

**Sr および Ra の液中化学種および固相種の
熱力学データの検討**

Evaluation of Thermodynamic Data of Aqueous Species and Compounds
for Strontium and Radium

吉田 泰 北村 暁

Yasushi YOSHIDA and Akira KITAMURA

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

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

© Japan Atomic Energy Agency, 2010

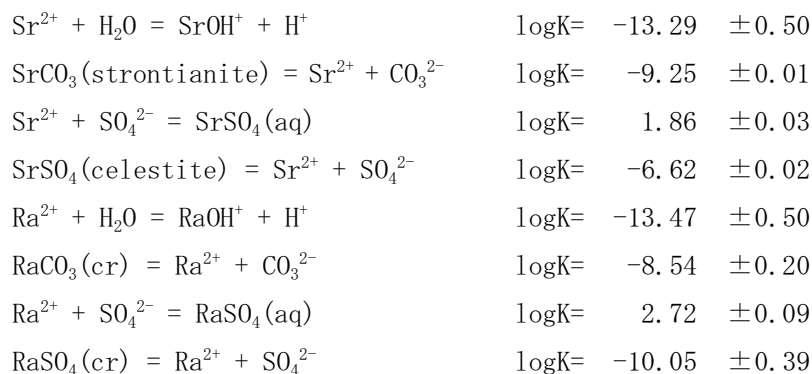
Sr および Ra の液中化学種および固相種の熱力学データの検討

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

吉田 泰*, 北村 暁

(2009年12月18日受理)

地層処分システムの性能評価解析に用いられる熱力学データで整備が必要な元素として、ストロンチウムおよびラジウムがあげられる。ストロンチウムは地層処分相当の TRU 廃棄物処分における評価対象元素となっている。一方、ラジウムは、ガラス固化体に豊富に含まれるアクチノイド元素の崩壊により供給され、地層処分システムの性能評価における重要元素の1つとされている。これらの元素を含む化学種について、JAEA の熱力学データの選定基準を満足し、地層処分システムの性能評価解析で想定される化学反応に対応できる網羅性を有する熱力学データの整備が必要である。そのため文献調査を行い、ストロンチウムおよびラジウムの液中化学種および固相種について、加水分解種、硫酸錯体、炭酸塩固相および硫酸塩固相について熱力学データの選定を行った。選定値は以下の通りである。



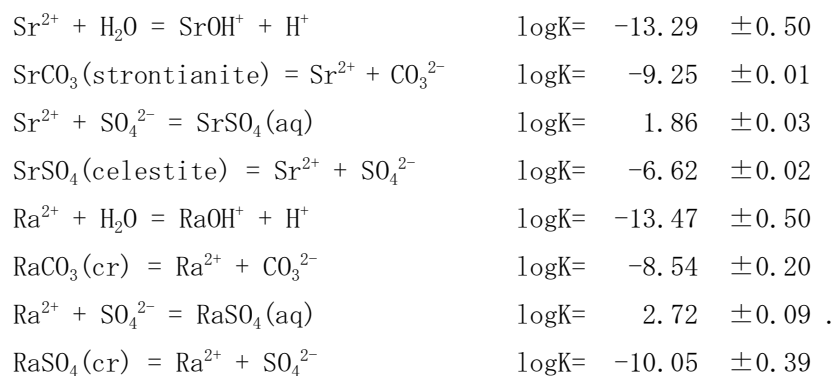
Evaluation of Thermodynamic Data of Aqueous Species and Compounds for Strontium
and Radium

Yasushi YOSHIDA* and Akira KITAMURA

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

(Received December 18, 2009)

Reliable thermodynamic data of strontium and radium are required for performance assessment of geological disposal system. Strontium is one of the important elements for performance assessment of geological disposal of TRU waste. Radium is an important element in HLW disposal system as a daughter of actinides. Review of thermodynamic data of strontium and radium obtained from literature survey has been performed, and those of hydrolysis species, sulfate complexes, carbonates and sulfates have been selected as follows:



Keywords : Thermodynamic Data, Strontium, Radium, Geological Disposal

* Inspection Development Company Ltd.

目次

1.	はじめに	1
1. 1	Sr および Ra の熱力学データ整備の重要性	1
1. 2	Sr および Ra の熱力学データ収集状況	1
1. 2. 1	JNC-TDB における Sr の熱力学データ	2
1. 2. 2	JNC-TDB における Ra の熱力学データ	2
2.	熱力学データの選定	4
2. 1	熱力学データ選定方針の概要	4
2. 2	Sr の化学種に対する熱力学データの選定	5
2. 2. 1	Sr-OH 錯体における生成定数の評価	5
2. 2. 2	Sr-HCO ₃ /CO ₃ 錯体における生成定数の評価	5
2. 2. 3	SrCO ₃ (strontianite) の溶解度積の評価	5
2. 2. 4	SrSO ₄ (aq) の生成定数および SrSO ₄ (celestite) の溶解度積の評価	8
2. 3	Ra の化学種に対する熱力学データの選定	8
2. 3. 1	Ra-OH 錯体の生成定数の評価	9
2. 3. 2	Ra-HCO ₃ /CO ₃ 錯体における生成定数の評価	9
2. 3. 3	RaCO ₃ (cr) の溶解度積の評価	9
2. 3. 4	RaSO ₄ (aq) の生成定数および RaSO ₄ (cr) の溶解度積の評価	13
3.	まとめ	14
	参考文献	15
	付録 A. CaOH ⁺ の生成定数と方解石の溶解度積の評価	17
A. 1	CaOH ⁺ の生成定数と方解石の溶解度積の導出	17
A. 1. 1	Ca-OH 錯体における生成定数の評価	17
A. 1. 2	CaCO ₃ (calcite) の溶解度積の評価	17
A. 2	まとめ	20
	参考文献	21
	付録 B. Ca, Sr および Ba 液中化学種および固相種のギブズの生成自由エネルギー導出	22
B. 1	液中化学種および固相種のギブズの自由エネルギー	22
	参考文献	23

Contents

1. Introduction	1
1.1 Purpose of development of thermodynamic data for Sr and Ra	1
1.2 Status of thermodynamic data for Sr and Ra in JNC-TDB	1
1.2.1 Thermodynamic data of Sr in JNC-TDB	2
1.2.2 Thermodynamic data of Ra in JNC-TDB	2
2. Selection of thermodynamic data	4
2.1 Guideline of data selection	4
2.2 Estimation of thermodynamic data of Sr species	5
2.2.1 Estimation of formation constant of Sr-OH complex	5
2.2.2 Estimation of formation constant of Sr-HCO ₃ /CO ₃ complex	5
2.2.3 Estimation of solubility product of SrCO ₃ (strontianite)	5
2.2.4 Estimation of formation constant of SrSO ₄ (aq) and solubility product of SrSO ₄ (celestite)	8
2.3 Estimation of thermodynamic data of Ra species	8
2.3.1 Estimation of formation constant of Sr-OH complex	9
2.3.2 Estimation of formation constant of Ra-HCO ₃ /CO ₃ complex	9
2.3.3 Estimation of solubility product of RaCO ₃ (cr)	9
2.3.4 Estimation of formation constant of RaSO ₄ (aq) and solubility product of RaCO ₃ (cr)	13
3. Conclusions	14
References	15
Appendix A. Estimation of formation constant of CaOH ⁺ and solubility product of CaCO ₃ (calcite)	17
A.1 Determination of formation constant of CaOH ⁺ and solubility product of CaCO ₃ (calcite)	17
A.1.1 Estimation of formation constant of Ca-OH complex	17
A.1.2 Estimation of solubility product of CaCO ₃ (calcite)	17
A.2 Conclusions	20
References	21
Appendix B. Derivation of Gibbs free energy of aqueous species and solids of Ca, Sr and Ra	22
B.1 Gibbs free energy of aqueous species and solids	22
Reference	23

表リスト

Table 1-1. JNC-TDB で設定されている Ca, Sr, Ba および Ra の化学種および 出典	3
Table 2-1. 温度および炭酸分圧を制御した溶解度実験で得られた pH および Sr 濃度	7
Table 2-2. 計算により得られたイオン強度, 活量係数, 活量および 溶解度積	7
Table 2-3. 温度および炭酸分圧を制御した溶解度実験で得られた pH および Ba 濃度	11
Table 2-4. 計算により得られたイオン強度, 活量係数, 活量および 溶解度積	12
Table 3. 選定された Sr, Ba および Ra の熱力学データ	14
Table A-1. 温度および炭酸分圧を制御した溶解度で得られた pH および Ca 濃度	19
Table A-2. 計算により得られたイオン強度, 活量係数, 活量および 溶解度積	20
Table A-3. データ選定を行った CaOH^+ 錯体の生成定数と $\text{CaCO}_3(\text{calcite})$ の 溶解度積	20
Table B-1. $\Delta_f G^0$ 算出に用いたデータ	22
Table B-2. 評価を行った液中化学種および固相種の $\Delta_f G^0$	23

This is a blank page.

