



高レベルおよび TRU 廃棄物地層処分の  
性能評価のための JAEA 熱力学データベース：  
IV 価ジルコニウムの熱力学データの再選定

JAEA Thermodynamic Database for Performance Assessment of  
Geological Disposal of High-level and TRU Wastes:  
Refinement of Thermodynamic Data for Tetravalent Zirconium

藤原 健壮 北村 暁 油井 三和

Kenso FUJIWARA, Akira KITAMURA and Mikazu YUI

地層処分研究開発部門

地層処分基盤研究開発ユニット

Geological Isolation Research Unit

Geological Isolation Research and Development Directorate

March 2010

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Review

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。  
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。  
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)  
より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課  
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4  
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail: [ird-support@jaea.go.jp](mailto:ird-support@jaea.go.jp)

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency  
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to  
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,  
Japan Atomic Energy Agency  
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan  
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail: [ird-support@jaea.go.jp](mailto:ird-support@jaea.go.jp)

© Japan Atomic Energy Agency, 2010

高レベルおよび TRU 廃棄物地層処分の性能評価のための JAEA 熱力学データベース：  
IV 価ジルコニウムの熱力学データの再選定

日本原子力研究開発機構 地層処分研究開発部門  
地層処分基盤研究開発ユニット  
藤原 健壯，北村 暁，油井 三和+

(2009 年 12 月 17 日受理)

高レベル放射性廃棄物および TRU 廃棄物の地層処分の性能評価に用いるための熱力学データベースの整備の一環として、4 価ジルコニウム(Zr(IV))の熱力学データ選定を実施した。熱力学データ選定は、経済協力開発機構原子力機関 (OECD/NEA) が公開しているジルコニウム熱力学データベースの内容を基に行った。また、OECD/NEA が公開した熱力学データベース以降に報告された熱力学データについて再考察し JAEA-TDB として選定した。

JAEA Thermodynamic Database for Performance Assessment of Geological Disposal of  
High-level and TRU Wastes:  
Refinement of Thermodynamic Data for Tetravalent Zirconium

Kenso FUJIWARA , Akira KITAMURA and Mikazu YUI<sup>+</sup>

Geological Isolation Research Unit  
Geological Isolation Research and Development Directorate  
Japan Atomic Energy Agency  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received December 17, 2009)

Within the scope of the JAEA thermodynamic database project for performance assessment of geological disposal of high-level and TRU radioactive wastes, the refinement of the thermodynamic data for the inorganic compounds and complexes of tetravalent Zirconium was carried out. Refinement of thermodynamic data for the element was performed on a basis of the thermodynamic database for zirconium published by the Nuclear Energy Agency in the Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD/NEA). Additionally, the latest data after publication of Zirconium thermodynamic data by OECD/NEA were reevaluated to determine whether the data should be included in the JAEA-TDB.

Keywords: Thermodynamic Database, Performance Assessment, Geological Disposal, High-Level Radioactive Waste, Zirconium

---

<sup>+</sup>Geological Isolation Research and Development Directorate

目 次

1	JNC-TDB の現状と課題	1
2	Zr に関するその後の国際動向	1
3	Zr に関するデータ選定方針	2
4	Zr に関するデータ選定及び議論	3
4.1	ZrO <sub>2</sub> (am) の溶解度積	3
4.2	ZrO <sub>2</sub> (cr) の溶解度積	5
4.3	加水分解定数	5
4.3.1	ZrOH <sup>3+</sup> および Zr <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>8+</sup>	5
4.3.2	Zr(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Zr(OH) <sub>4</sub> , Zr(OH) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> , Zr <sub>3</sub> (OH) <sub>9</sub> <sup>3+</sup> , Zr <sub>4</sub> (OH) <sub>8</sub> <sup>8+</sup> , Zr <sub>4</sub> (OH) <sub>15</sub> <sup>+</sup> , Zr <sub>4</sub> (OH) <sub>16</sub>	6
4.4	塩化物錯体	7
4.5	硝酸錯体	10
4.6	カルシウムとの錯体	11
5	Zr に関するデータ選定結果	12
6	結言	12
	謝辞	12
	参考文献	13

Contents

1	Present Condition and Problem JNC-TDB	1
2	International research development of zirconium thermodynamic database	1
3	Basic principle on development of zirconium thermodynamic database	2
4	Selection of thermodynamic data of zirconium	3
4.1	Solubility product of $Zr(OH)_4(am)$	3
4.2	Solubility product of $ZrO_2(cr)$	5
4.3	Hydrolysis constants	5
4.3.1	$ZrOH^{3+}$ , $Zr_3(OH)_4^{8+}$	5
4.3.2	$Zr(OH)_2^{2+}$ , $Zr(OH)_4$ , $Zr(OH)_6^{2+}$ , $Zr_3(OH)_9^{3+}$ , $Zr_4(OH)_8^{8+}$ , $Zr_4(OH)_{15}^+$ , $Zr_4(OH)_{16}$	6
4.4	Chloride complex	7
4.5	Nitrate complex	10
4.6	Complex with Ca	11
5	Selected thermodynamic data of zirconium	12
6	Conclusions	12
	Acknowledgement	12
	References	13

表 目 次

Table 1 Stability constants of $Zr^{4+} + 2H_2O = ZrO_2(am) + 4H^+$ .....	4
Table 2 Stability constants of $Zr^{4+} + 2H_2O = ZrO_2(cr) + 4H^+$ .....	5
Table 3 Experimentally obtained stability constant of chloride complexes of Zr .....	8
Table 4 Selected stability constant of chloride complexes of Zr .....	8
Table 5 Experimentally obtained stability constant of nitrate complexes of Zr .....	10
Table 6 Selected stability constant of nitrate complexes of Zr .....	11
Table 7 Selected stability constant of calcium complexes of Zr .....	11
Table 8 Thermodynamic data of Zr(IV) aqueous species selected by the authors for JAEA-TDB .....	15
Table 9 Thermodynamic data of Zr(IV) solid species selected by the authors for JAEA-TDB .....	17

図 目 次

Fig. 1 Solubility of $ZrO_2(am)$ . .....	4
Fig. 2 Extrapolation of stability constant of $ZrCl_3^+$ to $I_m=0$ .....	9

This is a blank page.



## 1. JNC-TDB の現状と課題

Zr は、原子力発電で用いられる燃料の被覆管に使用されており、放射化により放射性同位元素が生成する可能性があるほか、核分裂生成物 (FP) としても生成される。その同位体の一つである Zr-93 は、半減期が  $1.53 \times 10^6$  年と長く、地層処分の性能評価における評価対象核種の一つとなっている<sup>1)</sup>。

Zr は水溶液中に溶解した場合、4 価のイオンで存在し、過飽和条件下では酸化物として沈殿、溶存化学種は加水分解種が主に存在すると考えられる。また、他の陰イオンと容易に錯生成するために、様々な溶液条件によって生成する錯体化学種 (炭酸錯体等) の影響を評価する必要がある。これまでに JNC-TDB<sup>2)</sup>では Zr の加水分解種 ( $\text{Zr(OH)}_4(\text{aq})$ 及び  $\text{Zr(OH)}_5^4$ ) の錯生成定数と非結晶性の Zr 酸化物の溶解度積について熱力学データを選定しているが、それ以外のデータについては不確実な点が多く選定していなかった。しかしながら、近年の研究によって、新たなデータや知見が得られ、様々な錯生成定数が報告されており、それら多くの報告について OECD/NEA のプロジェクトで熱力学データベース<sup>3)</sup>として取りまとめられている。JNC-TDB についても地層処分の安全評価に必要な様々な化学種の熱力学データを取り込む必要がある。

本報告では、Zr の熱力学データの再選定結果について報告する。Zr の熱力学データについては原則として 2005 年に OECD/NEA によって選定された値<sup>3)</sup>を基本とし、採否を判断した。また、OECD/NEA のデータベース発行以降に得られた新たな試験データについては、OECD/NEA によって選定された値と比較検討し、採否を判断した。

