岩石粒界に存在する超臨界流体の分子シミュレーション

Molecular simulations of supercritical fluids at grain boundaries

佐久間 博(Hiroshi SAKUMA)*

We demonstrate the usefulness of molecular simulations for understanding the physical properties of geofluids in the Earth's crust and mantle. Classical molecular dynamics (MD) methods are powerful tools to investigate the equation of state, electric conductivity, dielectric constant, and interfacial tension of highly-concentrated salt solutions over the wide range of temperature and pressure conditions, which are difficult to be studied by experiments. These properties are necessary to interpret the observations by seismic tomography and MT (Magnetotelluric) method in terms of the distribution of geofluids, since physical properties of the fluid/mineral interfaces affect the bulk properties of fluid-bearing rocks. The experimental data on the mineral surfaces have been limited almost to those in the ambient conditions; they should be investigated over the wide ranges of temperature and pressure by both experimental and theoretical approaches.

Keywords: Supercritical fluid, Geofluids, Electric conductivity, Molecular dynamics, Fluid-rock interaction

I. はじめに

近年地殻・マントルに存在する流体の分布 (Geofluid Map)・ダイナミクスが注目され、流体が地震活動やマグマ・火山活動に与える影響を調べる研究が盛んに行われている。そこで、地震波・電磁気観測の結果を如何にして流体分布に翻訳するかが課題の一つである。地殻・マントルに存在する流体は温度・圧力・組成・鉱物との相互作用でその物性が決まる。観測結果を説明する地殻流体の分布を解明するためには、広い温度・圧力・組成における流体の物性データベースが必要である。しかしながら、主たる地殻流体として考えられている塩水溶液でさえ、海水程度以上の塩濃度の物性値がまだ少ない。岩石の電気物性についてはすでに詳細なレビュー(渡辺, 2005)があるので本解説では塩水溶液を主として、その存在形態・物性の解明に向けたこれまでの研究の解説と今後の分子シミュレーションの有用性について述べる。分子シミュレーションは原子・分子スケールの情報が得られるため、計算した巨視的物性値の微視的理解に役立つ。

II. 地殻流体と地震波の伝播速度・電気伝導度

地震波速度は、固体の弾性定数(等方的な場合は体積弾性率と剛性率)と密度、流体の体積弾性率、密度、体積分率、形状で決まる。地殻の温度・圧力条件における流体の影響を知るためには、流体の状態方程式および流体の存在形態(形状)を知ることが重要である。

岩石の電気伝導度は、塩水溶液の存在で大きく変化する。これは塩水溶液の電気伝導度が、地殻・マントルを構成する岩石に比べて、温度圧力条件によるが2桁以上高いことによる(上嶋, 2005)。一般に電磁気観測から得られた比抵抗構造を物質科学で説明するためには、岩体を構成する鉱物および流体の電気伝導度を考慮したモデルを使う(上嶋, 2005)。しかしながら、これまで高温高压条件下での塩水溶液の電気伝導度は、低塩濃度(0.1 mol/kg)のみ実験データが存在(Quist and Marshall, 1968)し、海水程度以上の高塩濃度のデータが存在しない。これは実験の困難さによる。現実には海水より高塩濃度の水溶液の存在も予想されることから、高塩濃度水溶液の電気伝導度データベースの構築が必要である。また岩石中で流体が連結しなければバルクの電気伝導を支配できないので、地殻における流

doi: 10.2465/gkk.101011

(平成 22 年 10 月 11 日受付, 平成 22 年 11 月 9 日受理)

* 東京工業大学大学院理工学研究科地球惑星科学専攻, 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1 石川台 2 号館 12-37

* Department of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8551, Japan E-mail: sakuma.h.aa@m.titech.ac.jp

体の存在形態を知ることでもある。

III. 地殻流体の存在状態

地殻流体の物性を考える上で、深度に対する流体の相平衡状態を知ることが重要である。特に流体が超臨界状態にある場合、流体の物性が圧力に対して敏感に変化するため、超臨界状態にあるかどうかを見積もる必要がある。

本総説では、主に大陸上部地殻に焦点を絞り、特に $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ 系流体に着目する。将来的には下部地殻の高温高压条件下では、シリケートメルトの存在も考えなければいけない。地球表層から上部地殻における流体の存在形態を規定するためには、上部地殻の温度・圧力条件を見積もる必要がある。地殻の温度・圧力条件は地域により当然異なるが、大陸地殻の密度を花崗岩の平均密度 2600 kg m^{-3} とし、定常状態を仮定して計算した地下の温度プロファイルを図 1 に示す。温度プロファイルは以下の式 (Turcotte and Schubert, 1982 : 式 4-31) から計算した。

$$T = T_s + \frac{q_m y}{k} + \frac{(q_s - q_m) h_r}{k} (1 - e^{-y/h_r}) \quad (1)$$

ここで T は深さ y における温度、 T_s は地表面の温度、 q_m はマントルからの熱流量、 k は地殻の熱伝導率、 q_s は表面の熱流量、 h_r は放射性元素が発生する熱の深さ依存性を規定するパラメータである。大陸地殻で典型的な値として、 $h_r = 8 \text{ km}$ 、 $k = 2.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $q_m = 0.6 q_s$ 、(Pollack and Chapman, 1977) を用い、 $q_s = 40 - 110 \text{ mW m}^{-2}$ をパラメータとして温度プロファイルを算出した。