1. はじめに

1.1 Sr および Ra の熱力学データ整備の重要性

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムにおいて、ガラス固化体中に均質に混合された放射性核種はガラスとの調和溶解により地下水に溶出する。溶出した核種は、地下水における核種を含む固相の生成や鉱物表面における収着反応により、その移行が制限される¹⁾。固相の生成は、核種を含む溶解度制限固相の溶解度積を用いた溶解度計算により評価され、鉱物表面における収着反応については、核種の錯体形成反応に対する平衡定数を用いた化学種分配計算の結果よりその傾向性が評価される。溶解度計算や化学種分配計算は、熱力学データベースを用いた地球化学計算により行われる。

熱力学データベースとは、液相、固相および気相の化学種の化学反応式に対する平衡定数、ギブズの自由エネルギー、エンタルピーやエントロピーなどの熱力学データを取りまとめたものである。地球化学計算の信頼性は、熱力学データベースの信頼性に主に依存している。したがって、信頼性の高い熱力学データを整備した熱力学データベースを構築する必要がある。

地層処分システムの性能評価解析に用いる熱力学データにおいて、整備が必要な重要元素として、Ra や Sr があげられる。Ra は高レベル放射性廃棄物の地層処分における評価対象元素となっている。Sr は TRU 廃棄物処分において対象元素となっており、地層処分対象の TRU 廃棄物についての地層処分の性能評価を行ううえで重要な元素である。

第2次取りまとめ¹⁾において熱力学データを取りまとめたデータベース(JNC-TDB)²⁾では、Ra や Sr を含む化学種について、平衡定数データベースである Parkhurst (1995)³⁾や Cross et al. (1987)⁴⁾より平衡定数の値を引用していた。しかしながら、平衡定数をこれらの平衡定数データベースより引用した根拠が明白に示されていないため、データ選定理由について追跡性が担保されておらず、また、JAEA で規定する熱力学データの選定基準⁵⁾を、Parkhurst (1995)³⁾や Cross et al. (1987)⁴⁾のデータは満足していない場合があり、それらのデータについては信頼性の確認が必要となる。そのため、本研究では、地層処分システムにおける性能評価に必要な Sr および Ra の熱力学データについて既往の報告値を参考に検討し、選定値を設定することとした。

1.2 Sr および Ra の熱力学データ収集状況

Sr および Ra の化学種についての平衡反応式に対する平衡定数の値は、第2次取りまとめ溶解度計算用熱力学データベース(以後「JNC-TDB」と称する)²⁾に整備されている。JNC-TDB に整備されているデータの内容を以下に示す。

1.2.1 JNC-TDB における Sr の熱力学データ

JNC-TDB で整備されている Sr の化学種とその引用文献を Table 1-1 に示す。液中化学種として Sr-OH 錯体、Sr-CO₃/HCO₃ 錯体および Sr-SO₄ 錯体の生成定数が整備されている。また、固相については、SrCO₃(strontianite)、SrSO₄(celestite)のほか、Sr(OH)₂(s)、SrSO₄(s)および SrCO₃(s)について反応式に対する溶解度積が整備されている。

これらのデータは、平衡定数データベースであり、データ選定についての記述が示されている Parkhurst (1995)³⁾や Cross et al. (1987)⁴⁾より引用されたものである。しかしながら、JAEA の熱力学データ選定の基準⁵⁾とは異なる部分もあるため、今回、Sr の化学種について、熱力学データの選定を再度実施し選定根拠やデータ品質を明示し透明性の高いデータの整備を行うこととした。

1.2.2 JNC-TDB における Ra の熱力学データ

JNC-TDB では、Ra の溶液化学種について、Ra²⁺、RaOH⁺および RaSO₄(aq)の生成定数が、固相種について、RaCO₃(s)および RaSO₄(s)の溶解度積が整備されている (Table 1-1)。これら化学種の熱力学データは、Cross et al. (1987)⁴⁾の値を引用している。Cross et al. (1987)⁴⁾は平衡反応式に対する平衡定数データベースであるが、JNC-TDB²⁾では、前述の Sr の場合と同様に、このデータベースからの値の引用についての根拠は明示されていない。Cross et al. (1987)⁴⁾および Parkhurst (1995)³⁾における熱力学データの選定基準は JAEA の選定基準⁵⁾と異なっており、そのため、Ra の化学種についても、熱力学データ選定を再度行い、選定根拠やデータ品質を明示し、透明性の高いデータの整備を行うこととした。

後述するが、Ra の化学種については熱力学データの導出に必要な溶解度実験の結果が報告されていないため、熱力学データの選定にあたっては、化学的特性が類似している Ba の熱力学データを参考にする必要がある。そのため Ba の化学種の熱力学データの検討も実施した。JNC-TDB においては、Ba の液相種は BaOH⁺が整備されており、固相種には BaSO₄(barite)が整備されている (Table 1-1)。これらのデータは Parkhurst (1995)³⁾のデータを引用しているが、JNC-TDB にはその選定根拠が不明瞭であるため、Ba の化学種についても、熱力学データの選定を試みた。

Table 1-1. JNC-TDB で設定されている Ca、Sr、Ba および Ra の化学種および出典

元素	化学種	出典
Sr	SrOH^+	Parkhurst (1995) ³⁾
	$\text{Sr}(\text{OH})_2(\text{aq})$	Cross et al. (1987) ⁴⁾
	SrHCO_3^+	Parkhurst (1995) ³⁾
	$\text{SrCO}_3(\text{aq})$	Parkhurst (1995) ³⁾
	$\text{SrSO}_4(\text{aq})$	Parkhurst (1995) ³⁾
	$\text{SrCO}_3(\text{strontianite})$	Parkhurst (1995) ³⁾
	$\text{SrSO}_4(\text{celestite})$	Parkhurst (1995) ³⁾
	$\text{Sr}(\text{OH})_2(\text{s})$	Cross et al. (1987) ⁴⁾
	$\text{SrSO}_4(\text{s})$	Cross et al. (1987) ⁴⁾
	$\text{SrCO}_3(\text{s})$	Cross et al. (1987) ⁴⁾
Ra	RaOH^+	Cross et al. (1987) ⁴⁾
	$\text{RaSO}_4(\text{aq})$	Cross et al. (1987) ⁴⁾
	$\text{RaSO}_4(\text{s})$	Cross et al. (1987) ⁴⁾
	$\text{RaCO}_3(\text{s})$	Cross et al. (1987) ⁴⁾
Ba	BaOH^+	Parkhurst (1995) ³⁾
	$\text{BaSO}_4(\text{barite})$	Parkhurst (1995) ³⁾

添字(aq)は電荷が0である溶液化学種、(s)は結晶の形が不明である固相種を示す

2. 熱力学データの選定

2.1. 熱力学データ選定方針の概要

原子力機構では、高レベル放射性廃棄物の地層処分において放射性化学種の移行に影響を与える化学的反応を解析するために熱力学データベース（以後「JAEA-TDB」と称する）の開発を行っている⁵⁾。JAEA-TDBはYui et al. (1999)²⁾により作成されたJNC-TDBの内容を再度検討するとともに新たな知見を取り込んだ熱力学データベースである。JAEA-TDBにて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°)、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) の掲載を必須とし、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。

熱力学データを掲載する化学形は、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。有機配位子に対する錯生成定数は、OECD/NEAの熱力学データベース (NEA-TDB) の掲載値⁶⁾のみを掲載対象として検討する。性能評価上の対象元素ではないものの掲載を必要とする熱力学データについては、NEA-TDBに掲載されているauxiliary data (放射性元素を含む化学種以外の化学種データ)⁶⁾を用いるものとする。

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-1⁷⁾) 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 (例えばNEA-TDB⁶⁾、Nagra/PSI-TDB⁸⁾、Lothenbach et al.⁹⁾) が整備されているものについては、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ことを許可する。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。

