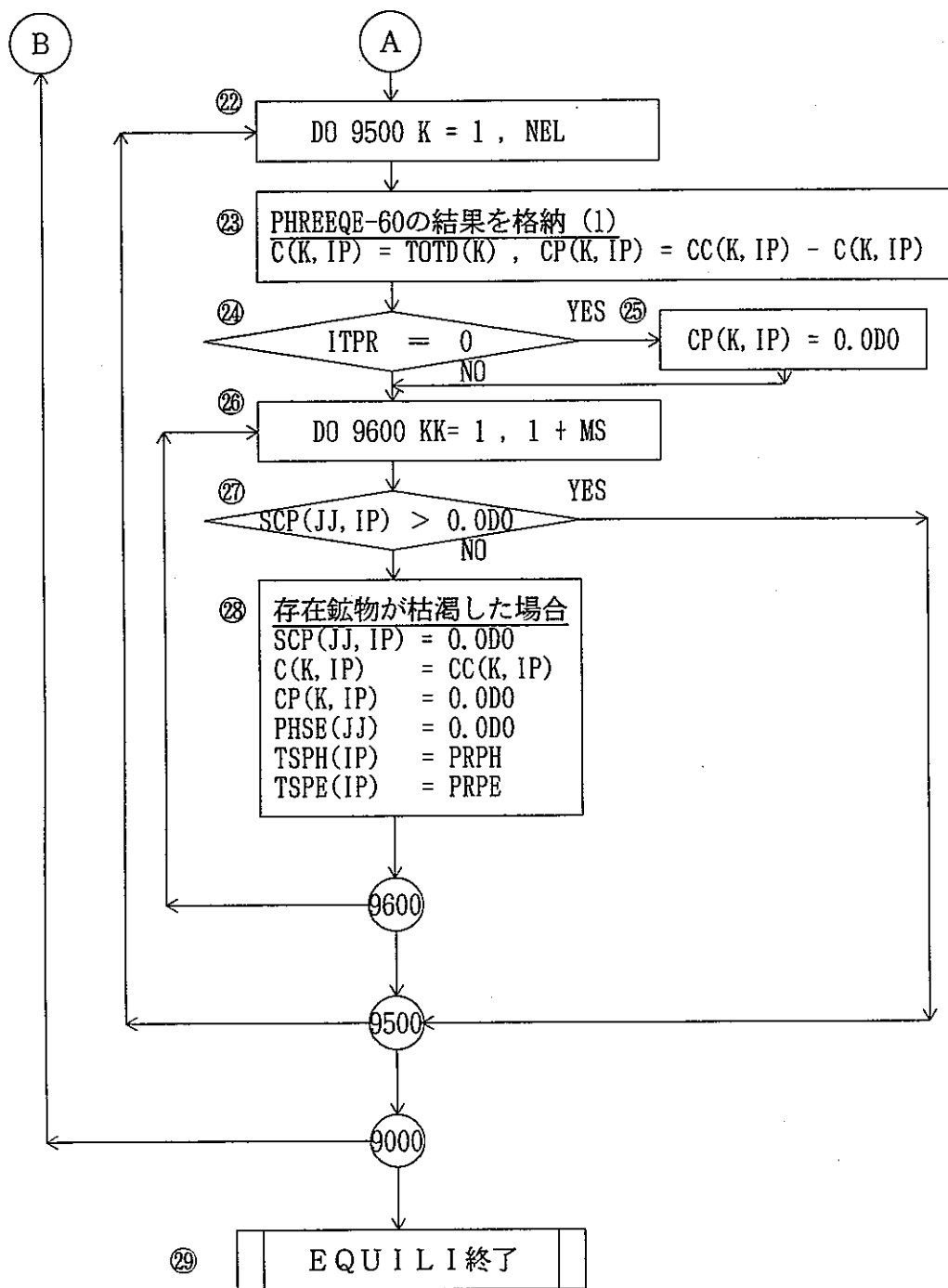


図 3-10 TRACEプログラムサブルーチンのフローチャート (EQUILI、702)

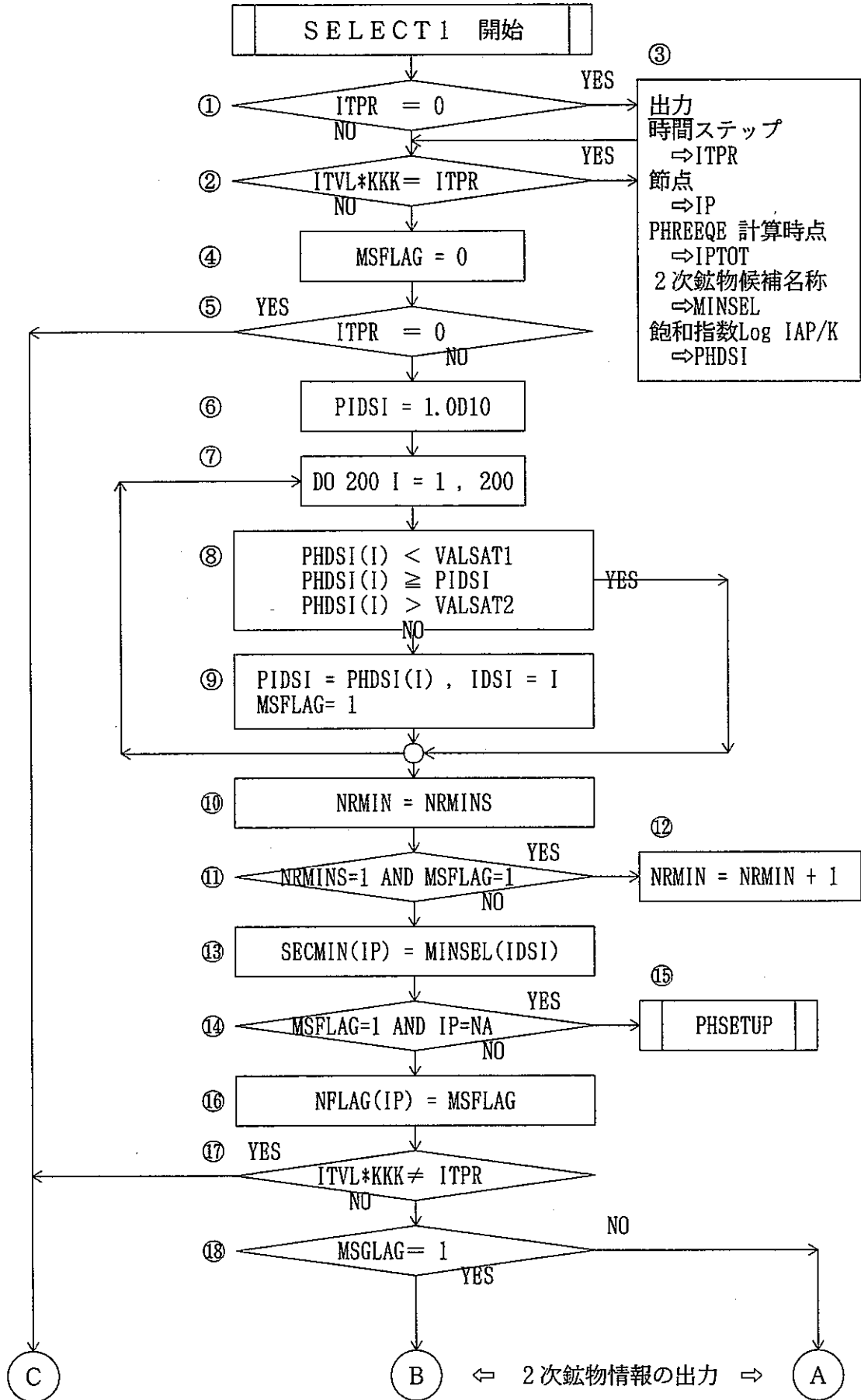


図 3-11 TRACEプログラムサブルーチンのフローチャート (SELECT 1, ①)

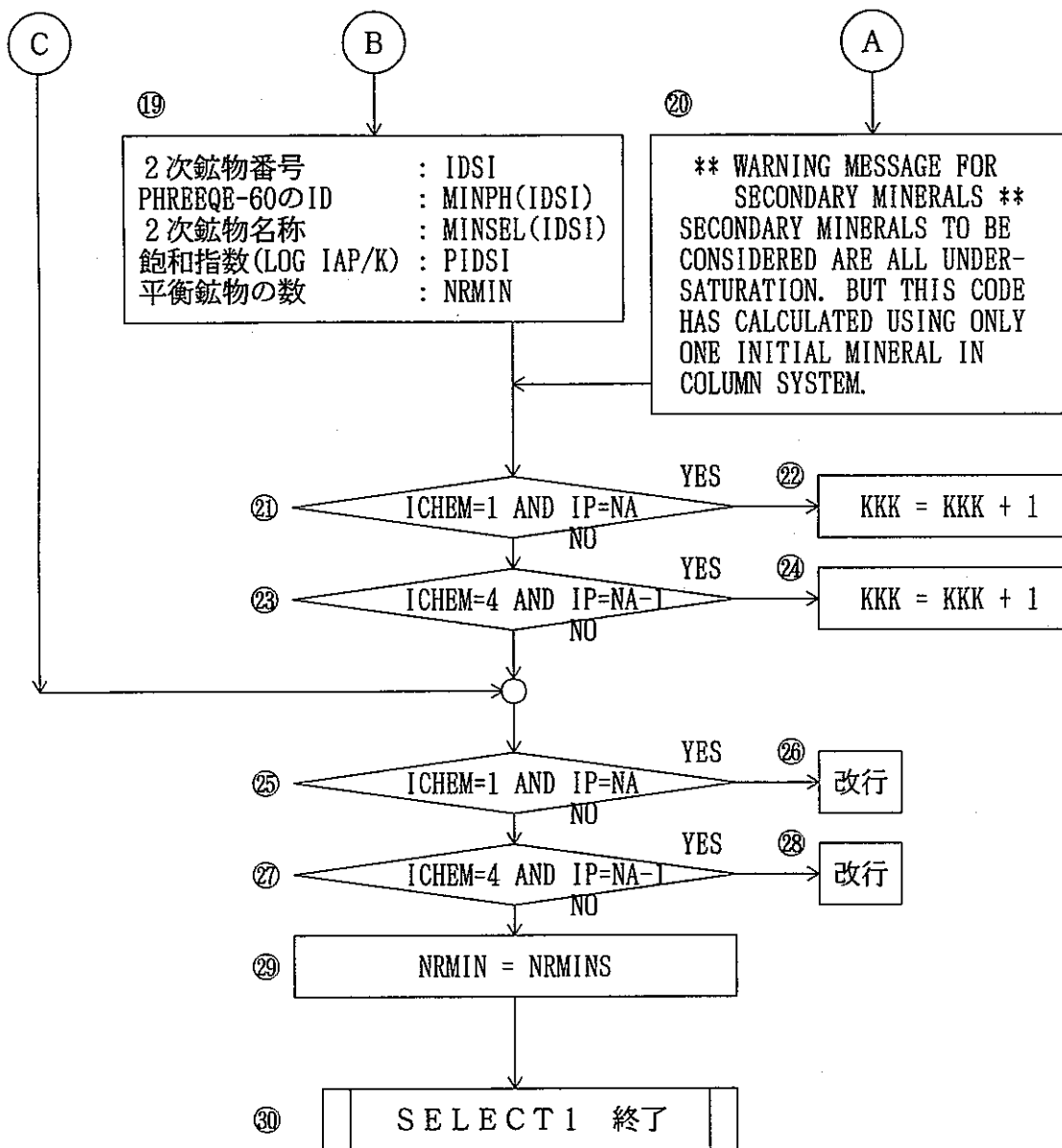


図 3-12 TRACEプログラムサブルーチンのフローチャート (SELECT 1, その2)

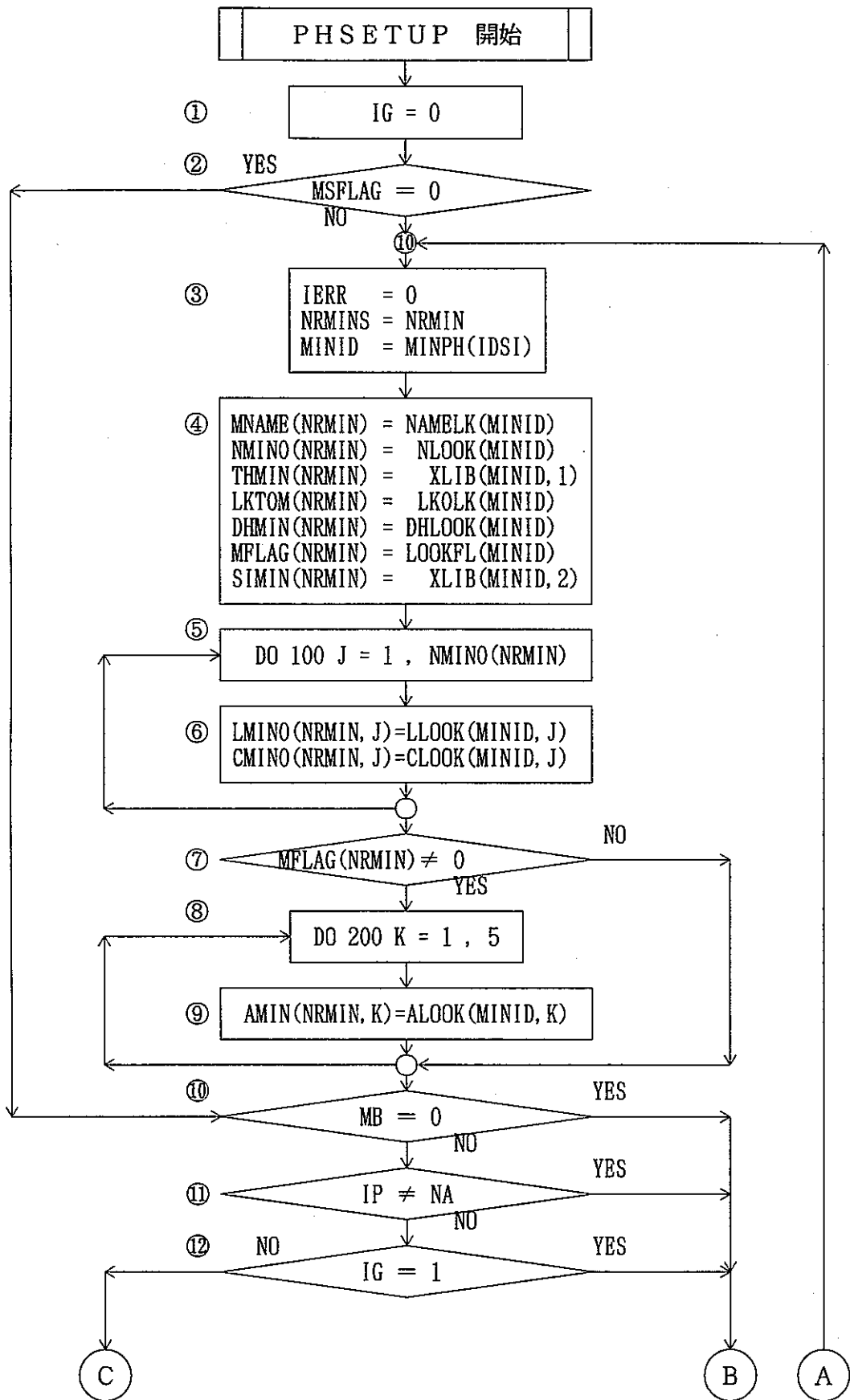


図 3-13 TRACEプログラムサブルーチンのフローチャート (PHSETUP, 501)