地表面から深さ 15 km までの温度・圧力条件は、 $\sim 540^\circ\text{C}$ ・ $\sim 380 \text{ MPa}$ の範囲にあると見積もることができる。流体の物性が大きく変化する超臨界状態に到達する深さを見積もるために、 CO_2 と NaCl の組成 (X はモル分率) に対する臨界点の変化も図 1 に示した。 H_2O 単成分では、臨界点が 374°C 、 22.1 MPa (Wagner and Pruß, 2002) であり、超臨界状態の H_2O が存在する領域は、表面熱流量に依存するが、 $q_s = 80 \text{ mW m}^{-2}$ で 14 km 以深、 $q_s = 110 \text{ mW m}^{-2}$ で 9.5 km 以深に対応する。ただし、地殻内に存在する H_2O が単成分 (純水) として存在するとは考えにくく、主として CO_2 、 NaCl が溶け込んだ $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ 流体が重要であろう。 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ の二成分系では、 CO_2 、 NaCl の濃度により臨界点に変化する。臨界点の温度は、 CO_2 濃度の増加とともに減少し、臨界点の圧力は増大する (Takenouchi and Kennedy, 1964)。一方、 NaCl 濃度の増加とともに臨界点の温度・圧力はともに増大する (Driesner and Heinrich, 2007)。これらの変化は濃度と線形関係ではなく、 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ 流体の場合、海水塩濃度 (モル分率 $X_{\text{NaCl}} = 0.011$) 以上で塩濃度の増加と共に急激に臨界点の温度・圧力が増大する。地殻流体が海水程度以下の塩濃度の場合、表面熱流量が 80 mW m^{-2} で 15 km 以深で

Fig. 1. Estimated steady-state geotherms at upper crust using the equation (1) (Turcotte and Schubert, 1982). The surface heat flow (q_s) is given as a parameter. The critical points of $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (broken line: Takenouchi and Kennedy, 1964) and $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ (solid line: Driesner and Heinrich, 2007) fluids depending on their molar fraction are shown in the figure. X_{NaCl} and X_{CO_2} indicate the molar fractions. The numbers near the lines indicate the molar fractions at the points.

超臨界状態として存在する可能性が高い。 H_2O を含む三成分流体の相平衡状態図に関しては最近のレビューを参照されたい (Liebscher, 2010)。

超臨界流体は、溶媒特性の制御が可能であることから、工学の観点から反応・分離等の応用に向けた研究が進んでいる。超臨界流体は気相・液相の区別がない単一相であり、臨界点付近では、密度ゆらぎが大きくなって臨界タンパク光と呼ばれる散乱光がみられる。タンパク光とは英語では opalescence と呼ばれ、オパールに色が似ていることからその名がついた。日本語ではオパールを蛋白石 (卵白が熱で固まった時の色に似ているため) と呼ぶため、タンパク光と呼ばれている。超臨界流体の特徴として、圧力変化に伴い物性が液相に近い状態から気相に近い状態まで連続的に変化することが挙げられる。

電磁気観測に関連して重要なイオンの溶解度は、溶媒の誘電率に大きく依存する。 H_2O の超臨界状態ではわずかな圧力変化で比誘電率が 1 から数 10 程度まで大きく変化する (Archer and Wang, 1990)。従って、地殻内ではわずかな圧力解放に伴い溶媒の誘電率が低下し、イオンの溶解度が大きく低下することが考えられる。溶媒の誘電率とは外部電場と溶媒の誘電分極間の比例定数で定義される。微視的にみると水分子のどのくらいの数か外部電場に対して同じ配向を取るかを示す値である。温度が上昇すると水分子の熱振動が大きくなり、外部電場に対して同じ方向を向く水分子の数が少なくなるため、誘電率が低下する。また密度が小さくなると水分子間の相互作用が小さくなり、同じ方向に向く水分子の拘束力が低下するため、誘電率が低下する。誘電率が大きい溶媒では、イオンが溶け込む際に

より多くの水がイオンの周りに配向し、結果としてイオンのエネルギーを低下させるため、イオンの溶解度が大きくなると解釈できる。

また温度・圧力が増大し臨界点付近に近づくと流体の気液の界面張力が大きく減少し、超臨界状態になると気液界面が消失し単一相状態になるため、気液の界面張力は消失する。超臨界流体が粒界に浸透するかどうかは固相—固相の界面エネルギーと固相—超臨界流体相の界面エネルギーの大小関係によって決まる。またナノメートルスケールの隙間に超臨界流体が安定に存在するかどうかは、“閉じ込め効果”も考える必要がある。詳細はⅣ章で説明する。地殻流体は、工学の観点で重要な臨界点付近だけでなく、さらに高温高圧条件における物性も重要となる。そのような条件における流体の物性を調べるためには分子シミュレーションが有用である。そこで次節から分子シミュレーションの解説、地殻流体に関連して重要と思われる物性値の導出方法、および今後の分子シミュレーションで行うべき研究を述べる。

