

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 -

(研究報告)

2005 年 3 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)
2005

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—

(研究報告)

吉田 泰* , 柴田 雅博**

要 旨

OECD/NEA の NEA TDB (Thermodynamic Data Base)プロジェクトでは、放射性廃棄物の地層処分における性能評価上重要なアクチニドおよび核分裂性生成物の熱力学データベースの開発が行われている。今回、これらのデータベースのうち、2003年に公開されたU, Am, Tc, Np, Pu および auxiliary の熱力学データを地球化学計算コードで利用可能なデータベースファイルとして整備した。整備されたデータベースファイルは、主要な地球化学コードである、PHREEQE, PHREEQC, EQ3/6 および Geochemist's Workbench で利用可能である。

また、すでに核燃料サイクル開発機構より公開を行った熱力学データベースファイルについて、内容の修正を行った。変更内容およびデータファイルを別添に示す。

* 株式会社 NESI

** 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グループ

Establishment of Data Base Files of Thermodynamic Data developed by OECD/NEA Part II

— Thermodynamic data of Tc, U, Np, Pu and Am with auxiliary species —

(Research Document)

YOSHIDA, Yasushi*, SHIBATA Masahiro **

Abstract

Thermodynamic data base for compounds and complexes of actinides and fission products with auxiliary species specialized in modeling requirements for safety assessments of radioactive waste disposal systems are being developed by NEA TDB project of OECD/NEA. In this project, relevant data bases for compounds and complexes of U, Am, Tc, Np and Pu with auxiliary species were updated and published in 2003. JNC established the data base files available for geochemical calculation codes using these updated data. The procedure for establishment and contents of data base files are described in this report. These data base files were prepared as the formats of major geochemical codes PHREEQE, PHREEQC, EQ3/6 and Geochemist's workbench.

Additionally modification for data in the thermodynamica data base files which had been already published by JNC was also done. This procedure and revised data bases are shown in the appendix of this report.

* Nuclear Energy System Inc.

** Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division, Tokai Works

目 次

1. はじめに	1
2. 熱力学データベース利用環境の整備	2
2.1 OECD/NEA における熱力学データ整備の概要	2
2.2 Guillaumont, et al. (2003)で整備された Tc, U, Np, Pu および Am の熱力学データ	3
2.3 地球化学計算コード用データベースファイルの作成	7
2.3.1 データベースファイル作成の手順	7
2.3.2 データベースファイルの変換	7
2.3.3 作成を行った Tc, U, Np, Pu, Am および auxiliary のデータベースファイルについて	8
3. おわりに	9
4. 謝辞	9
5. 参考文献	10
別添 1 更新を行ったデータベースの詳細	11
別添 1.1 第2次取りまとめに用いられた溶解度計算用 TDB データベース	11
別添 1.2 2000年版溶解度計算用データベース	13
別添 1.3 NEAによりコンパイルされたUの熱力学データで計算が行える TDB	15
別添 1.4 参考文献	17
別添 2 各フォーマットのデータファイル(添付CD)	添付 CD

表目次

表 1	ギブスの自由エネルギーの整備が行われている液中化学種および固相・気相.....	3
-----	---	---

図目次

図 1	変換フロー	7
-----	-------------	---

1. はじめに

核燃料サイクル開発機構（以下「JNC」と称する）では、放射性廃棄物の地層処分における性能評価に必要な熱力学データベースの開発を行っている（例えば、Yui, et al., 1999）。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（ $\Delta_f G^\circ, \Delta_r G^\circ$ ）、生成/反応エンタルピー（ $\Delta_f H^\circ, \Delta_r H^\circ$ ）およびエントロピー/反応エントロピー（ $S^\circ, \Delta_r S^\circ$ ）等が対象のデータである。これらの熱力学データにより、平衡状態における溶液の化学的特性を求めることができる。処分環境下のような複雑な系での化学的特性の予測には、熱力学データを基礎入力情報とする、地球化学計算コードが通常利用される。地球化学計算コードとは、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。JNCでは、地球化学計算コード PHREEQE (Parkhurst, et al., 1980) を主要な地球化学計算コードのひとつとして用いており、収集された熱力学データは PHREEQE フォーマットのデータベースファイルとして整備されている。

JNCにおける熱力学データの収集は、地球化学元素および放射性元素について行われており、特に放射性元素については、Yui, et al. (1999)において、高レベル放射性廃棄物の地層処分において重要と考えられるすべての放射性化学種に対して、その溶解度を評価できる熱力学データの整備が行われた。Yui, et al. (1999)では、いくつかの放射性元素に対して NEA TDB (Thermochemical Database) プロジェクトにより選定されたデータを取り込んでいる。NEA TDB プロジェクトは地層処分環境下で重要と考えられる放射性元素に対して、その熱力学データを整備するプロジェクトであり (Muller, 1985; Wanner, 1988; Wanner, 1991)、データの追跡性が確保され、データ選定や補正の基準が明確に示されている。NEA TDB プロジェクトでは U (Grenthe, et al., 1992)、Am (Silva, et al., 1995)、Tc (Rard, et al., 1999)、Np・Pu (Lemire, et al., 2001) および update data (Guillaumont, et al., 2003) についてデータベースが公開されている。U, Am, Tc, Np, Pu および auxiliary データについては、JNC が開発している熱力学データベースファイルへの取り込みが終了している (吉田, 油井, 2003a および吉田, 笹本, 2004)。

本報告書では、Guillaumont, et al. (2003)によりまとめられた、Tc, U, Np, Pu, Am および auxiliary の熱力学データの PHREEQE フォーマットデータベースファイルへの取り込み、その他の地球化学計算コードフォーマット用データベースファイルへのフォーマット変換で行った変換方法について報告する。本報告書で示す熱力学データベースファイルは PHREEQE (Parkhurst, et al., 1980), PHREEQC (Parkhurst, 1995), EQ3/6 (Wolery, 1992) および Geochemist's Workbench (以下「GWB」と称する; Bethke, 1996) の各コードにて読み込み可能なフォーマットとして整備した。それぞれのフォーマットへのデータ変換にあたっては、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, 2003b) を用いた。