## 2. Zr に関するその後の国際動向

Nagra-PSI<sup>4)</sup>では 2002 年に Zr の熱力学データベースを開発しており、結晶性酸化物の溶解度積と加水分解種 (単核種)、フッ化物錯体、硫酸化物錯体、塩化物錯体の錯生成定数を選定している。

SKB<sup>5)</sup>では 2006 年に Nagra-PSI のデータベースを基に Zr の熱力学データを選定している。選定しているデータは、溶解度の実験データに基づき、加水分解種 (単核種) と酸化物の溶解度積を選定している。溶解度積については、実験データに基づき 2 種類の異なる非結晶性の溶解度積及び結晶性の溶解度積の 3 種類を選定している。

OECD/NEA<sup>3)</sup>では 2005 年に信頼性の高い実験データに基づき様々な熱力学データを選定している。加水分解種については Nagra-PSI<sup>4)</sup>に示されたデータベースで考慮されていない、多核錯体についても選定している。

### 3. Zr に関するデータ選定方針

JAEA-TDBに掲載する熱力学データは、標準生成自由エネルギー ( $\Delta_f G^\circ_m$ )、反応の平衡定数 ( $K^\circ$ )、反応の自由エネルギー ( $\Delta_r G^\circ_m = -RT \ln K^\circ$ ;  $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度) を必須とし、熱力学データの重要性および値の信頼性に応じて、エンタルピーやエントロピー、熱容量等の掲載を推奨するものとする。全ての熱力学データは、温度 298.15 K、イオン強度0における値で整備する。活量係数補正には、原則としてイオン相互作用理論 (SIT) に基づくモデル<sup>3)</sup>を用いることとする。

熱力学データを掲載する化学種は、主に自然界や地層処分環境中に存在すると考えられるものとする。例えば金属元素の場合、ハロゲン、酸素、炭素、窒素、硫黄、リンなどと形成される化合物もしくは錯イオンに対する熱力学データが主な掲載対象となる。

実験データが存在する場合のデータレビューおよびレビューに基づく値の選定は、原則として、OECD/NEAのガイドライン (TDB-1<sup>6)</sup>) に従うこととする。このガイドラインに従って熱力学データが収集および選定されている熱力学データベース (たとえば NEA-TDB<sup>2)</sup>、Nagra/PSI-TDB<sup>4)</sup>) については、最新の文献を調査し、データベースの内部整合性を確認したうえで引用する。その他の場合は、文献調査により熱力学データを収集したうえで、収集した熱力学データのレビューおよびデータ選定を行う。

実験データが存在しない場合で、化学的類似元素に対する値が存在する場合には、化学的類似元素の値に基づく値やモデルによる推定値の適用を検討する。また、十分に信頼性の高い熱力学データの提示ができない場合であっても、地層処分の安全評価においてその存在に留意する必要がある固相および錯体種の熱力学データについては、掲載するデータの品質および今後のデータ整備の必要性を明記しつつ、暫定値を採用する場合がある。

Zr の熱力学データのうち、2005 年に OECD/NEA によって選定された値<sup>3)</sup>のみが存在するデータについては選定根拠を確認した上で採用することとした。OECD/NEA のデータベース発行以降に新たな値が報告されたデータについては、OECD/NEA が選定根拠とする報告と新たな実験値について、実験手法の妥当性 (コロイドの影響、pH<sub>c</sub> の測定手法、平衡確認) 及び解析方法の妥当性 (錯体種の考慮など) について比較検討し、より信頼性が高い報告に基づく値を JAEA-TDB として採用する方針としている。

本報告では、ZrO<sub>2</sub>(am)と ZrO<sub>2</sub>(cr)の溶解度積については新たな実験値<sup>7, 8, 9)</sup>が得られているので、OECD/NEA で選定されたデータ<sup>3)</sup>と比較検討をした。また、信頼性が低く OECD/NEA で選定されていないが、実験値が得られているデータについては、錯生成定数を計算し、評価可能な化学種については、暫定値として掲載することとした。本報告では、高次の塩化物錯体および、硝酸錯体について検討した。

## 4. Zr に関するデータ選定及び議論

4.1 ZrO<sub>2</sub>(am) の溶解度積

OECD/NEA<sup>2)</sup>では、Kovalenko et al.<sup>10)</sup>, Bilinski et al.<sup>11)</sup>, Veyland<sup>12)</sup>, C. Ekberg et al.<sup>13)</sup>の評価をしている。この中で Kovalenko et al.<sup>10)</sup>と C. Ekberg et al.<sup>13)</sup>の文献については、非結晶ではなく結晶性の固相が出来ていると判断し NEA では採用していない、Bilinski et al.<sup>11)</sup>, Veyland<sup>12)</sup>の実験で得られた溶解度のデータに対して、4.3 項に示す加水分解種の存在を考慮し、(1)式で表される固相との平衡定数を算出し、値として採用している(Table 1)。



JAEA-TDB では OECD/NEA による選定後に告された論文(Cho et al. <sup>7)</sup>, Sasaki et al. <sup>8)</sup>)を評価し、値を選定した (Fig.1)。これらの値についてはすべて溶解度の試験により求められており、多核錯体の影響を考慮して溶解度積を算出している。Cho et al. <sup>7)</sup>で求められた溶解度積の値は Bilinski et al. <sup>11)</sup>,及び Veyland<sup>12)</sup>の値に近いが、溶解度の傾向は大きく異なっている。Sasaki et al. <sup>8)</sup>の求めている溶解度も同様に、Bilinski et al. <sup>11)</sup>,及び Veyland<sup>12)</sup>に比べ溶解度の pH に対する傾きは大きく異なっている。これは、Cho et al. <sup>7)</sup> や Sasaki et al. <sup>8)</sup>らの実験では存在する加水分解種が OECD/NEA<sup>4)</sup>で想定されるものとは異なるためと考えられる。Cho et al. <sup>7)</sup> の文献では 0.5M HCl/NaCl で調整された溶液に固相 ZrOCl<sub>2</sub>を添加し、Zr を溶解させ、そのサンプルにアルカリを滴定し、Laser-Induced Breakdown Detection (LIBD)により検出している。10-100nm のコロイドが生成する段階でブレイクダウンが生じ、固相生成と判断している。その際に生成した化学種は単核の化学種として解析して溶解度積を算出している。Sasaki et al. <sup>12)</sup>の文献では過飽和法で試験が行われており、分画分子量 3000 で限外ろ過を行い、得られた溶解度に対し、Flory モデル <sup>8)</sup>を適応することにより、分画分子量 100 における溶解度に補正して、溶解度積を算出している。しかしながら、Zr<sub>4</sub>(OH)<sub>15</sub><sup>+</sup>などの 4 核錯体については電位差測定などで多く報告されており、4.3 項に示すとおり、JAEA-TDB では多核の加水分解種を採用するため、JAEA-TDB においては OECD-NEA の値を採用する。Sasaki et al. <sup>8)</sup>の報告においては、Flory モデルを用いた溶解度評価について不確実性がある。しかし、外挿による単核化学種の濃度が得られ、想定される化学種が限定されるため、溶解度積の算出の際の不確実性は他の報告に比べ相対的に低いと判断されるので、今後 Sasaki et al. <sup>8)</sup>の実験値を踏まえた考察が必要になると考える。

Table 1 Stability constants of  $Zr^{4+} + 2H_2O = ZrO_2(am) + 4H^+$

$\log K_s^{\circ*}$	Reference
$-4.23 \pm 0.04$	Kovalenko et al. <sup>10)</sup>
$3.19 \pm 0.04$	Bilinski et al. <sup>11)</sup>
$3.29 \pm 0.01$	Veyland <sup>12)</sup>
$-5.55 \pm 0.84$	Ekberg et al. <sup>13)</sup>
$3.24 \pm 0.1$	OECD/NEA <sup>4)</sup>
$2.9 \pm 0.5$	Cho et al. <sup>7)</sup>
$0.94 \pm 0.32$	Sasaki et al. <sup>8)</sup>
$3.24 \pm 0.1$	<b>Selected value for JAEA-TDB</b>

