

地球化学計算コードで利用可能な
JNC 熱力学データベース
(研究報告)

2003 年 4 月

核燃料サイクル開発機構
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地 49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

電話:029-282-1122(代表)
ファックス:029-282-7980
電子メール:jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2003

地球化学計算コードで利用可能な JNC 熱力学データベース

(研究報告)

吉田 泰^{*}, 油井 三和^{**}

要 旨

2003年4月までにJNCで整備を行った熱力学データベース(Thermodynamic Data Base, 以下 TDB とする) の紹介を行う。現在 JNC において利用可能な TDB は 2000 年版 JNC 溶解度計算用 TDB, 第 2 次取りまとめにおける溶解度計算用 TDB, 第 1 次取りまとめに用いた TDB, JNC 内部で取得したサマリウム溶解度実験結果を取り込んだ TDB, NEA TDB Project で作成された Tc/U/Am TDB および鉱物-水反応計算を目的としてデータを収集した TDB についてである。これらのデータベースは地球化学計算コードである、PHREEQE コード, PHREEQC コード, EQ3/6 コードおよび Geochemist's Workbench コードで読み込み可能なフォーマットの電子ファイルとして整備が行われている。

* 原子カシステム株式会社

** 核燃料サイクル開発機構 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分
バリア性能研究 Gr.

JNC Thermodynamic Data Base for Geochemical Calculation Code

(Research Document)

YOSHIDA, Yasushi^{*}, YUI, Mikazu^{**}

Abstract

This report describes contents of Thermodynamic Data Bases (TDBs) which have been compiled and developed until April 2003 by Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC). Compiled thermodynamic data bases currently available are the 2000 version JNC-TDB, the JNC-TDB developed for H12 (second progress report for HLW by JNC) performance assessment, the PNC-TDB for H3 (first progress report for HLW by PNC; Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation (previous JNC)) performance assessment, the TDB of samarium thermodynamic data derived from the solubility experiment conducted by JNC, the TDBs of Am/U/Tc developed in the NEA TDB project and the TDB developed for the modelling of water - rock reactions. These TDBs are prepared as PHREEQE, PHREEQC, EQ3/6 and Geochemist's Workbench data base format.

* Nuclear Engineering System Incorporation (NESI)

** Barrier Performance Gr., Waste Isolation Research Division, Tokai Works, Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC)

目 次

1. はじめに	1
2. 整備を行った TDB	2
2.1 2000 年版 JNC-TDB	4
2.2 第 2 次取りまとめにおける JNC-TDB	5
2.3 第 1 次取りまとめにおける PNC-TDB	6
2.4 JNC の実験により取得したサマリウム熱力学データを含む TDB	7
2.5 鉱物-水反応計算用 TDB	8
2.6 NEA TDB Project により作成された U 熱力学データを取り込んだ TDB	9
2.7 NEA TDB Project により作成された Am 熱力学データを取り込んだ TDB	10
2.8 NEA TDB Project により作成された Tc 熱力学データを取り込んだ TDB	11
3. おわりに	12
4. 参考文献	13
5. 各フォーマットのデータファイル	添付 CD

1. はじめに

核燃料サイクル開発機構（以下 JNC とする）では放射性廃棄物の地層処分の性能評価で必要となる熱力学データベースの開発を行っている。熱力学データとは、化学的平衡状態における反応物と生成物の関係を示す定数であり、平衡定数（ K ）、ギブスの生成/反応自由エネルギー（ ${}_rG^\circ$, ${}_rG^\circ$ ）、生成/反応エンタルピー（ ${}_rH^\circ$, ${}_rH^\circ$ ）および生成/反応エントロピー（ S° , ${}_rS^\circ$ ）等が対象のデータである。これらの熱力学データは平衡状態における化学反応を計算する際に用いられる。JNC が開発した熱力学データベースは PHREEQE フォーマットをベースにしており、平衡定数(K)および温度依存性を計算するための反応エンタルピー（ ${}_rH^\circ$ ）を含むものである。