2. 熱力学データベース利用環境の整備

2.1 OECD/NEA における熱力学データ整備の概要

NEA TDB プロジェクトは包括的で内部整合性があり、国際的に認知され、品質が保証された熱力学データベースを作成することを目的としており、特に放射性廃棄物地層処分システムの性能評価に資する信頼性のある熱力学データの選定およびコンパイルを実施している。データ整備はアクチノイド (U, Np, Pu および Am) および核分裂生成物 (Ni, Se および Zr) の錯体および固相・気相であり、また、いくつかの有機物との化合物についてもデータの整備を行っている。

熱力学データの収集は各国の専門家により組織されたレビューチームにより行われ、データの整備に際しては以下の点に留意することとしている (NEA TDB プロジェクトホームページ, <http://www.nea.fr/html/dbtdb/>)。

- ・放射性廃棄物地層処分の性能評価上重要なすべての元素を収集する
- ・データを選択した理由および整備までの方法を記述する
- ・データ集や推定値よりも実験データを基本とする
- ・用いられた実験データの出典を明確にする
- ・内部整合性を確保する
- ・放射性廃棄物地層処分で重要であるすべての溶液化学種および固相・気相を対象とする

これらのデータ収集および整備では、熱力学データ (ギブス自由エネルギー、エンタルピー、エントロピーおよび熱容量) が対象であり、速度論データ、拡散および収着に関するデータは含まれていない。

NEA TDB プロジェクトでは 1992 年に U (Grenthe, et al., 1992)、1995 年に Am (Silva, et al., 1995)、1999 年に Tc (Rard, et al., 1999)、2001 年に Np・Pu (Lemire, et al., 2001) および 2003 年に U, Am, Tc, Np および Pu のアップデート (Guillaumont, et al., 2003) のデータベースを公開している。熱力学データは、実験値をもとに、イオン強度 0 への外挿により導出されており、活量補正は Specific Ion Interaction Equations (以後「SIT」と称する) を用いている。

2.2 Guillaumont, et al. (2003)で整備された Tc, U, Np, Pu および Am の熱力学データ

NEA TDB プロジェクトで最終的にデータベースとしてまとめられているデータはギブスの自由エネルギー ($\Delta_f G^\circ$), エンタルピー ($\Delta_f H^\circ$), エントロピー (S°_m) であり, これらのデータを導出するために用いられた補助データ(auxiliary data)である一般の化学種や固相・気相の熱力学データおよび活量補正を行う SIT パラメータも同様にデータベースとしてまとめられている.

Tc, U, Np, Pu および Am のギブスの自由エネルギーについては Tc の液中化学種が 8 個, 固相・気相が 14 個, U の液中化学種が 80 個, 固相・気相が 173 個, Np の液中化学種が 48 個, 固相・気相が 41 個, Pu については液中化学種が 39 個で固相・気相が 45 個, Am の液中化学種が 27 個, 固相・気相が 24 個である. 整備が行われた化学種および固相・気相名を表 1 に示す.

表 1 ギブスの自由エネルギーの整備が行われている液中化学種および固相・気相

	system	液中化学種	固相・気相
U	U	U^{3+}, U^{4+}	U(cr), U(g)
	U-H		beta-UH ₃
	U-O	UO_2^+, UO_2^{2+}	UO(g), UO ₂ (cr), UO ₂ (g), beta-UO _{2.25} , UO _{2.25} (cr), beta-UO _{2.3333} , UO _{2.667} (cr), alpha-UO ₃ , beta-UO ₃ , gamma-UO ₃ , UO ₃ (g), alpha-UO ₃ ·0.9H ₂ O, beta-UO ₂ (OH) ₂ , UO ₃ ·2H ₂ O(cr), UO ₂ (am,hyd)
	U-H-O	$UOH^{3+}, U(OH)_4(aq), UO_2(OH)_3^-, UO_2(OH)_4^{2-}, (UO_2)_2OH^{3+}, (UO_2)_2(OH)_2^{2+}, (UO_2)_3(OH)_4^{2+}, (UO_2)_3(OH)_5^+, (UO_2)_3(OH)_7^-, (UO_2)_4(OH)_7^+, UO_2OH^+, UO_2(OH)_2(aq)$	
	U-S		US(cr), US _{1.90} (cr), US ₂ (cr), US ₃ (cr), U ₂ S ₃ (cr), U ₃ S ₅ (cr)
	U-SO ₄	$USO_4^{2+}, U(SO_4)_2(aq)$	U(SO ₄) ₂ (cr),
	U-O-H-SO ₄	$UO_2SO_4(aq), UO_2(SO_4)_2^{2-}, UO_2(SO_4)_3^{4-}$	UO ₂ SO ₄ (cr), U(OH) ₂ SO ₄ (cr), UO ₂ SO ₄ ·2.5H ₂ O(cr), UO ₂ SO ₄ ·3H ₂ O(cr), UO ₂ SO ₄ ·3.5H ₂ O(cr), U(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O(cr), U(SO ₄) ₂ ·8H ₂ O(cr)
	U-SO ₃		U(SO ₃) ₂ (cr)
	U-O-SO ₃	$UO_2SO_3(aq)$	UO ₂ SO ₃ (cr)
	U-O-S ₂ O ₃	$UO_2S_2O_3(aq)$	
	U-F	$UF^{3+}, UF_2^{2+}, UF_3^+, UF_4(aq), UF_5^-, UF_6^{2-}$	UF(g), UF ₂ (g), UF ₃ (cr), UF ₃ (g), UF ₄ (cr), UF ₄ (g), alpha-UF ₅ , beta-UF ₅ , UF ₅ (g), UF ₆ (cr), UF ₆ (g), U ₂ F ₉ (cr), U ₄ F ₁₇ (cr)
	U-O-H-F	$UO_2F^+, UO_2F_2(aq), UO_2F_3^-, UO_2F_4^{2-}$	UOF ₂ (cr), UOF ₄ (cr), UOF ₄ (g), UO ₂ F ₂ (cr), UO ₂ F ₂ (g), U ₂ O ₃ F ₆ (cr), U ₃ O ₅ F ₈ (cr), UOFOH(cr), UOFOH·0.5H ₂ O(cr), UOF ₂ ·H ₂ O(cr), UF ₄ ·2.5H ₂ O(cr), UO ₂ FOH·H ₂ O(cr), UO ₂ FOH·2H ₂ O(cr), UO ₂ F ₂ ·3H ₂ O(cr)
	U-NO ₃	$UNO_3^{3+}, U(NO_3)_2^{2+}$	
	U-O-NO ₃	$UO_2NO_3^+$	UO ₂ (NO ₃) ₂ (cr), UO ₂ (NO ₃) ₂ ·H ₂ O(cr), UO ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O(cr), UO ₂ (NO ₃) ₂ ·3H ₂ O(cr), UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O(cr)
	U-N		UN(cr), alpha-UN _{1.59} , alpha-UN _{1.73}
	U-O-N	$UO_2N_3^+, UO_2(N_3)_2(aq), UO_2(N_3)_3^-, UO_2(N_3)_4^{2-}$	
	U-CO ₃	$U(CO_3)_5^{6-}, U(CO_3)_4^{4-}$	
	U-O-H-CO ₃	$UO_2(CO_3)_3^{5-}, UO_2CO_3(aq), UO_2(CO_3)_2^{2-}, UO_2(CO_3)_3^{4-}$	UO ₂ CO ₃ (cr)

