

ナノ薄膜水による断層すべり面の潤滑： クリープ断層のメカニズム解明に向けて

佐久間 博

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

要旨

大きな地震を起こさずに年間数センチ以上連続的にすべる断層があり、クリープ断層と呼ばれる。特に有名なクリープ断層はサンアンドレアス断層の中央部に位置し、なぜ大きな地震が起きないのか、その原因がわかっていない。本稿では、これまでの観測事実に基づくクリープ断層の性質を解説する。また、クリープ断層の摩擦すべりを説明する最も有力な仮説である「層状鉱物と吸着水による潤滑効果」に関連して、そのメカニズムの解明に向けて最近行った放射光実験による吸着水の構造解析について解説する。

1. はじめに

地球のプレート運動に伴う岩石の破壊や断層すべりは地震を引き起こす要因となる。しかし、断層の中には大地震を起こさずに定常的な安定すべりを続けている断層「クリープ断層」がある。特に有名な断層はサンアンドレアス断層の一部であり、カリフォルニア州 Parkfield 付近にある。サンアンドレアス断層の一部がなぜクリープ断層であるのかは数十年の間謎であり、まだ結論がでていない¹⁾。これまでの議論については文献¹⁾に詳しい経緯が紹介されている。ここで、なぜ謎であるかを簡便に説明する。断層がクリープ運動を続けるための条件式を以下に示す。

$$\tau \geq \mu(\sigma_n - p) \quad (1)$$

ここで、 τ はすべりに必要なせん断応力、 σ_n はすべり面の垂直応力、 μ は摩擦係数、 p は間隙水圧である。ここで間隙水圧とは断層すべり面にトラップされた水による水圧のことである。この条件式から、断層がクリープ運動を続けるためには、(1)低 μ 、(2)高 p 、(3)低 σ_n 、(4)高 τ 、のいずれかまたは複合的な効果が常時必要であることがわかる。地殻を構成する乾燥した岩石の最大摩擦係数は、経験的に0.6~1.0の範囲にあることが知られており²⁾、Byerleeの法則と呼ばれる。Byerleeの法則に従えば、 μ が0.6以下であるとは考えにくい。しかしながら、サンアンドレアス断層の間隙水圧の測定³⁾、熱流量・応力場の観測⁴⁻⁹⁾によれば、いずれも断層の μ が小さいとしか考えられないとされてきた。また最近ではサンアンドレアス断層のクリープ領域を直接掘削し、その構成物質や物性を観測する研究が行われたが、それらの信頼性の高い観測データも、 μ がByerleeの法則に従わず小さい可能性を示唆している³⁾。

以下にこれらの観測結果の詳細を述べる。

間隙水圧は、最小圧縮応力よりも大きくなることはない。最小圧縮応力を超えると、岩石が水圧で破壊されるからである。間隙水圧の測定によると、サンアンドレアス断層では、静水圧以上に極端に大きな圧力は観測されなかった³⁾。つまり間隙水圧が極端に大きく、摩擦すべりに対するせん断応力を低下させているわけではないことがわかってきた。熱流量の測定は、摩擦熱の測定をしていることになる。断層で摩擦係数が大きい状況で摩擦すべりが起これば、摩擦熱が発生するはずである。しかしながら、このサンアンドレアス断層では熱流量の異常は観測されなかった。このことは、断層面の最大摩擦係数がByerleeの法則よりも小さいことを示唆する。最大・最小圧縮応力軸の方向からは、岩体の破壊方向と最大摩擦係数の関係を理解できる。結果として、最大応力軸の方向は断層面に対して、垂直に近い高角であることがわかり、この事実も、岩体の最大摩擦係数がByerleeの法則よりも小さいことを示唆している。