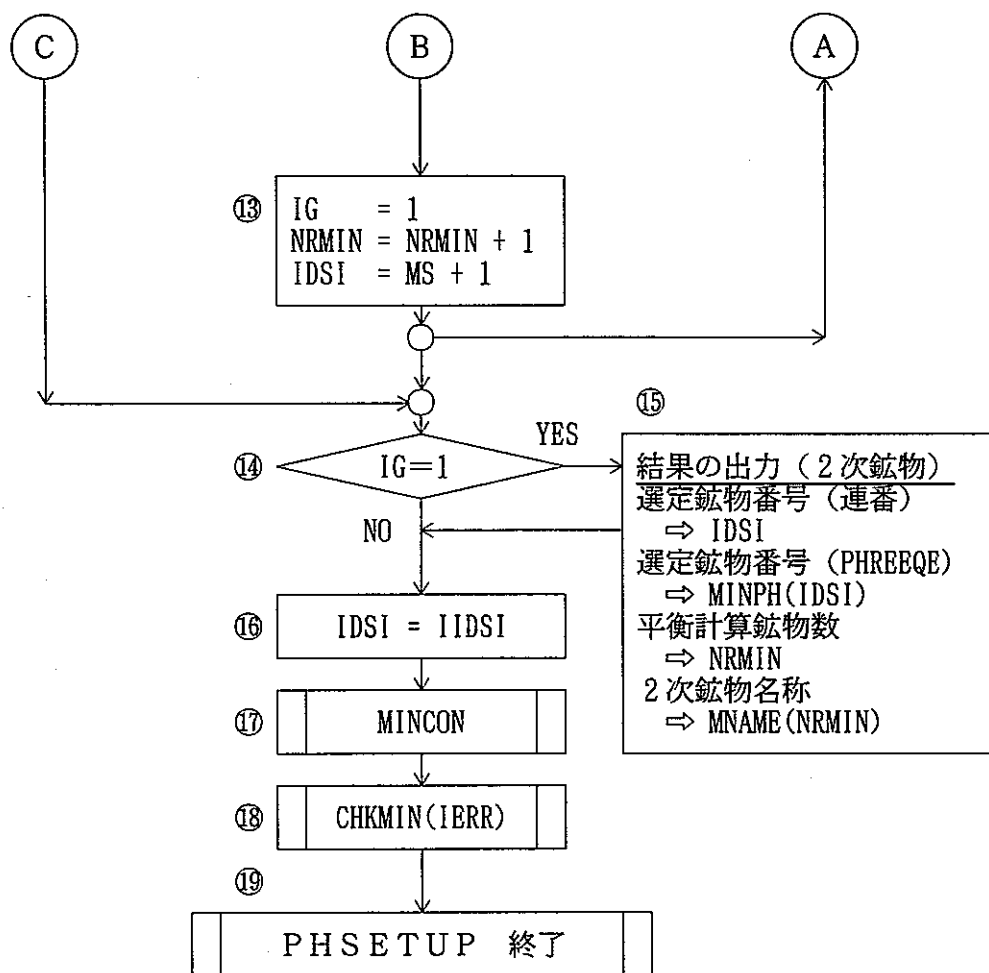


図 3-14 TRACEプログラムサブルーチンのフローチャート (PHSETUP, 2)

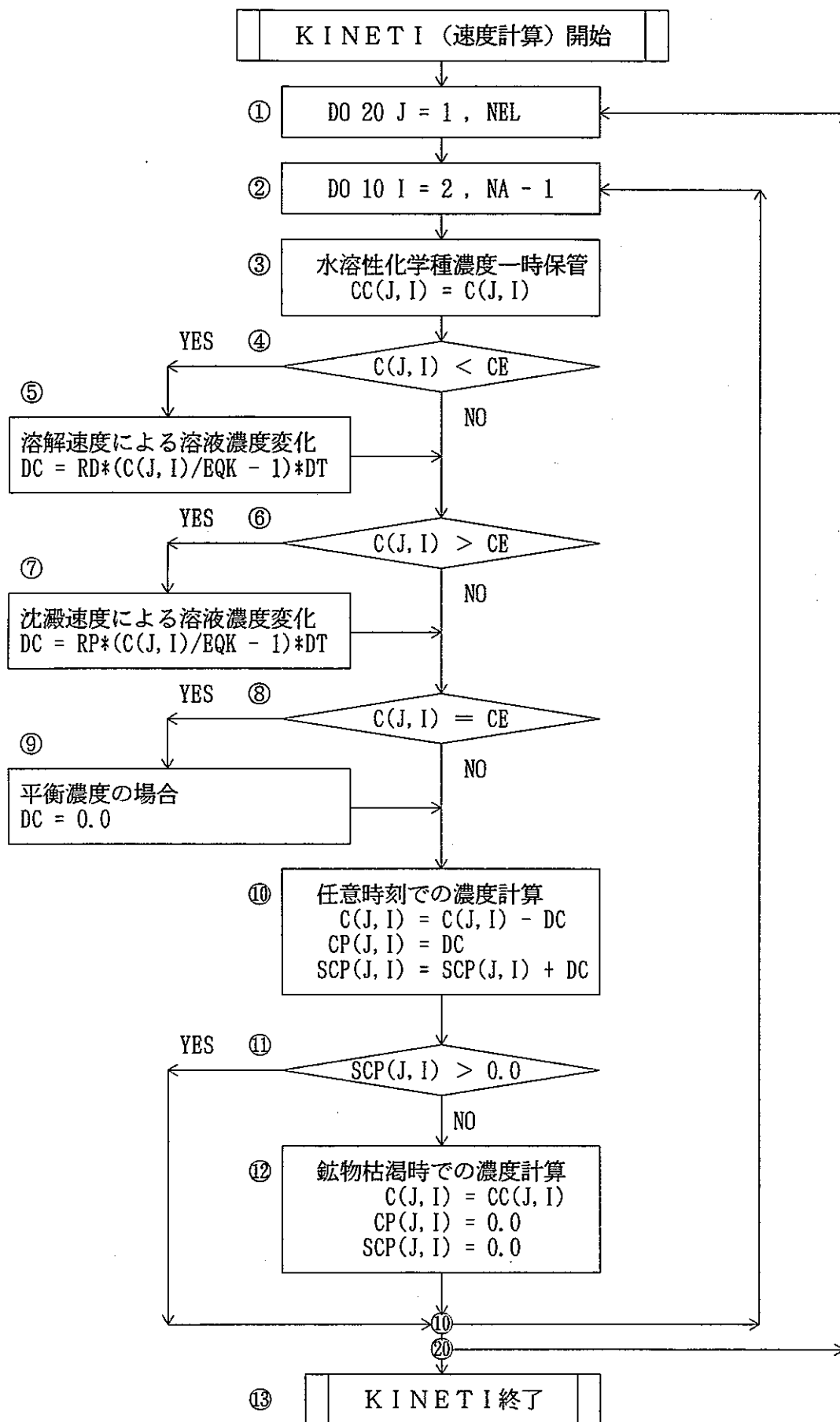


図 3-15 TRACEプログラムサブルーチンのフローチャート (KINET I)

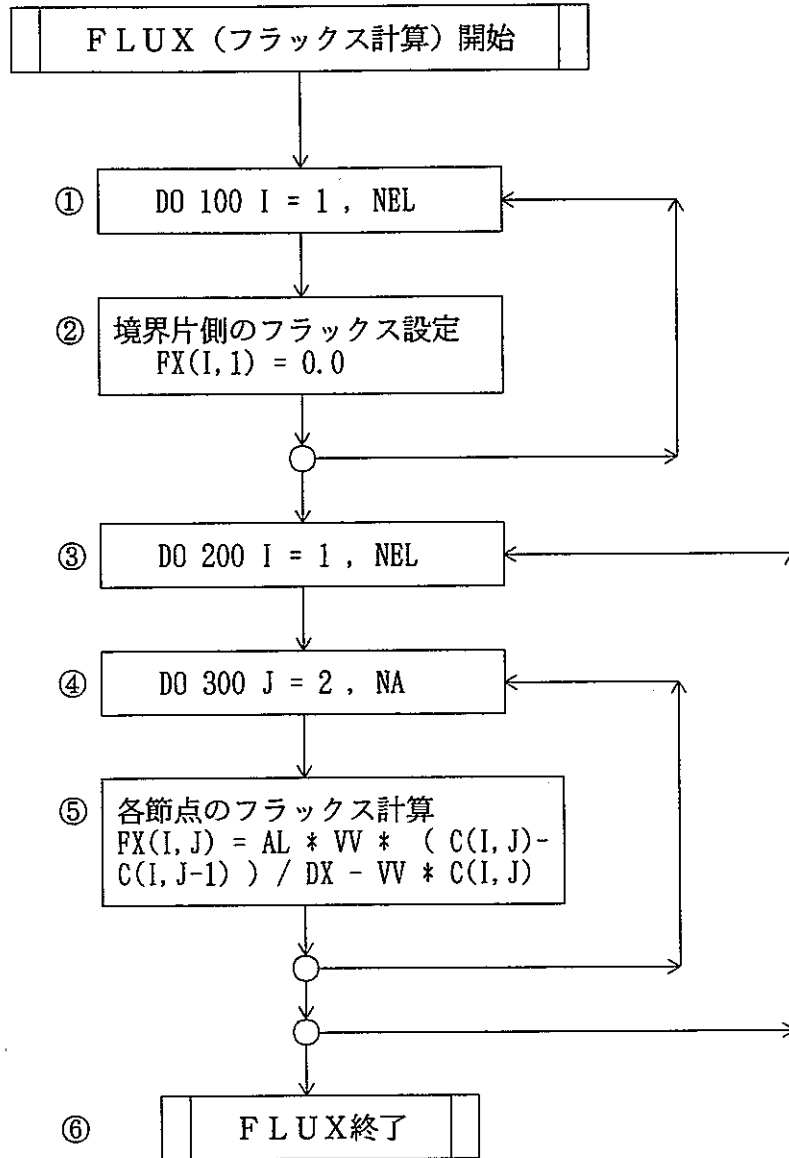


図 3-16 TRACEプログラムサブルーチンのフローチャート (FLUX)

TRSOLV1 (移流・分散多元連立方程式の解法) 開始

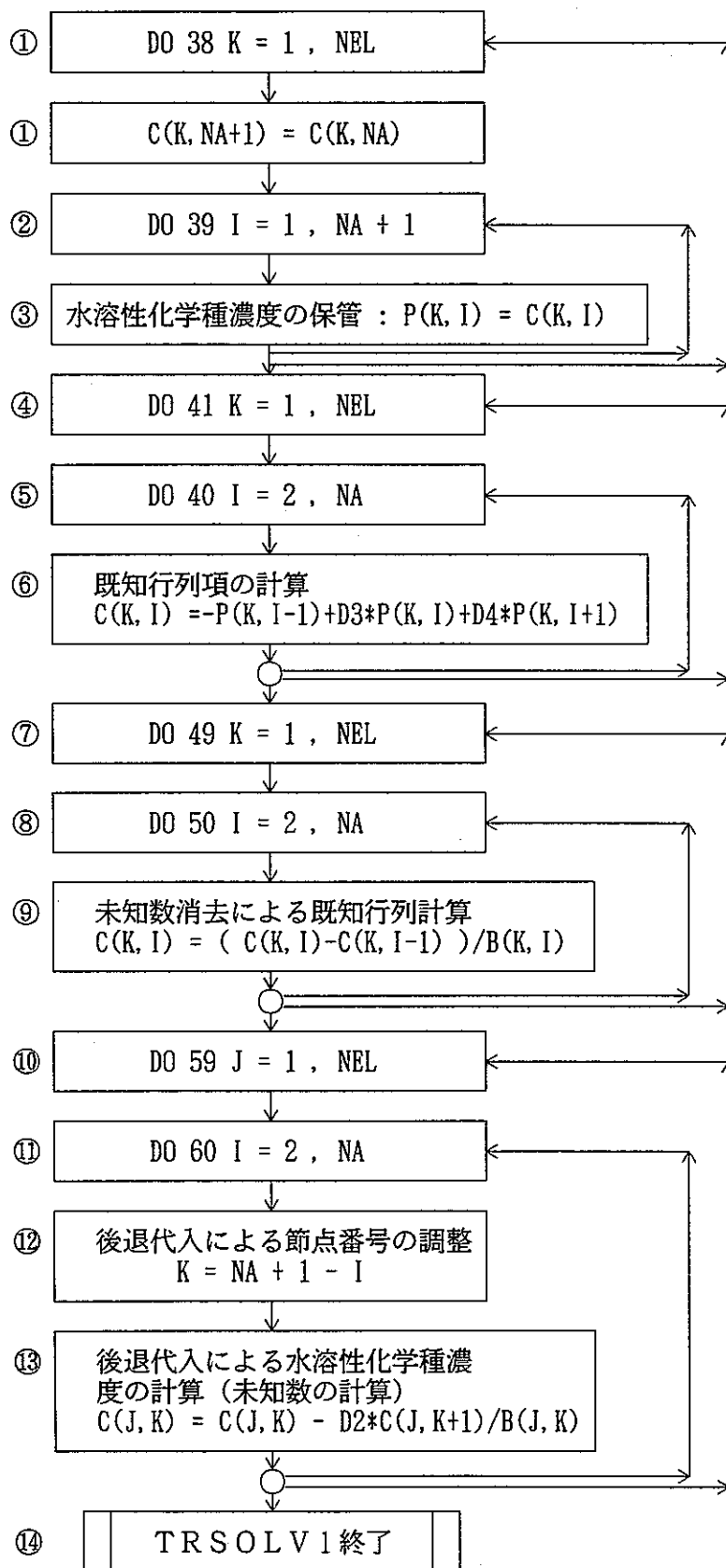


図 3-17 TRACEプログラムサブルーチンのフローチャート (TRSOLV1)

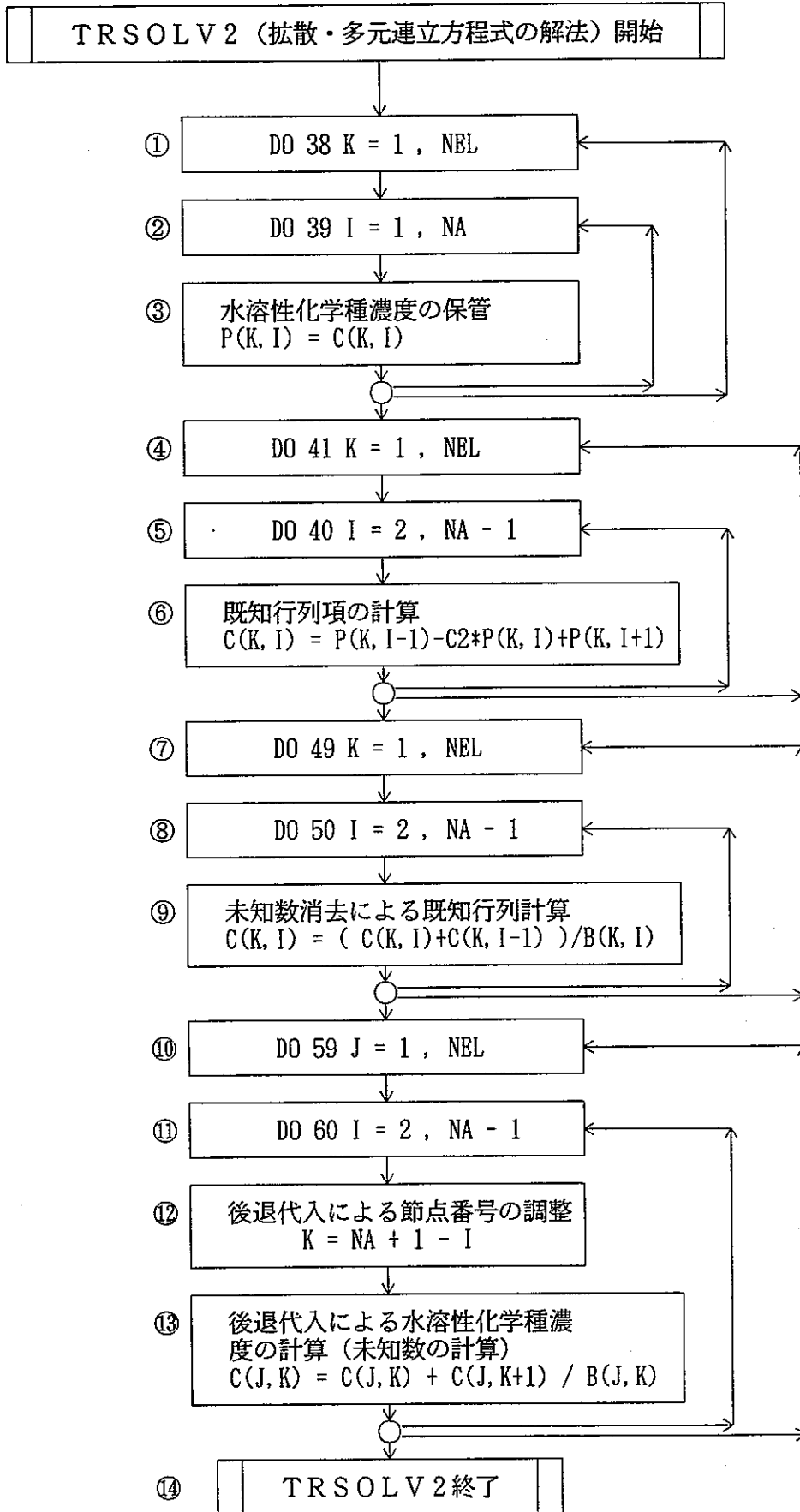


図 3-18 TRACEプログラムサブルーチンのフローチャート (TRSOLV2)