Ⅳ. 分子シミュレーションによる水の物性研究

分子シミュレーションには、第一原理計算から古典計算まで、計算対象や知りたい構造・物性に応じた多くの計算手法がある。この章では分子シミュレーション手法の概要、地殻流体で重要な物性に関する分子シミュレーションの現状と実験との比較を述べる。まず計算手法について概説する。

1. 分子シミュレーションとは

Figure 2 に計算手法の概要を示す。第一原理と古典計算は、主として原子の取り扱いにより区別される。第一原理計算では、原子を構成要素である電子と原子核の多体系であるとして、量子力学の基本原理に基づき可能な限り非経験的に取り扱おうとするものである。古典計算は、原子間相互作用を実験や第一原理計算から経験的に決定しモデル化するものである。この違いにより第一原理計算は実験で

観測できない未知の物質の構造・物性・化学反応まで取り扱うことができるが、計算コストが大きく通常のコンピュータでは数百原子の系が研究対象となる。一方で古典計算は原子間相互作用をモデル化するため、計算コストが小さく通常のコンピュータでも数 10 万原子程度の系の計算が可能である。しかし、経験的に原子間ポテンシャルを決定しているため、実験データの無い未知の状態・物質を扱う場合には、計算の妥当性に十分な検討を必要とする。実際に分子シミュレーションを行う際には研究目的に合わせて、平衡状態の状態量・構造を導出するモンテカルロ (MC) 法と動的挙動を導出する分子動力学 (MD) 法を用いる。例えば、第一原理 MC 計算、古典 MD 計算などの組み合わせを考えることができる。MC 法を分子シミュレーションで採用する場合、サンプリングに重みを付けたメトロポリスの方法がよく使われる。詳細な分子シミュレーションの方法論や具体的な計算方法はすでに多くの教科書・総説等 (Frenkel and Smit, 2002, 河村, 2008, 上田, 2003) で解説されている。

(1) 地殻流体にはどの手法を適用すべきか？

化学反応をあらわに取り扱うべき系では量子力学に基づく第一原理計算が有効だが、本解説のテーマである超臨界流体で重要な諸物性 (電気伝導度・誘電率・界面張力等) の導出は、扱うべき原子数や計算時間を考えるとまだ実用的ではない。扱うことのできる原子数が少ないと、イオンや分子の動きやすさを過小評価してしまう。イオンや分子の動きやすさは計算で用いるユニットセルの大きさに依存し、小さいユニットセルを用いた場合、イオンや分子の自己拡散係数が小さくなる (Yeh and Hummer, 2004)。これは電気伝導度を計算する際に大きな影響を与える。誘電率の計算には、長時間の緩和現象を計算しなければいけないため、常温常圧下で数ナノ秒程度を再現する計算が必要である。これは第一原理計算で行うには長時間で、まだ現実的ではない。以上のことから、現状では古典 MD 計算を利用するのが本解説の主題に対して現実的である。ただし

Fig. 2. Outline of the methods used in molecular simulations.

Fig. 3. Snapshots of 0.1 m (left) and 0.62 m (right) aqueous NaCl solution. The OH groups of water molecules are shown as solid lines.

第一原理 MD 計算で局所物性を調べることは重要である。

実験的に比較的取り扱いの容易な低塩濃度水溶液は、分子シミュレーションでは困難である。これは、低塩濃度を再現するには多数の原子を必要とするためである。その意味で、実験で取り扱いの困難なことが多い高塩濃度水溶液の扱いは、分子シミュレーションでは扱う原子数が少なく済むため、逆に都合がよい。ここで電気伝導度の計算を例として説明する。電気伝導度の計算には水に溶けたイオンのダイナミクスを知る必要がある。現在 MD 計算で現実的に扱うことのできる原子数は数万～数 10 万程度である。そのうちイオンの数が多いほど電気伝導度の計算に用いるイオンのサンプル数が増えるので精度が上がる。例えば Figure 3 に示すように、0.1 m (m は濃度の単位 molality で mol/kg、溶媒 1 kg に対する塩の物質質量を示す) NaCl 水溶液の場合には H₂O 2220 分子に対して 4 個ずつの Na⁺ と Cl⁻ イオンの割合であるが、海水の塩濃度 0.62 m (モル分率では X_{NaCl} = 0.011) NaCl 水溶液では H₂O 1969 分子に対し 22 個ずつの Na⁺ と Cl⁻ イオンの割合であり、濃い塩濃度の方が計算しやすい。ただし、計算しやすいとはいっても、会合状態を正しく理解しておかないと、高塩濃度の電気伝導度が実際とは異なる値となる可能性があるため、原子間相互作用のモデル化には十分な注意が必要である。

以下では H₂O に絞った古典 MD 計算のこれまでのレビューや地殻流体の実態解明にむけて重要と考える諸物性の導出方法について記述する。

(2) 古典計算で用いる H₂O 分子の相互作用モデル

古典 MD 計算に用いる H₂O モデルは、これまでに数十以上の異なるモデルが提案されている (Guillot, 2002)。これは H₂O の諸物性をすべて再現するモデルの構築が困難であることを意味する。これら多くの H₂O モデルの特徴は、電荷分布を点電荷として近似することである。原子間