\*uncertainties are 95%

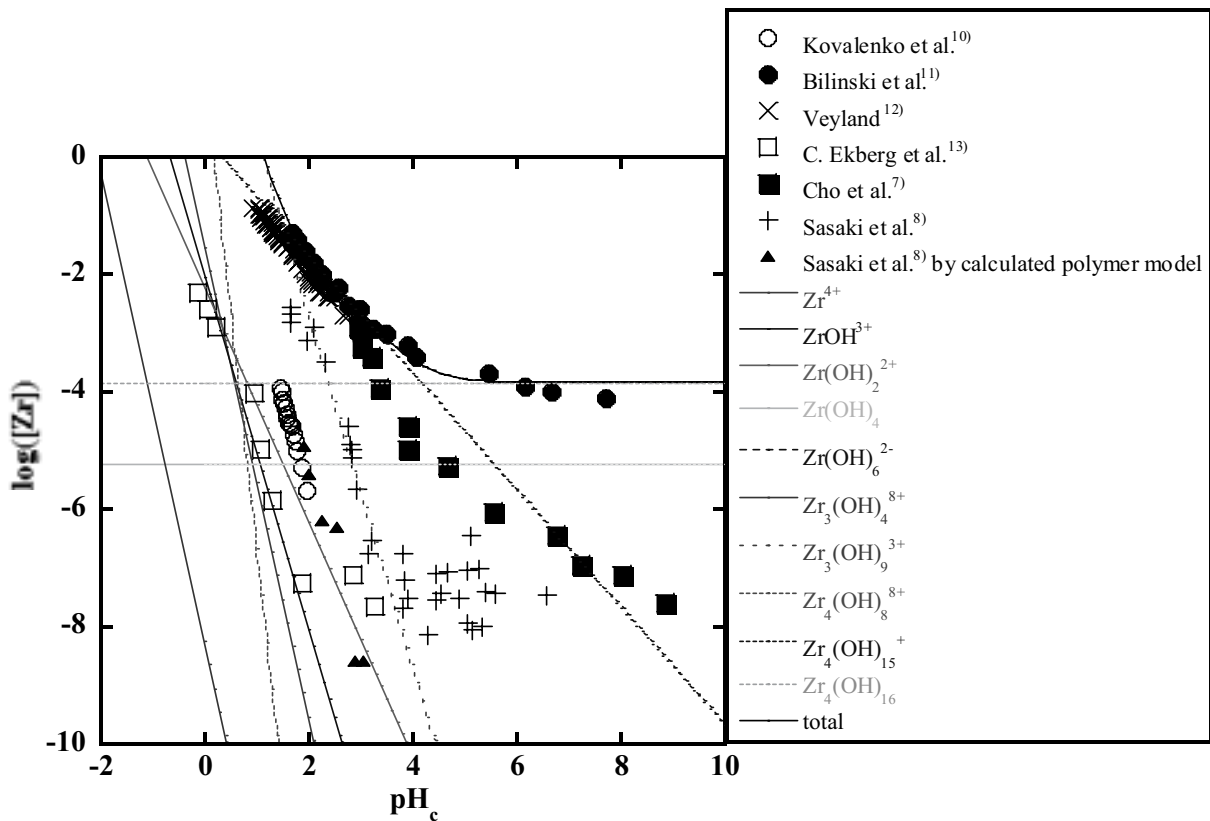


Fig. 1 Solubility of  $ZrO_2(am)$ .

Plots are experimental data, and lines are concentration of species of  $Zr(IV)$  calculated by OECD/NEA.

## 4.2 ZrO<sub>2</sub>(cr) の溶解度積

OECD/NEA では単斜晶 ZrO<sub>2</sub> の特徴を調べている Pouchon et al.<sup>14)</sup> の文献値を選定している。

JAEA-TDB では OECD/NEA による選定後に報告された論文(Kobayashi et al.<sup>14)</sup>)について考察する。Kobayashi et al.<sup>9)</sup> では ZrO<sub>2</sub> の固相と Zr(OH)<sub>4</sub> の固相を用いて不飽和法の溶解度試験を行っており、X 線回折分析(XRD)を用いて固相の状態を確認した。得られた溶解度の孔径依存性が認められないことから、溶存している Zr の化学種は単核と判断し、(2)式で表される溶解度積を算出している (Table 2)。



OECD/NEA が選定した Pouchon et al.<sup>14)</sup> の文献値は Kobayashi et al.<sup>9)</sup> の文献値を誤差内で含まれており、JAEA-TDB では OECD/NEA で選定された値を選定する。

Table 2 Stability constants of  $\text{Zr}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{ZrO}_2(\text{cr}) + 4\text{H}^+$

log $K_s^\circ$	Reference
7.0 ± 1.6	OECD/NEA <sup>4)</sup>
6.46 ± 0.10	Kobayashi et al. <sup>9)</sup>
<b>7.0 ± 1.6</b>	<b>JAEA-TDB</b>

## 4.3 加水分解定数

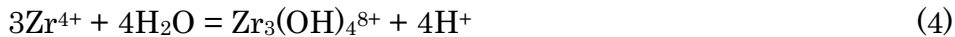
加水分解定数は数多く報告されているが、大きく異なっている<sup>4)</sup>。OECD/NEA では、複数の化学種が存在し得る条件下で試験をして、化学種の選択が誤っているために不確実性が生じている報告については採用していない<sup>4)</sup>。そのために、実験データに基づく値を採用している化学種は、明確に化学種を同定している ZrOH<sup>3+</sup> と Zr<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>8+</sup> のみである。それ以外の加水分解種について OECD/NEA は、hydrolysis モデル<sup>4)</sup>を用いて加水分解定数を選定している。また、Zr(OH)<sub>3</sub><sup>+</sup> など他の化学種が安定に存在するために、存在確認が困難な加水分解種については選定していない。

### 4.3.1 ZrOH<sup>3+</sup> および Zr<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>8+</sup>

OECD/NEA は、ZrOH<sup>3+</sup> の錯体が主に存在する条件下で試験を行っている Norén<sup>15)</sup> の文献値と Davydov et al.<sup>16)</sup> の文献値を選定している。Norén<sup>15)</sup> の文献は滴定試験から求めており、Davydov et al.<sup>16)</sup> ではイオン交換法と分光光度法により求めている。これらの文献値から SIT 法を用いて(3)式に示される標準状態の平衡定数(log  $\eta^\circ = 0.32 \pm 0.22$ )を求めている。



OECD/NEA は、酸性領域で  $\text{Zr}_3(\text{OH})_4^{8+}$  の化学種を同定している Zielen et al.<sup>17)</sup>, Tribalat et al.<sup>18)</sup> 及び Vasil'ev et al.<sup>19)</sup> の実験データを再計算して(4)式で示される標準状態の平衡定数 ( $\log \eta_{34}^\circ = 0.4 \pm 0.3$ ) を求めている。



JAEA-TDB では、 $\text{ZrOH}^{3+}$  および  $\text{Zr}_3(\text{OH})_4^{8+}$  の加水分解定数について実験データは信頼性が高いと判断された OECD/NEA の値を選定した。

4.3.2  $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_6^{2+}$ ,  $\text{Zr}_3(\text{OH})_9^{3+}$ ,  $\text{Zr}_4(\text{OH})_8^{8+}$ ,  $\text{Zr}_4(\text{OH})_{15}^+$ ,  $\text{Zr}_4(\text{OH})_{16}$   
 $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$  については報告例<sup>4)</sup>があるが、化学種の同定が出来ていないため、OECD/NEA は文献値を選定していない<sup>4)</sup>。 $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{aq})$  については文献により値が大きく異なっており、同様に文献値を選定していない。