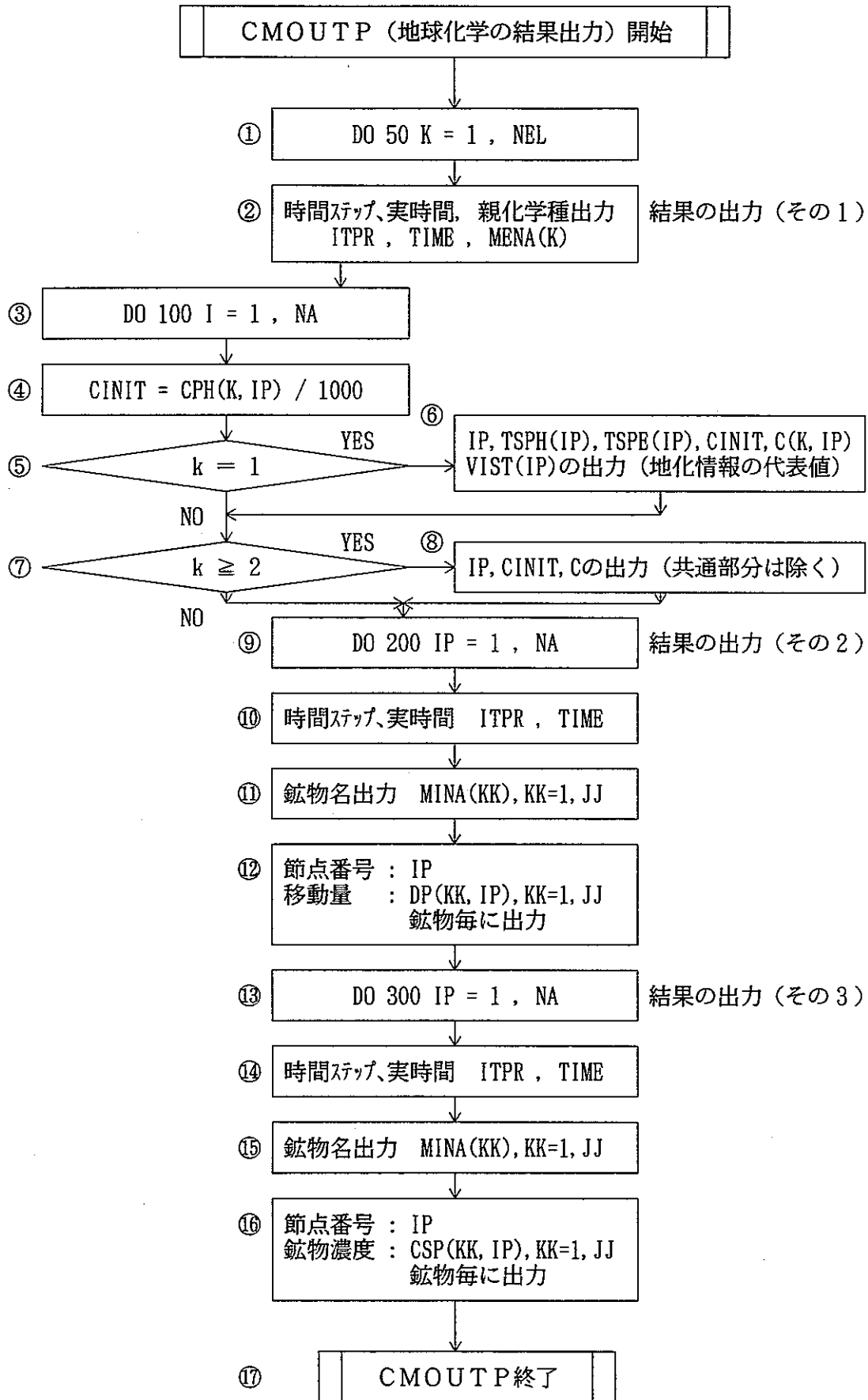


図 3-19 TRACEプログラムサブルーチンのフローチャート (CMOUTP)

TROUTP (物質移動の結果出力) 開始

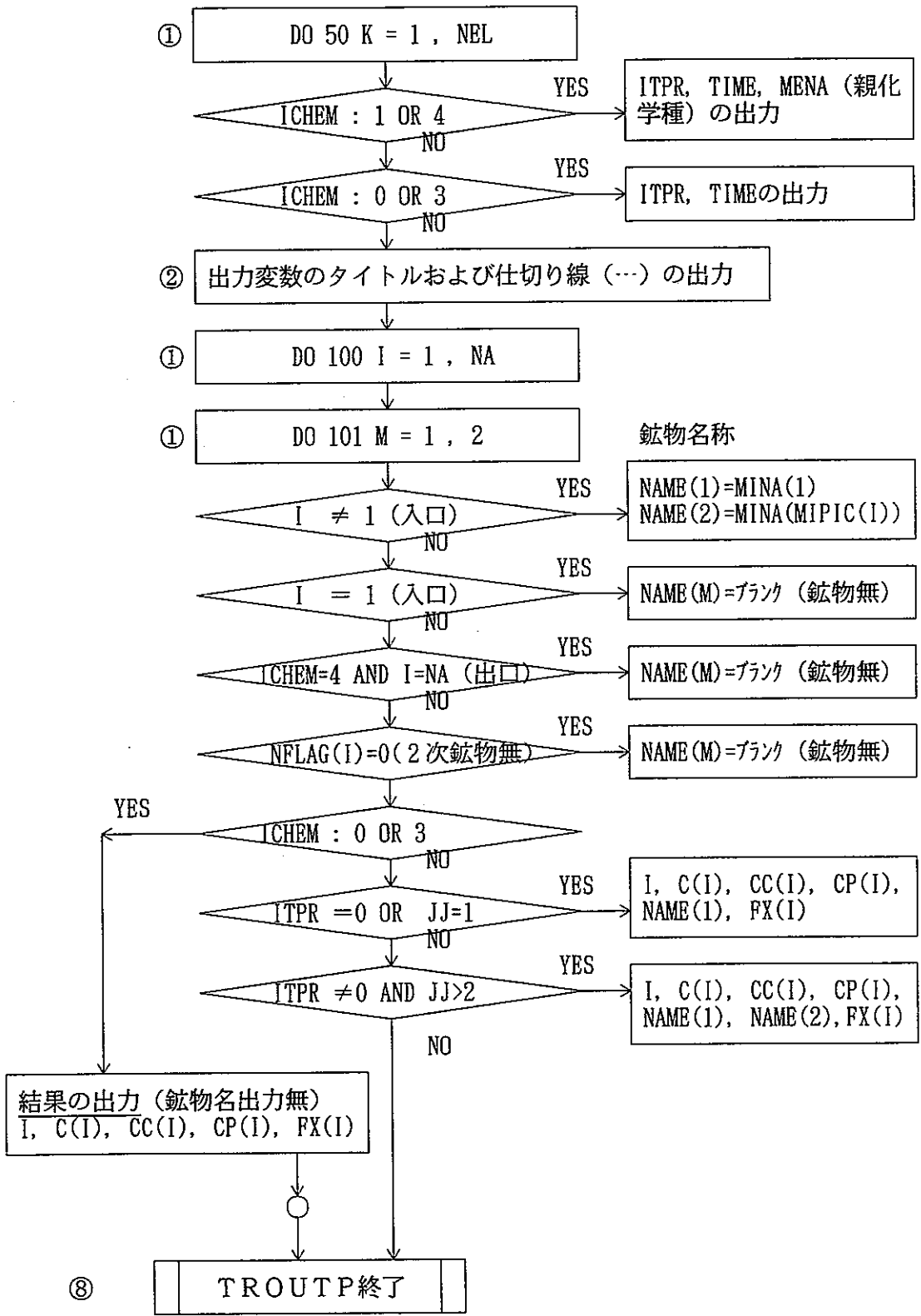


図 3-20 TRACEプログラムサブルーチンのフローチャート (TROUTP)

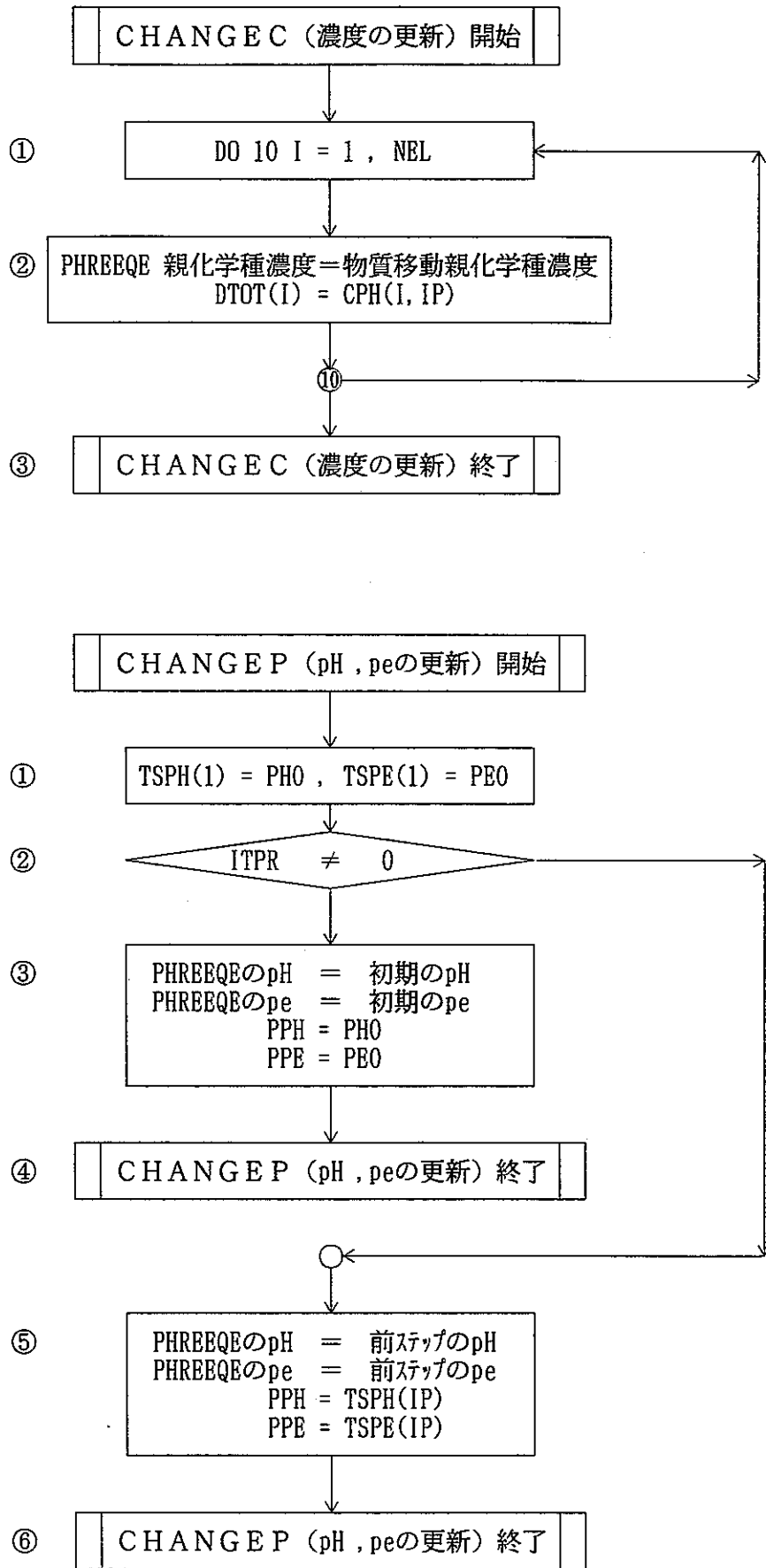


図 3-21 TRACEプログラムサブルーチンのフローチャート (CHANGE C、CHANGE P)

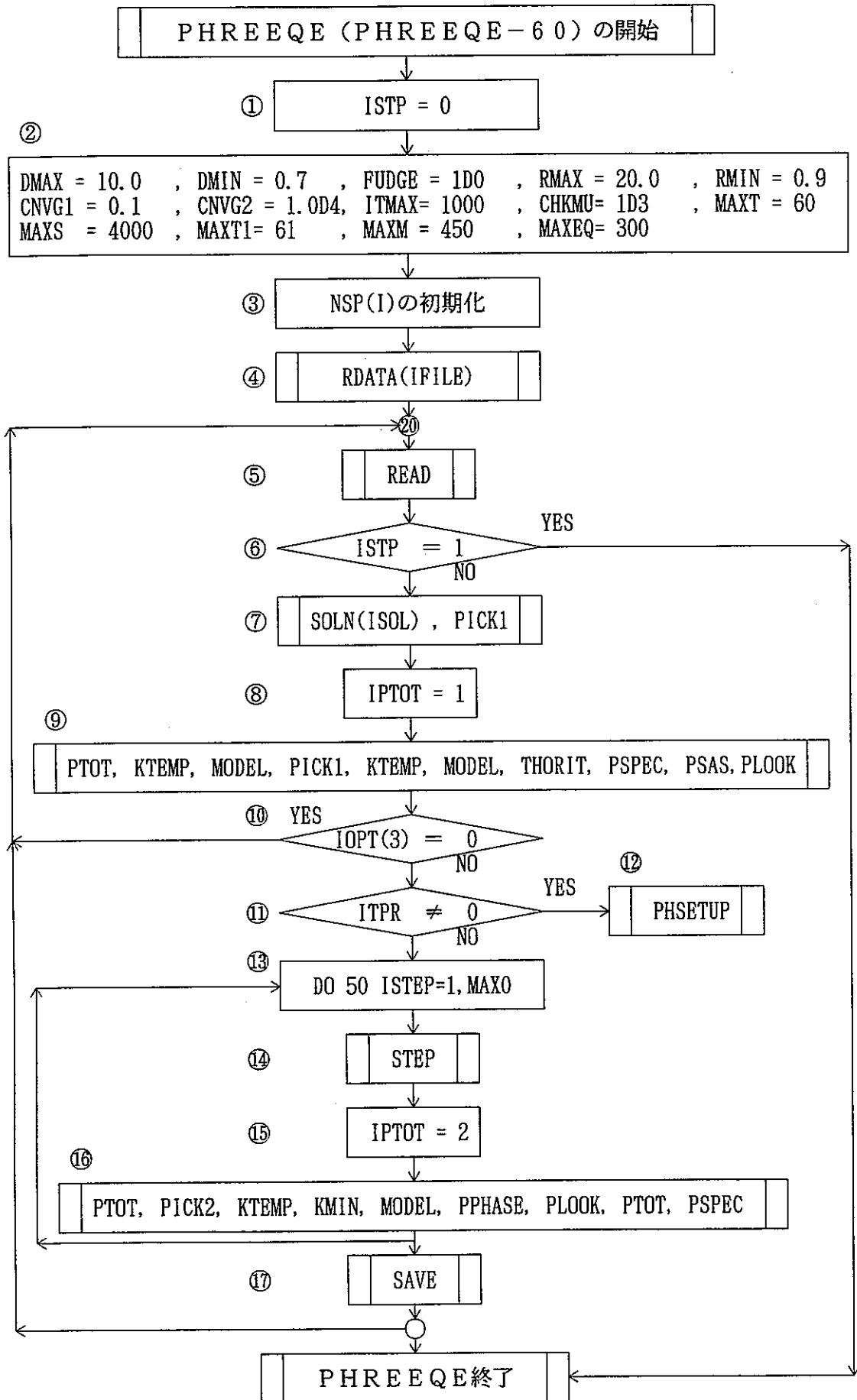


図 3-22 TRACEプログラムサブルーチンのフローチャート (PHREEQE)

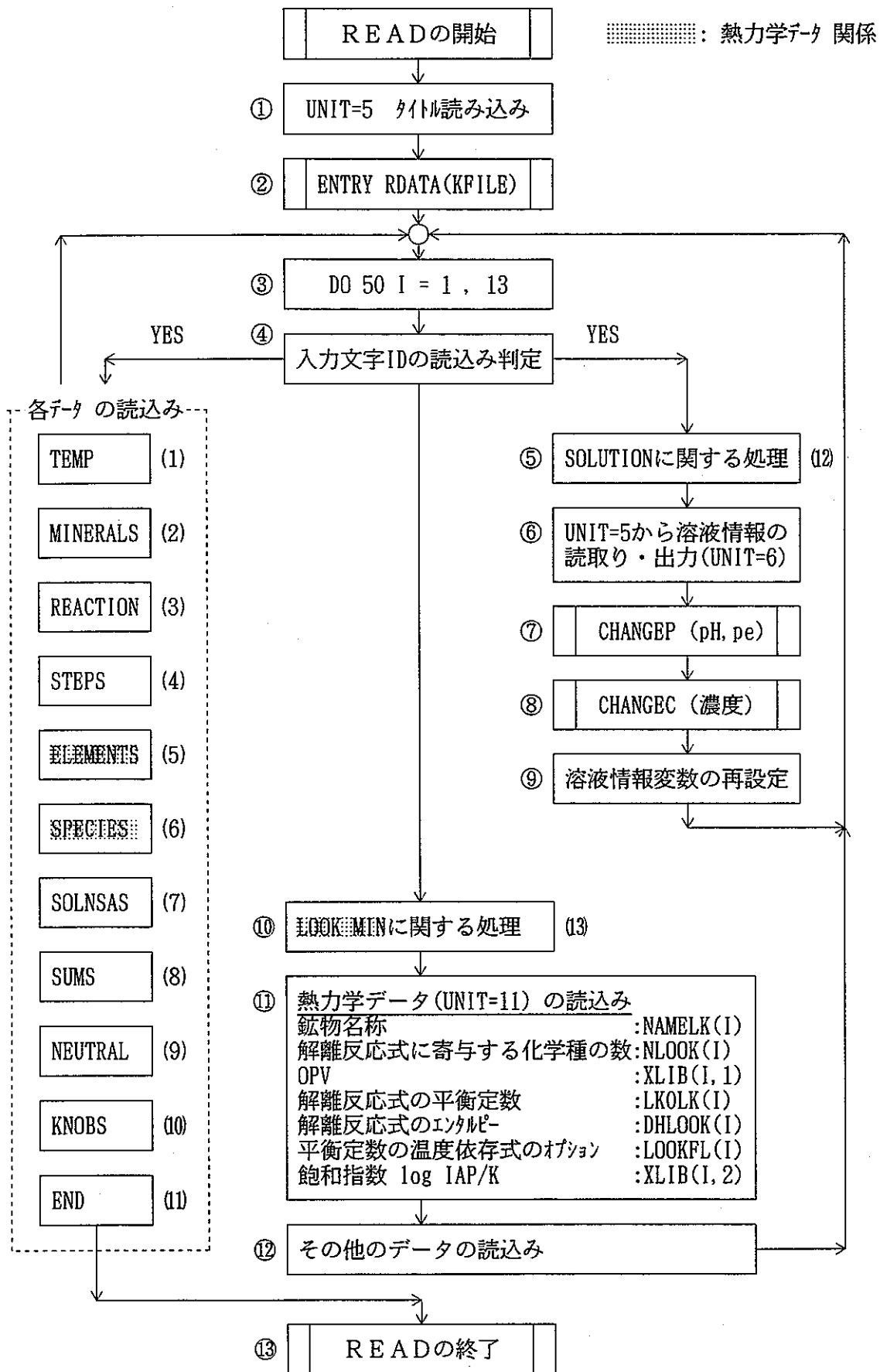


図 3-23 TRACEプログラムサブルーチンのフローチャート (READ)