		$(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$, $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$, $(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_2(\text{HCO}_3)^+$, $(\text{UO}_2)_{11}(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_{12}^{2-}$	
U-C			UC(cr), alpha-UC _{1.94} , U ₂ C ₃ (cr)
U-Cl		UCl ³⁺	UCl(g), UCl ₂ (g), UCl ₃ (cr), UCl ₃ (g), UCl ₄ (cr), UCl ₄ (g), UCl ₅ (cr), UCl ₅ (g), UCl ₆ (cr), UCl ₆ (g)
U-O-Cl		UO ₂ Cl ⁺ , UO ₂ Cl ₂ (aq), UO ₂ ClO ₃ ⁺	UOCl(cr), UOCl ₂ (cr), UOCl ₃ (cr), UO ₂ Cl(cr), UO ₂ Cl ₂ (cr), UO ₂ Cl ₂ (g), U ₂ O ₂ Cl ₅ (cr), (UO ₂) ₂ Cl ₃ (cr), U ₅ O ₁₂ Cl(cr), UO ₂ Cl ₂ ·H ₂ O(cr), UO ₂ ClOH·2H ₂ O(cr), UO ₂ Cl ₂ ·3H ₂ O(cr)
U-Cl-F			UCl ₃ F(cr), UCl ₂ F ₂ (cr), UClF ₃ (cr)
U-Br		UBr ³⁺	UBr(g), UBr ₂ (g), UBr ₃ (cr), UBr ₃ (g), UBr ₄ (cr), UBr ₄ (cr), UBr ₅ (cr), UBr ₅ (g)
U-O-H-Br		UO ₂ Br ⁺ , UO ₂ BrO ₃ ⁺	UOBr ₂ (cr), UOBr ₃ (cr), UO ₂ Br ₂ (cr), UO ₂ Br ₂ ·H ₂ O(cr), UO ₂ BrOH·2H ₂ O(cr), UO ₂ Br ₂ ·3H ₂ O(cr)
U-Br-Cl			UBr ₂ Cl(cr), UBr ₃ Cl(cr), UBrCl ₂ (cr), UBr ₂ Cl ₂ (cr), UBrCl ₃ (cr)
U-I		UI ³⁺	UI(g), UI ₂ (g), UI ₃ (cr), UI ₃ (g), UI ₄ (cr), UI ₄ (g),
U-O-I		UO ₂ IO ₃ ⁺ , UO ₂ (IO ₃) ₂ (aq)	UO ₂ (IO ₃) ₂ (cr)
U-Cl-I			UClI ₃ (cr), UCl ₂ I ₂ (cr), UCl ₃ I(cr)
U-SCN		USCN ³⁺ , U(SCN) ₂ ²⁺	
U-O-SCN		UO ₂ SCN ⁺ , UO ₂ (SCN) ₂ (aq), UO ₂ (SCN) ₃ ⁻	
U-O-H-PO ₄		UO ₂ PO ₄ ⁻ , UO ₂ HPO ₄ (aq), UO ₂ H ₂ PO ₄ ⁺ , UO ₂ H ₃ PO ₄ ²⁺ , UO ₂ (H ₂ PO ₄) ₂ (aq), UO ₂ (H ₂ PO ₄)(H ₃ PO ₄) ⁺	(UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ (cr), UO ₂ HPO ₄ ·4H ₂ O(cr), U(HPO ₄) ₂ ·4H ₂ O(cr), (UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O(cr), (UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ ·6H ₂ O(cr)
U-P			UP(cr), UP ₂ (cr), U ₃ P ₄ (cr)
U-O-P			UPO ₅ (cr), UP ₂ O ₇ (cr), (UO ₂) ₂ P ₂ O ₇ (cr)
U-O-H-AsO ₄		UO ₂ HAsO ₄ (aq), UO ₂ H ₂ AsO ₄ ⁺ , UO ₂ (H ₂ AsO ₄) ₂ (aq)	(UO ₂) ₃ (AsO ₄) ₂ (cr)
U-As			UAs(cr), UAs ₂ (cr), U ₃ As ₄ (cr), UO ₂ (AsO ₃) ₂ (cr), (UO ₂) ₂ As ₂ O ₇ (cr)
U-O-F-CO ₃		UO ₂ CO ₃ F ⁻ , UO ₂ CO ₃ F ₂ ²⁻ , UO ₂ CO ₃ F ₃ ³⁻	
U-O-H-Si		UO ₂ SiO(OH) ₃ ⁺	USiO ₄ (cr)
U-Pu-O-CO ₃		(UO ₂) ₂ (PuO ₂)(CO ₃) ₆ ⁶⁻	
U-Np-O-CO ₃		(UO ₂) ₂ (NpO ₂)(CO ₃) ₆ ⁶⁻	
U-Se			USe(cr), alpha-USe ₂ , beta-USe ₂ , USe ₃ (cr), U ₂ Se ₃ (cr), U ₃ Se ₄ (cr), U ₃ Se ₅ (cr)
U-O-Mg			MgUO ₄ (cr)
U-O-Ca			CaUO ₄ (cr), CaU ₆ O ₁₉ ·11H ₂ O(cr)
U-O-Sr			alpha-SrUO ₄
U-O-Ba			BaUO ₄ (cr), Ba ₃ UO ₆ (cr), BaU ₂ O ₇ (cr), Ba ₂ U ₂ O ₇ (cr)
U-O-Li			Li ₂ UO ₄ (cr)
U-O-Na			NaUO ₃ (cr), alpha-Na ₂ UO ₄ , Na ₃ UO ₄ (cr), Na ₂ U ₂ O ₇ (cr)
U-O-Na-CO ₃			Na ₄ UO ₂ (CO ₃) ₃ (cr)
U-O-K			K ₂ UO ₄ (cr), K ₂ U ₆ O ₁₉ ·11H ₂ O(cr)
U-O-Rb			Rb ₂ UO ₄ (cr)
U-O-Cs			Cs ₂ UO ₄ (cr), Cs ₂ U ₂ O ₇ (cr), Cs ₂ U ₄ O ₁₂ (cr)
Am	Am	Am ²⁺ , Am ³⁺ , Am ⁴⁺	Am(cr), Am(g)
	Am-O	AmO ₂ ⁺ , AmO ₂ ²⁺	AmO ₂ (cr), Am ₂ O ₃ (cr)
	Am-H		AmH ₂ (cr)
	Am-O-H	AmOH ²⁺ , Am(OH) ₂ ⁺ , Am(OH) ₃ (aq)	Am(OH) ₃ (cr), AmO ₂ OH(am), Am(OH) ₃ (am)
	Am-H-CO ₃	AmCO ₃ ⁺ , Am(CO ₃) ₂ ⁺ , Am(CO ₃) ₃ ³⁺ , AmHCO ₃ ²⁺ , Am(CO ₃) ₅ ⁶⁻	Am ₂ (CO ₃) ₃ (am)
	Am-O-H-CO ₃	AmO ₂ CO ₃ ⁻ , AmO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻ , AmO ₂ (CO ₃) ₃ ⁵⁻	AmCO ₃ OH·0.5H ₂ O(cr), AmCO ₃ OH(am,hyd)
	Am-C		Am ₂ C ₃ (cr)
	Am-O-CO ₃ -Na		NaAmO ₂ CO ₃ (s), NaAm(CO ₃) ₂ ·5H ₂ O(cr)