一方、 $\text{Zr}_4(\text{OH})_{15}^+$  などの 4 核錯体については Zr や Th を用いた電位差測定などで多く報告されており、OECD/NEA は重合種が安定に存在すると判断している。また、Bilinski et al.<sup>8)</sup>, Veyland<sup>9)</sup> らの溶解度データの pH に対する傾きを説明するために  $\text{Zr}_4(\text{OH})_{15}^+$  の化学種が安定に存在し、中性付近では  $\text{Zr}_4(\text{OH})_{15}^+$  が中和して  $\text{Zr}_4(\text{OH})_{16}$  が生成していると仮定することが妥当と判断している。それらのデータと 4.3.1 項で求められた加水分解定数及び hydrolysis モデルを用いて  $\text{Zr}_4(\text{OH})_{15}^+$  と  $\text{Zr}_4(\text{OH})_{16}$  の加水分解定数を求めている。同様に、 $\text{Zr}(\text{OH})_6^{2+}$  については Ekberg et al.<sup>10)</sup> の実測値を  $\text{Zr}_3(\text{OH})_9^{3+}$ ,  $\text{Zr}_4(\text{OH})_8^{8+}$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  については Zielen<sup>20)</sup> と Connick et al.<sup>21)</sup> の実測値をそれぞれ用いて、再計算して求めている。

$\text{Zr}_4(\text{OH})_{15}^+$  と  $\text{Zr}_4(\text{OH})_{16}$  の加水分解定数を求める際に使用した Bilinski et al.<sup>11)</sup>, Veyland<sup>12)</sup> らの溶解度データについて平衡の確認が取られておらず、分画分子量 3000 でろ過した Sasaki et al.<sup>12)</sup> の値と異なっている。しかし JAEA-TDB では、 $\text{Zr}_4(\text{OH})_{15}^+$  の存在を否定する根拠はなく、重合種を想定するために採用されたデータとしては適当と判断した。よって、他の実験データ全体を説明するために仮定された化学種についても適当であると判断し、これらの値を採用した。



#### 4.4 塩化物錯体

OECD/NEA は  $\text{ZrCl}_3^{3+}$  から  $\text{ZrCl}_4$  及び  $\text{ZrOHCl}_2^{2+}$  の塩化物錯体について、実測データを再評価し、見かけの平衡定数を求めている<sup>4)</sup> (Table 3)。文献データの多い  $\text{ZrCl}_3^{3+}$  と  $\text{ZrCl}_2^{2+}$  については SIT 法を用いて(5)式で示される標準状態の錯生成定数( $\log \eta^0$ )を求めている。



OECD/NEA では  $\text{ZrOHCl}_2^{2+}$  の錯体については、報告されている溶液条件における存在比を計算すると、 $\text{ZrOH}^{3+}$  錯体の存在比が  $\text{Zr}^{4+}$  と比較して非常に少なく、 $\text{ZrOHCl}_2^{2+}$  より、 $\text{ZrCl}_n^{4-n}$  が主に存在すると判断し、選定していない。また、 $\text{ZrCl}_3^{3+}$  と  $\text{ZrCl}_4$  の錯生成定数については、データが不十分のため選定していない。

JAEA-TDB では  $\text{ZrCl}_3^{3+}$  と  $\text{ZrCl}_2^{2+}$  については OECD/NEA が選定した Table 4 に示す値<sup>4)</sup>を選定値とする。 $\text{ZrOHCl}_2^{2+}$  については OECD/NEA の評価と同様に、 $\text{ZrCl}_n^{4-n}$  が主に存在していると考えられるので、選定しない。

$\text{ZrCl}_3^{3+}$  と  $\text{ZrCl}_4$  について、SIT 法で補正し  $\log \eta^0$  の評価を行った。 $\text{ZrCl}_3^{3+}$  については 2 点<sup>25, 26)</sup>で補正すると (Fig. 2)、イオン相互作用係数は  $\kappa(\text{ZrCl}_3^{3+}, \text{ClO}_4) = 0.88 \pm 0.45$  となり、錯生成定数は  $\log \eta^0 = 3.00 \pm 0.45$  となった。イオン相互作用係数は  $\kappa(\text{ZrF}_3^{3+}, \text{ClO}_4) = 0.20 \pm 0.06$  とフッ化物錯体と比較して非常に大きな値となったが、価数 2 あるいは 3 の場合も  $\kappa(\text{ZrCl}_2^{2+}, \text{ClO}_4) = 0.84 \pm 0.11$ 、 $\kappa(\text{ZrCl}_3^{3+}, \text{ClO}_4) = 0.87 \pm 0.10$  に対し、 $\kappa(\text{ZrF}_2^{2+}, \text{ClO}_4) = 0.3 \pm 0.1$ 、 $\kappa(\text{ZrF}_3^{3+}, \text{ClO}_4) = 0.563 \pm 0.10$  と  $\text{Zr-Cl}^4$  のイオン相互作用係数の方が大きいことから、 $\kappa(\text{ZrCl}_3^{3+}, \text{ClO}_4) = 0.88$  の値も妥当であると考えられる。 $\text{ZrCl}_4$  については報告されている値が 1 点<sup>25)</sup>であるためこの値を用いて  $\log \eta^0 = -1.23 \pm 0.50$  を算出した。これら 2 つの値は暫定値であり、塩化物イオン濃度が 2M 程度の時に  $\text{Zr}^{4+}$  と  $\text{ZrCl}_4$  の濃度が同程度となることから分かるように、塩化物イオン濃度が非常に高い場合のみ有意となる可能性があることに留意する必要がある。

Table 3 Experimentally obtained stability constant of chloride complexes of Zr

Ionic Medium	T (°C)	log $\eta^f$	Reference
$Zr^{4+} + Cl^4 = ZrCl^{3+}$			
6.54 M H(Cl <sup>4</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>4</sup> )	25	0.75 ± 0.08	Levitt et al. <sup>24)</sup>
2 M H(Cl <sup>4</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>4</sup> )	r.t.	0.03 ± 0.08	Marov et al. <sup>25)</sup>
4 M H(Cl <sup>4</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>4</sup> )	r.t.	0.05 ± 0.15	Marov et al. <sup>25)</sup>
2 M H(Cl <sup>4</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>4</sup> )	20	0.04 ± 0.02	Prášilová et al. <sup>26)</sup>
$Zr^{4+} + 2Cl^4 = ZrCl_2^{2+}$			
6.54 M H(Cl <sup>4</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>4</sup> )	25	1.08 ± 0.10	Levitt et al. <sup>24)</sup>
2 M H(Cl <sup>4</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>4</sup> )	r.t.	40.31 ± 0.18	Marov et al. <sup>25)</sup>
4 M H(Cl <sup>4</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>4</sup> )	r.t.	40.64 ± 0.38	Marov et al. <sup>25)</sup>
2 M H(Cl <sup>4</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>4</sup> )	20	40.46 ± 0.10	Prášilová et al. <sup>26)</sup>
$Zr^{4+} + 3Cl^4 = ZrCl_3^+$			
4 M H(Cl <sup>4</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>4</sup> )	r.t.	41.21 ± 0.41	Marov et al. <sup>25)</sup>
2 M H(Cl <sup>4</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>4</sup> )	20	41.0 ± 0.2	Prášilová et al. <sup>26)</sup>
$Zr^{4+} + 4Cl^4 = ZrCl_4$			
4 M H(Cl <sup>4</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>4</sup> )	r.t.	41.51 ± 0.27	Marov et al. <sup>25)</sup>
$ZrOH^{3+} + Cl^4 = ZrOHCl^{2+}$			
4 M (H <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> ) (Cl <sup>4</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>4</sup> )	r.t.	40.52 ± 0.14	Tribalat et al. <sup>27)</sup>

log  $\eta$  values are recalculated by OECD/NEA

Table 4 Selected stability constant of chloride complexes of Zr

Species	log $\eta^f$	Reference
ZrCl <sup>3+</sup>	1.59 ± 0.06	OECD/NEA <sup>4)</sup>
ZrCl <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2.17 ± 0.24	OECD/NEA <sup>4)</sup>
ZrCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3.00 ± 0.45*	Marov et al. <sup>25)</sup> Prášilová et al. <sup>26)</sup>
ZrCl <sub>4</sub>	41.23 ± 0.50*	Marov et al. <sup>25)</sup>