実験データが存在せず、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。

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 (specific ion interaction theory、以下「SIT」と称する)⁶⁾に基づくモデルを用いることとする。

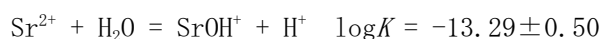
2.2. Sr の化学種に対する熱力学データの選定

地下水中では、OH⁻やHCO₃⁻/CO₃²⁻といったイオンが存在し、また、SO₄²⁻イオンも一般的である¹⁰⁾。よって、熱力学データの整備について検討を行う Sr の錯体は、Sr-OH、Sr-CO₃/HCO₃ および Sr-SO₄ とし、固相については、SrCO₃(s) および SrSO₄(s) とする。

2.2.1 Sr-OH 錯体における生成定数の評価

Sr-OH 錯体については、Baes and Mesmer (1976)¹¹⁾において実験値から導出した SrOH⁺錯体の生成定数が報告されている。この実験は電解セルによる電位差の変化から平衡定数を評価している。イオン強度の補正について詳細な検討がなされているものの、値は溶解度実験により得られたものではなく、また、SrOH⁺錯体の存在を直接的に確認したものではないため、十分に信頼性の高いデータとはいえない。

しかしながら、セメント反応溶液などの pH の高い環境では、SrOH⁺錯体の生成が予想されるため、地層処分システムにおける解析の必要性から暫定値として Baes and Mesmer (1976)¹¹⁾による SrOH⁺の生成定数を採用する。また、誤差は報告されていないため、不確実性の大きな値として、±0.5 を誤差として与える。



Sr(OH)₂(aq)については、高 pH 領域においても支配化学種になることはないと考えられるため採用しない。

2.2.2 Sr-HCO₃/CO₃ 錯体における生成定数の評価

Sr-HCO₃/CO₃ 錯体においては、SrCO₃(aq) および SrHCO₃⁺について検討を行う。これらの化学種の生成定数は Busenberg et al. (1984)¹²⁾により報告されている。彼らの実験では、Sr-HCO₃ 溶液における pH やアルカリ度の変化を測定し、その結果から SrHCO₃⁺ および SrCO₃(aq) の平衡定数を推定している。しかし、Busenberg et al. (1984)¹²⁾の実験では、SrHCO₃⁺ や SrCO₃(aq) の存在を直接確認しておらず、Sr-HCO₃/CO₃ 錯体が生成されているか不明である。そのためこれらの化学種は採用しないこととする。

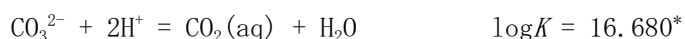
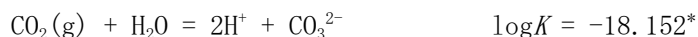
2.2.3 SrCO₃(strontianite) の溶解度積の評価

SrCO₃(strontianite)の溶解度積は Busenberg et al. (1984)¹²⁾に報告されている。彼らの実験では、炭酸ガスのバブリングにより炭酸分圧を一定にした条件において、SrCO₃(strontianite)を溶解度制限固相とし、平衡状態における全 Sr 濃度、pH および炭酸分圧より溶解度積を導出している。しかしながら、SrCO₃(strontianite)の溶解度積導出の際に、2.1.2 節で指摘した、SrHCO₃⁺ および SrCO₃(aq) の平衡定数を考慮したモデルにより実験結果が評価されており、溶解度積が正しく導出されていない可能性がある。本研究では、

Busenberg et al. (1984)¹²⁾の溶解度実験の結果を用いて、 SrHCO_3^+ および $\text{SrCO}_3(\text{aq})$ を考慮しない条件において $\text{SrCO}_3(\text{strontianite})$ の溶解度積の導出を行った。

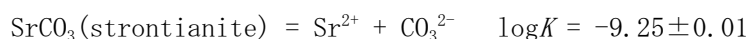
Busenberg et al. (1984)¹²⁾では炭酸分圧を 1 atm で固定し、方解石の溶解沈殿反応の結果、Sr 濃度が一定になった条件での炭酸分圧、pH および全 Sr 濃度を報告している。 $\text{SrCO}_3(\text{strontianite})$ の溶解度積導出に用いた炭酸分圧、pH および全 Sr 濃度の値を Table 2-1 に示す。

$\text{SrCO}_3(\text{strontianite})$ の溶解度積導出に際しては、



* 吉田・柴田(2005)¹⁴⁾ (Grenthe et al., 1995¹³⁾ の auxiliary data の $\Delta_f G^\circ$ に基づき $\log K$ を算出) より引用

の反応を考慮した。Sr の溶液化学種は Sr^{2+} のみが存在するとしたため、溶液中の全 Sr 濃度は $[\text{Sr}^{2+}]$ に等しいとする。活量補正については、 Sr^{2+} に対するイオン相互作用定数⁶⁾の報告値がなく、また、イオン強度が $0.013 \text{ mol kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ 程度であるので、Davies 活量係数補正式¹⁵⁾を適用した。本モデルにより導出されたイオン強度、活量係数、化学種の活量および溶解度積を Table 2-2 に示す。Table 2-2 に示す Sr-1 から Sr-10 の K_{sp} の値より $\text{SrCO}_3(\text{strontianite})$ の平衡定数と誤差 (2σ) は、



となった。この値は、JNC-TDB で採用されている値 (-9.27) と同程度の値である。

Table 2-1. 温度および炭酸分圧を制御した溶解度実験で得られた pH および Sr 濃度*

Case	温度, °C	PCO ₂ , atm	Total Sr mol kg _{H2O} ⁻¹	pH
Sr-1	25	0.9617	4.60×10 ⁻³	5.735
Sr-2	25	0.9595	4.57×10 ⁻³	5.734
Sr-3	25	0.9592	4.60×10 ⁻³	5.736
Sr-4	25	0.9614	4.56×10 ⁻³	5.732
Sr-5	25	0.9613	4.56×10 ⁻³	5.732
Sr-6	25	0.9511	4.56×10 ⁻³	5.737
Sr-7	25	0.9511	4.58×10 ⁻³	5.738
Sr-8	25	0.9545	4.57×10 ⁻³	5.736
Sr-9	25	0.9551	4.56×10 ⁻³	5.735
Sr-10	25	0.9542	4.55×10 ⁻³	5.734

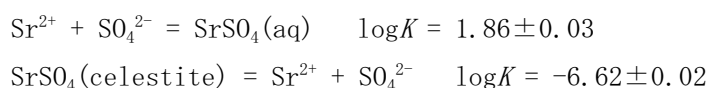
* Busenberg et al. (1984)¹²⁾の Table 5 より溶解度実験の結果を引用

Table 2-2. 計算により得られたイオン強度、活量係数、活量および溶解度積

Case	イオン強度 mol kg _{H2O} ⁻¹	活量係数 電荷±1	活量係数 電荷±2	CO ₂ (aq)活量 mol kg _{H2O} ⁻¹	HCO ₃ ⁻ 活量 mol kg _{H2O} ⁻¹	CO ₃ ²⁻ 活量 mol kg _{H2O} ⁻¹	Sr ²⁺ 活量 mol kg _{H2O} ⁻¹	logK _{sp}
Sr-1	1.36×10 ⁻²	0.89	0.62	3.24×10 ⁻²	7.82×10 ⁻³	2.00×10 ⁻⁷	2.85×10 ⁻³	-9.24
Sr-2	1.36×10 ⁻²	0.89	0.62	3.24×10 ⁻²	7.78×10 ⁻³	1.99×10 ⁻⁷	2.86×10 ⁻³	-9.25
Sr-3	1.36×10 ⁻²	0.89	0.62	3.24×10 ⁻²	7.81×10 ⁻³	2.00×10 ⁻⁷	2.85×10 ⁻³	-9.24
Sr-4	1.36×10 ⁻²	0.89	0.62	3.24×10 ⁻²	7.76×10 ⁻³	1.97×10 ⁻⁷	2.85×10 ⁻³	-9.25
Sr-5	1.36×10 ⁻²	0.89	0.62	3.24×10 ⁻²	7.76×10 ⁻³	1.97×10 ⁻⁷	2.85×10 ⁻³	-9.25
Sr-6	1.36×10 ⁻²	0.89	0.62	3.21×10 ⁻²	7.77×10 ⁻³	2.00×10 ⁻⁷	2.86×10 ⁻³	-9.24
Sr-7	1.35×10 ⁻²	0.89	0.62	3.21×10 ⁻²	7.78×10 ⁻³	2.01×10 ⁻⁷	2.84×10 ⁻³	-9.24
Sr-8	1.36×10 ⁻²	0.89	0.62	3.22×10 ⁻²	7.78×10 ⁻³	1.99×10 ⁻⁷	2.86×10 ⁻³	-9.24
Sr-9	1.36×10 ⁻²	0.89	0.62	3.22×10 ⁻²	7.76×10 ⁻³	1.99×10 ⁻⁷	2.85×10 ⁻³	-9.25
Sr-10	1.35×10 ⁻²	0.89	0.62	3.22×10 ⁻²	7.74×10 ⁻³	1.98×10 ⁻⁷	2.85×10 ⁻³	-9.25
							logK _{sp} の平均	-9.25
							誤差, 2σ	0.01