にはたらく力は、一般にクーロン相互作用、近接反発、van der Waals 相互作用で表現する。これまでに提案された H₂O モデルは、大きく 2 つに分けることができる。OH 伸縮や HOH の変角振動も扱うことのできるフレキシブルモデルと、OH 間距離・HOH 角を固定した剛体モデルである。より現実近く、赤外分光スペクトルなど実験と比較可能な物性を多く導出できるフレキシブルモデルが有用であるが、剛体モデルも依然としてよく使われている。さらに有効電荷や質点の位置によって H₂O モデルは大きく 3 つのタイプに分けられる (Fig. 4)。よく使われるモデルは、3-site モデルの SPC/E や 4-site モデルの TIP4P モデルであるが、どちらも剛体モデルで赤外分光実験との比較ができない。また TIP4P モデルは常温常圧条件以外では、密度などの再現性がよくない。フレキシブル 3-site モデルであり、臨界点以下の広い温度圧力条件下で再現性が高い Kawamura モデルの詳細は、別の解説記事 (河村, 2008) を参照されたい。

ここ 10 年ほど、超臨界状態を再現するための新しい水のモデルの開発が行われており、周りの電荷分布に応じて電荷が変動するモデルが有用であることがわかってきた (Liew *et al.*, 1998, Yoshii *et al.*, 2001)。実際には周りの電荷分布に応じて水分子の電子密度分布に偏りが生じる現象を、点電荷モデルで表現すると電荷量が変動することに対応する。超臨界状態を再現するモデルは気相・凝集相を再現する必要があり、気相・凝集相の水分子の双極子モーメントが 1.85 D–3.0 D 付近まで大きく変化することから、電荷変動モデルを用いるのが当然と考えられる。ここで D は電気双極子モーメントの単位でデバイと読む。気相中で孤立した水分子の双極子モーメントは 1.85 D の値を取る。一方、凝集相では周りを囲む水分子により、酸素ではより電子が周りの水分子の方向に引き寄せられ、水素ではより電子密度の偏りが大きくなる。結果として水分子の

Fig. 4. Typical H_2O models used in classical molecular dynamics and monte carlo simulations. For example, SPC, SPC/E, and Kawamura models are a 3-site model, TIP4p is a 4-site model, and TIP5P is a 5-site model. Here q is a partial charge, z is the direction parallel to the dipole moment, y is the normal direction to z axis in the molecular plane, and x is the normal direction to the molecular plane.

双極子モーメントは気相に比べて大きくなり 2.4–3.0 D 程度あると考えられている。水のモデルは物理・化学・生物学において重要であるが、多くは臨界点付近までを再現すればよい。臨界点付近の H_2O の分子シミュレーションについてはすでにレビュー論文 (Kalinichev, 2001) があるので、本解説以外の超臨界水の構造や熱力学物性に関する記述等はそちらを参考にさせていただきたい。地球科学で重要な臨界点を大きく超えた高温高压条件での水のモデルは今後開発していく必要がある。また $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ 三成分系におけるモデルの信頼性も考慮する必要がある。実験結果が存在しない条件での水の物性を予測するために、少なくとも実験結果が存在する条件で定量性のあるモデルを構築しておかなくては、定量的な議論をすることができない。

2. 水の誘電率

塩水溶液を取り扱う場合に、水の誘電率は塩の溶解度と強く関連した物性値であるため、再現すべき最も重要な物性である。MD 計算から水の誘電分散を計算することもできるが、地球科学において重要なのは外部電場の周期が数 100 Hz 以下や静電場に対する静的誘電率であろう。水の静的誘電率は分子レベルで解釈すると、III 章で述べたように、外部電場に対してどの程度水分子が同じ方向を向いて分極できるかを表す指標である。このことは平衡状態において、ユニットセル内の水分子の双極子モーメントのベクトル和がどの程度大きく揺らぐことができるかに対応する。実際に MD 計算で、水の静的誘電率は、バルク状態の水溶液を模擬するための三次元周期境界条件で Ewald 法によってクーロン相互作用を計算する場合、次式から求めることができる (Frenkel and Smit, 2002)。

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi}{3} \frac{\langle \mathbf{M}^2 \rangle - \langle \mathbf{M} \rangle^2}{V k_B T} \quad (2)$$

ここで注意すべきは、よく使われる (2) 式が CGS 静電単

位系であることで、SI 単位系では、

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{1}{3} \frac{\langle \mathbf{M}^2 \rangle - \langle \mathbf{M} \rangle^2}{V k_B T} \quad (3)$$

となる。ここで (2), (3) 式ともに右辺第一項は真空の誘電率 (cgs 静電単位系では真空の誘電率を 1 とする), $\mathbf{M}$ はユニットセル内の双極子モーメントのベクトル和, $\langle \dots \rangle$ はアンサンブル平均, V はユニットセルの体積, k_B はボルツマン定数, T は絶対温度を示す。 $\langle \mathbf{M}^2 \rangle - \langle \mathbf{M} \rangle^2$ は $\mathbf{M}$ の分散を示しており, $\mathbf{M}$ がどの程度大きく揺らぐかを直接示している。精度よく誘電率を MD 計算から導出するためには, $\mathbf{M}$ のサンプリング間隔を常温常圧で 1 ps 程度以上にし, 1000 以上のサンプリング数 (1 ns 以上の計算) が必要である。これは水の構造緩和に時間がかかるためである。