	Am-F	AmF ²⁺ , AmF ₂ ⁺	AmF ₃ (cr), AmF ₃ (g), AmF ₄ (cr), AmCl ₃ (cr)
	Am-SO ₄	AmSO ₄ ⁺ , Am(SO ₄) ₂ ⁻	
	Am-Cl	AmCl ²⁺ , AmCl ₂ ⁺	
	Am-O-Cl		AmOCl(cr)
	Am-H-PO ₄	AmH ₂ PO ₄ ⁺	AmPO ₄ (am,hyd)
	Am-NO ₃	AmNO ₃ ²⁺	
	Am-N	AmN ₃ ²⁺	
	Am-O-Si	AmSiO(OH) ₃ ²⁺	
	Am-SCN	AmSCN ²⁺	
	Am-Br		AmBr ₃ (cr)
	Am-O-Br		AmOBr(cr)
	Am-I		AmI ₃ (cr)
	Am-Cs-Na-Cl		Cs ₂ NaAmCl ₆ (cr)
Tc	Tc		Tc(cr), Tc(g),
	Tc-H-O	TcO ²⁺ , TcO(OH) ⁺ , TcO(OH) ₂ (aq), TcO(OH) ₃ ⁻ , TcO ₄ ²⁻ , TcO ₄ ⁻	TcO(g), TcO ₂ (cr), Tc ₂ O ₇ (cr), Tc ₂ O ₇ (g), TcO ₂ ·1.6H ₂ O, Tc ₂ O ₇ ·H ₂ O(s)
	Tc-H-O-CO ₃	TcCO ₃ (OH) ₂ (aq), TcCO ₃ (OH) ₃ ⁻	
	Tc-C		TcC(g)
	Tc-S		TcS(g)
	Tc-O-NH ₄		NH ₄ TcO ₄ (cr)
	Tc-O-Tl		TlTcO ₄ (cr)
	Tc-O-Ag		AgTcO ₄ (cr)
	Tc-H-O-Na		NaTcO ₄ ·4H ₂ O(s)
	Tc-O-K		KTcO ₄ (cr)
	Tc-O-Cs		CsTcO ₄ (cr)
Np	Np	Np ³⁺ , Np ⁴⁺	Np(cr), Np(g)
	Np-O	NpO ₂ ⁺ , NpO ₂ ²⁺	NpO ₂ (am,hyd), NpO ₂ (cr), Np ₂ O ₅ (cr)
	Np-H-O	NpOH ²⁺ , NpOH ³⁺ , Np(OH) ₂ ²⁺ , NpO ₂ OH(aq), NpO ₂ OH ⁺ , NpO ₂ (OH) ₂ ⁻ , Np(OH) ₄ (aq), (NpO ₂) ₂ (OH) ₂ ²⁺ , (NpO ₂) ₃ (OH) ₅ ⁺	NpO ₂ OH(am,fresh), NpO ₂ OH(am,fresh), NpO ₂ (OH) ₂ (cr), NpO ₃ ·H ₂ O(cr)
	Np-F	NpF ³⁺ , NpF ₂ ²⁺	NpF(g), NpF ₂ (g), NpF ₃ (cr), NpF ₃ (g), NpF ₄ (cr), NpF ₄ (g), NpF ₅ (cr), NpF ₆ (cr), NpF ₆ (g)
	Np-O-F	NpO ₂ F(aq), NpO ₂ F ⁺ , NpO ₂ F ₂ (aq)	
	Np-Cl	NpCl ³⁺	NpCl ₃ (cr), NpCl ₃ (g), NpCl ₄ (cr), NpCl ₄ (g)
	Np-O-Cl	NpO ₂ Cl ⁺	NpOCl ₂ (cr)
	Np-Br		NpBr ₃ (cr), NpBr ₄ (cr)
	Np-O-Br		NpOBr ₂ (cr)
	Np-I	NpI ³⁺	NpI ₃ (cr)
	Np-O-I	NpO ₂ IO ₃ (aq), NpO ₂ IO ₃ ⁺	
	Np-SO ₄	NpSO ₄ ²⁺ , NpO ₂ SO ₄ (aq), NpO ₂ SO ₄ ⁻ , Np(SO ₄) ₂ (aq), NpO ₂ (SO ₄) ₂ ²⁻	
	Np-N		NpN(cr)
	Np-NO ₃	NpNO ₃ ³⁺	
	Np-H-O-NO ₃		NpO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O(s)
	Np-H-O-PO ₄	NpO ₂ HPO ₄ (aq), NpO ₂ HPO ₄ ⁻ , NpO ₂ H ₂ PO ₄ ⁺ , NpO ₂ (HPO ₄) ₂ ²⁻	
	Np-C		NpC _{0.91} (cr), Np ₂ C ₃ (cr)
	Np-O-CO ₃	NpO ₂ CO ₃ (aq), NpO ₂ CO ₃ ⁻ , NpO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻ , NpO ₂ (CO ₃) ₂ ³⁻ , NpO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻ , NpO ₂ (CO ₃) ₃ ⁵⁻ , (NpO ₂) ₃ (CO ₃) ₆ ⁶⁻	NpO ₂ CO ₃ (s)
	Np-CO ₃	Np(CO ₃) ₃ ³⁻ , Np(CO ₃) ₄ ⁴⁻ , Np(CO ₃) ₅ ⁶⁻	
	Np-H-O-CO ₃	NpO ₂ (CO ₃) ₂ OH ⁴⁺ , (NpO ₂) ₂ CO ₃ (OH) ₃ ⁻	
	Np-O-CO ₃ -NH ₄		(NH ₄) ₄ NpO ₂ (CO ₃) ₃ (s)
	Np-Na-F		Na ₃ NpF ₈ (cr)
	Np-Na-F-CO ₃		Na ₃ NpO ₂ (CO ₃) ₂ (cr)
	Np-H-O-Na-CO ₃		NaNpO ₂ CO ₃ ·3.5H ₂ O(cr)
	Np-O-K-CO ₃		KNpO ₂ CO ₃ (s), K ₃ NpO ₂ (CO ₃) ₂ (s), K ₄ NpO ₂ (CO ₃) ₃ (s)
	Np-Cs-Cl		Cs ₂ NpCl ₆ (cr)
	Np-Cs-Br		Cs ₂ NpBr ₆ (cr)

