

熱水条件下での諸物質の諸特性 I

金の膜を通しての水素の透過

木 島 宣 明

(岡山大学温泉研究所熱水地球化学部門)
(1984年1月24日受付)

緒 言

このシリーズ「熱水条件下での諸物質の諸特性」は、熱水実験に使われている物質、使用が考慮される物質、あるいは可能性のある混入物に対して行った、熱水条件下での性質についての予備的調査の結果を報告するものである。これらの調査は、それぞれ、別の主要な研究の一環として、ある限定された目的や疑問に合わせて行なったものであり、徹底的研究を意図したものではない。従って、このシリーズの報告に対して、条件設定が不明確であるとか、その幅が狭いとか、定性的な結論で終わっているなどの批判は、十分あり得るものと思う。しかし、敢えてこのように公表しようとするのは、それらの不完全なデータでさえ、筆者におけるのと同様に、他の熱水実験関係者にとっても有益であろうと考えるからである。

筆者らは既に、300—500°Cの温度、1000 bar以下の圧力下の熱水中における磁鉄鉱—赤鉄鉱、ニッケル—酸化ニッケル、鉄カンラン石—磁鉄鉱—石英の「酸素バッファー」の性質について、また、150°Cと206°C、1000 bar以下の圧力下の熱水中における金属パラジウム—水素系の性質について報告している (KISHIMA and SAKAI, 1984 a, b)。ここでは金の膜を通しての水素の透過について報告する。

Dickson型熱水装置と呼ばれるものにはいくつかの変型があるが、圧力容器の中に変形自由な金製の反応容器(金セル)を置く型式が独特であり (RYTUBA and DICKSON, 1974; SEYFRIED et al., 1974)、かなり普及している。我々が使用するのもこの型の装置である。金セルには金の毛細管が熔接されており、内部の溶液を適量ずつ試料採取することができ、また金セルの外部には圧力媒体としての水があり、その量を自由に加減し、圧力を調節することができる。反応容器の材質として金が用いられる理由は、金が化学的に不活性で、柔らかく、熔接加工が容易である等の点で優れているからである。さらに、金の水素透過性が小さいことも、我々にとって

重要な点である。

地球内部の熱水中には、Fe(II)を含む鉱物や炭素質物など、還元性の物質と水との反応で生じた水素(H₂)が、ほとんど常に、測定可能な程度に含まれている。このような溶液を媒体として種々の反応が起っており、その中の多くの反応にH₂が直接的間接的に関与している。従って、地球化学的観点から行われる熱水実験においても、しばしばH₂を含む溶液が取扱われることになる。H₂濃度は系の水素フガシティー(fh₂)に比例し、fh₂は水の解離平衡(H₂+½O₂=H₂O)を介して系の酸素フガシティー(fo₂)と不可分の関係にある。つまり、H₂濃度は系の酸化還元状態の最も直接的な、可測的なインディケータである。このことはまた、外的条件によってH₂濃度が変化すると、系の酸化還元状態が変化し、化学的な状況が変化するということを意味している。

先程述べたように、Dickson型装置では圧力容器の内壁が直接に水に触れており、高温下ではそれらが反応して、水中にある濃度のH₂を生じ、維持する。高温用圧力容器の材質にはニッケル主体の合金が使用され、この場合、H₂濃度はNi+H₂O=NiO+H₂の反応によって規制されるそれと、大体同じ程度になる。このようなH₂と、金セル内の反応によって生じるH₂とは、その間にfh₂の差があればfh₂差を減少する方向に、金セルの壁を通して移動する可能性がある。問題はその速度であり、その程度いかんによっては、Dickson型装置を用いる熱水条件下での酸化還元反応の研究は制限を受けることになる。すなわち、酸化還元について十分大きな緩衝能(容量と速度)をもった反応系に限られることになる。

この点に関して Dickson型と対比されるものに Barnes型熱水装置 (BARNES, 1963)がある。この装置では、圧力容器の内面に金やクロムなどの鍍金を施し、反応容器として用いるので、固定容量であるための使用上の不便さはあるが、水素移動の問題は、当然、極めて小

さいはずである。金セルを通しての水素の透過の可能性は、Barnes 型装置の使用者が Dickson 型装置に向けた批判点のひとつとなっているが、それはともかく、その実態を知ることは我々にとって重要なことである。