Figure 5 に多くの水のモデルにおける常温常圧での誘電率の再現性と各モデルの双極子モーメントの関係を示す。これらのモデルは水の電荷分布を点電荷として近似したものであるが、水分子の双極子モーメントと誘電率の間に比例関係があることがわかる。求める精度によるが、誘電率は実験値を $\pm 10\%$ 程度の差で再現するべきであろう。誘電率が実験値の半分程度 (40) の場合、粘土鉱物層間の陽イオンの水和構造が実際と大きく異なることが示されている (河村, 2008)。Figure 5 より常温常圧条件では SPC, SPC/E, ST2, SPC-F2, Kawamura, PPC, WK, TIP4P-FQ が誘電率を再現しているモデルであると言える。

超臨界状態を精度よく再現するためには、水分子は周辺の電荷分布によって電荷が変動する電荷変動モデルでなければいけない。現状で臨界点を 5 K, 数 MPa 以内の精度で実験値を再現する電荷変動モデルとして GCPM (Paricaud *et al.*, 2005) や SPC-mTR, cm4P-mTR (Liew *et al.*, 1998) モデルがある。GCPM は剛体分子であり、分子振動の情報が得られない。SPC-mTR や cm4P-mTR は臨界点以外の物性 (例えば蒸発熱) の再現性が悪い。すべてを

Fig. 5. Calculated static dielectric constants of water using various H₂O models at ambient conditions (Guillot, 2002, Soetens *et al.*, 1998, Kawamura, 2008). The horizontal axis is the dipole moment of a water molecule. Experimental static dielectric constant was shown as a broken line. The words near points indicate the H₂O models.

精度よく再現するモデルは現状では存在しない。また地殻流体で重要な数 100 MPa 程度の圧力条件下での計算例は著者が知る限り存在しない。今後地殻流体で重要な高温・高圧における誘電率の再現性を十分吟味して水のモデルを使用し、また必要であれば開発しなければいけない。

3. 塩水溶液の電気伝導度

古典 MD 計算ではイオン電導をメカニズムとする電気伝導度を計算することができる。MD 計算から電気伝導度 σ を導出するために最も直接的な方法は、定電場を与えて次式に示すオームの法則から σ を求めることである。

$$\sigma = \frac{i}{E} \quad (4)$$

ここで、 E は一様な外部電場、 i は電流密度で次式のアンサンブル平均から求める。

$$i = \frac{\sum_{j=1}^N eq_j v_j}{V} \quad (5)$$

ここで、 N はユニットセル内のイオンの数、 e は素電荷、 q はイオンの有効電荷、 v はイオンの速度、 V はユニットセルの体積を示す。実際の MD 計算で、ユニットセル内の全ての原子に一定方向の電場を与えると、全ての原子は qE の力を受けて運動する。結果として陽イオンと陰イオンが電場と並行方向でそれぞれ逆方向に移動し、これが電流となる。イオンまたは水和イオンが電場の方向に移動するためには、周りにある水分子と衝突を繰り返しながら移動する。そのため常にイオンの速度が電場の方向を向くとは限らず、長時間の十分な統計を取ることでイオンの電場方向への移動速度、すなわち式(5)の電流密度が求まる。

Fig. 6. Convergence of the electric conductivity calculated by a molecular dynamics simulation for 0.1 m NaCl solution at 298.15 K, 0.1 MPa using Kawamura model (Kawamura, 2008).

電流密度を式(4)に代入すれば電気伝導度が求まる。

実際の計算では、電流密度が電場に対して線形に応答する範囲内で、できるだけ大きな電場強度を付加すると計算効率が良い。ここでは 10^8 [V m⁻¹] の電場を付加した際の電気伝導度の計算値の収束性を Figure 6 に示す。計算時間を長くとると電場方向へのイオンの移動速度の十分な統計量を取ることができ、長時間の極限で一定値に収束することがわかる。イオン電導を MD 計算から導出する場合、水の相互作用モデルだけでなく、イオン-イオン、イオン-水分子間の相互作用モデルも重要となる。これまで多くの研究は無限希釈条件でのイオンの水和構造に着目したもので、温度・圧力・塩濃度を変数とした系統的な電気伝導度の MD 計算に関する論文は著者の知る限りほとんどない。これは超臨界状態を含む広い高温・高圧条件で水の物性を再現するモデルが無いことに起因する。298 K, 0.1 g/cm³ で塩濃度が 1.0 m, 2.0 m, 4.0 m の NaCl 水溶液の電気伝導度について SPC/E と RPOL 水モデルを使った研究がある (Sala *et al.*, 2010)。NaCl 濃度 1.0 m, 2.0 m, 4.0 m の電気伝導度の実験値 8.5 S/m, 14.6 S/m, 22.0 S/m に対して、SPC/E モデルによる計算値は実験値のそれぞれ 86%, 83%, 71% の値を示し、RPOL モデルでは 102%, 97%, 85% の値を示す。RPOL モデルは誘電率を過大評価するモデルであり、イオンが解離しやすく、SPC/E より大きめに電気伝導度を評価し、実験値に近い。誘電率と電気伝導度を同時に精度よく再現する H₂O・NaCl 相互作用モデルを作るのは難しいと考えられる。最近我々は Kawamura モデルで、高温高圧条件の実験値が多く存在する 0.1 mNaCl 水溶液の電気伝導度を求める MD 計算を開始した。電気伝導度は 4000 bar 以下の圧力条件で圧力依存性がほとんどないので、ここでは温度依存性のみの結果を紹介する。298 K, 379 K, 477 K では実験値のそれぞれ 57%,

Fig. 7. An unit cell used for the calculation of surface tension. The z axis is normal to the surface of a liquid.