なぜByerleeの法則がクリープ断層で破れているのかは、数十年来の謎であり、断層を構成する物質を直接見るために、近年ボーリングコアの採取が行われてきた³⁾。断層の構成物質をみると、粘土鉱物であるタルク ($\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$)¹⁰⁾、サポナイト (理想構造式： $\text{E}_{0.33}\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33}\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、EはNa等の陽イオン)¹¹⁾、モンモリロナイト (理想構造式： $\text{E}_{0.33}(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$)¹²⁾を含んでいることがわかり、実際にボーリングコアから得られた岩石試料の摩擦係数を測定すると、Byerleeの法則が破れていることがわかってきた^{11,12)}。

一般的に考えて、摩擦係数を低下させるためには、

(1) 層間の結合力が弱い層状鉱物を摩擦すべり面に挟

む。

(2) 適度な粘性率を持つ液体を摩擦すべり面に挟む。の2つが考えられる。いずれもすべり面間の直接接触を減らす効果があり、また挟まれた物質が滑りやすい物質であれば、高い潤滑効果が得られる。工業的でわかりやすい具体例として、(1)はグラファイトやタルク等の固体潤滑剤に、(2)はグリースや潤滑油に相当する。タルクの見つかったクリーブ断層¹⁰⁾では、(1)の効果で摩擦係数が低下している可能性が高い。ただし、タルクが摩擦すべり面内での程度存在すれば、すべり面全体として摩擦係数が下がるのかを定量的に見積もる必要がある。一方で層状の膨潤性粘土鉱物であるスメクタイト¹³⁾が存在したクリーブ断層では、スメクタイトの層間や粒間に水が存在し、(1)と(2)の複合的な効果で摩擦係数が低下していると考えられる。またサポナイトやモンモリロナイトに限らず、水存在下で断層を構成する鉱物の摩擦すべり実験が行われており、層状鉱物の間の層間水や鉱物表面間の吸着水が摩擦係数を下げているようにみえ^{14,15)}、微量な吸着水が摩擦係数に影響を及ぼしうると考えられ始めた。

層間水や吸着水が実際に摩擦係数を下げているとすれば、非常に少量(厚みで数nm)の水が断層全体の摩擦係数を下げることになる。しかしながら、このような数分子層程度の水が実際に潤滑剤としての機能を果たすのかよくわかっていなかった。そこで、本解説では、断層を構成する鉱物の一つであり、モンモリロナイト等の層状粘土鉱物のアナログ物質となり、大きな単結晶が容易に手に入る白雲母($\text{KAl}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$)表面における吸着水の物性・構造のこれまでの研究を解説し、その結果から、断層を構成するそれ以外の鉱物に関しても吸着水の影響を議論する。

2. 白雲母表面間の水・NaCl水溶液の物性

2.1 水溶液中で結晶表面間にはたらく力

結晶表面間にはたらく力は、鉱物表面間の直接接触を避け、鉱物表面間の接着力を増減させる点で、鉱物表面間の摩擦に対して大きな影響を与える。水・塩水溶液に浸漬した白雲母表面間にはたらく反発力・引力・接着力は、コロイド・界面化学の分野で開発された表面力装置(Surface Forces Apparatus, SFA)により直接測定されている¹⁶⁾。ここでは地球科学で重要と考えられる、純水とNaCl水溶液に浸漬した白雲母表面間にはたらく力を解説する。超純水に浸漬した場合、白雲母表面にある K^+ イオンの数と水中の H_3O^+ イオンの数の比($\text{K}_{\text{surf}}^+/\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+$)が1以下の場合、表面の K^+ イオンのほとんどが H_3O^+ イオンに置換される¹⁷⁾。このような条件下で、白雲母表面間には拡散電気二重層による反発力が生じる。この反発力は電気二重層の形成による静電的な反発力ではなく、 H_3O^+ の濃度分布による浸透圧的な反発力である。この単位面積当たりの