\*tentative value



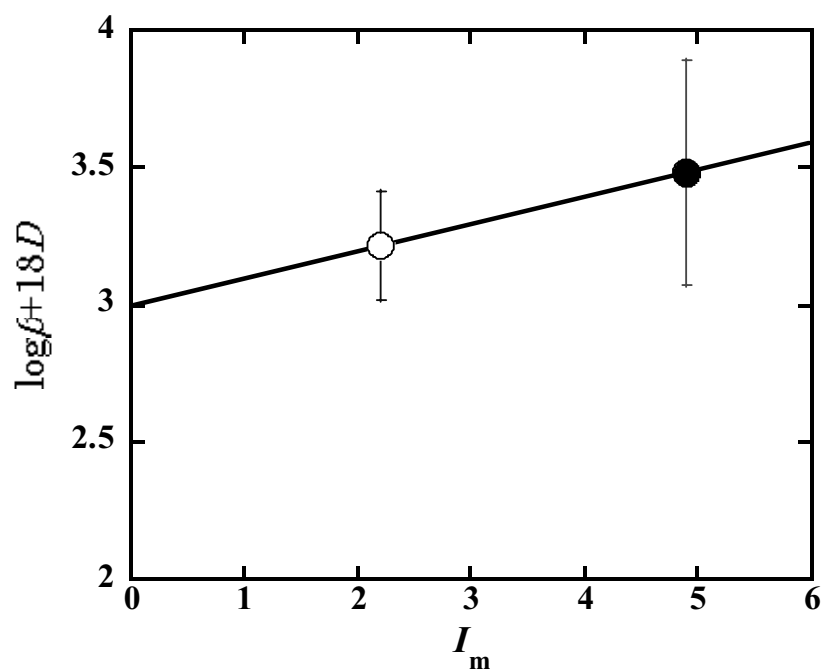


Fig. 2 Extrapolation of stability constant of  $ZrCl_3^+$  to  $I_m=0$

○ : Prášilová et al.<sup>26)</sup>、● : Marov et al.<sup>25)</sup>

4.5 硝酸錯体

OECD/NEA<sup>4)</sup>では  $ZrNO_3^{3+}$  から  $Zr(NO_3)_3^+$  までの硝酸錯体についてイオン交換や溶媒抽出の実測データを再評価し、見かけの錯生成定数を求めている (Table 5)。文献データの多い  $ZrNO_3^{3+}$  と  $Zr(NO_3)_2^{2+}$  については SIT 法を用いて(6)式で示される標準状態の錯生成定数( $\log \eta^o$ )を求めている (Table 6)。



$Zr(NO_3)_3^+$  の錯生成定数については再評価したデータを 1 点取り上げているが、外挿による標準状態の錯生成定数( $\log \eta^o$ )を求めることが不可能なため値を選定していない。 $Zr(NO_3)_4$  の錯生成定数については、報告値を再評価することにより、その錯体の生成が困難と判断されたために選定されていない。

JAEA-TDB では、 $ZrNO_3^{3+}$  と  $Zr(NO_3)_2^{2+}$  の錯生成定数は、OECD/NEA<sup>4)</sup> が選定した Table 6 に示す値を選定する。また、 $Zr(NO_3)_3^+$  については Prášilová et al.<sup>26)</sup> の実測データに基づく  $\log \eta$  の値と、OECD/NEA<sup>4)</sup> で選定されている +1 価のイオン相互作用係数の平均値 ( $0.22 \pm 1.24$ ) を  $\kappa(Zr(NO_3)_3^+, ClO_4^-)$  の値として用いて、標準状態の錯生成定数 ( $\log \eta^o = 1.04 \pm 1.5$ ) を算出し、暫定値として選定する (Table 6)。

Table 5 Experimentally obtained stability constant of nitrate complexes of Zr

Ionic Medium	T (°C)	$\log \eta$	Reference
$Zr^{4+} + NO_3^4 = ZrNO_3^{3+}$			
2 M HClO <sub>4</sub> <sup>4</sup>	r.t.	0.05 ± 0.08	Marov et al. <sup>25)</sup>
4 M HClO <sub>4</sub> <sup>4</sup>	r.t.	40.09 ± 0.05	Marov et al. <sup>25)</sup>
2 M HClO <sub>4</sub> <sup>4</sup>	20 ± 1	40.101 ± 0.007	Prášilová et al. <sup>26)</sup>
$Zr^{4+} + 2 NO_3^4 = Zr(NO_3)_2^{2+}$			
2 M HClO <sub>4</sub> <sup>4</sup>	r.t.	40.36 ± 0.20	Marov et al. <sup>25)</sup>
2 M HClO <sub>4</sub> <sup>4</sup>	20 ± 1	40.54 ± 0.04	Prášilová et al. <sup>26)</sup>
$Zr^{4+} + 3 NO_3^4 = Zr(NO_3)^+$			
2 M HClO <sub>4</sub> <sup>4</sup>	20 ± 1	41.5 ± 0.2	Prášilová et al. <sup>26)</sup>

$\log \eta$  values are recalculated by OECD/NEA

Temp. : 温度

r.t. : 室温

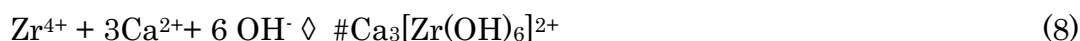
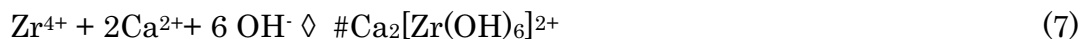
Table 6 Selected stability constant of nitrate complexes of Zr

Species	log $\beta^{\circ}$	Reference
Zr NO <sub>3</sub> <sup>3+</sup>	1.59 ± 0.08	OECD/NEA <sup>4)</sup>
Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2.64 ± 0.17	OECD/NEA <sup>4)</sup>
Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.04 ± 1.5*	Prášilová et al. <sup>26)</sup>

\*tentative value

#### 4.6 カルシウムとの錯体

OECD/NEA のデータベース選定後、Zr と Ca の錯体種について Altmaier et al.<sup>28)</sup>が報告している。[Ca<sup>2+</sup>] > 0.05 M かつ pH<sub>c</sub> = 10-12 の条件下で Zr(IV) の溶解度が大きくなるのが認められた。その原因が Ca<sub>2</sub>[Zr(OH)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, Ca<sub>3</sub>[Zr(OH)<sub>6</sub>]<sup>4+</sup> の化学種が生成するためとしており、Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) 法により、それらの化学種の存在比を確認している。Altmaier et al.<sup>28)</sup> は実験で得られた溶解度の pH<sub>c</sub> に対する傾きから (7), (8) 式で示される反応を想定して錯生成定数を求め、イオン強度 0.2-3.0M のみかけの錯生成定数から SIT 法を用いて標準状態の錯生成定数を求めている。



JAEA-TDB では、EXAFS 法で化学種の確認を行っていること、錯生成定数が適切に評価されていることからこれらの錯生成定数を採用する (Table 7)。

Table 7 Selected stability constant of calcium complexes of Zr

Species	log $\beta^{\circ}$	Reference
Ca <sub>2</sub> [Zr(OH) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	61.4 ± 0.3	Altmaier et al. <sup>28)</sup>
Ca <sub>3</sub> [Zr(OH) <sub>6</sub> ] <sup>4+</sup>	60.8 ± 0.3	Altmaier et al. <sup>28)</sup>

## 5.Zrに関するデータ選定結果

以上の議論で最終的に選定された熱力学データ（暫定値を含む）を、Table 8 および Table9 に示す。

## 6. 結言

放射性廃棄物の地層処分の性能評価に用いるための熱力学データベース整備の一環として、ジルコニウムの熱力学データをレビューおよび選定した。カルシウムとの錯体と  $\text{ZrO}_2(\text{am})$  の溶解度積については OECD/NEA の選定後に報告された文献を検討し、採用することとした。双方の報告とも丁寧に試験解析が行われていると判断したが、その結果加水分解種の重合種との整合性がとれておらず、今後の試験研究や解析などが必要と考えられる。

塩化物錯体や硝酸錯体については、OECD/NEA の選定値からデータの拡充を行った。しかし、塩化物イオン濃度が非常に高い場合のみ存在し、試験的にも困難な条件下でのデータであるので、暫定値として採用した。