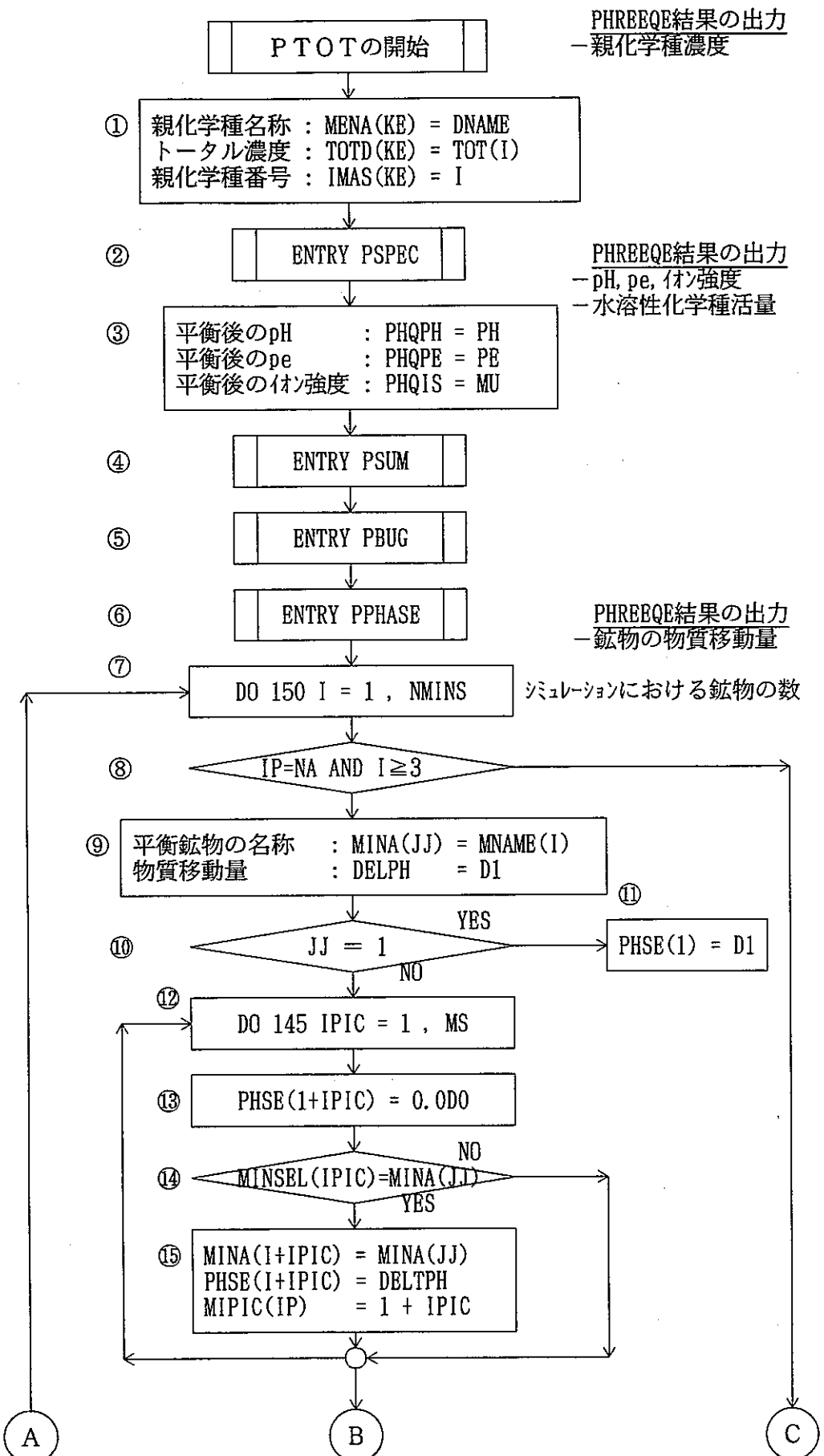


図 3-24 TRACEプログラムサブルーチンのフローチャート (PTOT、その1)

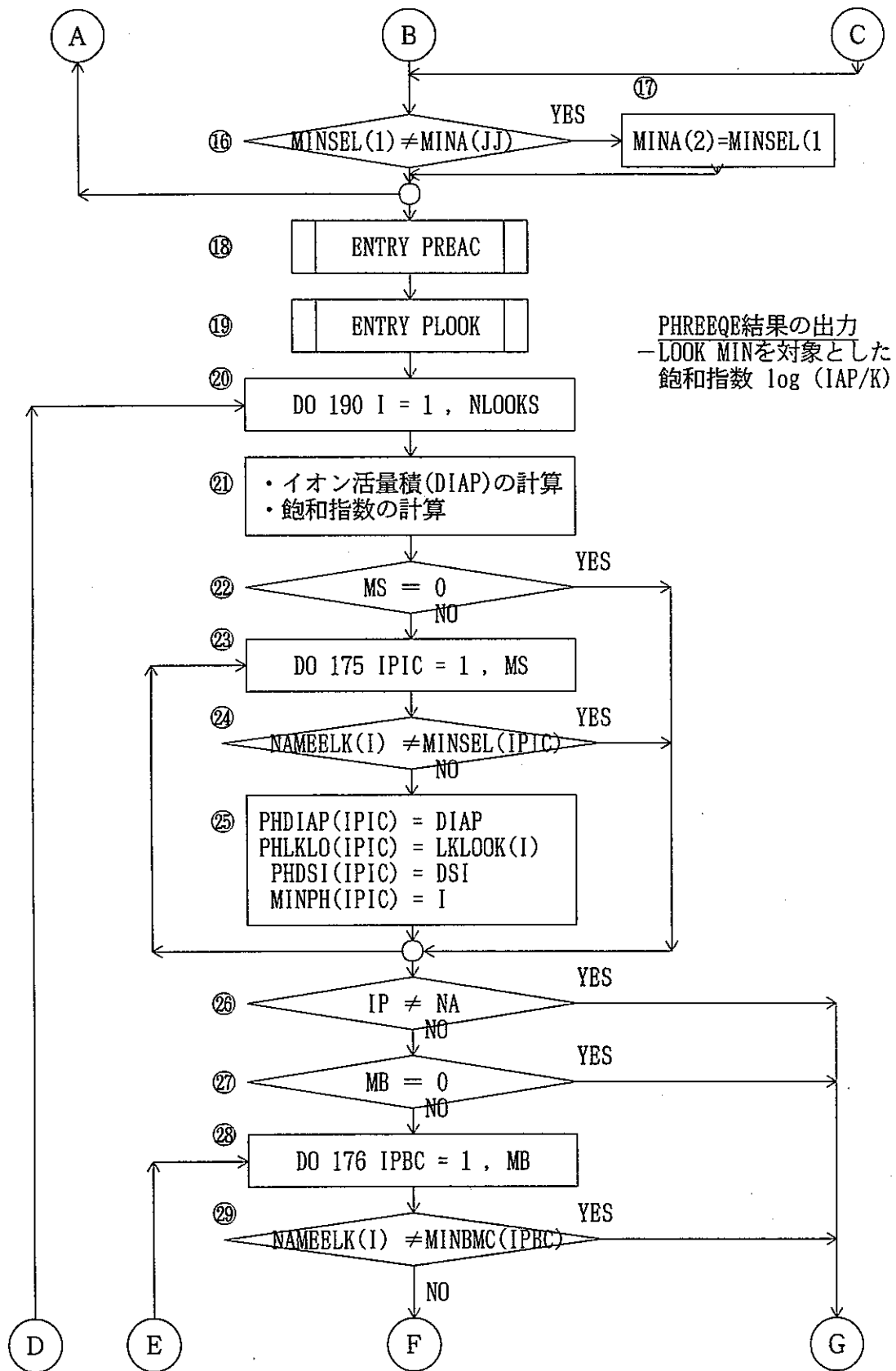


図 3-25 TRACEプログラムサブルーチンのフローチャート (PTOT、302)

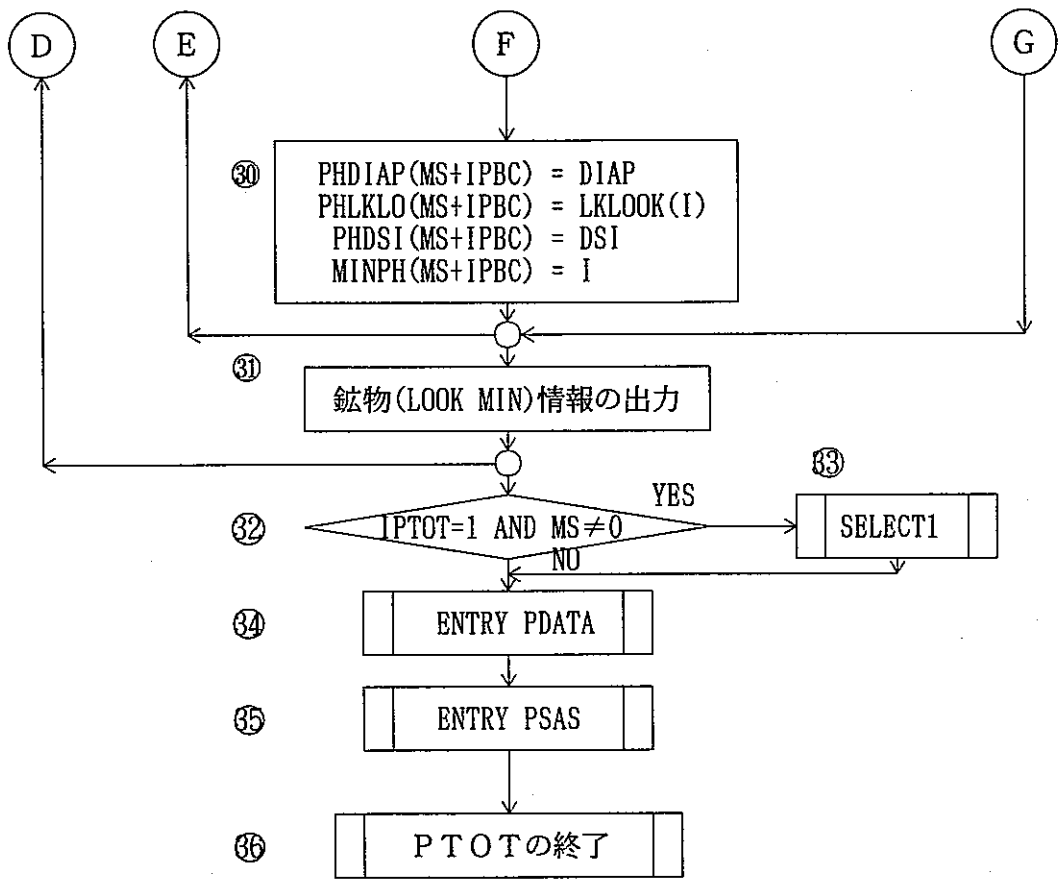


図 3-26 TRACEプログラムサブルーチンのフローチャート (PTOT、303)

物質移動に係る入力データ (FT008)

```

INPUT DATA OF EXAMPLE PLOBLEM
[ NODE NO] [ MAX STEP] [ PRINT STEP] [ NO. ELEM] -----
          9           3           1           4
[ DELTA T] [ DELTA X] [ MAX TIME] -----
          2.40         2.0         24.
[ N. SP] [ INIT. C] [ CELL-ST C] [ CELL-EM C] [ INIT. pH] [ INIT. pe] --
-----
NA          1.00D-07 1.00D-10 1.00D-07 5.66 4.0
AL          1.00D-07 1.00D-10 1.00D-07 5.66 4.0
SI          1.00D-07 1.00D-10 1.00D-07 5.66 4.0
C           1.00D-07 2.39D-05 1.00D-07 5.66 4.0
[ VY] [ AL] [ DA] -----
7.0899D-02 1.00000 0.0D-0
[ CMIN0] [ CE] [ ICHEN=0:DIS,=1:DIS+EO,=2:DIS+K,=3:DIF,=4
2.30D+01 1.00000D-3 1
    
```

地球化学 (PHREEQE60) に係る入力データ (FT005)

```

ANALYSIS FOR PURE WATER/ALBITE INTERACTION DSN=SAMPLE_1.DAT
005000000 0 0 1 0.0
SOLUTION 1
PURE WATER
4 0 1 5.66 4.00 25.0 1.0
6 1.00D-16 10 1.00D-16 13 1.00D-16 15 2.39D-02
MINERALS
ALBITE 5 0.00 3.54 0.00 0
6 1.000 10 1.000 13 3.000 3 -4.000
END
    
```

PHREEQE60 熱力学データベース (FT011)

```

ELEMENTS
CA 4 40. CA+2
MG 5 24. MG+2
NA 6 23. NA+
K 7 39. K+
FE 8 56. FE+2
MN 9 55. MN+2
AL 10 27. AL+3
BA 11 137. BA+2
SR 12 88. SR+2
SI 13 98. H4SiO4(AQ)
CL 14 35. CL-
C 15 60. CO3-2
S 16 98. SO4-2
H 17 62. H03-
    
```

↓ ↓ ↓

TRACE (物質移動-PHREEQE60結合) プログラム

物質移動に係る出力データ (FT009)

```

-----
| TRANSPORT-PHREEQE START (TRANSPORT) |
-----
TIME STEP= 0 TIME= 0.00000D+00 ELEMENT= NA
NODE C (mol/l) CC(mol/l) CP(mol/l) LOOK MIN
1 1.000000D-10 1.000000D-10 0.000000D+00
2 6.857734D-05 1.000000D-07 0.000000D+00 ALBI
3 6.857734D-05 1.000000D-07 0.000000D+00 ALBI
4 6.857734D-05 1.000000D-07 0.000000D+00 ALBI
    
```

地球化学に係る代表出力データ (FT004)

```

-----
| TRANSPORT-PHREEQE START (PHREEQE60) |
-----
TIME STEP= 0 TIME= 0.00000D+00 ELEMENT= NA
NODE pH (-) pe (-) ln. mol. tot. mol.
1 5.660000D+00 4.000000D+00 1.000000D-10 1.000000D-10
2 7.983375D+00 4.000000D+00 1.000000D-07 6.857734D-05
3 7.983375D+00 4.000000D+00 1.000000D-07 6.857734D-05
4 7.983375D+00 4.000000D+00 1.000000D-07 6.857734D-05
    
```

PHREEQE60 出力データ (FT006)

```

***** INFORMATION FOR DETAIL OF PHREEQE-60 *****
*****
** STEP NUMBER(ITPR) . . . . . 1
** NODE NUMBER( IP) . . . . . 2

TOTAL MOLALITIES OF ELEMENTS
-----
ELEMENT MOLALITY LOG MOLALITY
NA 6.298094D-05 -4.2008
AL 6.298094D-05 -4.2008
SI 1.887591D-04 -3.7241
C 2.042253D-06 -5.6889
    
```