反発力の最大値は、表面間距離(D)が約3nmの時で0.01~0.1MPaのオーダーである。典型的な地殻内の差応力は、深さとともに線形に増大し、5km程度で100MPaに達する¹⁸⁾ため、この電気二重層力のみでは、クリーブ断層が活動しているような地下環境下で鉱物表面間の直接接触を避けることはできない。また超純水の場合、表面間距離が約3nm以下で表面間にはたらく力が反発力から引力に転換し、表面間から水を排出し表面同士が接触する。この引力は表面間にはたらくvan der Waals力で説明され、このときの単位面積当たりの接着力は1.0MPaのオーダーとなる。このように強く接着した表面間は、摩擦すべりに対して高い摩擦係数を示す。NaCl水溶液に浸漬した白雲母表面間にはたらく力も超純水の場合と同様に電気二重層斥力とvan der Waals引力である。しかし注目すべきは高塩濃度($>1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ (=mol/L))のNaCl水溶液である。この塩濃度の領域では、表面間距離が2nm以下で電気二重層斥力以上の強い反発力がはたらく¹⁹⁾、表面間から水溶液を排出するためには、数10~数100MPa以上の差応力が必要である。この反発力は白雲母表面に吸着した水和 Na^+ イオンの立体的な斥力に起因すると推定され、水和斥力と呼ばれる。

2.2 NaCl水溶液による潤滑効果

高塩濃度NaCl水溶液は、数10~数100MPaの差応力条件下でも白雲母表面間から排出されずに、表面同士の直接接触を防ぐことが分かった。そこでこの薄膜水が潤滑剤としてはたらくかどうかを、我々はナノ共振ずり測定装置を用いて調べた²⁰⁾。この装置の測定手法について、簡単に説明する。上下に配置した白雲母表面間にNaCl水溶液を挟み、上表面に振動を加えて、表面間距離を近づけながら振動振幅を測定する。振動は装置の共振周波数付近($\omega = 100 \sim 800 \text{ rad/sec}$)で行うため、微小な粘性率の変化を共振ピーク強度の減少によって測定でき、表面間の摩擦が大きくなると、共振ピーク周波数の増大として測定できる。共振周波数付近での振動振幅のプロファイル(共振カーブ)をFig. 1に示す。水和斥力が観察される表面間距離が2nm以下ではNaCl水溶液の粘性率が上昇(共振ピーク強度の減少)し、約1nm以下でバルク状態のNaCl水溶液の粘性率に対して100~10000倍程度に増大した。またこの表面間距離で上下の表面がカップリングして振動していない(共振ピークの周波数が高周波数側650rad/sec付近に移動していない)ことから、厚さ1nmという薄膜状態のNaCl水溶液が測定のせん断速度 v (振動振幅と周波数から概算: $0 < v < 37,000 \text{ mm/yr}$)内で高い潤滑性を示すことがわかった。参考までにサンアンドレアス断層のクリーブ領域のすべり速度は28~34mm/yrである¹¹⁾。

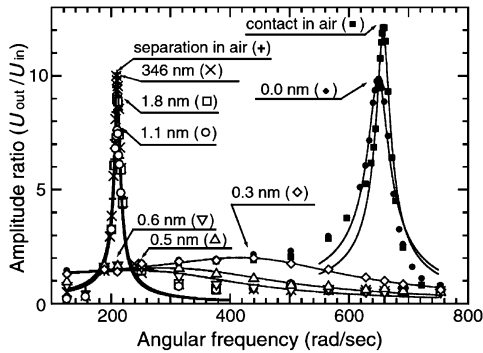


Fig. 1 Resonance curves measured by applying the shear to NaCl solution (7.0×10^{-3} M) confined between mica surfaces at seven different surface separations. The reference state of the separation and mica-mica contact in air are shown together. The arrows denote the peak positions of the resonance curves. Reprinted with permission from Physical Review Letters, **96**, 046104 (2006).

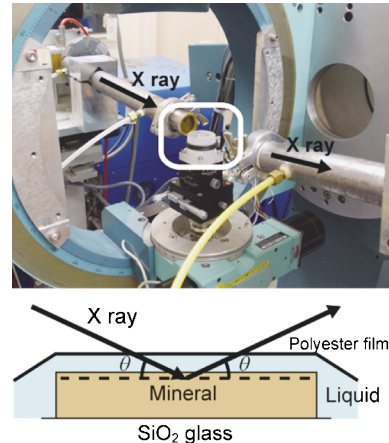


Fig. 2 (Color online) A photo of the sample cell placed on a 6-axis diffractometer. The sample cell can be seen in the white square. The schematic figure of the sample cell is shown in the bottom.