2.2.4 SrSO₄(aq)の生成定数およびSrSO₄(celestite)の溶解度積の評価

SrSO₄(aq)の生成定数およびSrSO₄(celestite)の溶解度積は Felmy et al. (1990)¹⁶⁾により報告されている。SrSO₄(celestite)を用い、イオン強度を固定した条件で溶解度を測定し、SIT法⁶⁾によりイオン強度が0の条件における溶解度積を導出している。Felmy et al. (1990)¹⁶⁾の報告値はJAEAの熱力学データ選定の基準(溶解度実験によりデータを取得し、高イオン強度からの活量係数補正により熱力学データの導出を行う⁵⁾)を満たしている。よって、Felmy et al. (1990)¹⁶⁾のSrSO₄(aq)の生成定数およびSrSO₄(celestite)の溶解度積の値を採用する。



2.3 Raの化学種に対する熱力学データの選定

Raの化学種については、熱力学データを導出するために必要となる溶解度実験の結果が報告されていない。そのため、Raの化学的特性を考慮した評価値の適用を検討する。

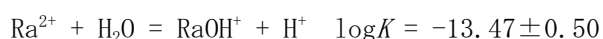
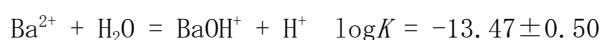
アルカリ土類金属の溶液化学種については、生成定数が元素のイオン半径の関数として評価されている^{17, 18)}。特にCa、SrおよびBa錯体の生成定数については、イオン半径の変化とよい相関が確認されている。BaとRaのイオン半径を比較すると、配位数が8の場合、 $1.42 \times 10^{-10}\text{m}$ および $1.48 \times 10^{-10}\text{m}$ ¹⁹⁾となり、イオン半径の値が同程度となることから、Baの錯体の平衡定数をRaの平衡定数に適用することが妥当であると考えられる。よって、本研究では、Baの錯体の平衡定数をRaに適用することを検討する。

RaCO₃(cr)およびRaSO₄(cr)についても溶解度実験により取得された信頼性の高い結果は報告されていない。したがって、同属元素の化学的類似性に基づいた評価値の適用を検討する。アルカリ土類金属で構成され、結晶構造が同一である鉱物において、固相のギブスの自由エネルギーの変化をイオン半径や元素の生成自由エネルギーの関数として評価するモデルを Sverjensky and Molling (1992)²⁰⁾が報告している。Sverjensky and Molling (1992)²⁰⁾の評価において炭酸塩では、CaCO₃(calcite)、SrCO₃(strontianite)、BaCO₃(witherite)およびRaCO₃(s)について、硫酸塩では、SrSO₄(celestite)、BaSO₄(barite)およびRaSO₄(cr)について、評価が行われ、ギブスの自由エネルギーが導出されている。ギブスの自由エネルギーの評価値は、実測値と整合した値となり、評価モデルの妥当性が示されている。また、RaCO₃(cr)およびRaSO₄(cr)のギブスの自由エネルギーの値はBaCO₃(witherite)およびBaSO₄(barite)の値と近い値となることが示されている。よって、RaCO₃(cr)およびRaSO₄(cr)のギブスの自由エネルギーはBaCO₃およびBaSO₄(barite)の値を適用することが妥当であると考えられる。

2.3.1 Ra-OH 錯体の生成定数の評価

溶解度の実験結果より、 RaOH^+ の生成定数を導出している報告値はないが、 BaOH^+ については、Baes and Mesmer (1976)¹¹⁾において、生成定数が報告されている。この実験は電解セルによる電位差により平衡定数を評価している。イオン強度の補正などについて詳細な検討がなされているものの、値は溶解度実験により得られたものではなく、また、Ba-OH 錯体の存在を直接的に確認したものではないため、十分に信頼性の高い報告値とはいえない。

しかしながら、セメント反応溶液などの pH の高い環境では、 BaOH^+ 錯体 (RaOH^+ 錯体) の生成が予想されるため、地層処分システムにおける性能評価上の必要性から暫定値として BaOH^+ の生成反応の生成定数を RaOH^+ の生成定数の値として採用する。誤差は報告されていないため、不確実性の大きな値として、 ± 0.5 を誤差として与える。



2.3.2 Ra- HCO_3/CO_3 錯体における生成定数の評価

$\text{RaCO}_3(\text{aq})$ および RaHCO_3^+ の生成定数は報告されていない。そのため、Ba と Ra には化学的類似性を利用して、 $\text{BaCO}_3(\text{aq})$ および BaHCO_3^+ の熱力学データの信頼性を評価し、 $\text{RaCO}_3(\text{aq})$ および RaHCO_3^+ の生成定数への適用を検討する。

$\text{BaCO}_3(\text{aq})$ および BaHCO_3^+ の生成定数は、Busenberg and Plummer (1986)²¹⁾により報告されている。これらの化学種の平衡定数は試験溶液の pH やアルカリ度の変化より導出されている。しかしながら、溶液中における $\text{BaCO}_3(\text{aq})$ および BaHCO_3^+ の存在を直接確認しておらず、Ba- HCO_3/CO_3 錯体が生成されているか不明である。よってこれらの化学種は採用しないこととする。

2.3.3 $\text{RaCO}_3(\text{cr})$ の溶解度積の評価

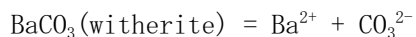
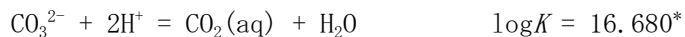
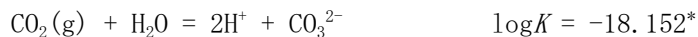
$\text{RaCO}_3(\text{cr})$ の熱力学データの導出に資する溶解度実験の結果が報告されていないため、 $\text{BaCO}_3(\text{withrite})$ の解離反応の $\log K$ を溶解度実験の報告値より導出し、その値を $\text{RaCO}_3(\text{cr})$ の溶解度積に適用することとする。

$\text{BaCO}_3(\text{witherite})$ の溶解度積は Busenberg and Plummer (1986)²¹⁾により報告されている。彼らの実験では、炭酸分圧を一定にした条件において $\text{BaCO}_3(\text{witherite})$ を制限固相とし、平衡状態における Ba 濃度、pH および炭酸分圧を測定し、溶解度積を導出している。しかしながら、 $\text{BaCO}_3(\text{witherite})$ の溶解度積導出時に 2.2.2 節で指摘した、 $\text{BaCO}_3(\text{aq})$ および BaHCO_3^+ の生成を考慮したモデルを用いており、溶解度積が正しく導出されていない可能性がある。本研究では、Busenberg and Plummer (1986)²¹⁾の結果を用いて、 $\text{BaCO}_3(\text{aq})$ および BaHCO_3^+ の生成を考慮しない条件において $\text{BaCO}_3(\text{witherite})$ の溶解度積の導出を行った。

Busenberg and Plummer (1986)²¹⁾では炭酸分圧を 1 atm で固定し、 $\text{BaCO}_3(\text{witherite})$ の溶

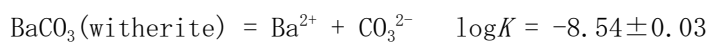
解沈殿反応の結果、Ba 濃度が一定になった条件で、炭酸分圧、pH および全 Ba 濃度を測定している。BaCO₃ (witherite) の溶解度積導出に用いた実験結果を Table 2-3 に示す。

BaCO₃(witherite) の溶解度積導出に際しては



* 吉田・柴田(2005)¹⁴⁾ (Grenthe et al., 1995¹³⁾ の auxiliary data の $\Delta_f G^\circ$ に基づき $\log K$ を算出) より引用