実 験 方 法

Dickson 型装置については既に鎌田ら (1980) が温研報所載の論文に記述しているので、その説明は省略する。ただし、通常と違い今回は (1) 金セル外の水 (外液) も試料採取できるように、压力容器の後方から伸びているパイプに圧力バルブを 1 個余分に加えた; (2) このパイプの内側に金毛細管を通すことによって (その压力容器側の先端は、十分、压力容器の空洞に入った位置にあり、またバルブ側の先端では、パイプの内壁との間が気密になっている)、パイプ内の水が試料液に加わらないようにした; (3) 外液に (金セルのリークを検出するための) ヘリウムを加えなかった。

今回の試験に供した金セルは下の図 (Fig. 1) のような形および大きさのものである。図は最大に膨らんだ様子を示しているが、実験中は部分的に凹んだ状態になっている。

このセルは、この試験の前に既に幾度か実験に使用されたものであり、その使用前歴は近似内に、490°C で 1 ケ月間、と表現されよう。さらに、このセルは、ピンホールの有無の検査に際して内側に加えられたガス圧によって、胴体の部分が原寸より約 8% 増大しており、それに伴って膜厚が元の 0.2 mm から計算上、約 0.17 mm に変化している。この変形はクリープを伴うものであり、膨張した部分の表面は、圧延による平滑さ (光沢) を失って、かすかに膚荒れを起している。

金属膜を通しての水素等の透過速度が、一般に、試験片の膜厚のほか履歴 (熱処理、表面処理、結晶化度など

を含む) にも左右されることからすれば、試験に供した金セルの記述は、上に述べた程度では恐らく不十分であるにちがいない。しかし、このセルは部分による性状の不均一が大きく、それを詳しく観察し記述するのは実際的でないように思われる。というのも、我々にとって現在の問題は、熱水実験に幾度か繰返し使用される金セルが、最大どの程度の水素透過速度をもつかを知ることであるからである。

この金セルに純水を満たし、压力容器内に置いた。その後、所定の各温度・圧力条件下に保持し、その間にこの水 (内液) を少量ずつ採取して H_2 濃度を、ガスクロマトグラフを用いて測定した。測定法は KISHIMA and SAKAI (1984a) に述べてある。外液についても同様に行った。外液中の H_2 は压力容器の合金と水との反応、(および有機性不純物の分解) によるもののみで、わざわざ加えることはしなかった。圧力はすべて 1000 bar に取った。

結 果 と 考 察

測定された内液、外液中の H_2 濃度、それらに対応する f_{H_2} 、そしてそれらの測定値より求められた水素透過速度 (k) が、Table 1 に示されている。 H_2 濃度 (CH_2) は 1 g の試料水に溶けている H_2 の、0°C, 750 mmHg における体積 cm^3 をもって表わし、 f_{H_2} (bar) は、KISHIMA and SAKAI (1984b) に与えられている変換係数 $Y (=f_{H_2}/CH_2)$ を用いて求めたものである。

金セルの壁を通して、外から内に移動する H_2 の透過速度 dq/dt は、外と内との間の f_{H_2} の平方根の差 $\sqrt{f_o} - \sqrt{f_i}$ に比例する:

$$\frac{dq}{dt} = k(\sqrt{f_o} - \sqrt{f_i}) \quad (1)$$

H_2 の増分 dq に対する内液の f_{H_2} (f_i) の増分は、セル

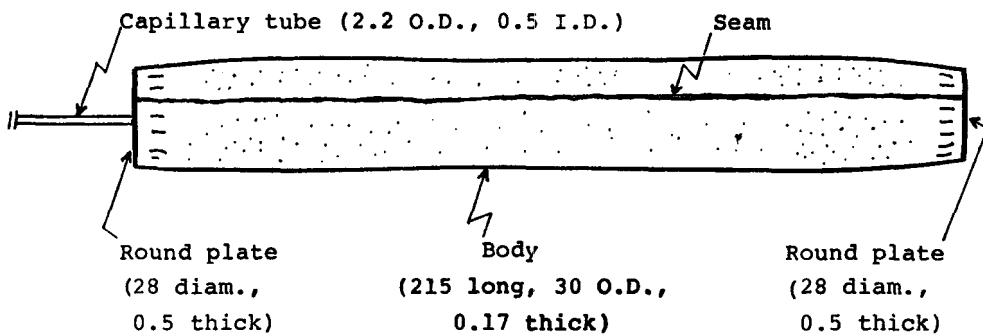


Fig. 1 The gold cell submitted to the H_2 permeation rate measurement (Figures are in mm)

Table 1. Record of permeation rate measurements of hydrogen through a gold cell illustrated in Fig. 1, all under 1 kbar pressure.