2次鉱物に関する出力データ (FT010)

```

*** INFORMATION FOR LOOK MINERALS (ITPR) *** 1
1 TIME STEP(ITPR) = 1 NODE(IP) = 2
IPTOT= 1 I= 1 MINSEL= GIBBSITE SATU. INDEX= 1.998
IPTOT= 1 I= 2 MINSEL= KAOLINIT SATU. INDEX= 4.998
IPTOT= 1 I= 3 MINSEL= PARAGONI SATU. INDEX= 8.023
** IDS1= 1 MINPH= 18 MRNIN= 2 NAME=GIBBSITE

** SECONDARY MINERALS ARE AS FOLLOWS **
SELECT NUMBER . . . . . 1
PHREEQE-60 MINERAL ID NUMBER. . . 16
SECONDARY MINERALS. . . . . GIBBSITE
SATURATION INDEX LOG(IAP/KP) . . 1.99893D+00
NUMBER OF EQUILIBLIUM MINERALS. . 2
    
```

図 3-27 結合プログラムの入出力ファイル構成

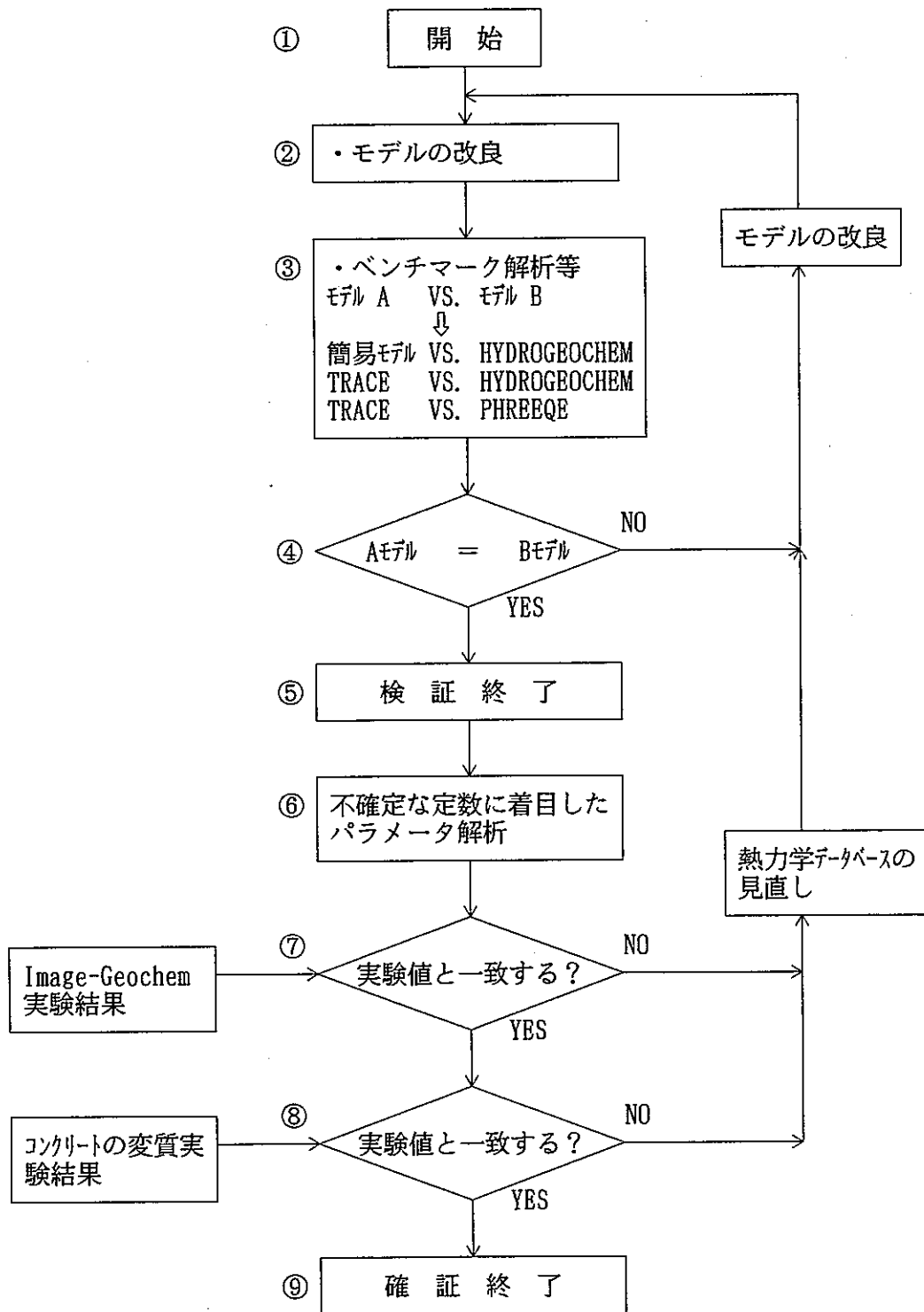


図 3-28 検証・確認解析の手順

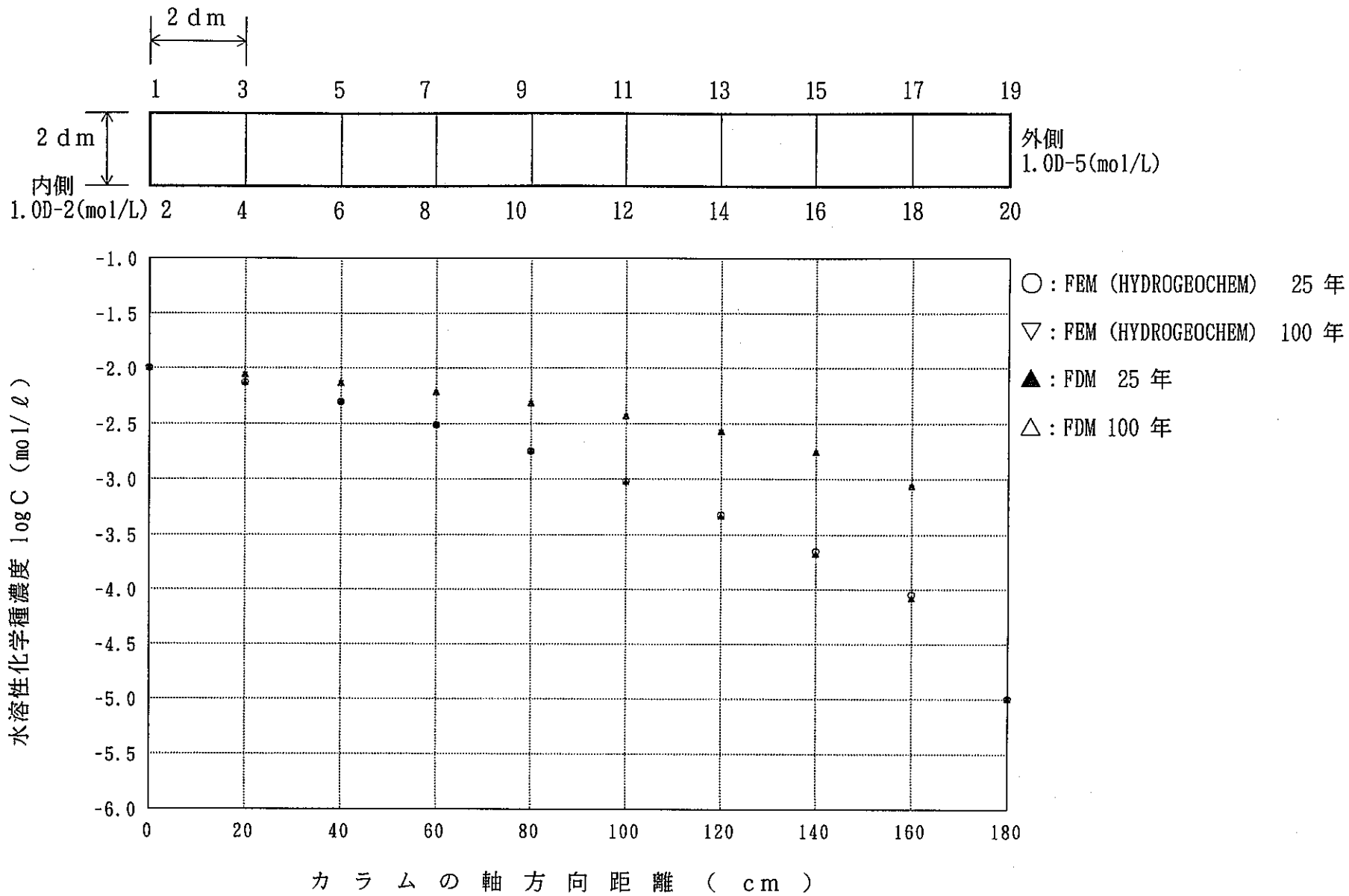


図 3-29 拡散による水溶性化学種の濃度分布：ベンチマーク解析結果

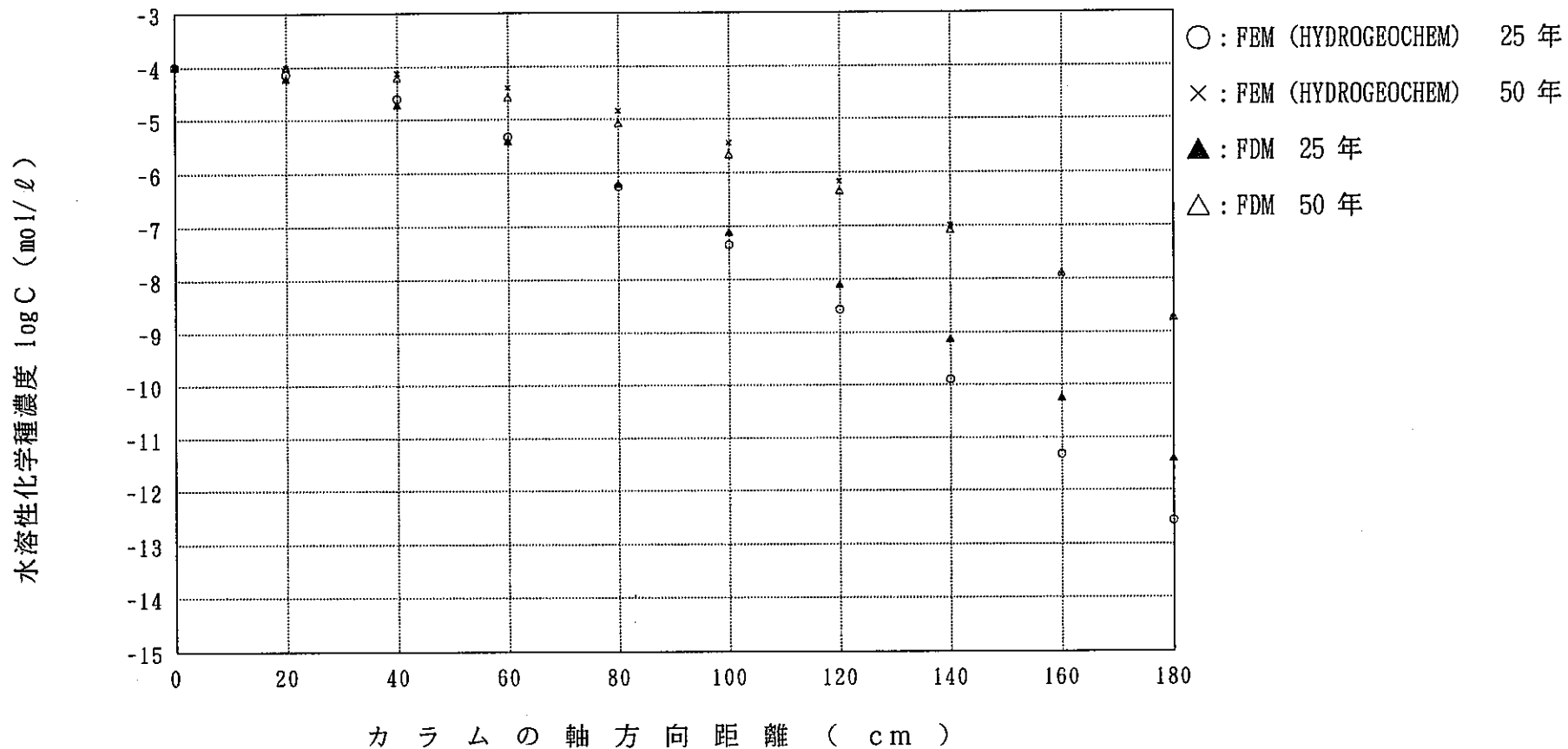
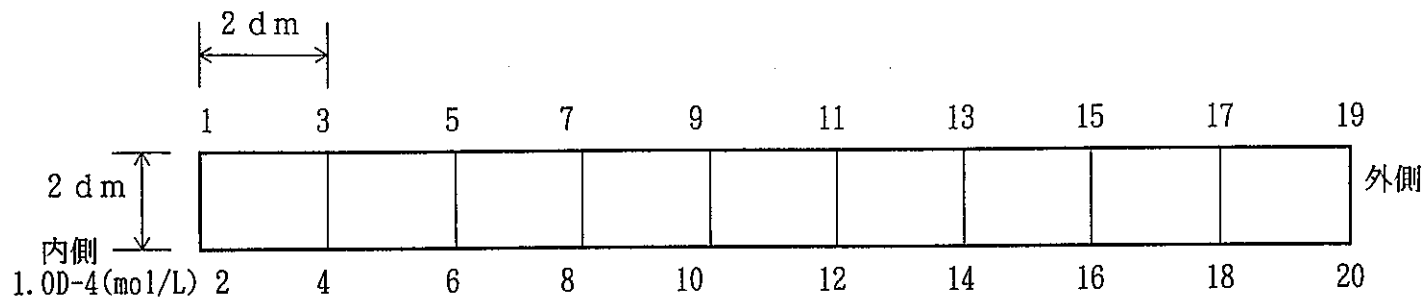