の反応を考慮した。Ba の溶液化学種は Ba²⁺ のみが存在するとしたため、全 Ba 濃度は [Ba²⁺] に等しいとした。活量補正については、Ba²⁺ に対するイオン相互作用定数¹³⁾ の報告値がなく、また、イオン強度が 0.025 mol kg_{H2O}⁻¹ 程度であるので、Davies 活量補正式¹⁵⁾ を適用した。本モデルにより導出されたイオン強度、活量係数、化学種の活量および溶解度積を Table 2-4 に示す。Table 2-4 に示す Ba-1 から Ba-15 の K_{sp} の値より BaCO₃(witherite) の溶解度積と誤差 (2σ) は、



となった。この値を RaCO₃(cr) として採用する。誤差については、Sverajensky and Molling (1992)²⁰⁾ で計算される BaCO₃(witherite) と RaCO₃(cr) の溶解度積の差

$$\left(\left| \log K_{sp, \text{BaCO}_3(\text{witherite})} - \log K_{sp, \text{RaCO}_3(\text{cr})} \right| \right) = (| (-8.52) - (-8.72) |) = 0.20$$

であり、この値が溶解度積の変動の範囲であると考え、±0.20 とした。

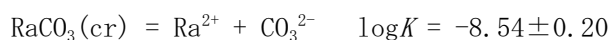


Table 2-3. 温度および炭酸分圧を制御した溶解度実験で得られた pH および Ba 濃度*

Case	温度, °C	P _{CO2} , atm	Total Sr mol kg _{H2O} ⁻¹	pH
Ba-1	25	0.9636	8.37 × 10 ⁻³	5.982
Ba-2	25	0.9646	8.32 × 10 ⁻³	5.983
Ba-3	25	0.9636	8.37 × 10 ⁻³	5.986
Ba-4	25	0.9637	8.456 × 10 ⁻³	5.986
Ba-5	25	0.9618	8.438 × 10 ⁻³	5.986
Ba-6	25	0.9607	8.42 × 10 ⁻³	5.985
Ba-7	25	0.9542	8.441 × 10 ⁻³	5.989
Ba-8	25	0.9641	8.471 × 10 ⁻³	5.986
Ba-9	25	0.9671	8.471 × 10 ⁻³	5.985
Ba-10	25	0.9670	8.447 × 10 ⁻³	5.984
Ba-11	25	0.2832	5.357 × 10 ⁻³	6.333
Ba-12	25	0.0944	3.56 × 10 ⁻³	6.644
Ba-13	25	0.0944	3.565 × 10 ⁻³	6.645
Ba-14	25	0.0287	2.232 × 10 ⁻³	6.969
Ba-15	25	0.0003	4.576 × 10 ⁻⁴	8.270

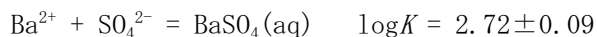
* Busenberg and Plummer (1986)²¹⁾の Table 3 より溶解度実験の結果を引用

Table 2-4. 計算により得られたイオン強度、活量係数、活量および溶解度積

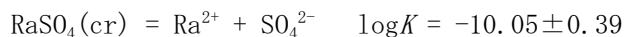
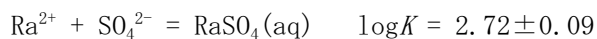
Case	イオン強度 mol kg _{H2O} ⁻¹	活量	活量	CO ₂ (aq)	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Ba ²⁺	logK _{sp}
		係数 電荷±1	係数 電荷±2	活量 mol kg _{H2O} ⁻¹	活量 mol kg _{H2O} ⁻¹	活量 mol kg _{H2O} ⁻¹	活量 mol kg _{H2O} ⁻¹	
Ba-1	2.48×10 ⁻²	0.86	0.54	3.25×10 ⁻²	1.38×10 ⁻²	6.25×10 ⁻⁷	4.51×10 ⁻³	-8.55
Ba-2	2.47×10 ⁻²	0.86	0.54	3.25×10 ⁻²	1.39×10 ⁻²	6.29×10 ⁻⁷	4.49×10 ⁻³	-8.55
Ba-3	2.49×10 ⁻²	0.86	0.54	3.25×10 ⁻²	1.40×10 ⁻²	6.37×10 ⁻⁷	4.52×10 ⁻³	-8.54
Ba-4	2.51×10 ⁻²	0.86	0.54	3.25×10 ⁻²	1.40×10 ⁻²	6.37×10 ⁻⁷	4.56×10 ⁻³	-8.54
Ba-5	2.50×10 ⁻²	0.86	0.54	3.24×10 ⁻²	1.39×10 ⁻²	6.35×10 ⁻⁷	4.55×10 ⁻³	-8.54
Ba-6	2.50×10 ⁻²	0.86	0.54	3.24×10 ⁻²	1.39×10 ⁻²	6.32×10 ⁻⁷	4.54×10 ⁻³	-8.54
Ba-7	2.50×10 ⁻²	0.86	0.54	3.22×10 ⁻²	1.39×10 ⁻²	6.39×10 ⁻⁷	4.55×10 ⁻³	-8.54
Ba-8	2.51×10 ⁻²	0.86	0.54	3.25×10 ⁻²	1.40×10 ⁻²	6.37×10 ⁻⁷	4.56×10 ⁻³	-8.54
Ba-9	2.51×10 ⁻²	0.86	0.54	3.26×10 ⁻²	1.40×10 ⁻²	6.36×10 ⁻⁷	4.56×10 ⁻³	-8.54
Ba-10	2.50×10 ⁻²	0.86	0.54	3.26×10 ⁻²	1.39×10 ⁻²	6.33×10 ⁻⁷	4.55×10 ⁻³	-8.54
Ba-11	1.59×10 ⁻²	0.88	0.60	9.55×10 ⁻³	9.12×10 ⁻³	9.25×10 ⁻⁷	3.21×10 ⁻³	-8.53
Ba-12	1.07×10 ⁻²	0.90	0.65	3.18×10 ⁻³	6.22×10 ⁻³	1.29×10 ⁻⁶	2.35×10 ⁻³	-8.52
Ba-13	1.07×10 ⁻²	0.90	0.65	3.18×10 ⁻³	6.24×10 ⁻³	1.30×10 ⁻⁶	2.35×10 ⁻³	-8.52
Ba-14	6.61×10 ⁻³	0.92	0.71	9.68×10 ⁻⁴	4.00×10 ⁻³	1.75×10 ⁻⁶	1.56×10 ⁻³	-8.56
Ba-15	1.33×10 ⁻³	0.96	0.85	1.02×10 ⁻⁵	8.44×10 ⁻⁴	7.40×10 ⁻⁶	3.71×10 ⁻⁴	-8.56
							平均	-8.54
							2σ	0.03

2.3.4 RaSO₄(aq)の生成定数およびRaSO₄(cr)の溶解度積の評価

RaSO₄(aq) および RaSO₄(cr) の熱力学データの導出については BaSO₄(aq) および BaSO₄(barite) の値を考慮することとする。BaSO₄(aq) の生成定数および BaSO₄(barite) の溶解度積は Felmy et al. (1990)¹⁶⁾ により報告されている。Felmy et al. (1990)¹⁶⁾ では、BaSO₄(barite) を用い、イオン強度を固定した条件で溶解度を測定し、SIT 法⁶⁾ によりイオン強度が 0 の条件における溶解度積を導出している。



Felmy et al. (1990)¹⁶⁾ の報告値は JAEA の熱力学データ選定の基準（溶解度実験によりデータを取得し、高イオン強度からの活量係数補正により熱力学データの導出を行う⁵⁾）を満たしている。よって、Felmy et al. (1990)¹⁶⁾ の BaSO₄(aq) の生成定数および BaSO₄(celestite) の溶解度積の値を採用する。RaSO₄(aq) および RaSO₄(cr) については BaSO₄(aq) および BaSO₄(cr) の値を適用する。溶解度積の誤差については、Sverajensky and Mooling (1992)²⁰⁾ で計算される BaSO₄(barite) と RaSO₄(cr) の溶解度積の差 $\left(\left| \log K_{sp, \text{BaSO}_4(\text{barite})} - \log K_{sp, \text{RaSO}_4(\text{cr})} \right| \right) = (|-10.08) - (-10.47)|)$ が 0.39 となり、この値が予測される変動幅であるとし、±0.39 とした。