	Np-SCN	NpSCN ³⁺ , Np(SCN) ₂ ²⁺ , Np(SCN) ₃ ⁺	
Pu	Pu	Pu ³⁺ , Pu ⁴⁺	Pu(cr), Pu(g)
	Pu-O	PuO ₂ ⁺ , PuO ₂ ²⁺	PuO _{1.61} (bcc), PuO ₂ (cr), PuO ₂ (am, hyd), Pu ₂ O ₃ (cr)
	Pu-H-O	PuOH ²⁺ , PuOH ³⁺ , Pu(OH) ₂ ²⁺ , Pu(OH) ₃ ⁺ , Pu(OH) ₄ (aq), PuO ₂ OH(aq), PuO ₂ OH ⁺ , PuO ₂ (OH) ₂ (aq), (PuO ₂) ₂ (OH) ₂ ²⁺	PuO ₂ OH(am), Pu(OH) ₃ (cr), PuO ₂ (OH) ₂ ·H ₂ O(cr)
	Pu-F	PuF ³⁺ , PuF ₂ ²⁺	PuF(g), PuF ₂ (g), PuF ₃ (cr), PuF ₃ (g), PuF ₄ (cr), PuF ₄ (g), PuF ₆ (cr), PuF ₆ (g)
	Pu-O-F	PuO ₂ F ⁺ , PuO ₂ F ₂ (aq)	PuOF(cr)
	Pu-Cl	PuCl ²⁺ , PuCl ³⁺	PuCl ₃ (cr), PuCl ₃ (g), PuCl ₄ (cr), PuCl ₄ (g)
	Pu-O-Cl	PuO ₂ Cl ⁺ , PuO ₂ Cl ₂ (aq)	PuOCl(cr)
	Pu-H-O-Cl		PuCl ₃ ·6H ₂ O(cr)
	Pu-Br	PuBr ³⁺	PuBr ₃ (cr), PuBr ₃ (g)
	Pu-O-Br		PuOBr(cr)
	Pu-I	PuI ²⁺	PuI ₃ (cr), PuI ₃ (g)
	Pu-O-I		PuOI(cr)
	Pu-SO ₄	PuSO ₄ ⁺ , PuSO ₄ ²⁺ , Pu(SO ₄) ₂ (aq), Pu(SO ₄) ₂ ⁻	
	Pu-O-SO ₄	PuO ₂ SO ₄ (aq), PuO ₂ (SO ₄) ₂ ²⁻	
	Pu-N		PuN(cr)
	Pu-NO ₃	PuNO ₃ ³⁺	
	Pu-H-O-NO ₃		PuO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O(cr)
	Pu-P		PuP(cr)
	Pu-PO ₄		PuPO ₄ (s, hyd)
	Pu-H-PO ₄	PuH ₃ PO ₄ ⁴⁺	Pu(HPO ₄) ₂ (am, hyd)
	Pu-As		PuAs(cr)
	Pu-Bi		PuBi(cr), PuBi ₂ (cr)
	Pu-C		PuC _{0.84} (cr), Pu ₃ C ₂ (cr), Pu ₂ C ₃ (cr)
	Pu-O-CO ₃	PuO ₂ CO ₃ (aq), PuO ₂ CO ₃ ⁻ , PuO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻ , PuO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻ , PuO ₂ (CO ₃) ₃ ⁵⁻	PuO ₂ CO ₃ (s)
	Pu-CO ₃	Pu(CO ₃) ₄ ⁴⁺ , Pu(CO ₃) ₅ ⁶⁻	
	Pu-Cs-Cl		Cs ₂ PuCl ₆ (cr), Cs ₃ PuCl ₆ (cr), CsPu ₂ Cl ₇ (cr)
Pu-Cs-Br		Cs ₂ PuBr ₆ (cr)	
Pu-Cs-Na-Cl		Cs ₂ NaPuCl ₆ (cr)	
Pu-SCN	PuSCN ²⁺		