図 3-30 移流分散による水溶性化学種の濃度分布：ベンチマーク解析結果（濃度片側拘束、片側自由）

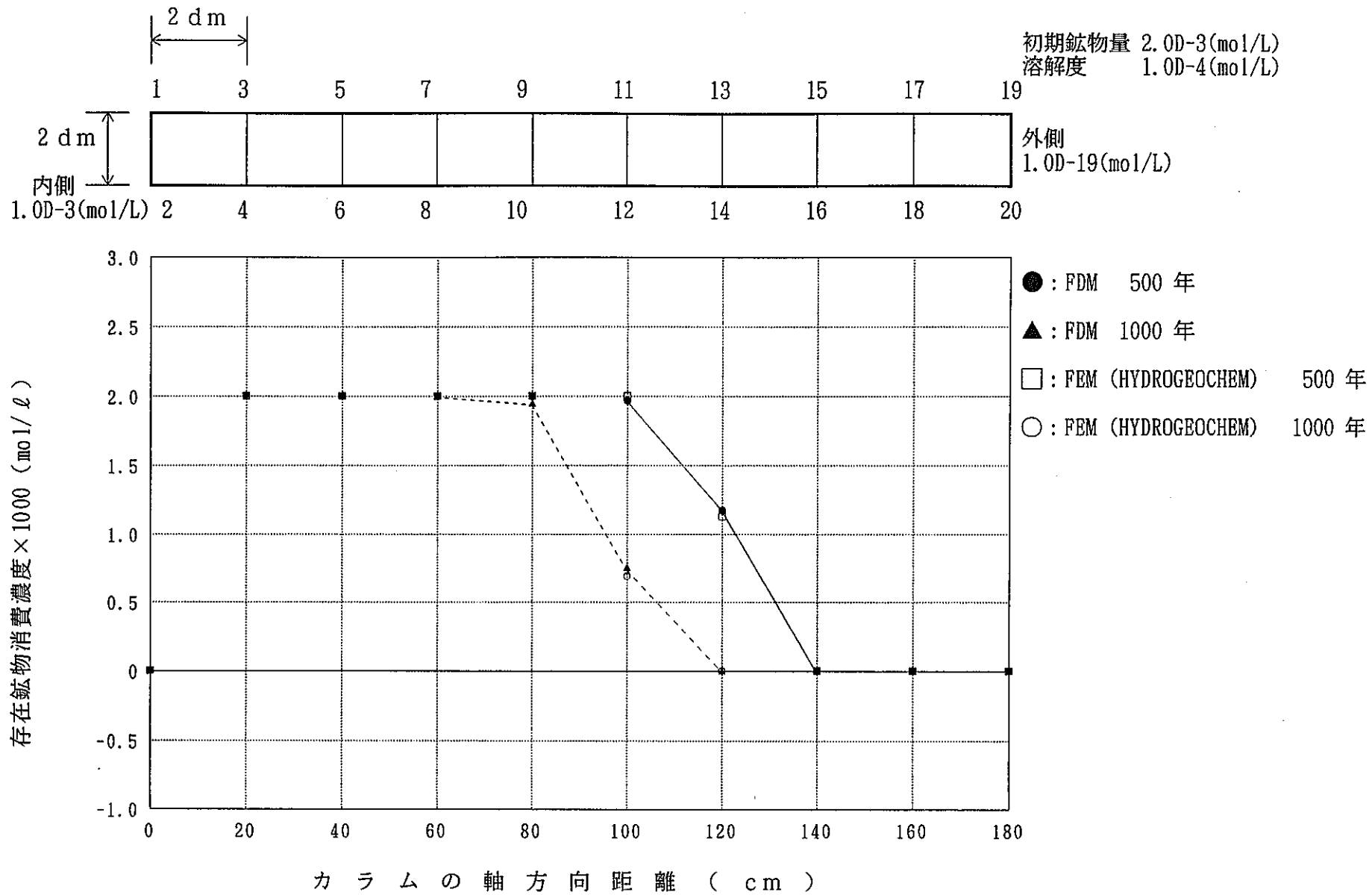


図 3-31 カラム内の存在鉛物消費の濃度分布：ベンチマーク解析結果

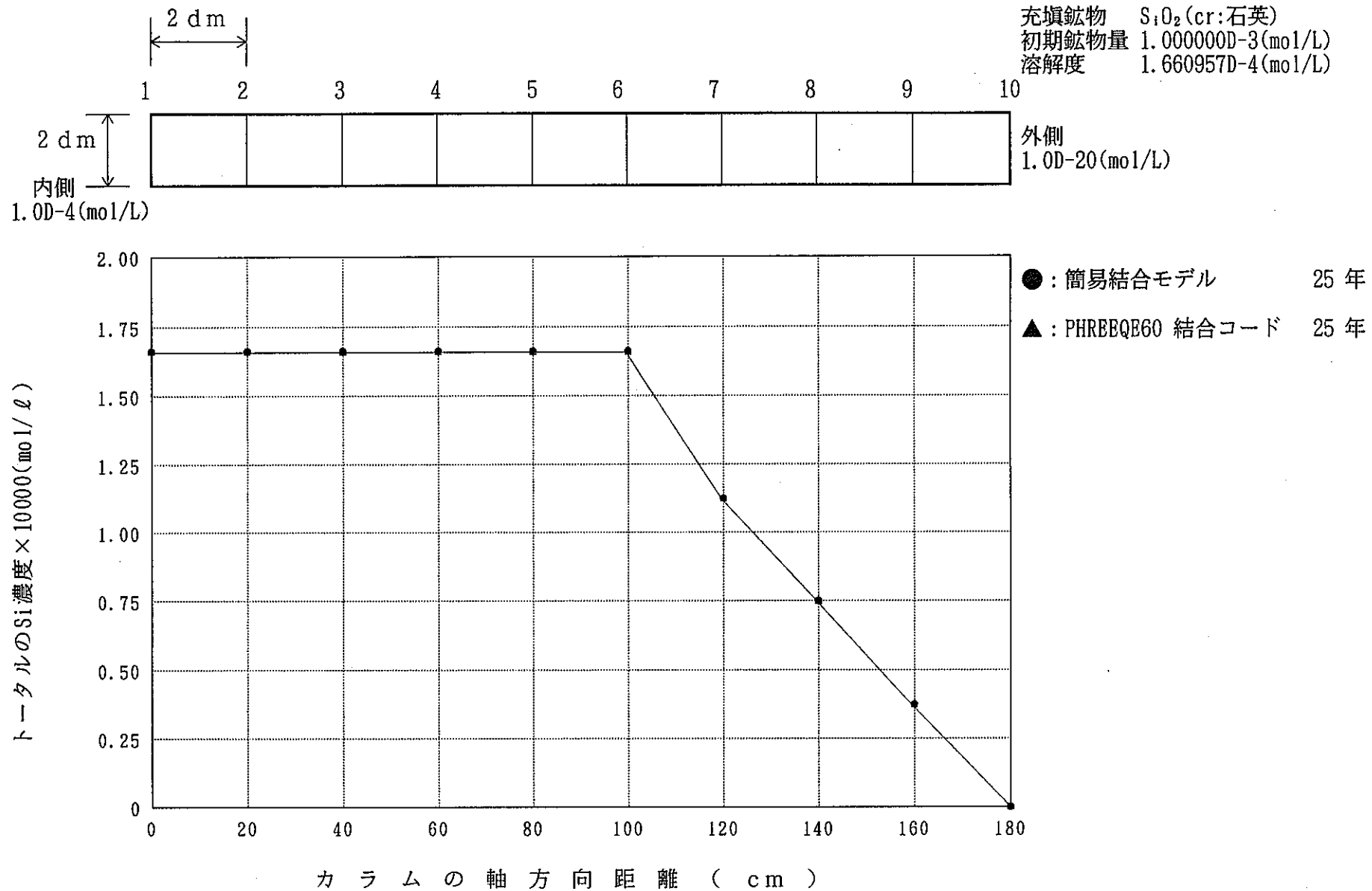


図 3-32 カラム内の水溶性化学種の濃度分布：簡易結合モデルとPHREEQE60結合コードの比較

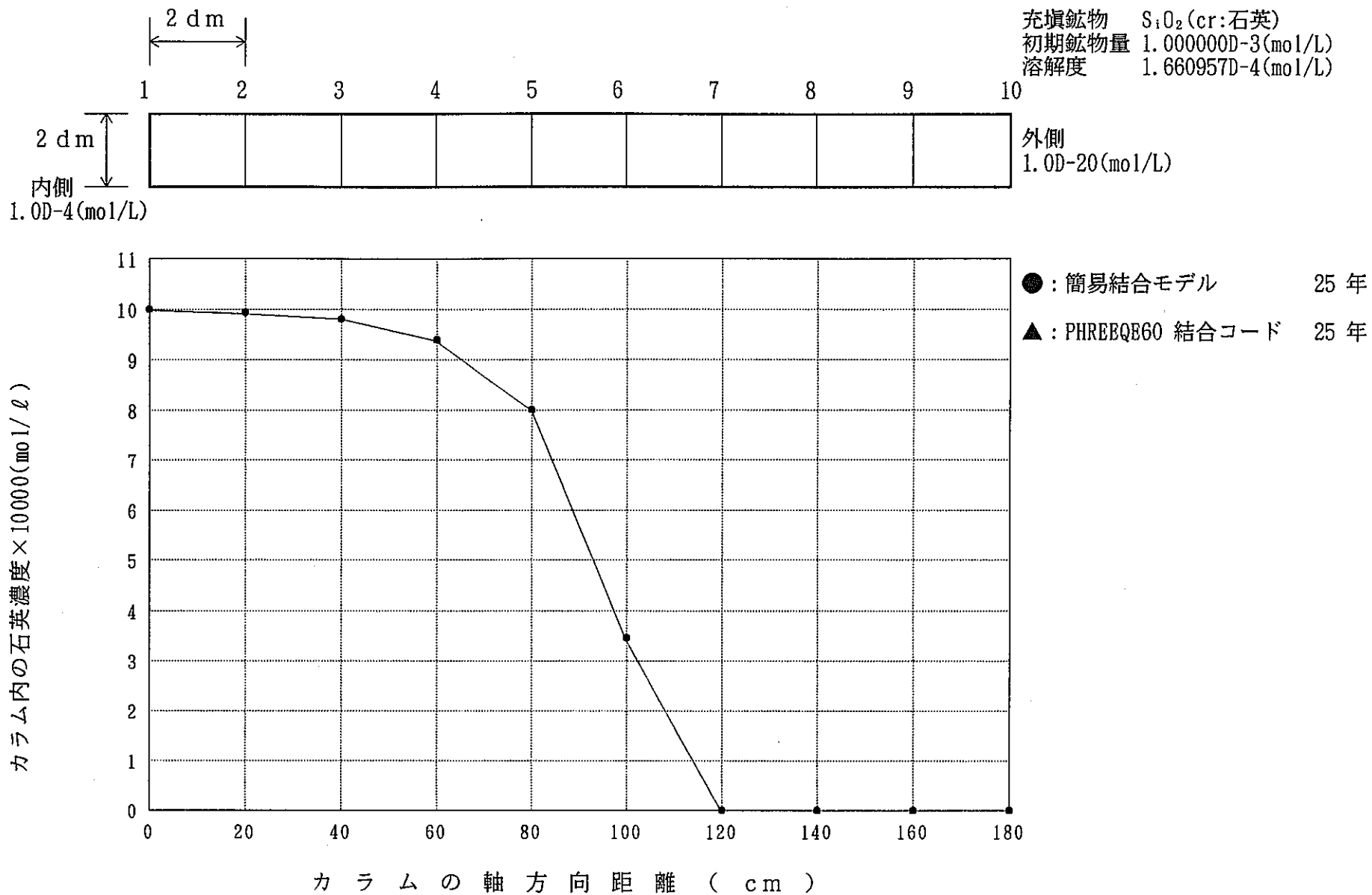
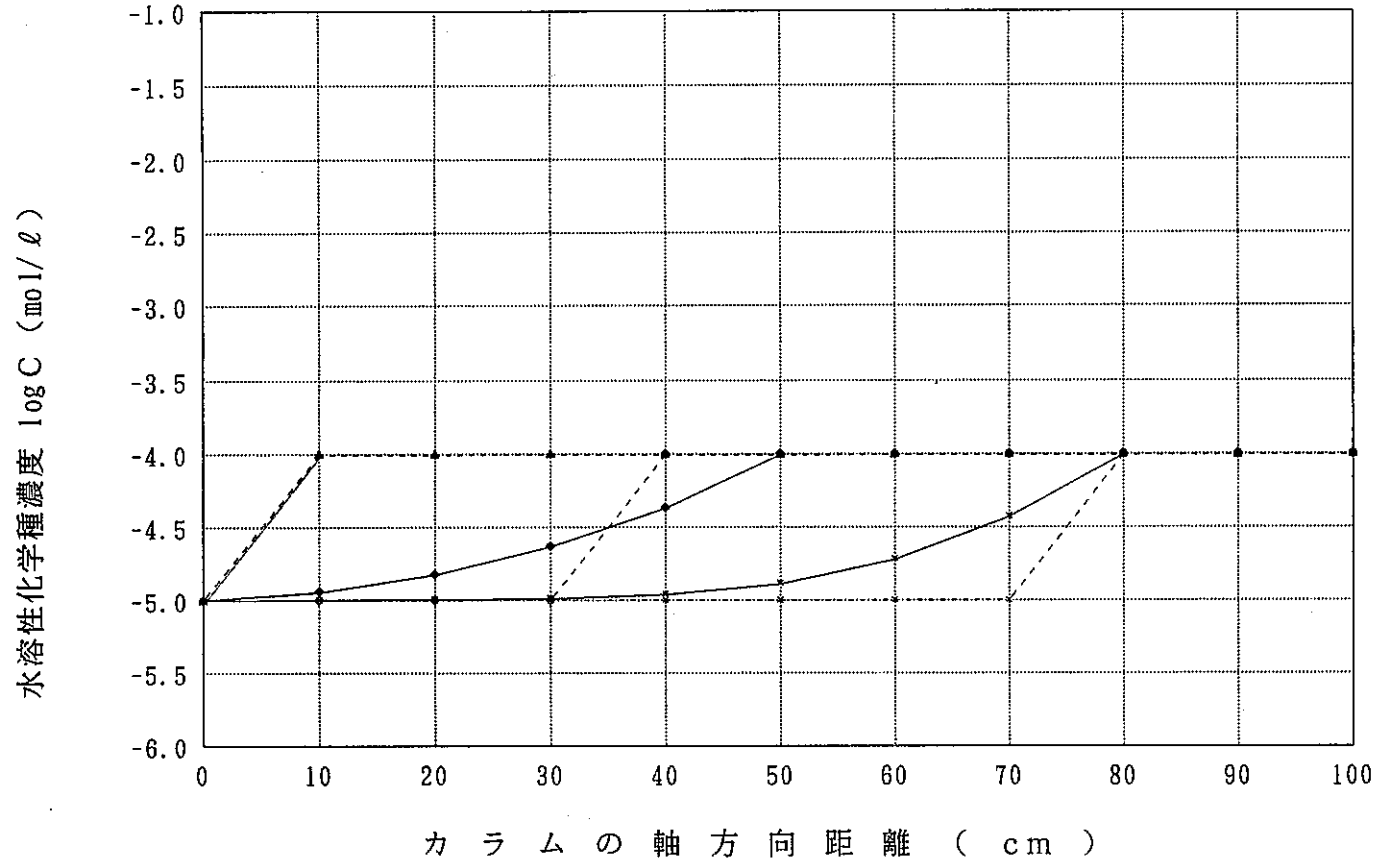
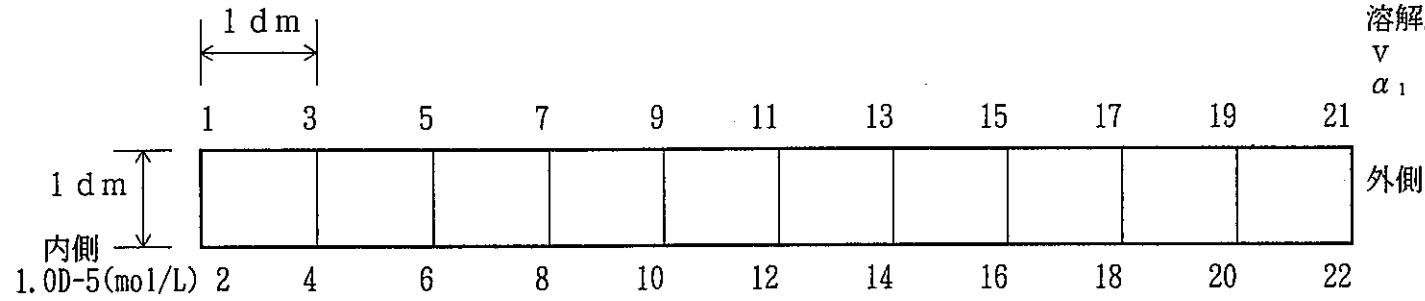


図 3-33 カラム内の存在鉱物の濃度分布：簡易結合モデルとPHREEQE60結合コードの比較

初期鉱物濃度 $2.0 \times 10^{-3} (\text{mol}/\ell)$
 溶解度 $1.0 \times 10^{-4} (\text{mol}/\ell)$
 $v = 0.070899 (\text{dm}/\text{hr})$
 $\alpha_1 = 1.0 (\text{dm})$



▲: FDM 5 日後
 △: FEM (HYDROGEOCHEM) 5 日後
 ◆: FDM 50 日後
 ◇: FEM (HYDROGEOCHEM) 50 日後
 ×: FDM 100 日後
 ※: FEM (HYDROGEOCHEM) 100 日後