78%, 84%の値を示した。Kawamura モデルは実験の密度・誘電率をよく再現するモデルであるが、自己拡散係数などの動的物性をやや過小評価している。現在、地殻流体で重要な温度・圧力・塩濃度条件で精度の良い水・イオンのモデルを開発中である。誘電率と電気伝導度を同時に再現するには電荷変動モデルが必須であると考えている。

4. 界面張力・閉じ込め効果

臨界点以下で飽和蒸気圧以下の流体は気/液/鉱物共存系として存在する。その場合、Young の式で表現されるように、気液、固液、固気の界面張力の釣り合いで鉱物表面のぬれ性が決まる。気液の界面張力(表面張力)の導出にはいくつか方法があるが、ここでは最もわかりやすい方法を示す(Frenkel and Smit, 2002)。MD 計算のユニットセルの中央に液相を作ると(Fig. 7)、液相の表面が左右に存在する。ここで表面張力 γ は、以下の式から導かれる。

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} [P_N(z) - P_T(z)] dz. \quad (6)$$

ここで z は表面と垂直方向にある z 軸での位置、 $P_N(z)$ は液体表面と垂直方向の応力、 $P_T(z)$ は液体表面の接線方向の応力を示し、右辺最初の $1/2$ は表面が 2 つ存在するためによる。 $P_N(z)$ は液相表面の面積を小さくしようとする応力、 $P_T(z)$ は液相表面の面積を大きくしようとする応力と考えられるので、式(6)は直感的に理解できる。室温、大気圧下での水の表面張力の計算例はいくつかあり(Bahadur *et al.*, 2007, Bhatt *et al.*, 2004)、おおよそ 10% 以内の誤差で再現しているが、温度・圧力をパラメータとして系統的に評価した例はまだない。

超臨界流体は単一相であるため、表面張力は存在しない。よって、鉱物粒界で超臨界流体がどのように鉱物表面を濡らすかは、鉱物の表面エネルギーと鉱物表面/超臨界流体の界面エネルギーの釣り合いで決まる。超臨界流体の性質は圧力変化に伴い気相から液相に近い状態まで連続的に変化するため、鉱物表面/超臨界流体の界面エネルギー

も圧力変化に伴い、連続的に変化することが予想される。鉱物表面/超臨界流体の界面エネルギーを分子シミュレーションから求める方法が、近年開発されつつある(Laird and Davidchack, 2005)。いくつかある計算方法の中で単純な方法は、鉱物のみの系、超臨界流体のみの系、2 つを合わせた系の計算を行い、それぞれのエネルギー差から界面エネルギーを求めるものである。超臨界流体に関する計算例はまだないが、温度・圧力・濃度をパラメータとして多くの条件下の界面エネルギーを算出することができるため、今後分子シミュレーションで大きな成果を期待できる。

ここで、鉱物粒界における流体分布を知る上で、もう一つの重要と思われる“閉じ込め効果”について考察する。鉱物表面に挟まれた流体を考える。鉱物表面間距離が数 nm スケールになると、挟まれた流体は 2 つの鉱物表面両方との相互作用と空間的な閉じ込め効果により、バルク状態や 1 つの鉱物表面とのみ相互作用している状態とは構造・物性が大きく異なることが予想される。この効果により、鉱物粒界で厚さ数 nm の流体が安定に存在する可能性がある。数 nm スケールという数字は次節で述べる水/鉱物界面の X 線散乱実験や表面力測定の結果から妥当であると考えている。このような nm スケールの構造・物性は分子シミュレーションが得意とするところであり、安定に存在するかどうかを検証することができる。また存在するのであれば、電気伝導度に影響するかどうかを見積もることで、電磁気観測や実験の解釈に貢献することができる。

5. 鉱物表面/水溶液界面の物性

鉱物粒界に地殻流体が存在する場合に、流体をそのバルク状態と同じであると仮定してよいだろうか？ 鉱物表面近傍では流体がどの程度影響を受けるだろうか？

鉱物表面/水溶液界面の構造・物性についての実験的アプローチとしては、室温条件下での表面力測定や表面 X 線散乱実験がある。表面力装置(Surface Forces Apparatus, SFA)は 1970 年代に Israelachvili らによって固体表面間に働く van der Waals 力を直接測定することを目的として開発された装置で、距離分解能が 0.1 nm、力が 10 nN の精度で測定することができる(Israelachvili, 1992)。地球科学で重要な水に関しては、SFA を用いて、水溶液中で電気二重層の存在による反発力の直接測定や薄膜水の粘性率測定が行われている。