熱力学データを用いたより複雑な系における化学反応の計算には地球化学計算コードが用いられる。地球化学平衡計算コードとは、系のトータルマスバランスと反応定数に関する熱力学データを用いた連立方程式を解くことにより平衡状態における溶液中の化学状態を求めるプログラムである。各地球化学計算コードは、各々独自のデータベースを計算に用いている。このデータベースには計算に用いられるデータが指定の配列で格納されており、このような熱力学データの計算用データファイルを熱力学データベース（Thermodynamic Data Base, 以下 TDB とする）と呼んでいる。

本報告書では、JNC が 2003 年 4 月までに整備を行った TDB について示すものである。本報告書で示す TDB は PHREEQE コード(Parkhurst et al., 1980), PHREEQC コード(Parkhurst, 1995), EQ3/6(Wolery, 1992)コードおよび Geochemist's Workbench(以下 GWB とする, Bethke, 1996)コードにて読み込み可能なフォーマットとして整備が行われている。それぞれのフォーマットへのデータ変換については、フォーマット変換プログラム（pqpcn14_5, green.exe および phgwb10, 吉田・油井, 2003）を用いて行っている。

2. 整備を行った TDB

整備を行ったデータベースの一覧を Table 1 に示す。各 TDB の詳細情報を 2.1 ~ 2.8 に示す。TDB は PHREEQE コード, PHREEQC コード, EQ3/6 コードおよび GWB コードフォーマットで整備されており、これらのフォーマットへの整備は、データベースフォーマット変換プログラム (pqpnc14_5, green.exe および phgwb10, 吉田・油井, 2003) を用いた。また、整備を行った TDB の電子データを添付 CD に示す。

Table 1. 整備を行った TDB

TDB 名 (file 名)	概要	詳細
011213q0.tdb (PHREEQE format) 011213c0.tdb (PHREEQC format) 011213e0.tdb (EQ3/6 format) 011213g0.tdb (GWB format)	2000 年版 JNC- TDB	2.1
991231q0.tdb (PHREEQE format) 991231c0.tdb (PHREEQC format) 991231e0.tdb (EQ3/6 format) 991231g0.tdb (GWB format)	第 2 次取りまとめにおける JNC-TDB	2.2
910000q0.tdb (PHREEQE format) 910000c0.tdb (PHREEQC format) 910000e0.tdb (EQ3/6 format) 910000g0.tdb (GWB format)	第 1 次取りまとめにおける PNC-TDB	2.3
980300q0.tdb (PHREEQE format) 980300c0.tdb (PHREEC format) 980300e0.tdb (EQ3/6 format) 980300g0.tdb (GWB format)	JNC によって得られたサマリウム熱力学データを整備した TDB	2.4
990900q0.tdb (PHREEQE format) 990900c0.tdb (PHREEQC format) 990900e0.tdb (EQ3/6 format) 990900g0.tdb (GWB format)	鉱物-水反応計算用 TDB	2.5
920000q0.tdb (PHREEQE format) 920000c0.tdb (PHREEQC format) 920000e0.tdb (EQ3.6 format) 920000g0.tdb (GWB format)	NEA TDB Project により作成された U 熱力学データを取り込んだ TDB	2.6

950000q0.tdb (PHREEQE format)	NEA TDB Project により作成された Am 熱力学データを 取り込んだ TDB	2.7
950000c0.tdb (PHREEQC format)		
950000e0.tdb (EQ3.6 format)		
950000g0.tdb (GWB format)		
990000q0.tdb (PHREEQE format)	NEA TDB Project により作成された Tc 熱力学データを 取り込んだ TDB	2.8
990000c0.tdb (PHREEQC format)		
990000e0.tdb (EQ3.6 format)		
990000g0.tdb (GWB format)		

2.1 2000 年版 JNC-TDB

< TDB 名 (file 名) >

011213q0.tdb (PHREEQE format)

011213c0.tdb (PHREEQC format)