図 3-34 移流・分散による水溶性化学種の濃度分布：結合モデルのベンチマーク解析結果

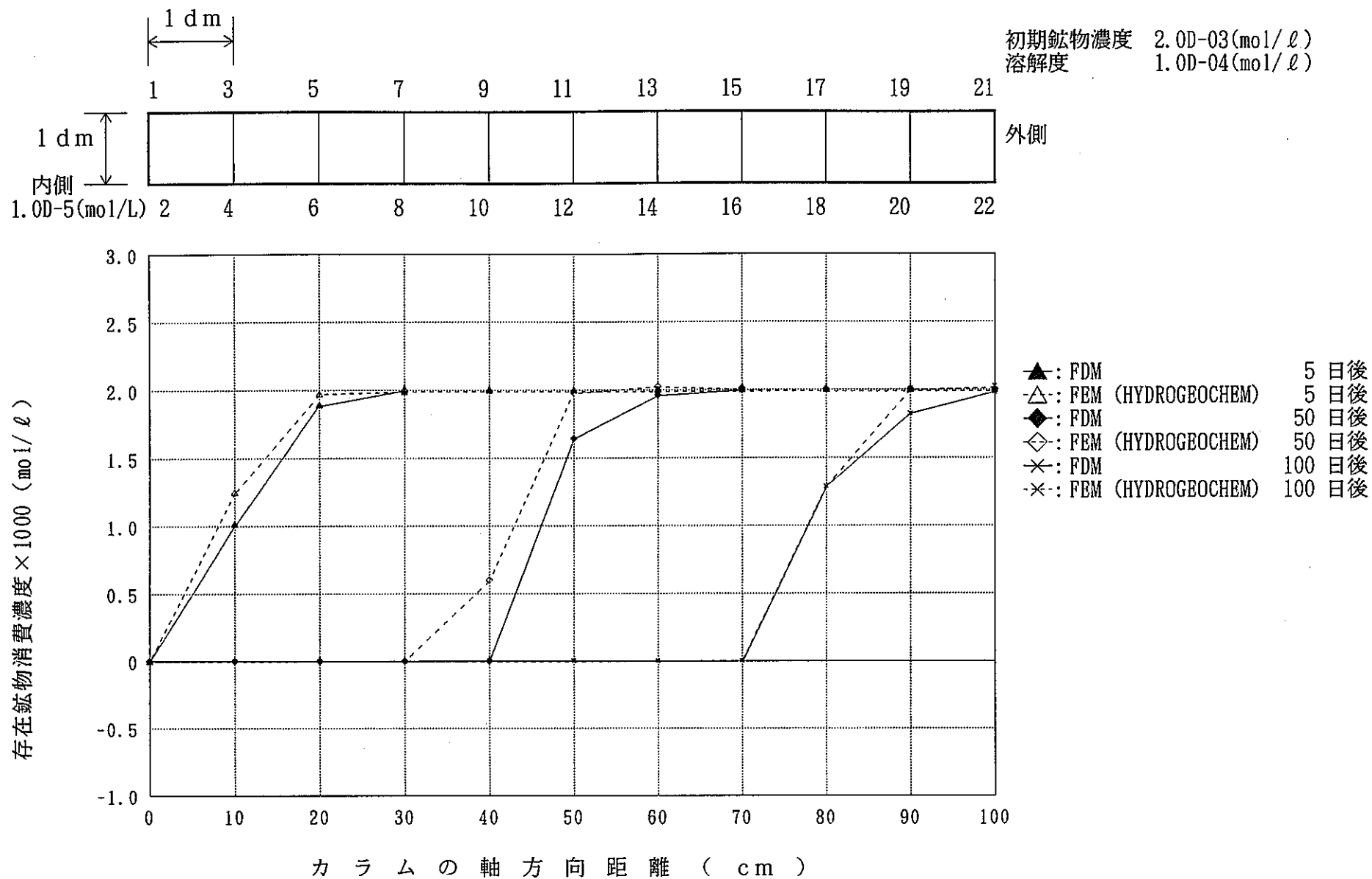


図 3-35 移流・分散によるカラム内の存在鉱物消費の濃度分布：結合モデルのベンチマーク解析結果

2次鉱物は過飽和領域にて自動選定
 2次鉱物(～50日)は、カラム出口でGibbsite
 出口以外でParagonite

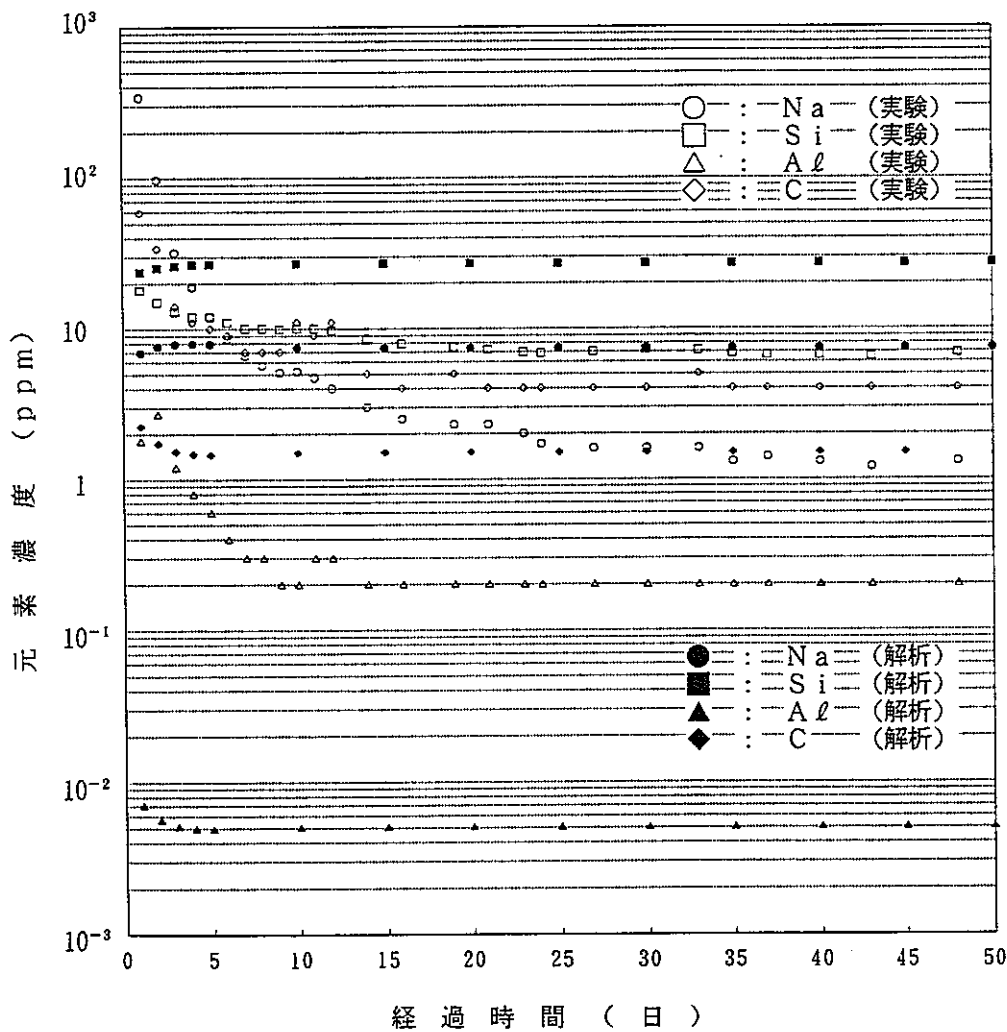
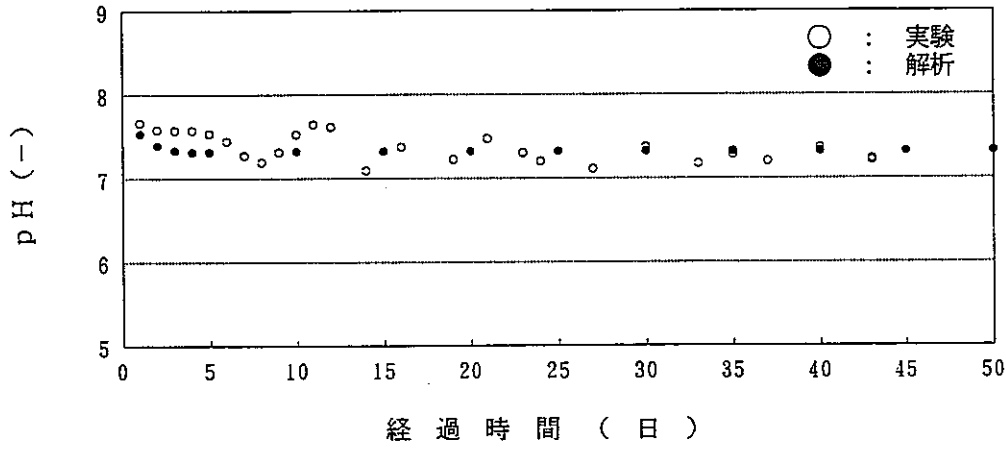


図 3-36 アルバイト-蒸留水系 確証解析結果($1.0 \times 10^{-7} \leq \log(IAP/K) \leq 0.5 \times 10^{10}$)

2次鉱物は飽和指数の対数が±2の範囲にて自動選定
 2次鉱物(～50日)はGibbsite

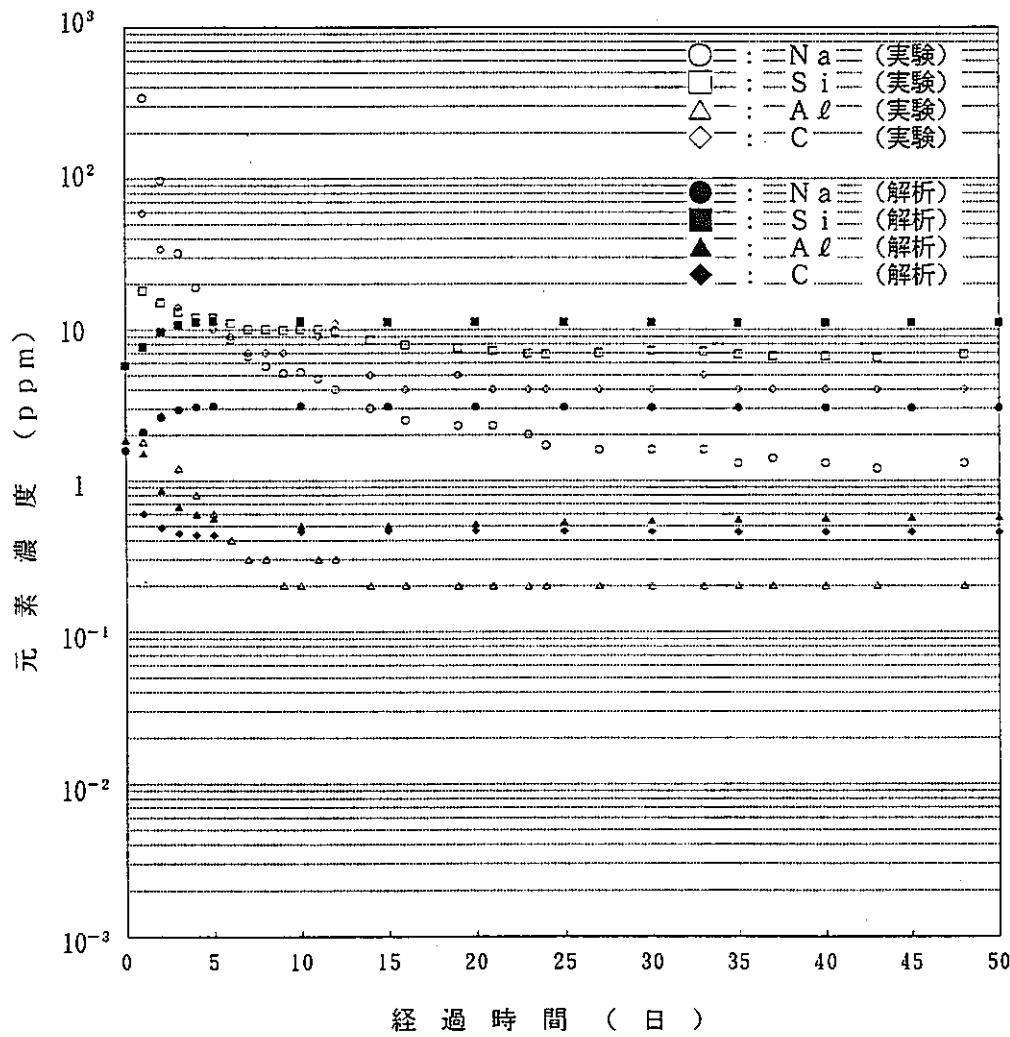
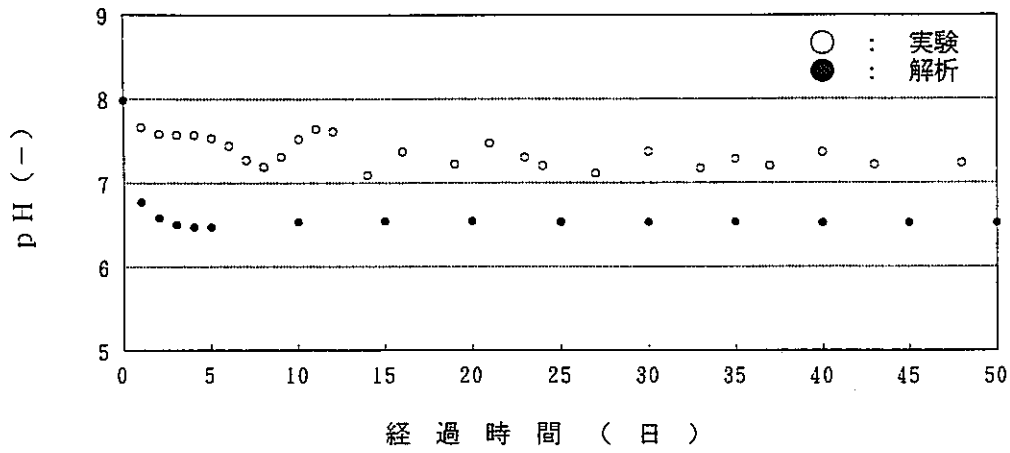


図 3-37 アルバイト-蒸留水系 確証解析結果($-2.0 \leq \log(IAP/K) \leq 2.0$)

CSH(1.8)単独の溶解

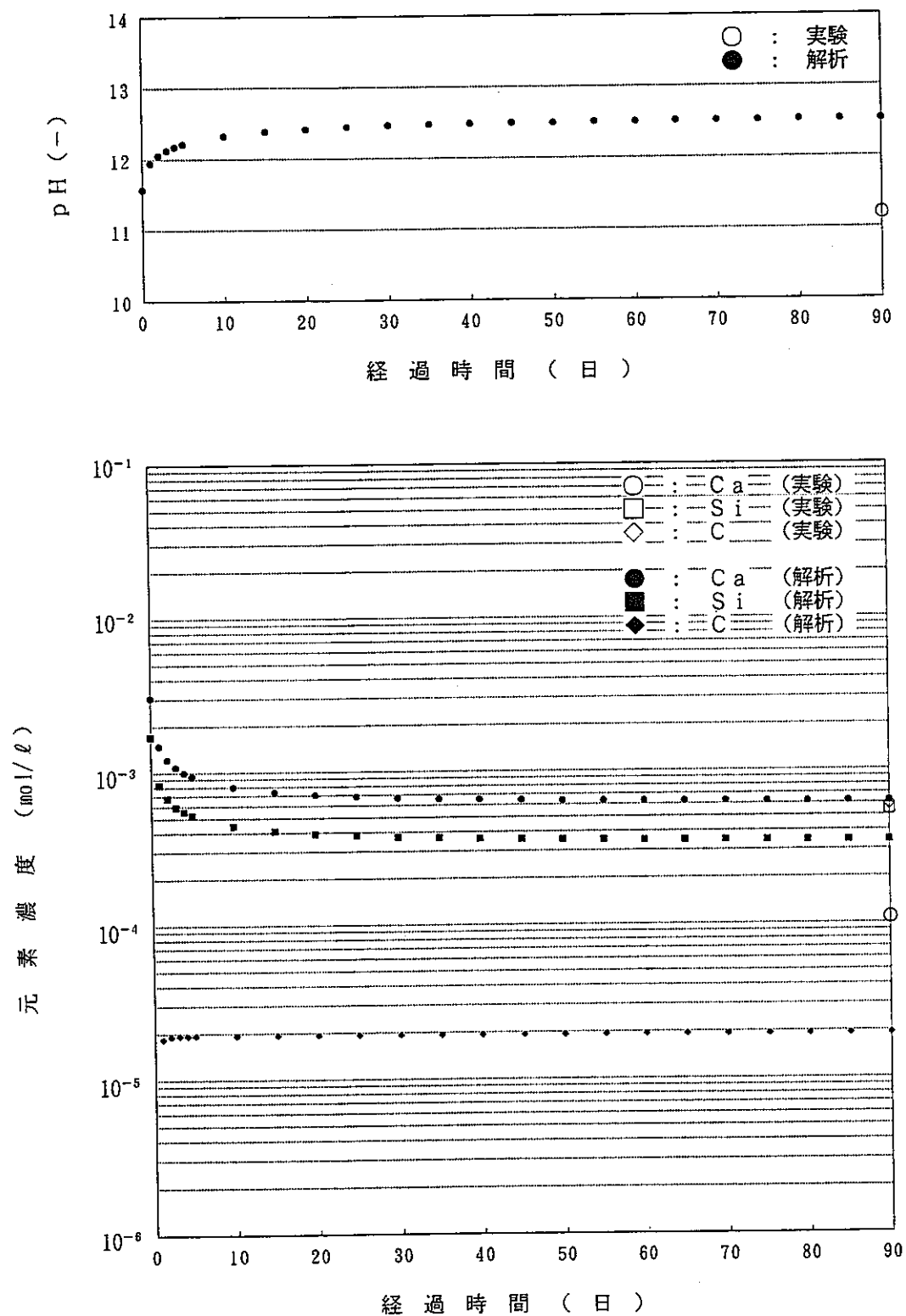


図 3-38 コンクリート変質実験 確証解析結果($-0.5 \times 10^{-10} \leq \log(IAP/K) \leq 0.5 \times 10^{-10}$)

CSH(1.8単独の溶解)