Sample #	Temp. (°C)	Time (hr)	Wt-1 (g)	Wt-2 (g)	CH ₂ (cc/g)	Y	f _{H₂} (bar)	k
1	300	17	112.812	1.945	6.01E-5	23.3	1.40E-3	
2	"	69	110.867	2.025	8.60E-5	"	2.00E-3	
3	"	89.5	(outer water)		2.32E-2	"	5.40E-1	1.68E-4
4	"	135.5	108.842	2.501	1.45E-4	"	3.39E-3	
5	"	206	(outer water)		2.29E-2	"	5.34E-1	
6	"	209	106.781	2.428	2.32E-4	"	5.41E-3	
7	350	43.5	104.353	2.609	6.07E-4	15.4	9.35E-3	
8	"	123	(outer water)		2.51E-2	"	3.87E-1	
9	"	123.5	101.744	2.664	1.15E-3	"	1.84E-2	1.45E-3
10	"	192.5	(outer water)		2.34E-2	"	3.60E-1	
11	"	193.5	99.080	2.741	1.57E-3	"	2.42E-2	
12	400	35.5	93.189	2.979	2.87E-3	10.2	2.93E-2	
13	"	172	90.210	2.796	6.59E-3	"	6.72E-2	7.62E-3
14	"	172.5	(outer water)		2.94E-2	"	3.00E-1	
15	450	49.5	82.061	2.984	1.13E-2	6.8	7.69E-2	
16	"	128	79.077	3.044	1.68E-2	"	1.14E-1	3.27E-2
17	"	129	(outer water)		3.41E-2	"	2.32E-1	

Wt-1 : weight of water in the cell before sampling, Wt-2 : weight of the sample solution taken out, CH₂ : H₂ concentration in the sample, Y : conversion factor for CH₂ to f_{H₂}, f_{H₂} : H₂ fugacity in the sample, k : permeation rate of H₂, in cc H₂/hour/f_{H₂} (bar)^{1/2} difference, 2E-3 : 2x10⁻³.

内の水の量を m として, $df_i = (Y/m) dq$ である. 外液の f_{H_2} (f_o) がある一定値に保たれていることに注意すると, f_i と時間 t との関係は

$$\sqrt{f_i} + \sqrt{f_o} \log_e (\sqrt{f_o} - \sqrt{f_i}) = - (Y/2m) kt + \text{const.} \quad (2)$$

で表わされる (ただし $f_o > f_i$). この関係を用いて, 各温度における f_i , f_o の測定値から k の値が求められる. 金セルの有効面積を 193 cm², 有効厚さを 0.17 mm として計算した面積 1 cm², 厚さ 1 mm, $\sqrt{f_{H_2}}$ の差 1 (bar)^{1/2}, 1 時間あたりの透過量 ϕ (cm³ H₂) と絶対温度 T の逆数との関係は Fig. 2 にプロットされている. 4 つの測定値から近似的に

$$\log_{10} \phi = 3.99 - 6170/T (\pm 0.03) \quad (3)$$

の関係が得られる.

この結果と直接比較できる報告例を, 筆者は文献中に見出すことができなかったが, 金に対する水素の溶解度 S と拡散係数 D については, それぞれひとつずつ報告例が見つかった. 透過係数 ϕ は S と D との積である.