## 謝辞

本熱力学データを整備するにあたり、Rai Enviro-Chem 社の Rai 博士より貴重なコメントを受けた。ここに感謝の意を示します。

## 参考文献

1. 核燃料サイクル開発機構：“わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性-地層処分研究開発第2次取りまとめ-分冊3 地層処分システムの安全評価”，核燃料サイクル開発機構技術資料，JNC TN1400 99-023(1999).
2. M. Yui, J. Azuma and M. Shibata: JNC thermodynamic database for performance assessment of high-level radioactive waste disposal system, Japan Nuclear Cycle Development Institute, JNC TN8400 99-070 (1999).
3. P. L. Brown, E. Curti, B. Grambow, C. Ekberg: Chemical Thermodynamics of Zirconium (OECD/NEA) (2005).
4. W. Hummel, U. Berner, E. Curti, F. J. Pearson and T. Thoenen: Nagra / PSI chemical thermodynamic data base 01/01, National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste in Switzerland (Nagra), Technical Report 02-16 (2002).
5. L. Duro, M. Grivé, E. Cera, C. Domènech and J. Bruno: Update of a thermodynamic database for radionuclides to assist solubility limits calculation for performance assessment, Technical Report TR-06-17, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. (SKB) (2006).
6. H. Wanner: TDB-1: Guidelines for the review procedure and data selection, Nuclear Energy Agency in Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD/NEA) (2000).
7. H. R. Cho, C. Walther, J. Rothe, V. Neck, M. A. Denecke, K. Dardenne, T. Fanghanel: “Combined LIBD and XAFS investigation of the formation and structure of Zr(IV) colloids.” Anal. Bioanal. Chem. 383, pp.28-40(2005).
8. T. Sasaki, T. Kobayashi, I. Takagi, H. Moriyama: “Solubility measurement of zirconium(IV) hydrous oxide”, Radiochim. Acta, 94, pp. 489-494(2006).
9. T. Kobayashi, T. Sasaki, I. Takagi, H. Moriyama: “Solubility of Zirconium(IV) Hydrous Oxides”, J. Nucl. Sci. Technol., 44, pp. 90-94(2007).
10. P. N. Kovalenko, K. N. Bagdasarov: “The solubility of zirconium hydroxide”, Russ. J. Inorg. Chem., 6, pp. 272-275(1961).
11. H. Bilinski, M. Branica: “Precipitation and hydrolysis of metallic ions in sea water. I. Ionic state of zirconium and thorium in sea water”, Croat. Chem. Acta, 38, pp. 263-267(1966).
12. A. Veyland: “Propriétés thermodynamiques, cinétiques et structurales de complexes simples et mixtes du zirconium(IV) avec les ions hydroxyle et carbonate”, Ph. D. Thesis, Univ. of Reims Champagne-Ardenne, (1999).
13. C. Ekberg, G. Källvenius, Y. Albinsson, P. L. Brown: “Studies on the hydrolytic behavior of zirconium(IV)”, J. Solution Chem., 33, pp. 47-79(2004).

14. M. A. Pouchon, E. Curti, C. Degueldre, L. Tobler: "The influence of carbonate complexes on the solubility of zirconia: new experimental data", *Prog. Nucl. Energy*, 38, pp.443-446(2001).
15. B. Norén: "The hydrolysis of  $Zr^{4+}$  and  $Hf^{4+}$ ", *Acta Chem. Scand.*, 27, pp. 1369-1384(1973).
16. Y. P. Davydov, V. N. Zabrodskii: "Hydrolysis of zirconium(IV) with the formation of mono- and polynuclear hydroxycomplexes in solutions", *Vestsi Akad. Navuk BSSR, Ser. Khim. Navuk*, 2, pp. 3-8(1987).
17. A. J. Zielen, R. E. Connick: "The hydrolytic polymerization of zirconium in perchloric acid solutions", *J. Am. Chem. Soc.*, 78, pp. 5785-5792(1956).
18. S. Tribalat, L. Schriver: "Polymérisation du zirconium(IV) en solution acide", *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 9, pp.2012-2014(1975).
19. V. P. Vasil'ev, E. V. Kozlovskii, G. L., Kokurina: "Thermodynamics of the mononuclear formation of zirconiumfluoride complexes in aqueous solution", *Russ. J. Inorg. Chem.*, 21, pp.1826-1828(1976).
20. A. J. Zielen: "The hydrolytic polymerization of zirconium", Ph. D. Thesis, University of California. Radiation Laboratory, (1953).
21. R. E. Connick, W. H. Reas: "The hydrolysis and polymerization of zirconium in perchloric acid solution", *J. Am. Chem. Soc.*, 73, pp.1171-1176(1951).
22. C. F. Baes Jr, R. E. Mesmer: "The hydrolysis of cations", Wiley & Sons, New York, (1976).
23. T. Sasaki, T. Kobayashi, I. Takagi, H. Moriyama: "Hydrolysis Constant and Coordination Geometry of Zirconium(IV)", *J. Nucl. Sci. Technol.*, 45, pp. 735-739(2008).
24. A. E. Levitt, H. Freund: "Solvent extraction of zirconium with tributyl phosphate", *J. Am. Chem. Soc.*, 78, pp.1545-1549(1956).
25. I. N. Marov, D. I. Ryabchikov: "Complex formation of Zr(IV) and Hf(IV) with chloride, nitrate, and oxalate ions", *Russ. J. Inorg. Chem.*, 7, pp. 533-539(1962).
26. J. Prášilová, J. Havlíček: "Determination of stability constants of some complexes of zirconium using dinonyl naphthalene sulphonic acid as liquid ion exchanger", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, pp.953-960(1970).
27. S. Tribalat, L. Schriver: "Étude de quelques complexes du zirconium(IV) et du hafnium(IV) au moyen de l'extraction des isopropyltropolonates par le chloroforme", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, pp.145-148(1976).
28. M. Altmaier, V. Neck, Th. Fanghänel: "Solubility of Zr(IV), Th(IV) and Pu(IV) hydrous oxides in  $CaCl_2$  solutions and the formation of ternary Ca-M(IV)-OH complexes", *Radiochim. Acta*, 96, pp. 541-550(2008).

Table 8 Thermodynamic data of Zr(IV) aqueous species selected by the authors for JAEA-TDB