011213e0.tdb (EQ3/6 format ver.7.2c format, binary 変換版は 011213b0.tdb)

011213g0.tdb (GWB format)

< Reference >

Tc 以外の元素 : Yui et al. (1999)

Tc : Rard et al. (1999)

< 対象元素 >

地球化学元素 : H, O, Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al, Ba, Sr, Si, Cl, C, S, N, B, P, F, Li, Br,
Co, Cs

放射性元素 : Ac, Am, Cm, Sm, Th, Pa, U, Np, Pu, Nb, Tc, Pd, Sn, Sb, Pb, Bi, Po, Ni,
Se, Zr

< 詳細 >

- 本 TDB は Tc, Am, Np, Pu および U のデータが第 2 次取りまとめで溶解度計算を行ったバージョンの 991231q0.tdb, 991231c0.tdb, 991231e0.tdb (binary 変換版は 991231b0.tdb) および 991231g0.tdb と異なる。
- データベース開発には専門家による委員会を組織し(Yui et al., 1999)、データの信頼性を検討した上でデータベースへの取り込みが行われている。
- 平衡定数は 25 を中心にコンパイルされているため、25 を外れる温度条件における計算には本 TDB は適していない。

2.2 第 2 次取りまとめにおける JNC-TDB

< TDB 名 (file 名) >

991231q0.tdb (PHREEQE format)

991231c0.tdb (PHREEQC format)

991231e0.tdb (EQ3/6 ver.7.2c format, binary 変換版は 991231b0.tdb)

991231g0.tdb (GWB format)

< Reference >

Yui et al. (1999)

< 対象元素 >

地球化学元素 : H, O, Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al, Ba, Sr, Si, Cl, C, S, N, B, P, F, Li, Br,
Co, Cs

放射性元素 : Ac, Am, Cm, Sm, Th, Pa, U, Np, Pu, Nb, Tc, Pd, Sn, Sb, Pb, Bi, Po, Ni,
Se, Zr

< 詳細 >

- 本 TDB は JNC 第 2 次取りまとめにおける放射性元素の溶解度評価を行うために開発された。
- データベース開発には専門家による委員会を組織し(Yui et al., 1999)、データの信頼性を検討した上でデータベースへの取り込みが行われた。
- 平衡定数は 25 を中心にコンパイルされているため、25 から外れた温度条件における計算には本 TDB は適していない。

2.3 第 1 次取りまとめにおける PNC-TDB

< TDB 名 (file 名) >

910000q0.tdb (PHREEQE format)

910000c0.tdb (PHREEQC format)

910000e0.tdb (EQ3/6 ver.7.2c format, binary 変換版は 910000b0.tdb)

910000g0.tdb (GWB format)

< Reference >

油井ほか(1992)

< 対象元素 >

地球化学元素 : H, O, Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al, Ba, Sr, Si, Cl, C, S, N, B, P, F, Li, Br,
I, Cs

放射性元素 : Ac, Am, Cm, Sm, Th, Pa, U, Np, Pu, Nb, Tc, Pd, Sn, Sb, Pb, Bi, Po, Ni,
Se, Zr

< 詳細 >

JNC 第 1 次取りまとめにおいて開発された TDB (油井ほか, 1992)

2.4 JNC の実験により取得したサマリウム熱力学データを含む TDB

< TDB 名 (file 名) >

980300q0.tdb (PHREEQE format)

980300c0.tdb (PHREEQC format)

980300e0.tdb (EQ3/6 ver.7.2c format, binary 変換版は 980300b0.tdb)

980300g0.tdb (GWB format)

< Reference >

- Sm-CO₃ 錯体および固相
澁谷, ほか(1995)
- Sm-OH 錯体:および固相
澁谷(1996)および澁谷・油井(1998)
- 地球化学元素
Yui et al. (1999)

< 対象元素 >

地球化学元素 : H, O, Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al, Ba, Sr, Si, Cl, C, S, N, B, P, F, Li, Br,
Co, Cs