3. まとめ

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムにおける性能評価解析に用いる Sr および Ra の熱力学データベースの整備を行った。整備したデータを Table 3 に示す。

JNC-TDB に格納されている、Sr、Ba および Ra を含む化学種の熱力学データは引用の根拠が明白でなく、また、選定されているデータが JAEA で規定する選定基準⁵⁾を満足していない場合があり、熱力学データベースの信頼性については検討を行う必要があった。本研究で実施したデータの選定により、地層処分システムにおける性能評価に必要な Sr および Ra データの選定を行うことができ、信頼性のあるデータセットを構築することができた。

Table 3. 選定された Sr、Ba および Ra の熱力学データ

Reaction	log <i>K</i>	
$\text{Sr}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{SrOH}^+ + \text{H}^+$	-13.29	±0.50
$\text{SrCO}_3(\text{strontianite}) = \text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-9.25	±0.01
$\text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{SrSO}_4(\text{aq})$	1.86	±0.03
$\text{SrSO}_4(\text{celestite}) = \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-6.62	±0.02
$\text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{BaOH}^+ + \text{H}^+$	-13.47	±0.50
$\text{BaCO}_3(\text{witherite}) = \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-8.54	±0.03
$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4(\text{aq})$	2.72	±0.09
$\text{BaSO}_4(\text{barite}) = \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-10.05	±0.05
$\text{Ra}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{RaOH}^+ + \text{H}^+$	-13.47	±0.50
$\text{RaCO}_3(\text{cr}) = \text{Ra}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-8.54	±0.20
$\text{Ra}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{RaSO}_4(\text{aq})$	2.72	±0.09
$\text{RaSO}_4(\text{cr}) = \text{Ra}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-10.05	±0.39

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”, 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) D.L. Parkhurst: “PHREEQC - User's guide to PHREEQC - A Computer Program for Speciation, Reaction - Path, Advective - Transport, and Inverse Geochemical Calculations”, U.S. Geological Survey, Water - Resources Investigations Report 95-4227 (1995).
- 4) J.E. Cross, F.T. Ewart and C.J. Tweed: “Thermodynamic modeling with application to nuclear waste processing and disposal”, Harwell Laboratory, AERE-R 12324 (1987).
- 5) A. Kitamura, M. Shibata, Y. Tachi, K. Fujiwara, R. Doi, Y. Yoshida, T. Yamaguchi and M. Yui: “JAEA thermodynamic database for performance assessment of geological disposal of high-level and TRU radioactive wastes: fundamental plan for selection of thermodynamic data”, to be presented at 12th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinoids and Fission Products in the Geosphere (Migration '09), PC1-4, September 2009, Kennewick, WA, USA (2009).
- 6) W. Hummel, G. Anderegg, L. Rao, I. Puigdomènech and O. Tochiyama: Chemical thermodynamics of compounds and complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with selected organic ligands, Organisation for Economic Co-Operation and Development, Elsevier B. V. (2005).
- 7) 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).
- 8) 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).
- 9) B. Lothenbach, M. Ochs, H. Wanner and M. Yui: Thermodynamic data for the solubility and speciation of Sn, Sb, Pb, Bi, Nb and Pd in aqueous solutions, Japan Nuclear Cycle Development Institute, JNC TN8400 99-011 (1999).
- 10) M. Stumm and J.J. Morgan: “Aquatic chemistry: Chemical Equilibria and Rates

- in Natural Waters. 3rd ed. ”, John Wiley & Sons, Inc., New York, pp.873 (1995).
- 11) C.F. Baes, Jr. and R.E. Mesmer : “ The hydrolysis of cations “, John Wiley and Sons, Inc., New York (1976).
 - 12) E. Busenberg, L. N. Plummer and V.B. Parker : “ The solubility of strontianite (SrCO_3) in $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ solutions between 2 and 91 °C, the association constants of $\text{SrHCO}_3^+(\text{aq})$ and $\text{SrCO}_3^0(\text{aq})$ between 5 and 80 °C, and an evaluation of the thermodynamic properties of $\text{Sr}^{2+}(\text{aq})$ and $\text{SrCO}_3(\text{cr})$ at 25 °C and 1 atm total pressure ”, *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, pp. 2021-2035 (1984)
 - 13) I. Grenthe, J. Fuger, R.J.M. Konings, R.J. Lemire, A.B. Muller, C. Nguyen-Trung and H. Wanner : “ The Chemical Thermodynamic of Uranium ”, OECD Nuclear Energy Agency, North-Holland, Amsterdam (1992).
 - 14) 吉田 泰, 柴田 雅博 : “ OECD/NEA で整備された熱力学データベース利用環境の整備 その2 - Tc, U, Np, Pu, Am および auxiliary の熱力学データの更新 - ”, 核燃料サイクル開発機構, JNC TN8400 2004-025(2005).
 - 15) A.H. Truesdell and B.F. Jones : “ WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters ”, U.S. Geol. Survey J. Research 2: 233-48 (1974).
 - 16) A.R. Felmy, D. Rai and J.E. Amonette : “ The solubility of barite and celestite in sodium sulfate : Evaluation of thermodynamic data ”, *Journal of Solution Chemistry* 19, 2, pp. 175-185 (1990).
 - 17) D. Langmuir : “ Techniques of estimating thermodynamic properties for some aqueous complexes of geochemical interest In *Chemical Modeling in Aqueous Systems* (ed. E.A. Jenne)” , American Chemical Society, Soc. Symp. Ser. No. 93, pp. 353-387 (1979).
 - 18) P.L. Brown and R.N. Sylva : “ An equation for predicting the formation constants of hydroxo-metal complexes ”, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, pp. 723-730 (1985).
 - 19) R.D. Shannon : “ Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides ”, *Acta Cryst A* 32, pp. 751-767 (1976).
 - 20) D.A. Sverjensky and P.A. Molling : “ A linear free energy relationship for crystalline solids and aqueous ions ”, *Nature* 356, pp. 231-234 (1992).
 - 21) E. Busenberg and N. Plummer : “ The solubility of $\text{BaCO}_3(\text{cr})$ (witherite) in $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ solutions between 0 and 90 °C, evaluation of the association constants of $\text{BaHCO}_3^+(\text{aq})$ and $\text{BaCO}_3^0(\text{aq})$ between 5 and 80 °C, and a preliminary evaluation of the thermodynamic properties of $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$ ”, *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, pp. 2225-2233 (1986)

付録 A. CaOH⁺の生成定数と方解石の溶解度積の評価

Sr、Ba および Ra の液中化学種および固相種に対して熱力学データの導出を行った。これらの元素に加えて、アルカリ土類金属における反応性を評価する際には、Ca についての熱力学データが必要となる。そのため、Ca に対する液中化学種と固相種の熱力学データの選定を行った。データ選定を行う液中化学種および固相種は、OH 錯体である CaOH⁺と炭酸塩である CaCO₃(calcite)とした。

A. 1 CaOH⁺の生成定数と方解石の溶解度積の導出

A. 1. 1 Ca-OH 錯体における生成定数の評価

Ca-OH 錯体については、Baes and Mesmer (1976)¹⁾において実験値から導出した CaOH⁺錯体の生成定数が報告されている。この実験は電解セルによる電位差の変化から平衡定数を評価している。イオン強度の補正について詳細な検討がなされているものの、値は溶解度実験により得られたものではなく、また、CaOH⁺錯体の存在を直接的に確認したものではないため、十分に信頼性の高いデータとはいえない。

しかしながら、セメント反応溶液などの pH の高い環境では、CaOH⁺錯体の生成が予想されるため、地層処分システムにおける解析の必要性から暫定値として CaOH⁺の生成定数を採用する。誤差は報告されていないため、不確実性の大きな値として、±0.5 を誤差として与える。



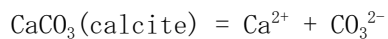
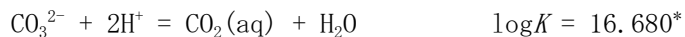
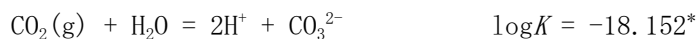
A. 1. 2 CaCO₃(calcite)の溶解度積の評価