3. 白雲母表面/NaCl 水溶液界面の構造

なぜ薄膜状態の NaCl 水溶液が高い潤滑性を示すのか？これは白雲母以外の粘土鉱物が断層帯で摩擦すべりに対してどのような影響を与えるのかを考察する上で、重要な検討課題である。その問いに答えるためには、白雲母表面における NaCl 水溶液の構造を知る必要がある。以下では高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー (KEK-PF) で実施した白雲母表面/NaCl 水溶液界面の構造解析の結果および分子動力学計算による解析の結果を主として解説する。

3.1 研究手法

白雲母表面/NaCl 水溶液界面における元素分布を知るため、X 線 CTR (Crystal Truncation Rods) 散乱法と分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) 計算を組み合わせ、界面の元素分布の解明を試みた。X 線 CTR 散乱法では高分解能で電子密度分布を測定できるが、その電子密度がどの元素に由来するのかを知ることができない。そこで CTR 散乱法と MD 計算を組み合わせ、元素分布を導出する研究法を考案した。

3.1.1 X 線 CTR 散乱法

X 線 CTR 散乱法は、表面 X 線散乱法の一つであり、表面・界面の電子密度分布を 1 \AA 以下の分解能で決定することができる。簡単に X 線 CTR 散乱法の原理²¹⁾を説明する。原子スケールで平坦にカットされた単結晶表面の X 線の散乱パターンは、数学的には無限に大きな単結晶と、表面に垂直方向のステップ関数 ($z \leq 0$ で 1 , $z > 0$ で 0) の X 線散乱パターンの畳み込み積分で表現される。結果として表面と垂直方向の散乱強度を見ると、表面と垂直方向のブラッグ反射点の間に連続的な強度を持つことになる。

逆格子空間でみるとこの散乱強度が棒状に見えることから CTR 散乱と呼ばれる。ブラッグ反射点から離れるに従って、基板の規則的な結晶構造からの散乱強度が打ち消し合い、散乱強度が急激に弱くなるので、ブラッグ反射点間の CTR 散乱強度の大部分は、結晶表面近傍の不規則な構造からの散乱になる。よってこのブラッグ反射点間の CTR 散乱は表面・界面の構造を反映した散乱である。ただし、この結晶表面近傍からの CTR 散乱の強度は、単原子層からの散乱強度程度であり、ブラッグ反射点の回折強度と比べて $6 \sim 8$ 桁程度小さい。そこで高輝度の放射光による実験が必要である。

この手法は1990年代後半から、固液界面の構造解析に用いられている。鉱物/液体界面の X 線 CTR 散乱測定は、Fenter らによる先駆的な研究がある^{22,23)}。実験手法の詳細な記述は文献²²⁾を参照されたい。本研究で用いた手法も Fenter らが雲母表面/塩水溶液界面の構造解析に用いた方法²²⁾と同様である。

本解説で紹介する X 線 CTR 散乱測定²⁴⁾は、KEK-PF のビームライン BL-4C で実施した。回折計は HUBER 社製 5020 型の 6 軸 X 線回折計である。測定はすべて、エネルギー $E = 11 \text{ keV}$ の単色 X 線を使用した。使用した白雲母 ($\text{KAl}_2(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$) の格子定数 ($a = 5.1919 \text{ \AA}$, $b = 9.0114 \text{ \AA}$, $c = 20.0472 \text{ \AA}$, $\beta = 95.762^\circ$) は粉末 X 線回折実験とリートベルト解析により決定した。白雲母のへき開面は $(00l)$ 方向と垂直方向であり、このへき開面と垂直方向の電子密度分布を測定した。 $l = 2.1 \sim 13.9$ ($Q = 0.7 \sim 4.3 \text{ \AA}^{-1}$) の範囲で測定を行い、 l にして 0.1 刻みでデータ点の取得を行った。各データ点の強度は、ロッキングスキャン (θ 駆動, 2θ 固定) による積分強度である。本試料を回折計にセットした写真とサンプルセルの模式図を **Fig. 2** に示す。塩水溶液として 0.5 M の NaCl 水溶液を調製し、また比較のために超純水 (比抵抗 $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) の測