放射性元素 : Sm

< 詳細 >

- JNC における溶解度実験により得られた Sm 熱力学データを取り込んだ TDB。溶存化学種として Sm の水酸化錯体と炭酸錯体、固相として水酸化物固相と炭酸固相（澁谷ほか, 1995, 澁谷, 1996 および澁谷・油井, 1998）がデータベースに含まれている。
- 地球化学元素については Yui et al., (1999)を用いている。
- 平衡定数は 25 を中心にコンパイルされているため、25 を外れる温度条件における計算には本 TDB は適していない。

2.5 鉱物 - 水反応計算用 TDB

< TDB 名 (file 名) >

990900q0.tdb (PHREEQE format)

990900c0.tdb (PHREEQC format)

990900e0.tdb (EQ3/6 ver.7.2c format, binary 変換版は 990900b0.tdb)

990900g0.tdb (GWB format)

< Reference >

Arthur et al. (1999)

< 対象元素 >

H, O, Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al, Ba, Sr, Si, Cl, C, S, N, B, P, F, Li, Br, I, Bi, Cs, Ni, Pb, Pd, Sb, Se, Sn, Th, U, Zr

< 詳細 >

鉱物-水反応を対象とした地球化学元素と鉱物の熱力学データベースが California 大学 Berkeley の Theoretical Geochemistry 研究所で開発されており、そのデータベースシステムは SUPCRT と呼ばれている。この SUPCRT の原型は Helgeson et al. (1978)により作成された。Helgeson et al. (1978) ではデータベースの内部整合性に配慮し、温度を変化させた系での溶解度測定などから熱力学データを導出している。この SUPCRT システムに含まれているデータは改定が続けられ、現在では SPRONS96 というバージョンが Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL)より提供されている。JNC はこの SPRONS96 をもとに SPRONS-JNC データベースの作成を行った。

SPRONS-JNC は反応に対するエンタルピー (rH°) と解析的温度補正式の係数 (Parkhurst et al., 1980)を整備しているため温度が変化する系における計算が可能である。

2.6 NEA TDB Project により作成された U 熱力学データを取り込んだ TDB

< TDB 名 (file 名) >

920000q0.tdb (PHREEQE format)

920000c0.tdb (PHREEQC format)

920000e0.tdb (EQ3/6 ver.7.2c format, binary 変換版は 920000b0.tdb)

920000g0.tdb (GWB format)

< Reference >

- 地球化学元素

Yui et al. (1999)

- U 溶存化学種および固相

Grenthe et al. (1992)

< 対象元素 >

地球化学元素: H, O, Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al, Ba, Sr, Si, Cl, C, S, N, B, P, F, Li, Br,
Co, Cs

放射性元素 : U

< 詳細 >

OECD/NEA により選定された U 熱力学データ(Grenthe et al., 1992)を整備した TDB。

2.7 NEA TDB Project により作成された Am 熱力学データを取り込んだ TDB

< TDB 名 (file 名) >

950000q0.tdb (PHREEQE format)

950000c0.tdb (PHREEQC format)

950000e0.tdb (EQ3/6 ver.7.2c format, binary 変換版は 950000b0.tdb)

950000g0.tdb (GWB format)

< Reference >

- 地球化学元素

Yui et al. (1999)

- Am 溶存化学種および固相

Silva et al. (1995)

< 対象元素 >

地球化学元素 : H, O, Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al, Ba, Sr, Si, Cl, C, S, N, B, P, F, Li, Br,
Co, Cs

放射性元素 : Am

< 詳細 >

OECD/NEA により選定された Am 熱力学データ(Silva et al., 1995)を整備した TDB。

2.8 NEA TDB Project により作成された Tc 熱力学データを取り込んだ TDB

< TDB 名 (file 名) >

990000q0.tdb (PHREEQE format)

990000c0.tdb (PHREEQC format)

990000e0.tdb (EQ3/6 ver.7.2c format, binary 変換版は 990000b0.tdb)

990000g0.tdb (GWB format)