CaCO₃(calcite)の解離反応に対する log*K* は Plummer and Busenberg (1982)²⁾に報告されている。彼らの実験では、炭酸ガスのバブリングにより炭酸分圧を一定にした条件において、CaCO₃(calcite)を溶解度制限固相とし、平衡状態における全 Ca 濃度、pH および炭酸分圧より溶解度積を導出している。溶解度積を導出するモデルにおいて CaCO₃(aq) および CaHCO₃⁺の反応が考慮されているが、これらの化学種の平衡定数は pH やアルカリ度の変化から導出されており、溶解度実験の結果から導出されたものではなく、また、その存在についても直接確認が行われていない。そのため、Plummer and Busenberg (1982)²⁾において CaCO₃(calcite)の溶解度積が正しく導出されていない可能性が考えられる。

本研究では、Plummer and Busenberg (1982)²⁾の溶解度実験の結果を用いて、CaHCO₃⁺および CaCO₃(aq)を考慮しない条件において CaCO₃(calcite)の溶解度積の導出を行った。

Plummer and Busenberg (1982)²⁾では炭酸分圧を 1 atm で固定し、方解石の溶解沈殿反応の結果、Ca 濃度が一定になった条件での炭酸分圧、pH および全 Ca 濃度を報告している。CaCO₃(calcite)の溶解度積導出に用いた炭酸分圧、pH および全 Ca 濃度の値を Table A-1 に示す。

CaCO₃(calcite)の溶解度積導出に際しては、



* 吉田・柴田(2005)⁴⁾ (Grenthe et al., 1995³⁾ の auxiliary data の $\Delta_f G^\circ$ に基づき $\log K$ を算出) より引用

の反応を考慮した。Ca の溶液化学種は Ca²⁺のみが存在するとしたため、溶液中の全 Ca 濃度は [Ca²⁺] に等しいとする。活量補正については、Ca²⁺ に対するイオン相互作用定数³⁾ の報告値がなく、また、イオン強度が 0.027 mol kg_{H2O}⁻¹ 程度であるので、Davies 活量係数補正式⁵⁾ を適用した。本モデルにより導出されたイオン強度、活量係数、化学種の活量および溶解度積を Table A-2 に示す。Table A-2 に示す Ca-1 から Ca-13 の K_{sp} の値より CaCO₃ (calcite) の平衡定数と誤差 (2σ) は、



となった。この値は、JNC-TDB で採用されている値 (-8.48) と同程度の値である。

Table A-1. 温度および炭酸分圧を制御した溶解度で得られた pH および Ca 濃度*

Case	温度, °C	PCO ₂ , atm	Total Ca mol kg _{H2O} ⁻¹	pH
Ca-1	24.6	0.9480	9.10×10^{-3}	6.014
Ca-2	25.0	0.9497	9.11×10^{-3}	6.016
Ca-3	25.0	0.9486	9.07×10^{-3}	6.015
Ca-4	25.0	0.9487	9.07×10^{-3}	6.015
Ca-5	25.0	0.9476	9.07×10^{-3}	6.015
Ca-6	25.0	0.9478	9.15×10^{-3}	6.018
Ca-7	25.0	0.9478	9.10×10^{-3}	6.016
Ca-8	25.1	0.2880	5.68×10^{-3}	6.346
Ca-9	25.1	0.2880	5.70×10^{-3}	6.347
Ca-10	25.5	0.9477	8.99×10^{-3}	6.015
Ca-11	25.5	0.9493	9.01×10^{-3}	6.015
Ca-12	25.5	0.9491	9.04×10^{-3}	6.016
Ca-13	25.5	0.9493	8.98×10^{-3}	6.013

* Plummer and Busenberg (1982)²⁾ の Table 11 より溶解度実験の結果を引用

Table A-2. 計算により得られたイオン強度、活量係数、活量および溶解度積

Case	イオン強度 mol kg _{H2O} ⁻¹	活量 係数 電荷±1	活量 係数 電荷±2	CO ₂ (aq)活量 mol kg _{H2O} ⁻¹	HCO ₃ ⁻ 活量 mol kg _{H2O} ⁻¹	CO ₃ ²⁻ 活量 mol kg _{H2O} ⁻¹	Ca ²⁺ 活量 mol kg _{H2O} ⁻¹	logK _{sp}
Ca-1	2.68×10 ⁻²	0.85	0.53	3.20×10 ⁻²	1.46×10 ⁻²	7.13×10 ⁻⁷	4.82×10 ⁻³	-8.46
Ca-2	2.68×10 ⁻²	0.85	0.53	3.20×10 ⁻²	1.47×10 ⁻²	7.20×10 ⁻⁷	4.81×10 ⁻³	-8.46
Ca-3	2.67×10 ⁻²	0.85	0.53	3.20×10 ⁻²	1.47×10 ⁻²	7.16×10 ⁻⁷	4.80×10 ⁻³	-8.46
Ca-4	2.67×10 ⁻²	0.85	0.53	3.20×10 ⁻²	1.47×10 ⁻²	7.16×10 ⁻⁷	4.80×10 ⁻³	-8.46
Ca-5	2.67×10 ⁻²	0.85	0.53	3.20×10 ⁻²	1.47×10 ⁻²	7.16×10 ⁻⁷	4.80×10 ⁻³	-8.46
Ca-6	2.69×10 ⁻²	0.85	0.53	3.20×10 ⁻²	1.48×10 ⁻²	7.26×10 ⁻⁷	4.83×10 ⁻³	-8.46
Ca-7	2.68×10 ⁻²	0.85	0.53	3.20×10 ⁻²	1.47×10 ⁻²	7.19×10 ⁻⁷	4.81×10 ⁻³	-8.46
Ca-8	1.69×10 ⁻²	0.88	0.59	9.71×10 ⁻²	9.56×10 ⁻³	9.99×10 ⁻⁷	3.38×10 ⁻³	-8.47
Ca-9	1.69×10 ⁻²	0.88	0.59	9.71×10 ⁻²	9.58×10 ⁻³	1.00×10 ⁻⁶	3.39×10 ⁻³	-8.47
Ca-10	2.65×10 ⁻²	0.85	0.53	3.20×10 ⁻²	1.47×10 ⁻²	7.16×10 ⁻⁷	4.76×10 ⁻³	-8.47
Ca-11	2.66×10 ⁻²	0.85	0.53	3.20×10 ⁻²	1.47×10 ⁻²	7.17×10 ⁻⁷	4.77×10 ⁻³	-8.47
Ca-12	2.67×10 ⁻²	0.85	0.53	3.20×10 ⁻²	1.47×10 ⁻²	7.20×10 ⁻⁷	4.78×10 ⁻³	-8.46
Ca-13	2.65×10 ⁻²	0.85	0.53	3.20×10 ⁻²	1.46×10 ⁻²	7.10×10 ⁻⁷	4.76×10 ⁻³	-8.47
							logKの平均	-8.46
							誤差, 2σ	0.01

A.2 まとめ

CaOH⁺の生成反応および CaCO₃(calcite)の解離反応についての logK を選定した。結果を Table A-3 に示す。

Table A-3. データ選定を行った CaOH⁺錯体の生成定数と CaCO₃(calcite)の溶解度積

Reaction	logK	Reference
Ca ²⁺ + OH ⁻ = CaOH ⁺	-12.85 ±0.50	Baes and Mesmer (1976) ¹⁾
CaCO ₃ (calcite) = Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻	-8.46 ±0.01	This study

参考文献

- 1) C.F. Baes, Jr. and R.E. Mesmer : “ The hydrolysis of cations ” , John Wiley and Sons, Inc., New York (1976).
- 2) L.N. Plummer and E. Busenberg : “ The solubility of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90 °C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O ” , Geochim. Cosmochim. Acta 46, pp. 1011-1040 (1982).
- 3) I. Grenthe, J. Fuger, R.J.M. Konings, R.J. Lemire, A.B. Muller, C. Nguyen-Trung and H. Wanner : “ The Chemical Thermodynamic of Uranium ” , OECD Nuclear Energy Agency, North-Holland, Amsterdam (1992).
- 4) 吉田 泰, 柴田 雅博 : “ OECD/NEA で整備された熱力学データベース利用環境の整備 その2 - Tc, U, Np, Pu, Am および auxiliary の熱力学データの更新 - ” , 核燃料サイクル開発機構, JNC TN8400 2004-025 (2005).
- 5) A.H. Truesdell and B.F. Jones : “ WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters ” . U.S. Geol. Survey J. Research 2: 233-48 (1974).