2.3 地球化学計算コード用データベースファイルの作成

2.3.1 データベースファイル作成の手順

Guillaumont, et al. (2003)のギブスの生成自由エネルギーおよび生成エンタルピーを用いて U, Am, Tc, Np, Pu および auxiliary の化学種および固相・液相の平衡定数および反応のエンタルピーを導出した .ギブスの反応自由エネルギーから平衡定数(logK)への変換に用いた式を以下に示す,

$$\log K = -\Delta_r G^\circ / (\ln 10 \times R \times T_{25}) \times 1000$$

$\Delta_r G^\circ$: ギブスの反応自由エネルギー [kJ/mol]

R : 気体常数, 8.314510 [J/K/mol]

T_{25} : 摂氏 25 における絶対温度, 298.15 [K]

気体常数(R)および絶対温度(T_{25})は Guillaumont, et al. (2003)で用いられている値を用いた .有効数字の取り扱いについても, Guillaumont, et al. (2003)にあわせ, 小数点第 4 位を四捨五入し, 小数点第 3 位の値を採用した .

2.3.2 データベースファイルの変換

PHREEQE コードデータベースフォーマットファイルに集約された Tc, U, Np, Pu, Am および auxiliary の熱力学データは, データベース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, 2003b) により PHREEQC コード, EQ3/6 コードおよび GWB コードのフォーマットに対応したデータベースファイルに変換した .変換フローの概要を図 1 に示す .

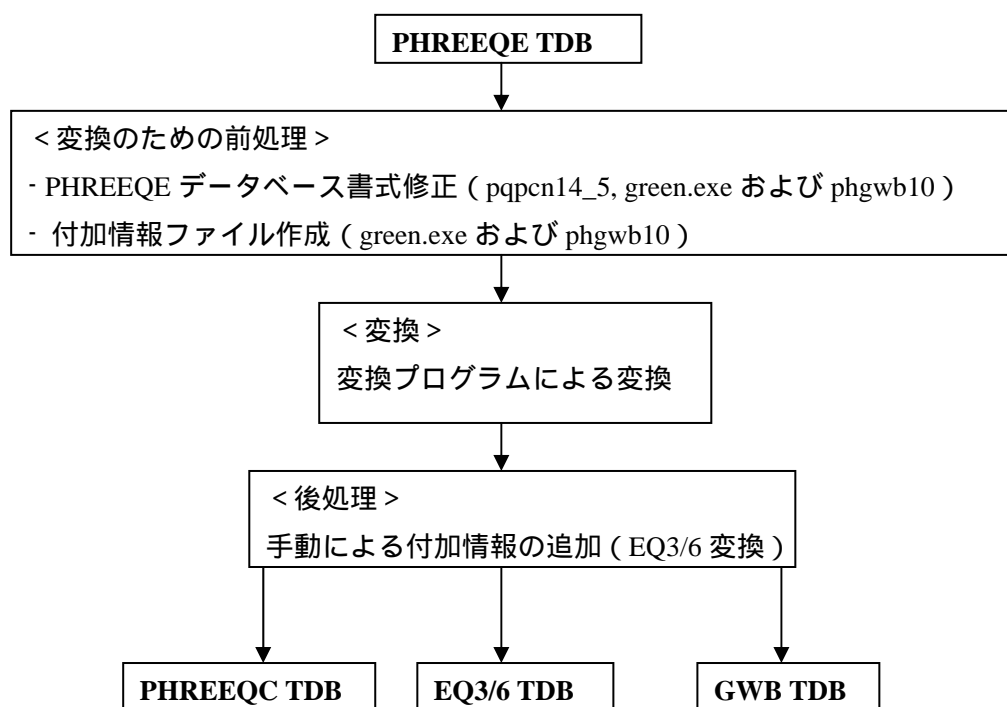


図 1 変換フロー

2.3.3 作成を行った Tc, U, Np, Pu, Am および auxiliary のデータベースファイルについて

< TDB 名 >

030000q0.tdb (PHREEQE format)

030000c0.tdb (PHREEQC format)

030000g0.tdb (GWB format)

030000e0.tdb (EQ3/6 ver.7.2c format, binary 変換版は 030000b0.tdb)

< Reference >

Guillaumont, R. et al. : “Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium”, OECD Nuclear Energy Agency, Elsevier (2003).

< 対象元素 >

放射性元素 : Tc, U, Np, Pu, Am

地球化学元素 : H, Li, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Ag, Cd, Sn, I, Cs, Ba, Hg, Tl, Pb

< 詳細 >

NEA によりコンパイルされた Tc, U, Np, Pu, Am および auxiliary の熱力学データ(Guillaumont, et al., 2003)を整備した TDB .