Compound	${}_{-f}G_m^{\circ}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )#	Reaction	log <sub>10</sub> K <sup>o</sup>	${}_{-r}G_m^{\circ}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )#
Zr(cr)	0.000			
Zr <sup>4+</sup>	-528.509 ± 9.227	ZrO <sub>2</sub> (mono) + 4H <sup>+</sup> ⇌ #Zr <sup>4+</sup> + 2 H <sub>2</sub> O(l)	-7.000 ± 1.600	39.956 ± 9.133
ZrOH <sup>3+</sup>	-767.476 ± 9.312	Zr <sup>4+</sup> + H <sub>2</sub> O(l) ⇌ #ZrOH <sup>3+</sup> + H <sup>+</sup>	0.320 ± 0.220	-1.827 ± 1.256
Zr(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-1008.384 ± 11.034	Zr <sup>4+</sup> + 2 H <sub>2</sub> O(l) ⇌ #Zr(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2 H <sup>+</sup>	0.980 ± 1.060	-5.594 ± 6.051
Zr(OH) <sub>3</sub> (aq)	-1464.570 ± 13.391	Zr <sup>4+</sup> + 4 H <sub>2</sub> O(l) ⇌ #Zr(OH) <sub>3</sub> (aq) + 4 H <sup>+</sup>	-2.190 ± 1.700	12.051 ± 9.704
Zr(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-1785.818 ± 10.058	Zr <sup>4+</sup> + 6 H <sub>2</sub> O(l) ⇌ #Zr(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 6 H <sup>+</sup>	-29.000 ± 0.700	165.533 ± 3.996
Zr <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>8+</sup>	-2536.373 ± 27.735	3 Zr <sup>4+</sup> + 4 H <sub>2</sub> O(l) ⇌ #Zr <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>8+</sup> + 4 H <sup>+</sup>	0.400 ± 0.300	-2.283 ± 1.712
Zr <sub>3</sub> (OH) <sub>9</sub> <sup>3+</sup>	-3789.372 ± 27.688	3 Zr <sup>4+</sup> + 9 H <sub>2</sub> O(l) ⇌ #Zr <sub>3</sub> (OH) <sub>9</sub> <sup>3+</sup> + 9 H <sup>+</sup>	12.190 ± 0.080	-69.581 ± 0.457
Zr <sub>4</sub> (OH) <sub>8</sub> <sup>8+</sup>	-4048.377 ± 37.096	4 Zr <sup>4+</sup> + 8 H <sub>2</sub> O(l) ⇌ #Zr <sub>4</sub> (OH) <sub>8</sub> <sup>8+</sup> + 8 H <sup>+</sup>	6.520 ± 0.650	-37.216 ± 3.710
Zr <sub>4</sub> (OH) <sub>15</sub> <sup>+</sup>	-5742.950 ± 36.939	4 Zr <sup>4+</sup> + 15 H <sub>2</sub> O(l) ⇌ #Zr <sub>4</sub> (OH) <sub>15</sub> <sup>+</sup> + 15 H <sup>+</sup>	12.580 ± 0.240	-71.807 ± 1.370
Zr <sub>4</sub> (OH) <sub>16</sub> (aq)	-5956.173 ± 37.196	4 Zr <sup>4+</sup> + 16 H <sub>2</sub> O(l) ⇌ #Zr <sub>4</sub> (OH) <sub>16</sub> (aq) + 16 H <sup>+</sup>	8.390 ± 0.800	-47.890 ± 4.566
ZrF <sup>3+</sup>	-867.798 ± 9.262	Zr <sup>4+</sup> + F <sup>-</sup> ⇌ #ZrF <sup>3+</sup>	10.120 ± 0.070	-57.765 ± 0.400
ZrF <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-1197.440 ± 9.497	Zr <sup>4+</sup> + 2 F <sup>-</sup> ⇌ #ZrF <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	18.550 ± 0.310	-105.884 ± 1.769
ZrF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-1514.182 ± 9.704	Zr <sup>4+</sup> + 3 F <sup>-</sup> ⇌ #ZrF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	24.720 ± 0.380	-141.103 ± 2.169
ZrF <sub>4</sub> (aq)	1826.471 ± 9.901	Zr <sup>4+</sup> + 4 F <sup>-</sup> ⇌ #ZrF <sub>4</sub> (aq)	30.110 ± 0.400	-171.869 ± 2.283
ZrF <sub>5</sub> <sup>-</sup>	-2133.504 ± 10.082	Zr <sup>4+</sup> + 5 F <sup>-</sup> ⇌ #ZrF <sub>5</sub> <sup>-</sup>	34.600 ± 0.420	-197.498 ± 2.397
ZrF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	-2435.062 ± 10.354	Zr <sup>4+</sup> + 6 F <sup>-</sup> ⇌ #ZrF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	38.110 ± 0.430	-217.533 ± 2.454
ZrCl <sup>3+</sup>	-668.803 ± 9.234	Zr <sup>4+</sup> + Cl <sup>-</sup> ⇌ #ZrCl <sup>3+</sup>	1.590 ± 0.060	-9.076 ± 0.342
ZrCl <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-803.331 ± 9.331	Zr <sup>4+</sup> + 2 Cl <sup>-</sup> ⇌ #ZrCl <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2.170 ± 0.240	-12.386 ± 1.370
ZrCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>		Zr <sup>4+</sup> + 3 Cl <sup>-</sup> ⇌ #ZrCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	<b>3.000* ± 0.450</b>	-17.124 ± 2.569
ZrCl <sub>4</sub>		Zr <sup>4+</sup> + 4 Cl <sup>-</sup> ⇌ #ZrCl <sub>4</sub>	<b>-1.230* ± 0.500</b>	7.021 ± 2.854

Table 8 (continued)

Compound	$\div_r \bar{G}_m^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )#	Reaction	$\log_{10} K^\circ$	$\div_r \bar{G}_m^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )#
ZrSO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	-1312.698 ± 9.251	Zr <sup>4+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ⇌ #ZrSO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	7.040 ± 0.090	-40.185 ± 0.514
Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (aq)	-2082.389 ± 9.342	Zr <sup>4+</sup> + 2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ⇌ #Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (aq)	11.540 ± 0.210	-65.871 ± 1.199
Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-2842.147 ± 9.739	Zr <sup>4+</sup> + 3 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ⇌ #Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	14.300 ± 0.500	-81.625 ± 2.854
ZrNO <sub>3</sub> <sup>3+</sup>	-648.379 ± 9.248	Zr <sup>4+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ⇌ #ZrNO <sub>3</sub> <sup>3+</sup>	1.590 ± 0.080	-9.076 ± 0.457
Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-765.167 ± 9.316	Zr <sup>4+</sup> + 2 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ⇌ #Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2.640 ± 0.170	-15.069 ± 0.970
<b>Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup></b>		<b>Zr<sup>4+</sup> + 3 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ⇌ #Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup></b>	<b>1.040* ± 1.500</b>	<b>-5.936 ± 8.562</b>
Zr(CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	-2884.984 ± 10.962	Zr <sup>4+</sup> + 4 CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ⇌ #Zr(CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	42.900 ± 1.000	-244.875 ± 5.708
Ca <sub>2</sub> [Zr(OH) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>		Zr <sup>4+</sup> + 2Ca <sup>2+</sup> + 6 OH <sup>-</sup> ⇌ #Ca <sub>2</sub> [Zr(OH) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	61.400 ± 0.300	-350.472 ± 1.712
Ca <sub>3</sub> [Zr(OH) <sub>6</sub> ] <sup>4+</sup>		Zr <sup>4+</sup> + 3Ca <sup>2+</sup> + 6 OH <sup>-</sup> ⇌ #Ca <sub>3</sub> [Zr(OH) <sub>6</sub> ] <sup>4+</sup>	60.800 ± 0.300	-347.047 ± 1.712

\*tentative value



Table 9 Thermodynamic data of Zr(IV) solid species selected by the authors for JAEA-TDB

Compound	$\div_f \bar{G}_m$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )#	Reaction	$\log_{10} K^\circ$	$\div_r \bar{G}_m$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )#
ZrO <sub>2</sub> (monoclinic)	-1042.746 ± 1.313	ZrO <sub>2</sub> (mono) + 4 H <sup>+</sup> ⇌ #Zr <sup>4+</sup> + 2 H <sub>2</sub> O(l)	-7.000 ± 1.600	39.956 ± 9.133
ZrO <sub>2</sub> (am,fresh)		Zr <sup>4+</sup> + 4 H <sub>2</sub> O(l) ⇌ #ZrO <sub>2</sub> (am,fresh) + 4 H <sup>+</sup>	3.24 ± 0.100	-18.494 ± 0.571
η-ZrF <sub>4</sub> #	-1810.119 ± 1.322	Zr <sup>4+</sup> + 4 HF(aq) ⇌ #η-ZrF <sub>4</sub> + 4 H <sup>+</sup>	19.110 ± 0.400	-109.081 ± 2.283
Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·9H <sub>2</sub> O (cr)	-3008.762 ± 2.607	Zr <sup>4+</sup> + 9H <sub>2</sub> O(l) ⇌ #2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ⇌ #Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·9H <sub>2</sub> O(cr)	11.250 ± 0.096	-64.215 ± 0.548
ZrSiO <sub>4</sub> (cr)#	-1919.712 ± 3.115	Zr <sup>4+</sup> + SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> ⇌ #ZrSiO <sub>4</sub> (cr)	42.200 ± 0.800	-240.879 ± 4.566

This is a blank page.