EICHENAUER and LIEBSCHER (1962) は 500—940 °C において

$$D \text{ (cm}^2\text{/sec)} = 5.60 \times 10^{-4} \exp(-5640/RT) \quad (4)$$

を得ており, また THOMAS (1967) は 700—1000 °C において

$$\log S \text{ (atom. \% H)} = -1.873 - 1880/T \quad (5)$$

を得ている. これらは

$$\log_{10} \phi = 0.472 - 3112/T \quad (6)$$

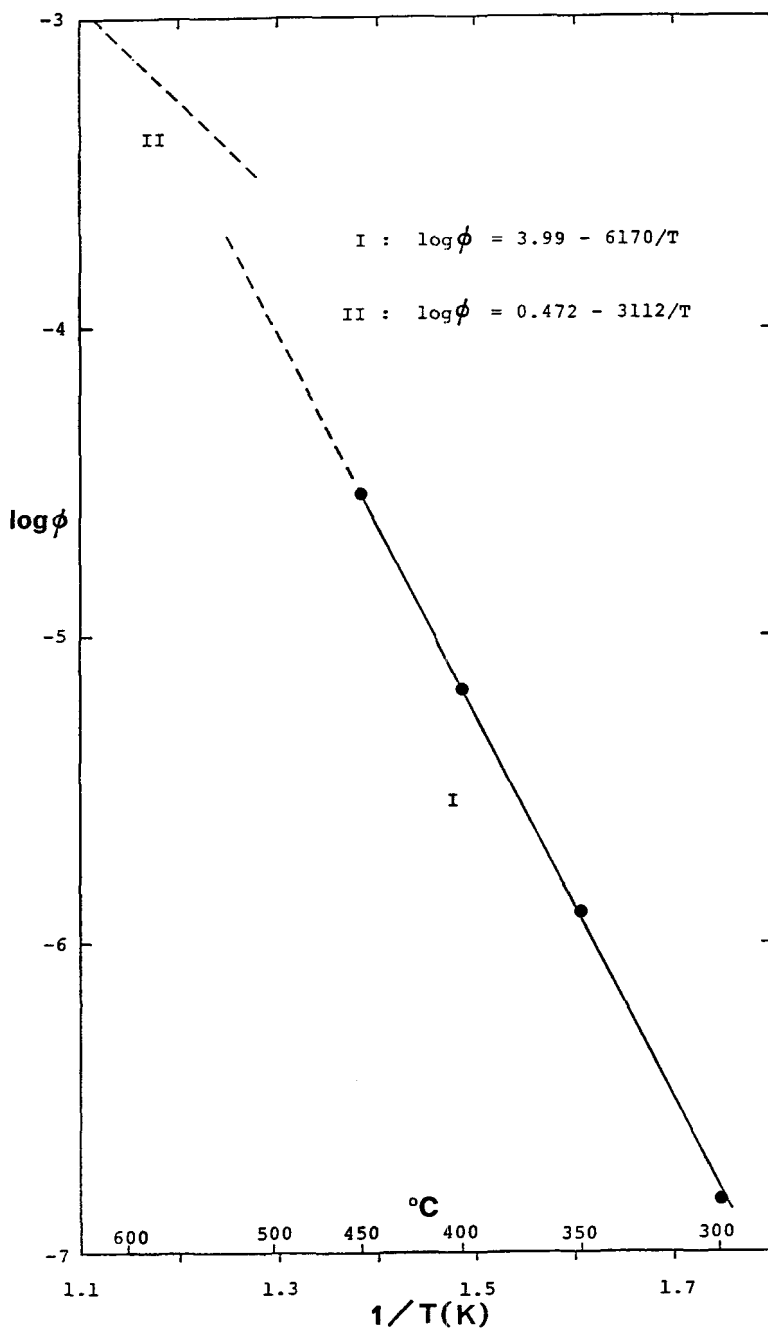


Fig. 2 Permeation rate (ϕ) of hydrogen through gold membrane.
 ϕ is in cm^3 at STP of H_2 per 1 cm^2 surface area, 1 mm thickness, $1 \text{ (bar)}^{1/2}$ of $(\text{fH}_2)^{1/2}$ difference and 1 hour . Line I : this study, Line II : combination of data in refs. (2) and (9).

という関係を与える。これも Fig. 2 に示してある。

この関係と今回の実験で得た結果とを外挿すると、600°C 付近、すなわち両者の実験温度範囲の中間あたりで出会うことは好感を与えるが、しかしそれらの間には $1/T$ の係数にかなり大きな違いがある（活性化エネルギーで言えば、3.6 と 7.3 kcal/g-atom の違い）。これは何故であろうか。d (log ϕ)/d ($1/T$) が 450°C から 700°C の間で $1/T$ とともに滑らかに変化するのが真実かも知れないし、また、実験試料の性状の違い、測定条件の違い、測定中の金の中の水素濃度の違いなどが作用している可能性もある。はっきりした理由は、今はわからない。しかし、少なくとも、200–500°C での熱水実験に際して、金の膜を透過する水素の量を今回の結果に基づいて見積っても、それは、その量を著しく過小評価することにはならない、ということは断言できるはずである。

今回用いた方法は、金属膜に対する水素透過度を測定する方法として、全く新しいものである。この方法は、他のものに比べて、容易な方法ではないかと思われる。金以外の金属に應用できるのは勿論である。ただし、セルの内外の H_2 濃度が、その金属自身が水と反応して平衡的に生じる H_2 濃度よりも、共に高いという条件下でなければ正しい結果は得られない。また、試験に給するセルが、その材質よりも卑な金属を附着物として、あるいは可溶性成分として、含まないことが必要である。これらの制約は、この方法の欠点と言うべきかも知れない。

金の膜は水素に対して不透過であると、一部の人は信じている。しかし、これが 300°C (以下) においてさえ誤りであることが、以上の結果によって明らかとなった。我々は、以上の結果を参考にして酸素バッファの必要量を計算し、あるいは反応系の酸化還元緩衝能を検討するであろう。上に述べた結果はまた、熱水実験的方法によって水素同位体交換反応を研究している研究者に対しても、GRAHAM et. al. (1980) が指摘している以上に、強く注意を促すものとなるであろう。

謝 辞

この調査の費用の一部は文部省科学研究費補助金 (No. 57430010, 研究代表者酒井均教授) によった。ここに記して、感謝の意を表する。

引用文献

- 1) BARNES, H.L. (1963) Ore solution chemistry. I. Experimental determination of mineral solubilities. *Econ. Geol.* **58**, 1054–1060
- 2) EICHENAUER, W. and LIEBSCHER, D. (1962)

Messung der Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff in Gold. *Z. Naturforsch.* **17 a**, 355.