(1) SFA による白雲母表面間の電気二重層斥力の測定とその起源

白雲母表面間に挟まれた超純水では減衰長が 100 nm 以上に及ぶ反発力が観察される(Israelachvili, 1992)。この反発力のメカニズムは古典的な電気二重層斥力で説明される。白雲母表面を超純水に浸すと、白雲母自体は負に帯電しており、その負電荷を中和するために白雲母表面近傍で水中の陽イオンの濃度が上昇し、電気二重層が形成される。表面近傍に存在する陽イオンはなるべく表面から離れた方がエントロピーとしては低い。そこで、表面とのクワ

ロンエネルギーとエントロピーの釣り合いにより、表面から離れるにしたがって陽イオンの濃度が徐々に薄くなる拡散層が形成され、拡散層全体で白雲母表面の負電荷を中和する。表面間の距離が縮むと、表面間に存在するイオンの濃度が増加するので、それを薄めようと周りの水が入り込み反発力が生まれる。これが電気二重層斥力の起源である。誤解されやすいが電気二重層斥力は電氣的な反発力ではなく、浸透圧による反発力である。水溶液中の塩濃度が高いと、拡散層が小さくなり、浸透圧による反発力も小さくなる。また上記の 100 nm は反発力の減衰長であって、100 nm にわたる水の構造があるわけではなく、イオンの濃度分布を反映した数字である。SFA からは、水の構造化は水和斥力として観察され、塩水溶液中で白雲母表面から数 nm 程度の範囲内でのみ観察されている (Israelachvili, 1992)。

(2) SFA による白雲母表面間の塩水溶液の粘性率

雲母表面間に挟まれた NaCl 水溶液の粘性に関しては、SFA をベースとした共振すり測定で表面間距離が数 100 nm から 0.3 nm までの測定例がある (Sakuma *et al.*, 2006)。結果として表面間距離が 1 nm 程度以上ではバルク状態から粘性率は変化せず、1 nm 以下で粘性率がバルクの 10^2 – 10^4 倍程度まで増大し、数 10 MPa の圧力でも表面間に留まる水(水和イオン)が存在することがわかっている。これは NaCl 水溶液中の場合、雲母表面近傍に陽イオンが存在することで水を保持し、水の粘性率が増大したと解釈できる。超純水を白雲母表面間に挟んだ場合には、粘性率の変化は見られない (Raviv *et al.*, 2001, Raviv *et al.*, 2004)。これは、超純水中の白雲母表面では表面近傍に存在する陽イオンは H_3O^+ イオンであることが原因である。 H_3O^+ イオンはイオン半径が大きく水分子を引き付ける力が弱いため、表面間距離の減少に伴い水分子を保持できずすぐに解放してしまうため、粘性率の増加がないと解釈できる。

(3) 鉱物表面-水溶液界面の構造解析

鉱物表面-水溶液界面の構造解析はここ 10 年で 0.1 nm 以下の分解能で測定が可能となってきた。これまでに X 線 CTR 散乱法による白雲母・方解石・正長石等の鉱物表面/塩水溶液界面の構造解析が行われている (Fenter, 2002)。鉱物表面の影響による水溶液の構造化は表面から 1.0 nm 程度であることがわかってきた。X 線 CTR 散乱で測定できるのは電子密度分布のみだが、分子シミュレーションと組み合わせることで原子分布を求めることができる (Fig. 8) (Sakuma and Kawamura, 2009)。

以上紹介した鉱物表面/水溶液界面の構造・物性は、室温下の結果であり、今後、高温・高圧条件下での実験・計算に展開し、地殻流体の構造・物性・存在形態の理解につなげる必要がある。

Fig. 8. Electronic density of muscovite/KCl solution interface at ambient conditions (top) and the corresponding atomic distribution of the MD simulations (bottom). The solid line is the results of MD simulations (Sakuma and Kawamura, 2009) and the broken line is the results of X-ray CTR scattering measurements (Schlegel *et al.*, 2006). The z axis is normal to the muscovite (001) surface and the origin is the outermost oxygen location of the surface SiO_4 tetrahedra.

V. む す び

本解説では、地震発生や火山活動に影響を与えている、特に大陸上部地殻付近の地殻流体の物性に関して、これまでの実験と今後の分子シミュレーションの有用性に焦点を絞って述べた。分子シミュレーションが必要な研究としては、①温度・圧力・塩濃度・ CO_2 濃度をパラメータとする H_2O 系流体の基本的な物性データベース(状態方程式、電気伝導度、誘電率、界面張力等)の構築、②閉じ込め効果によりナノスケールの隙間で安定な流体が存在するかの検証が考えられる。そのためには、気相、凝集相どちらも再現できる H_2O 原子間相互作用モデルの開発が必要である。また観測・観察・実験・スケールの異なるシミュレーションとの比較が重要であり、特に実験結果と直接比較することのできる構造・物性を導出しながら研究を進めるこ

とが地殻流体の物性解明の近道である。

謝 辞 本総説は、東京工業大学の市來雅啓博士、河村雄行教授、大阪大学の藤田清士准教授との共同研究のテーマに深く関わる内容で、その研究議論を元に執筆したものである。査読者の渡辺了先生と匿名の査読者1名の丁寧なコメント・助言により、本解説の内容は格段に充実した。