3. おわりに

NEA TDB プロジェクトにおける Tc, U, Np, Pu, Am および auxiliary の熱力学データを PHREEQE, PHREEQC, EQ3/6 および GWB の各コードで利用できるデータベースフォーマットとして整備した。これらのデータベースファイルの電子データは添付 CD の中に含めており、これらを用いて、上記の地球化学計算コードで計算を行うことが可能である。また、これらのデータファイルは 2005 年 4 月より、サイクル機構熱力学・収着データベースのホームページ (<http://migrationdb.jnc.go.jp/>) よりダウンロードサービスを開始する予定である。

今後は、NEA TDB プロジェクトで整備が進められている、Ni, Se, Zr および有機物錯体についても、公開され次第、地球化学計算コードで利用可能なデータベースフォーマットへの変換を行う予定である。

4. 謝辞

本データベース作成にあたってサイクル機構処分研究部処分バリア性能研究グループの笹本広氏、神徳敬氏、斉藤好彦氏および検査開発株式会社磯貝武司氏、陶山忠宏氏にはデータベースの品質保証に資する作業において多大なる御強力をいただきました。ここで、あらためて御礼申し上げます。

5. 参考文献

- Bethke, C. : Geochemical Reaction Modeling. Oxford Univ. Press, New York (1996).
- Grenthe, I., et al. : The Chemical Thermodynamics of Uranium, OECD Nuclear Energy Agency, Amsterdam, North - Holland (1992).
- Guillaumont, R. et al. : Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, OECD Nuclear Energy Agency, Elsevier (2003).
- Lemire, R.J., et al. : Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium , OECD Nuclear Energy Agency, Amsterdam, North - Holland (2001).
- Muller, A.B. : “ International Chemical Thermodynamic Data Base for Nuclear Applications “ , Radioact. Waste Manage. Nucl. Fuel Cycle, vol. 6, pp. 131-141(1985).
- 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).
- Parkhurst, D.L., et al. : “ PHREEQE - A Computer Program for Geochemical Calculations ”, U.S. Geological Survey, Water - Resources Investigations 80-96 (1980).
- Rard, J.A., et al. : Chemical Thermodynamics of Technetium , OECD Nuclear Energy Agency, Amsterdam, North - Holland (1999).
- Silva, R.J., et al. : Chemical Thermodynamics of Americium , OECD Nuclear Energy Agency, Elsevier (1995).
- Wanner, H. : “ The NEA Thermochemical Data Base Project “, Radiochim. Acta, vol. 44/45, pp. 325-329 (1988).
- Wanner, H. : “ The NEA Thermochemical Data Base project “ , Tech. Rep. TDB-0 (Revision 2), OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank, Gif-sur-Yvette, France, 1991, pp. 10 (1991).
- 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).
- 吉田 泰, 笹本 広 : “ 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1 - NpおよびPuの熱力学データ -, JNC TN8400 2003-027 (2004).
- 吉田 泰, 油井 三和 : “ 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 “, JNC TN8400 2003 -005 (2003a).
- 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 TN8400 2002-024 (2003b).
- Yui, M. et al. : “JNC Thermodynamic Database for Performance Assessment of High - level Radioactive Waste Disposal System”, JNC TN8400 99-070 (1999).

別添 1 更新を行ったデータベースの詳細

吉田, 笹本(2004)で公開を行ったデータベースに対してデータの修正を行った。以下に変更内容を示す。

別添 1.1 第 2 次取りまとめ (核燃料サイクル開発機構, 1999) に用いられた溶解度計算用 TDB データファイル

< TDB 名 >

991231q2.tdb (PHREEQE format)

991231c2.tdb (PHREEQC format)

991231g3.tdb (GWB format)

991231e2.tdb (EQ3/6 ver.7.2c format, binary 変換版は 991231b2.tdb)

< Reference (化学種) >

Yui, M., et al. : "JNC Thermodynamic Database for Performance Assessment of High-level Radioactive Waste Disposal System", JNC Technical Report, JNC TN 8400 99-070 (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。

< 更新内容 >

2004/04/20

991231q2.tdb : U03.0.9H の平衡反応式と平衡定数を訂正

誤) $UO_2(OH) + 5H^+ + e^- = U^{+4} + 3H_2O$ $\log K = -23.40$

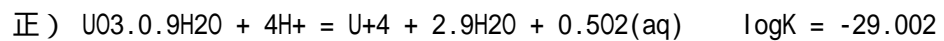
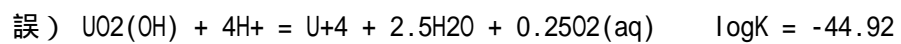
正) $UO_3 \cdot 0.9H_2O + 6H^+ + 2e^- = U^{+4} + 3.9H_2O$ $\log K = 14.038$

991231c2.tdb : U03.0.9H の平衡反応式と平衡定数を訂正

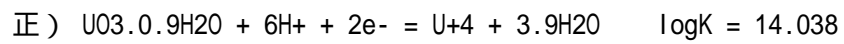
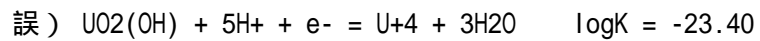
誤) $UO_2(OH) + 5H^+ + e^- = U^{+4} + 3H_2O$ $\log K = -23.40$

正) $UO_3 \cdot 0.9H_2O + 6H^+ + 2e^- = U^{+4} + 3.9H_2O$ $\log K = 14.038$

991231g2.tdb : U03.0.9H の平衡反応式と平衡定数を訂正



991231e2.tdb : U03.0.9H の平衡反応式と平衡定数を訂正



2005/04/01

991231g3.tdb : $\Delta_f H^\circ$ により計算される固相および気相の温度依存 $\log K$ を修正

注) 更新内容に記載されている化学式は、データベースファイル中の化学式と同一の表記としている。

別添 1.2 2000 年版溶解度計算用データベース

< TDB 名 >

011213q2.tdb (PHREEQE format)

011213c2.tdb (PHREEQC format)

011213g3.tdb (GWB format)

011213e2.tdb (EQ3/6 ver.7.2c format, binary 変換版は 011213b2.tdb)

< Reference (化学種) >

- Tc 以外の元素

Yui,M., et al. : “JNC Thermodynamic Database for Performance Assessment of High-level Radioactive Waste Disposal System”, JNC Technical Report, JNC TN 8400 99-070 (1999)