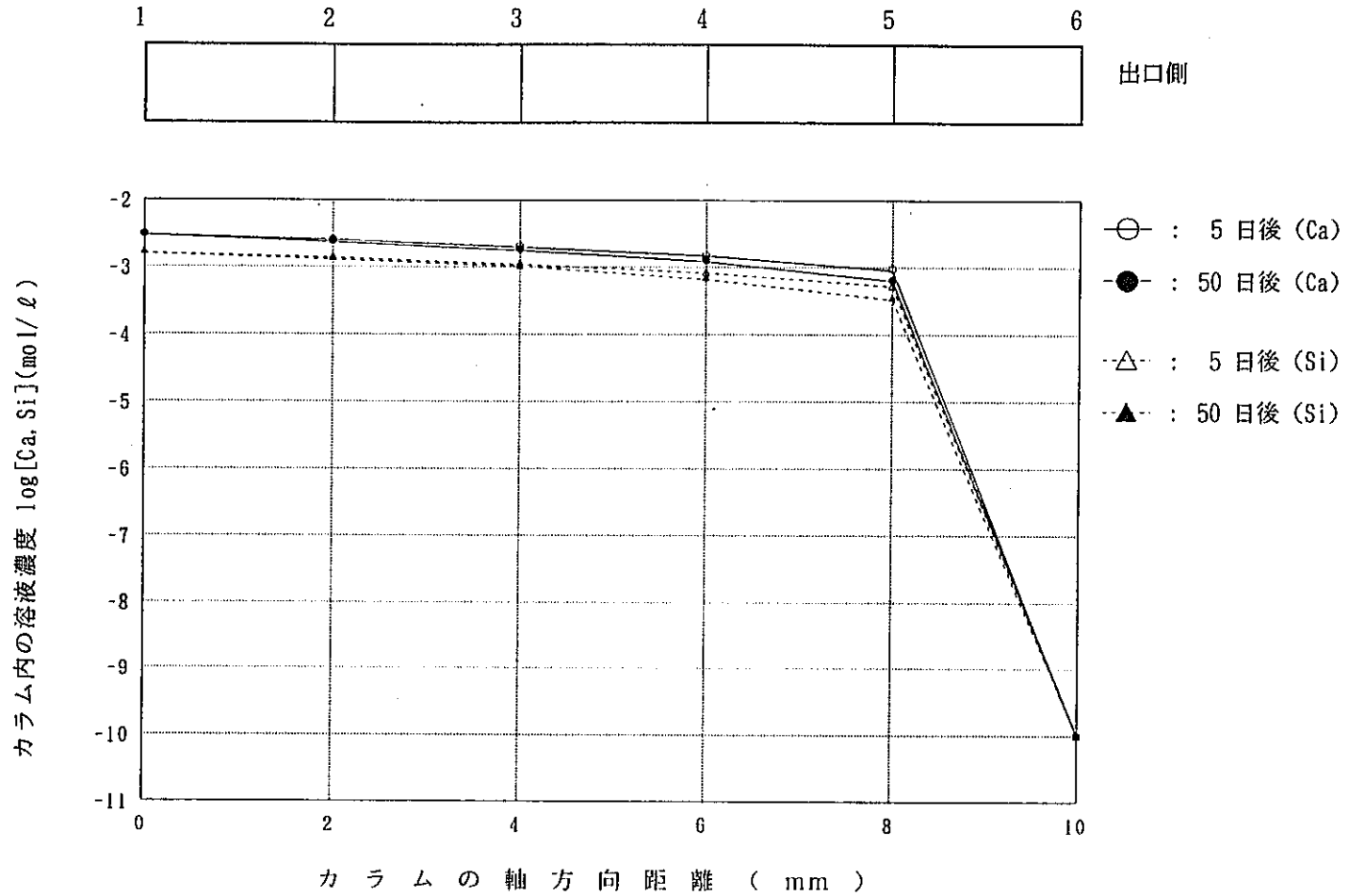


図 3-39 コンクリート変質実験 確証解析結果 ($-0.5 \times 10^{-10} \leq \log(IAP/K) \leq 0.5 \times 10^{-10}$)

2次鉱物の選定 : $1.0e-3 \leq \log(\text{飽和指数}) \leq 0.5$
 2次鉱物の候補は : CSH(1.5), Calcite

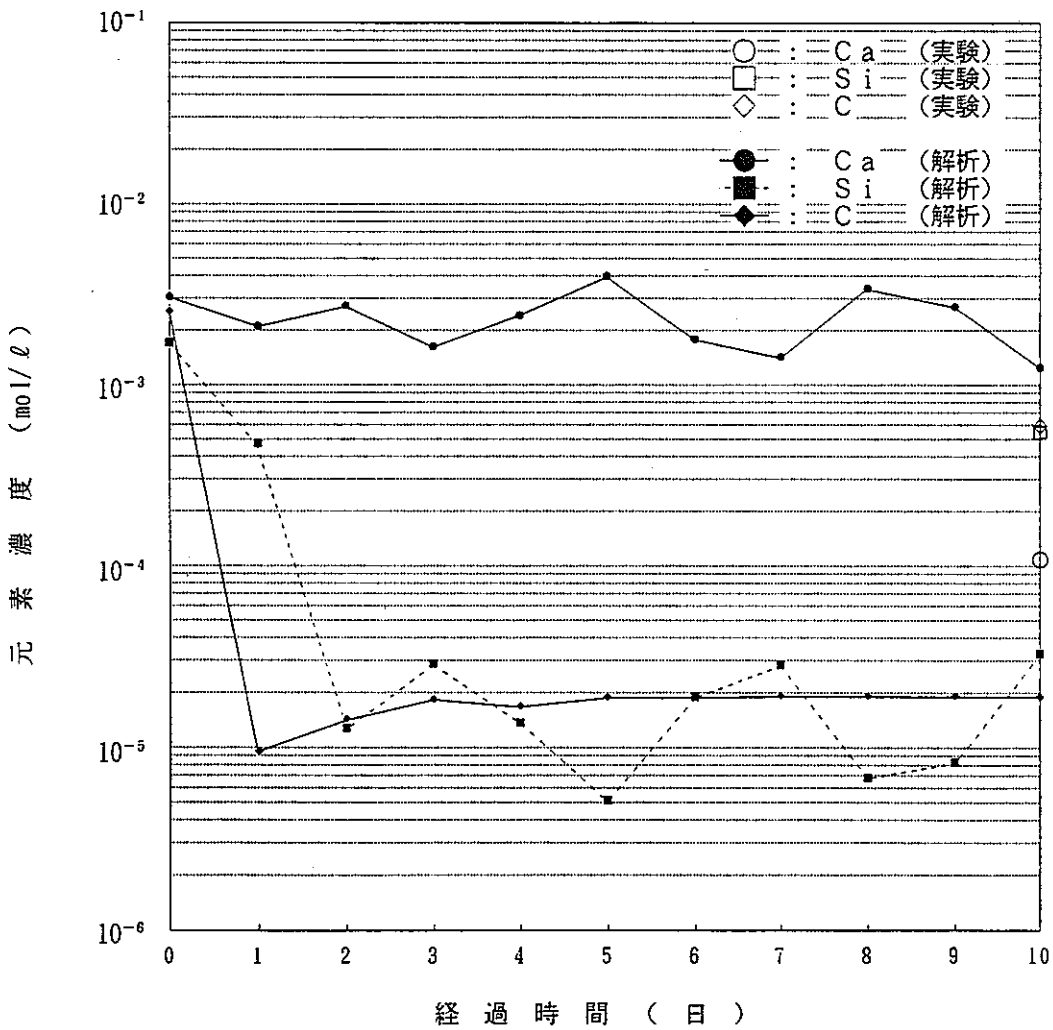
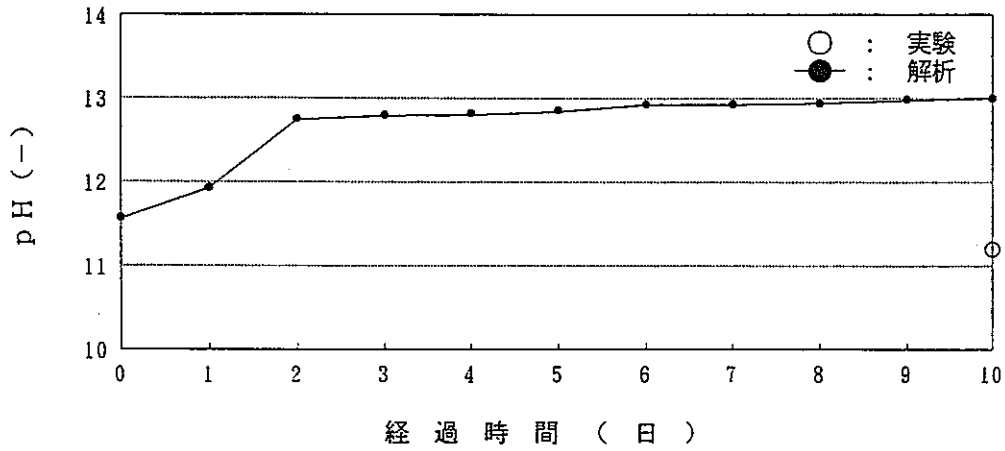


図 3-40 コンクリート変質実験 確認解析結果 ($1.0 \times 10^{-3} \leq \log(IAP/K) \leq 0.5$)

2次鉱物の選定 : $1.0 \times 10^{-3} \leq \log(IAP/K) \leq 0.5$
 2次鉱物の候補 : CSH(1.5)、Calcite

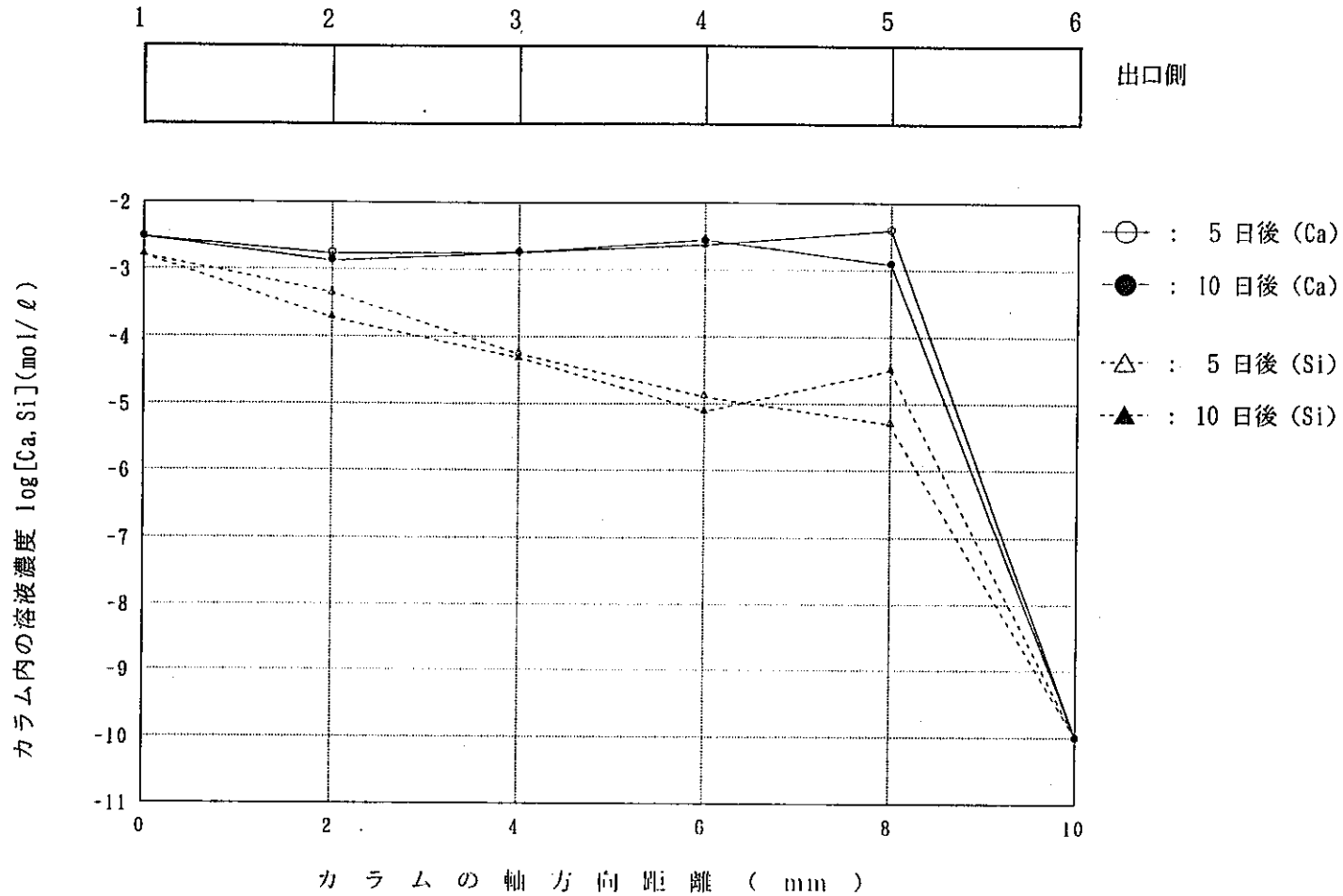


図 3-41 コンクリート変質実験 確証解析結果 ($1.0 \times 10^{-3} \leq \log(IAP/K) \leq 0.5$)

2次鉱物の選定 : $1.0e-3 \leq \log(\text{飽和指数}) \leq 0.5$
 2次鉱物の候補 : CSH(1.5), Calcite

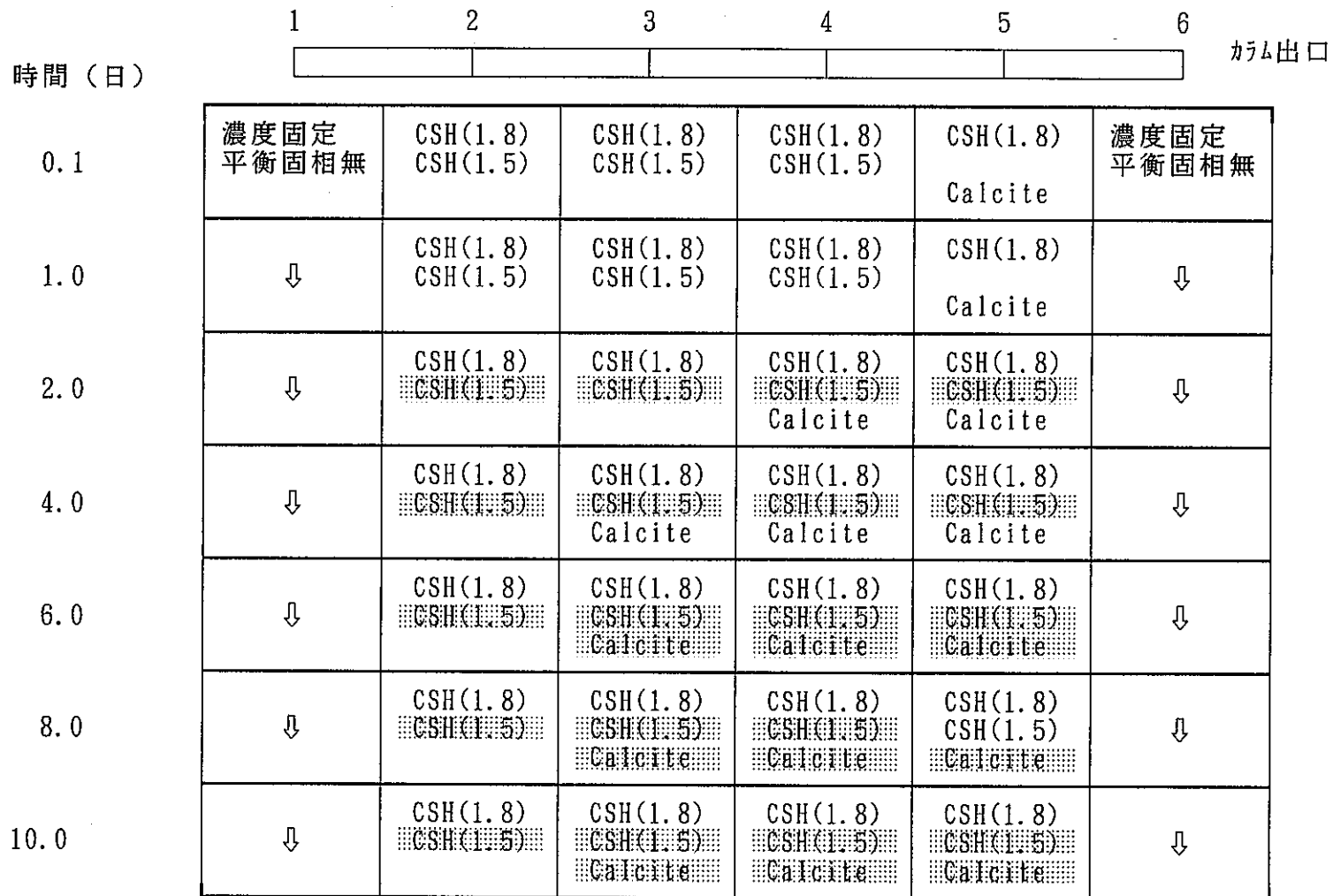


図 3-42 コンクリート変質実験 確認解析結果 カラム内に存在する鉱物（充填鉱物、2次鉱物）の遷移

4. あとがき

TRU廃棄物処分システムの長期挙動を化学反応と物質移行とを連成させたモデルにより解析するための研究として、

- ・物質移行－地球化学連成挙動解析コードの改良
- ・改良した解析コードの検証
- ・コンクリートの変質実験結果による確証及び研究課題の抽出

を実施した。これらの検討により、改良したコードの精度、適用性が明確となった。また、改良したコード(TRACE-94)は、動燃殿のVAX機へのインストール、デモンストレーションを行うことにより、動燃殿も利用できる状態となっている。

今後、更に改良したコードを性能評価で必要とする化学場の情報提供が出来る様なモデルとするためには、以下に示す改良が必要であると考ええる。

- ・複数領域指定機能の追加
- ・鉱物の取扱い機能
- ・計算時間の効率化
- ・溶解／沈殿速度モデルの導入
- ・後処理用出力ファイルの作成
- ・他機種との互換性