引用文献

- Archer, D.G. and Wang, P. (1990): The dielectric constant of water and Debye-Hückel limiting law slopes. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **19**, 371-411.
- Bahadur, R., Russell, L.M. and Alavi, S. (2007): Surface tensions in NaCl-water-air systems from MD simulations. *J. Phys. Chem. B*, **111**, 11989-11996.
- Bhatt, D., Chee, R., Newman, J. and Radke, C.J. (2004): Molecular simulation of the surface tension of simple aqueous electrolytes and the Gibbs adsorption equation. *Curr. Opinion Colloid Interface Sci.*, **9**, 145-148.
- Driesner, T. and Heinrich, C.A. (2007): The system H₂O-NaCl. Part I: Correlation formulae for phase relations in temperature-pressure-composition space from 0 to 1000 °C, 0 to 5000 bar, and 0 to 1 X_{NaCl} . *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 4880-4901, 10.1016/j.gca.2006.01.033.
- Fenter, P. (2002): X-ray Reflectivity as a Probe of Mineral-fluid Interfaces: A User Guide. *Rev. Mineral. Geochem.*, **49**, 149-220.
- Frenkel, D. and Smit, B. (2002): Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications. pp. 638, Academic Press, San Diego.
- Guillot, B. (2002): A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water. *J. Mol. Liq.*, **101**, 219-260.
- Israelachvili, J.N. (1992): Intermolecular and Surface Forces. Academic Press, New York.
- Kalinichev, A.G. (2001): Molecular simulations of liquid and supercritical water: Thermodynamics, structure, and hydrogen bonding. *Rev. Mineral. Geochem.*, **42**, 83-129.
- 河村雄行(2008): 鉱物-水系の分子シミュレーション. 地球化学, **42**, 115-132.
- Laird, B.B. and Davidchack, R.L. (2005): Direct calculation of the crystal-melt interfacial free energy via molecular dynamics computer simulation. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 17802-17812.
- Liebscher, A. (2010): Aqueous fluids at elevated pressure and temperature. *Geofluids*, **10**, 3-19 10.1111/j.1468-8123.2010.00293.x.
- Liew, C.C., Inomata, H. and Arai, K. (1998): Flexible molecular models for molecular dynamics study of near and supercritical water. *Fluid Phase Equilib.*, **144**, 287-298.
- Paricaud, P., Předota, M., Chialvo, A.A. and Cummings, P. T. (2005): From dimer to condensed phases at extreme conditions: Accurate predictions of the properties of water by a Gaussian charge polarizable model. *J. Chem. Phys.*, **122**, 244511.
- Pollack, H.N. and Chapman, D.S. (1977): On the regional variation of heat flow, geotherms, and lithospheric thickness. *Tectonophysics*, **38**, 279-296.
- Quist, A.S. and Marshall, W.L. (1968): Electrical conductances of aqueous sodium chloride solutions from 0 to 800° and at pressures to 4000 bars. *J. Phys. Chem.*, **72**, 684-703.
- Raviv, U., Laurat, P. and Klein, J. (2001): Fluidity of water confined to subnanometre films. *Nature*, **413**, 51-54.
- Raviv, U., Perkin, S., Laurat, P. and Klein, J. (2004): Fluidity of water confined down to subnanometer films. *Langmuir*, **20**, 5322-5332.
- Sakuma, H. and Kawamura, K. (2009): Structure and Dynamics of Water on Muscovite Mica Surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 4100-4110.
- Sakuma, H., Otsuki, K. and Kurihara, K. (2006): Viscosity and lubricity of aqueous NaCl solution confined between mica surfaces studied by shear resonance measurement. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 046104.
- Sala, J., Guàrdia, E. and Martí, J. (2010): Effects of concentration on structure, dielectric, and dynamic properties of aqueous NaCl solutions using a polarizable model. *J. Chem. Phys.*, **132**, 214505.
- Schlegel, M.L., Nagy, K.L., Fenter, P., Cheng, L., Sturchio, N.C. and Jacobsen, S.D. (2006): Cation sorption on the muscovite (001) surface in chloride solutions using high-resolution X-ray reflectivity. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**, 3549-3565.
- Soetens, J.-C., Costa, M.T.C.M. and Millot, C. (1998): Static dielectric constant of the polarizable NCC water model. *Mol. Phys.*, **94**, 577-579.
- Takenouchi, S. and Kennedy, G.C. (1964): The binary system H₂O-CO₂ at high temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, **262**, 1055-1074.
- Turcotte, D.L. and Schubert, G. (1982): Geodynamics: Applications of continuum physics to geological problems. John Wiley.
- 上田 顯(2003): 分子シミュレーション. pp. 433, 裳華房, 東京.
- 上嶋 誠(2005): 電気伝導度構造から探る地殻の水の存在. 地学雑, **114**, 862-870.
- Wagner, W. and Prüss, A. (2002): The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **31**, 387-535.
- 渡辺 了(2005): 岩石の電気物性 —レビュー—. 地学雑, **114**, 837-861.
- Yeh, I.C. and Hummer, G. (2004): System-size dependence of diffusion coefficients and viscosities from molecular dynamics simulations with periodic boundary conditions. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 15873-15879 10.1021/jp0477147.
- Yoshii, N., Miura, S. and Okazaki, S. (2001): A molecular dynamics study of dielectric constant of water from ambient to sub- and supercritical conditions using a fluctuating-charge potential model. *Chem. Phys. Lett.*, **345**, 195-200.