< Reference >

- 地球化学元素

Yui et al. (1999)

- Am 溶存化学種および固相

Rard et al. (1999)

< 対象元素 >

地球化学元素 : H, O, Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al, Ba, Sr, Si, Cl, C, S, N, B, P, F, Li, Br,
Co, Cs

放射性元素 : Tc

< 詳細 >

OECD/NEA により選定された Tc 熱力学データ(Rard., 1999)を整備した TDB。

3. おわりに

2003年4月までに JNC で整備を行った

- 2000年版 JNC- TDB
- 第2次取りまとめにおける JNC-TDB
- 第1次取りまとめにおける PNC-TDB
- JNC によって得られたサマリウム熱力学データを整備した TDB
- 鉱物-水反応計算用 TDB
- NEA TDB Project により作成された U 熱力学データを取り込んだ TDB
- NEA TDB Project により作成された Am 熱力学データを取り込んだ TDB
- NEA TDB Project により作成された Tc 熱力学データを取り込んだ TDB

について、データファイル名, 引用文献, 対象元素および概要について示した。これらのデータベースは PHREEQE, PHREEQC, EQ3/6 および GWB フォーマットに整備されており、添付 CD のデータファイルを用いて利用することができる。

4.参考文献

- Parkhurst, D. L., Thorstensen, D. C. and Plummer, L. H.: "PHREEQE - A Computer Program for Geochemical Calculations", U.S. Geological Survey, Water - Resources Investigations 80-96 (1980)
- Parkhurst, D. L.: "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)
- Wolery, T. J. : "EQ3/6, A Software Package for Geochemical Modeling of Aqueous Systems : Package Overview and Installation Guide (version 7.0) ", Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-MA-110662PT1 (1992)
- Bethke C : Geochemical Reaction Modeling. Oxford Univ. Press, New York (1996)
- 吉田 泰・油井 三和 : "熱力学データベースフォーマット変換プログラムの作成", JNC Technical Report, JNC TN8400 2002-024, (2003)
- Yui, M., Azuma, J. and Shibata, M.: "JNC Thermodynamic Database for Performance Assessment of High - level Radioactive Waste Disposal System", JNC Technical Report, JNC TN8400 99-070 (1999)
- Rard, J.A., Rand, M.H., Anderregg, G. and Wanner, H : Chemical Thermodynamics of Technetium, OECD Nuclear Energy Agency, Amsterdam : North - Holland (1999)
- 澁谷 早苗, 牧野 仁史, 吉川 秀樹, 油井 三和 : "水酸化炭酸サマリウム(SmOHCO_3)の溶解度測定と加水分解平衡定数の算出", PNC 技術資料, PNC TN8410 95-031. (1995)
- 油井 三和, 牧野 仁史, 芦田 敬, 梅木 博之, 石黒 勝彦 and 根山 敦史 : "ガラス固化体からの元素の溶出挙動と人工バリア空隙水中の溶解度評価", PNC 技術資料, PNC TN8410 92-161, (1992)
- 澁谷 早苗 : "三価ランタニドの溶解度測定", 動燃技報 No.97, (1996)
- 澁谷 早苗 ・油井 三和 : "核種移行挙動評価のための熱力学データベースの整備とその状況", 動燃技報 No.105, (1998)
- Arthur, R.C., Sasamoto, H., Shibata, M., Yui, M., and Neyama, A.: "Development of Thermodynamic Databases for Geochemical Calculations", JNC Technical report, JNC TN8400 99-079 (1999)
- Helgeson, H.C., Delany, J.M., Nesbitt, H.W., and Bird, D.K.: "Summary and Critique of the Thermodynamic Properties of Rock - Forming Minerals", Am. J. Sci., 278 - A, 1 - 229 (1978)

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

Silva, R.J., Bidoglio, G., Rand, M.H., Robouch, P.B., Wanner, H. and Puigdomnech, I. :
Chemical Thermodynamics of Americium, OECD/NEA, Elsevier (1995)