- Tc

Rard,J.A. et al. : Chemical Thermodynamics of Technetium, OECD Nuclear Energy Agency, Amsterdam : North - Holland (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 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 991231q2.tdb, 991231c2.tdb, 991231e2.tdb (binary 変換版は 991231b2.tdb) および 991231g3.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た。

- 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。

< 変更内容 >

2004/04/20

011213q2.tdb : U03.0.9H の平衡反応式と平衡定数を訂正

誤) $UO_2(OH) + 5H^+ + e^- = U^{+4} + 3H_2O$ $\log K = -23.40$

正) $UO_3 \cdot 0.9H_2O + 6H^+ + 2e^- = U^{+4} + 3.9H_2O$ $\log K = 14.038$

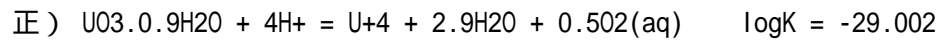
011213c2.tdb : U03.0.9H の平衡反応式と平衡定数を訂正

誤) $UO_2(OH) + 5H^+ + e^- = U^{+4} + 3H_2O$ $\log K = -23.40$

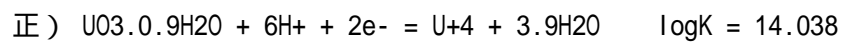
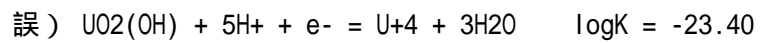
正) $UO_3 \cdot 0.9H_2O + 6H^+ + 2e^- = U^{+4} + 3.9H_2O$ $\log K = 14.038$

011213g2.tdb : U03.0.9H の平衡反応式と平衡定数を訂正

誤) $UO_2(OH) + 4H^+ = U^{+4} + 2.5H_2O + 0.25O_2(aq)$ $\log K = -44.92$



011213e2.tdb : $UO_3 \cdot 0.9H$ の平衡反応式と平衡定数を訂正



2005/04/01

011213g3.tdb : $\log K$ により計算される固相および気相の温度依存 $\log K$ を修正

注) 更新内容に記載されている化学式は、データベースファイル中の化学式と同一の表記としている。

別添 1.3 NEA によりコンパイルされた U の熱力学データで計算が行える TDB

< TDB 名 >

920000q2.tdb (PHREEQE format)

920000c2.tdb (PHREEQC format)

920000g2.tdb (GWB format)

920000e2.tdb (EQ3/6 ver.7.2c format, binary 変換版は 920000b1.tdb)

< Reference (化学種) >

- U 化学種および固相

Grenthe, I., et al. : The Chemical Thermodynamics of Uranium, OECD Nuclear Energy Agency, Amsterdam : North - Holland (1992)

- 地球化学元素

Yui, M., et al. : “JNC Thermodynamic Database for Performance Assessment of High-level Radioactive Waste Disposal System”, JNC Technical Report, JNC TN 8400 99-070 (1999)

< 対象元素 >

放射性元素 : U

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

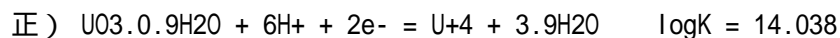
< 詳細 >

NEA によりコンパイルされた U 熱力学データ(Grenthe, et al., 1992)を整備した TDB である .

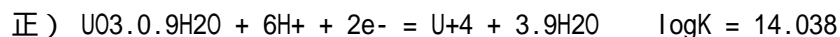
< 変更内容 >

2004/04/20

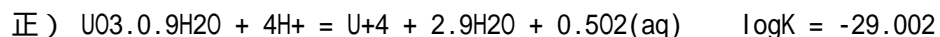
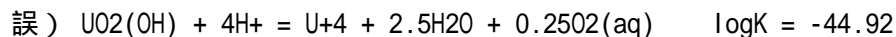
920000q2.tdb : UO₃・0.9H₂O の平衡反応式と平衡定数を訂正



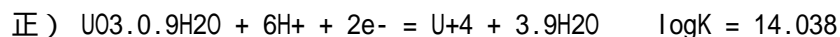
920000c2.tdb : UO₃・0.9H₂O の平衡反応式と平衡定数を訂正



920000g1.tdb : UO₃・0.9H₂O の平衡反応式と平衡定数を訂正



920000e2.tdb : UO₃・0.9H₂O の平衡反応式と平衡定数を訂正



2005/04/01

920000g2.tdb : ΔH° により計算される固相および気相の温度依存 $\log K$ を修正

注) 更新内容に記載されている化学式は、データベースファイル中の化学式と同一の表記としている。

別添 1.4 参考文献

- Arthur,R.C., et al. : “Development of Thermodynamic Databases for Geochemical Calculations”, JNC TN8400 99-079 (1999).
- Grenthe,I., et al. : The Chemical Thermodynamics of Uranium, OECD Nuclear Energy Agency, Amsterdam, North - Holland (1992) .
- Helgeson,H.C., et al. : “Summary and Critique of the Thermodynamic Properties of Rock - Forming Minerals”, Am. J. Sci., 278 - A, 1 - 229 (1978).
- 核燃料サイクル開発機構 : “ 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).
- Parkhurst,D.L., et al. : “PHREEQE - A Computer Program for Geochemical Calculations”, U.S. Geological Survey, Water - Resources Investigations 80-96 (1980).
- Rard,J.A., et al. : Chemical Thermodynamics of Technetium, OECD Nuclear Energy Agency, Amsterdam, North - Holland (1999).
- 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).
- 澁谷 早苗, 他 : “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 TN8410 95-031. (1995).
- Silva,R.J., et al. : Chemical Thermodynamics of Americium, OECD/NEA, Elsevier (1995).
- 吉田 泰, 笹本 広 : “OECD/NEA で整備された熱力学データベース利用環境整備その 1 - Np および Pu の熱力学データ - , JNC TN8400 2003-027(2004).
- 吉田 泰, 油井 三和 : “ 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 “, JNC TN8400 2003-005 (2003).
- Yui,M., et al. : “JNC Thermodynamic Database for Performance Assessment of High - level Radioactive Waste Disposal System”, JNC TN8400 99-070 (1999).