付録B. Ca、Sr および Ba 液中化学種および固相種のギブズの生成自由エネルギー導出

B.1 液中化学種および固相種のギブズの自由エネルギー

本研究において選定された平衡定数を用いて液中化学種および固相種の生成のギブズの自由エネルギーを計算する。

本研究で選定した平衡定数より液中化学種および固相種のギブズ生成自由エネルギーを導出するには、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、Ra²⁺、OH⁻、CO₃²⁻およびSO₄²⁻のギブズの生成自由エネルギーが必要である。Ra²⁺以外の化学種についてはGrenthe et al. (1992)¹⁾の熱力学データより引用した。Ra²⁺はBa²⁺の値を適用した。計算に用いたギブズの生成自由エネルギーを表B-2に示す。

Table B-1. $\Delta_f G^\circ$ 算出に用いたデータ*

化学種	$\Delta_f G^\circ$, kJ mol ⁻¹
H ₂ O	-237.140 ± 0.041
CO ₃ ²⁻	-527.900 ± 0.390
SO ₄ ²⁻	-744.004 ± 0.418
Ca ²⁺	-552.806 ± 1.050
Sr ²⁺	-563.864 ± 0.781
Ba ²⁺	-557.656 ± 2.582
Ra ²⁺	-557.656 ± 2.582**

* Grenthe et al. (1992)¹⁾の auxiliary data を引用

** Ba²⁺の値を適用

Table B-2. 評価を行った液中化学種および固相種の $\Delta_f G^\circ$

化学種	$\Delta_f G^\circ$, kJ mol ⁻¹
CaOH ⁺	-716.598 ± 3.041
SrOH ⁺	-725.144 ± 2.959
BaOH ⁺	-717.909 ± 3.849
RaOH ⁺	-717.909 ± 3.849
CaCO ₃ (calcite)	-1128.996 ± 1.122
SrCO ₃ (strontianite)	-1144.563 ± 0.875
BaCO ₃ (witherite)	-1134.303 ± 2.617
RaCO ₃ (cr)	-1134.303 ± 2.850
SrSO ₄ (aq)	-1318.485 ± 0.902
BaSO ₄ (aq)	-1317.186 ± 2.666
RaSO ₄ (aq)	-1317.186 ± 2.666
SrSO ₄ (celestite)	-1345.655 ± 0.893
BaSO ₄ (barite)	-1359.026 ± 2.631
RaSO ₄ (cr)	-1359.026 ± 3.435

参考文献

- 1) I. Grenthe, J. Fuger, R. J. M. Konings, R. J. Lemire, A. B. Muller, C. Nguyen-Trung and H. Wanner : “ The Chemical Thermodynamic of Uranium ” , OECD Nuclear Energy Agency, North-Holland, Amsterdam (1992).

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 ²
体積	立方メートル	m ³
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s ²
波数	毎メートル	m ⁻¹
密度, 質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m ²
比体積	立方メートル毎キログラム	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m ²
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
量濃度 ^(a) , 濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³
質量濃度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈折率 ^(b)	(数字の) 1	1
比透磁率 ^(b)	(数字の) 1	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		他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
	名称	記号		
平面角	ラジアン ^(b)	rad	1 ^(b)	m/m
立体角	ステラジアン ^(b)	sr ^(c)	1 ^(b)	m ² /m ²
周波数	ヘルツ ^(d)	Hz	s ⁻¹	s ⁻¹
力	ニュートン	N		m kg s ⁻²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²	m ⁻¹ kg s ⁻²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N m	m ² kg s ⁻²
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s	m ² kg s ⁻³
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 ² kg s ⁻³ A ⁻¹
静電容量	ファラド	F	C/V	m ² kg ⁻¹ s ⁴ A ²
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻²
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V	m ² kg ⁻¹ s ³ A ²
磁束	ウェーバ	Wb	Vs	m ² kg s ⁻² A ⁻¹
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²	kg s ⁻² A ⁻¹
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m ² kg s ⁻² A ⁻²
セルシウス温度	セルシウス度 ^(e)	°C		K
光束密度	ルーメン	lm	cd sr ^(c)	cd
照度	ルクス	lx	lm/m ²	m ⁻² cd
放射性核種の放射能 ^(f)	ベクレル ^(d)	Bq		s ⁻¹
吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	m ² s ⁻²
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 ^(g)	Sv	J/kg	m ² s ⁻²
酵素活性化	カタール	kat		s ⁻¹ 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) ヘルツは周波数現象についてのみ、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		SI基本単位による表し方
	名称	記号	
粘力のモーメント	パスカル秒	Pa s	m ¹ kg s ⁻¹
表面張力	ニュートンメートル	N m	m ² kg s ⁻²
角速度	ニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角加速度	ラジアン毎秒	rad/s	m ⁻¹ s ⁻¹ =s ⁻¹
熱流密度, 放射照度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s ²	m ⁻¹ s ⁻² =s ⁻²
熱容量, エントロピー	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg s ⁻³
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m ² kg s ⁻² K ⁻¹
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/(kg K)	m ² s ⁻² K ⁻¹
熱伝導率	ジュール毎キログラム	J/kg	m ² s ⁻²
体積エネルギー	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹
電界の強さ	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²
電荷密度	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²
電荷密度	ボルト毎メートル	V/m	m kg s ⁻³ A ⁻¹
電荷密度	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ³ s A
電荷密度	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ² s A
電束密度, 電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ² s A
誘電率	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ² s A
透磁率	ファラド毎メートル	F/m	m ³ kg ⁻¹ s ⁴ A ²
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	m ³ kg ⁻¹ s ⁴ A ²
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	m ² kg s ⁻² mol ⁻¹
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 ² kg s ⁻² K ⁻¹ mol ⁻¹
照射線量 (X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ s A
吸収線量	グレイ毎秒	Gy/s	m ² s ⁻³
放射強度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m ² m ² kg s ⁻³ =m ² kg s ⁻³
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m ² sr)	m ² m ² kg s ⁻³ =kg s ⁻³
酵素活性化濃度	カタール毎立方メートル	kat/m ³	m ³ s ⁻¹ mol

表5. SI接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 ²⁴	ヨタ	Y	10 ⁻¹	デシ	d
10 ²¹	ゼタ	Z	10 ⁻²	センチ	c
10 ¹⁸	エクサ	E	10 ⁻³	ミリ	m
10 ¹⁵	ペタ	P	10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ¹²	テラ	T	10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁹	ギガ	G	10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁶	メガ	M	10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ³	キロ	k	10 ⁻¹⁸	アト	a
10 ²	ヘクト	h	10 ⁻²¹	ゼプト	z
10 ¹	デカ	da	10 ⁻²⁴	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=1 hm ² =10 ⁴ m ²
リットル	L, l	1 L=1 dm ³ =10 ³ cm ³ =10 ⁻³ m ³
トン	t	1 t=10 ³ 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	1 eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J
ダルトン	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg
統一原子質量単位	u	1 u=1 Da
天文単位	ua	1 ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ 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=0.1 MPa=100 kPa=10 ⁵ Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg=133.322 Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1 nm=100 pm=10 ⁻¹⁰ m
海里	M	1 M=1852 m
バロン	b	1 b=100 fm ² =(10 ⁻¹² cm) ² =10 ⁻²⁸ m ²
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。
ベベル	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 ⁻⁷ J
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N
ポアズ	P	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1 Pa s
ストークス	St	1 St=1 cm ² s ⁻¹ =10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹
スチルブ	sb	1 sb=1 cd cm ⁻² =10 ⁻⁴ cd m ⁻²
フォトル	ph	1 ph=1 cd sr cm ⁻² 10 ⁴ lx
ガリ	Gal	1 Gal=1 cm s ⁻² =10 ⁻² ms ⁻²
マクスウェル	Mx	1 Mx=1 G cm ² =10 ⁻⁸ Wb
ガウス	G	1 G=1 Mx cm ⁻² =10 ⁴ T
エルステッド ^(c)	Oe	1 Oe≡ (10 ³ /4π) A m ⁻¹

(c) 3元系の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 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R=2.58×10 ⁻⁴ C/kg
ラド	rad	1 rad=1 cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T
フェルミ	f	1 f=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット		1メートル系カラット=200 mg=2×10 ⁻⁴ 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	1 cal=4.1858 J (「15°C」カロリ), 4.1868 J (「IT」カロリ), 4.184 J (「熱化学」カロリ)
マイクロン	μ	1 μ=1 μm=10 ⁻⁶ m