# 国際単位系 (SI)

表1. SI基本単位

基本量	SI基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m <sup>2</sup>
体積	立方メートル	m <sup>3</sup>
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s <sup>2</sup>
波数	毎メートル	m <sup>-1</sup>
密度, 質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m <sup>3</sup>
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m <sup>2</sup>
比体積	立方メートル毎キログラム	m <sup>3</sup> /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m <sup>2</sup>
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
量濃度 <sup>(a)</sup> , 濃度	モル毎立方メートル	mol/m <sup>3</sup>
質量濃度	キログラム毎立方メートル	kg/m <sup>3</sup>
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m <sup>2</sup>
屈折率 <sup>(b)</sup>	(数字の)	1
比透磁率 <sup>(b)</sup>	(数字の)	1

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) とよばれる。  
 (b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

組立量	SI組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン <sup>(b)</sup>	rad	1 <sup>(b)</sup>	m/m
立体角	ステラジアン <sup>(b)</sup>	sr <sup>(e)</sup>	1 <sup>(b)</sup>	m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup>
周波数	ヘルツ <sup>(d)</sup>	Hz		s <sup>-1</sup>
力	ニュートン	N		m kg s <sup>-2</sup>
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>	m <sup>-1</sup> kg s <sup>-2</sup>
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N m	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup>
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s	m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup>
電荷, 電気量	クーロン	C		s A
電位差 (電圧), 起電力	ボルト	V	W/A	m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup>
静電容量	ファラド	F	C/V	m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>4</sup> A <sup>2</sup>
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup> A <sup>-2</sup>
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V	m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>3</sup> A <sup>2</sup>
磁束	ウェーバ	Wb	Vs	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> A <sup>-1</sup>
磁束密度	テスラ	T	Wb/m <sup>2</sup>	kg s <sup>-2</sup> A <sup>-1</sup>
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> A <sup>-2</sup>
セルシウス温度	セルシウス度 <sup>(e)</sup>	°C		K
光度	ルーメン	lm	cd sr <sup>(e)</sup>	cd
放射線量の放射能 <sup>(f)</sup>	ベクレル <sup>(d)</sup>	Bq		s <sup>-1</sup>
吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量	シーベルト <sup>(g)</sup>	Sv	J/kg	m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>
酵素活性	カタール	kat		s <sup>-1</sup> mol

(a) SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコヒーレントではない。  
 (b) ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明示されない。  
 (c) 測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。  
 (d) ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。  
 (e) セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。  
 (f) 放射性核種の放射能 (activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。  
 (g) 単位シーベルト (PV,2002,70,205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

表4. 単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI組立単位		
	名称	記号	SI基本単位による表し方
粘り度	パスカル秒	Pa s	m <sup>-1</sup> kg s <sup>-1</sup>
力のモーメント	ニュートンメートル	N m	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup>
表面張力	ニュートン毎メートル	N/m	kg s <sup>-2</sup>
角速度	ラジアン毎秒	rad/s	m m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> =s <sup>-1</sup>
角加速度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s <sup>2</sup>	m m <sup>-1</sup> s <sup>-2</sup> =s <sup>-2</sup>
熱流密度, 放射照度	ワット毎平方メートル	W/m <sup>2</sup>	kg s <sup>-3</sup>
熱容量, エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m <sup>3</sup>	m <sup>-1</sup> kg s <sup>-2</sup>
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m kg s <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup>
電荷密度	クーロン毎立方メートル	C/m <sup>3</sup>	m <sup>-3</sup> s A
表面電荷	クーロン毎平方メートル	C/m <sup>2</sup>	m <sup>-2</sup> s A
電束密度, 電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m <sup>2</sup>	m <sup>-2</sup> s A
誘電率	ファラド毎メートル	F/m	m <sup>-3</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>4</sup> A <sup>2</sup>
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s <sup>-2</sup> A <sup>-2</sup>
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> mol <sup>-1</sup>
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
照射線量 (X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg <sup>-1</sup> s A
吸収線量	グレイ毎秒	Gy/s	m <sup>2</sup> s <sup>-3</sup>
放射強度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m <sup>4</sup> m <sup>-2</sup> kg s <sup>-3</sup> =m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup>
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m <sup>2</sup> sr)	m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup> kg s <sup>-3</sup> =kg s <sup>-3</sup>
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m <sup>3</sup>	m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> mol

表5. SI接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 <sup>24</sup>	ヨタ	Y	10 <sup>1</sup>	デシ	d
10 <sup>21</sup>	ゼタ	Z	10 <sup>-2</sup>	センチ	c
10 <sup>18</sup>	エクサ	E	10 <sup>-3</sup>	ミリ	m
10 <sup>15</sup>	ペタ	P	10 <sup>-6</sup>	マイクロ	μ
10 <sup>12</sup>	テラ	T	10 <sup>-9</sup>	ナノ	n
10 <sup>9</sup>	ギガ	G	10 <sup>-12</sup>	ピコ	p
10 <sup>6</sup>	メガ	M	10 <sup>-15</sup>	フェムト	f
10 <sup>3</sup>	キロ	k	10 <sup>-18</sup>	アト	a
10 <sup>2</sup>	ヘクト	h	10 <sup>-21</sup>	ゼプト	z
10 <sup>1</sup>	デカ	da	10 <sup>-24</sup>	ヨクト	y

表6. SIに属さないが、SIと併用される単位

名称	記号	SI単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1 h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	'	1'=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648000) rad
ヘクタール	ha	1 ha=1hm <sup>2</sup> =10 <sup>4</sup> m <sup>2</sup>
リットル	L, l	1 L=11=1dm <sup>3</sup> =10 <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> =10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup>
トン	t	1 t=10 <sup>3</sup> kg

表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI単位で表される数値
電子ボルト	eV	1eV=1.602 176 53(14)×10 <sup>-19</sup> J
ダルトン	Da	1Da=1.660 538 86(28)×10 <sup>-27</sup> kg
統一原子質量単位	u	1u=1 Da
天文単位	ua	1ua=1.495 978 706 91(6)×10 <sup>11</sup> m

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1MPa=100kPa=10 <sup>5</sup> Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1mmHg=133.322Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10 <sup>-10</sup> m
海里	M	1 M=1852m
バイン	b	1 b=100fm <sup>2</sup> =(10 <sup>-12</sup> cm) <sup>2</sup> =10 <sup>-28</sup> m <sup>2</sup>
ノット	kn	1 kn=(1852/3600)m/s
ネーパ	Np	SI単位との数値的な関係は、 対数量の定義に依存。
ベレル	B	
デジベル	dB	

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI単位で表される数値
エルグ	erg	1 erg=10 <sup>-7</sup> J
ダイン	dyn	1 dyn=10 <sup>-5</sup> N
ポアズ	P	1 P=1 dyn s cm <sup>-2</sup> =0.1Pa s
ストークス	St	1 St=1cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> =10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
スチルブ	sb	1 sb=1cd cm <sup>-2</sup> =10 <sup>-4</sup> cd m <sup>-2</sup>
フオトル	ph	1 ph=1cd sr cm <sup>-2</sup> 10 <sup>4</sup> lx
ガール	Gal	1 Gal=1cm s <sup>-2</sup> =10 <sup>-2</sup> ms <sup>-2</sup>
マクスウェル	Mx	1 Mx=1G cm <sup>2</sup> =10 <sup>-8</sup> Wb
ガウス	G	1 G=1Mx cm <sup>-2</sup> =10 <sup>-4</sup> T
エルステッド <sup>(c)</sup>	Oe	1 Oe ≙ (10 <sup>3</sup> /4π)A m <sup>-1</sup>

(c) 3系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「≙」は対応関係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例

名称	記号	SI単位で表される数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 <sup>10</sup> Bq
レントゲン	R	1 R=2.58×10 <sup>-4</sup> C/kg
ラド	rad	1 rad=1cGy=10 <sup>-2</sup> Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 <sup>-2</sup> Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 <sup>-9</sup> T
フェルミ	f	1フェルミ=1 fm=10 <sup>-15</sup> m
メートル系カラット		1メートル系カラット = 200 mg = 2×10 <sup>-4</sup> kg
トル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
カロリ	cal	1cal=4.1858J (「15°C」カロリ), 4.1868J (「IT」カロリ), 4.184J (「熱化学」カロリ)
マイクロン	μ	1 μ=1μm=10 <sup>-6</sup> m