- 3) GRAHAM, C. M., SHEPPARD, S. M. F. and HEATON, T. H. E. (1980) Experimental hydrogen isotope studies—I. Systematics of hydrogen isotope fractionation in the system epidote- H_2O , zoisite- H_2O and $AlO(OH)\cdot H_2O$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 353–464.
- 4) 鎌田恵美, 酒井 均, 木島宣明 (1980) 400°C, 1000 気圧の熱水中における SO_4^{2-} — H_2S 間のイオウ同位体交換反応の実験的研究. *岡大温研報* **50**, 1–15
- 5) KISHIMA, N. and SAKAI, H. (1984a) A simple gas analytical technique for the Dickson-type hydrothermal apparatus and its application to the calibration of MH, NNO and FMQ oxygen buffers. *Geochem. J.* (in press).
- 6) KISHIMA, N. and SAKAI, H. (1984b) Fugacity-concentration relationship of dilute hydrogen in water at elevated temperature and pressure. *Earth Planet. Sci. Lett.* **67**, 79–86.
- 7) RYTUBA, J. J. and DICKSON, F. W. (1974) Reaction of pyrite+pyrrhotite+quartz+gold with $NaCl$ - H_2O solutions, 300–500°C, 500–1,500 bars, and genetic implications.. *Proc. 4th Int. Assoc. Genesis Ore Deposits Symp.*, Verna, vol. **2**, 320–326.
- 8) SEYFRIED, W. E., JR., GORDON, P. C. and DICKSON, F. W. (1979) A new reaction cell for hydrothermal solution equipment. *Am. Mineral.* **64**, 646–649.
- 9) THOMAS, C. L. (1967) Solubility of hydrogen in solid copper, silver, and gold obtained by a rapid quench and extraction technique. *Trans. Met. Soc. AIME*, **239**, 485–490.

PROPERTIES OF MATERIALS UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS. I.

PERMEATION OF HYDROGEN THROUGH GOLD MEMBRANE.

Noriaki KISHIMA

Institute for Thermal Spring Research, Okayama University

Abstract Permeation rate of hydrogen through a gold cell made as a reaction vessel for a Dickson-type hydrothermal apparatus was measured at 50' intervals from 300' to 450 °C under a hydrothermal condition.

The gold cell chosen for the measurement had a shape and size illustrated in Fig. 1 when it was fully expanded, and was a typical one in the meaning that it had been used several times for hydrothermal experiments (its total history may be equivalent to one month at 490 °C) and that it had a body enlarged by about 8% in diameter from the original size as a result of pinhole check made by applying a gas pressure to the inside.

The cell was filled with an appropriate amount of pure water, placed in a pressure vessel made of Ni-base alloy, pressurized by injecting water to the outside of the cell and kept under predetermined temperatures and pressure (=1 kbar). Meanwhile, small fractions of the waters inside and outside the cell were sampled at times and analyzed for H₂ gas-chromatographically as described in ref. (5). H₂ concentrations in the samples (C_{H₂}) were converted to H₂ fugacity values by using the conversion factors (Y) given

in ref. (6).

At each temperature, the permeation rate (k) of H₂ through the cell is evaluated by correlating the measured f_{H_2} values with time (t) according to eq. (2), where f_o is the f_{H_2} in the outer water and is a constant, and f_i and m are the f_{H_2} in and the mass of the inner water, respectively. The relevant data and results are shown in Table 1.

The present data for the permeation rate ϕ , expressed in cm³ H₂ at STP per 1cm² surface area, 1 mm wall thickness, 1 (bar) ^{$\frac{1}{2}$} of (f_{H_2}) ^{$\frac{1}{2}$} difference and 1 hour, are plotted in Fig. 2 in relation to 1/T (K) and compared with one available data, which is a combination of reported solubility and diffusion coefficient data for hydrogen into gold at higher temperatures. The present data can be fitted into eq. (3).

The present result may be of importance for hydrothermal experimental studies of geochemical redox reactions and of hydrogen isotope exchange reactions, and the technique used may also be important as a new, simple method of measuring hydrogen permeability through noble metals.