定も行った。得られた CTR 散乱強度は、Lorentz 因子、偏光因子、吸収、面積、Rod interception の補正²⁵⁾をすることで、構造因子 $|F|$ を導出した。

電子密度分布は、構造モデルを仮定し、その構造モデルが構造因子をよく再現するように最小 2 乗法でフィッティングすることで、決定した。白雲母は表面から 30 Å まで (構造因子を $F_{\text{Mica-relaxed}}$ とする) は構造緩和が可能であり、それより界面から離れる領域では粉末 X 線回折により決定した白雲母結晶の構造を保持する ($F_{\text{uc}}F_{\text{CTR}}$) とした。NaCl 水溶液の構造 (F_{liquid}) はガウス関数の重ね合わせで表現した。

3.1.2 分子動力学 (MD) 計算

MD 計算は、原子間相互作用をクーロン、近接反発、ファン・デル・ワールス、共有結合で表現した力場^{26,27)}を用いた。力場を用いた古典的 MD 法を利用することで、第一原理計算と比較して空間時間共に大規模なスケールを研究対象とすることができる。本研究で使用した原子間相互作用モデルの詳細は、論文^{26,27)}を参照されたい。MD 計算は 3 次元の周期境界条件を使用した。表面と垂直方向にも周期境界条件を適用することで発生する電場は逆向きの電場を与えることで打ち消した。ユニットセルは直方体 (Fig. 3) である。白雲母の表面積は $x \times y = 51.872 \times 54.042$ Å² であり、1 価の陽イオン 60 個が吸着することで表面の負電荷を中和する大きさである。白雲母の厚さは約 20 Å で、約 5000 原子で構成されている。白雲母/0.6 m (= mol/kg) NaCl 水溶液、白雲母/純水のどちらの MD 計算でも白雲母表面上の水溶液の厚さは約 100 Å であり、原子数にして、約 25000 原子で構成されている。ユニットセル内の原子数 (N)、セルの体積 (V)、温度 ($T = 300$ K) が一定の NVT アンサンブルで計算を行った。まず全エネルギーが一定に落ち着くまでの緩和計算の後、さらに 200 ps の計算を行い、この結果を使って解析を行った。

X 線 CTR 散乱パターンは MD 計算の結果から直接計算することが可能である。MD 計算では温度の影響による原子の振動・移動を含んでいるので、長時間の平均から原子

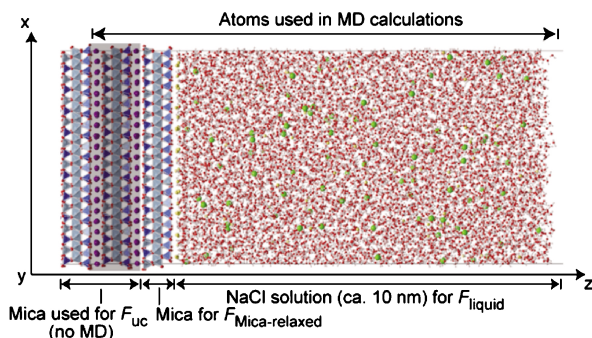


Fig. 3 (Color online) A snapshot of the simulation cell for mica/0.6 m NaCl solution.

密度分布が求まり、原子密度分布と原子散乱因子の関数をフーリエ変換することで、X 線 CTR 散乱パターンを導出する。計算方法の詳細は論文²⁸⁾を参照されたい。参考までに白雲母/KCl 水溶液界面に相当する分子動力学計算の結果を、実験との比較とともに Fig. 4 に示す。Fig. 4(a) の実線が MD 計算による結果である。横軸の Q は運動量移行 (momentum transfer) とよばれ、散乱ベクトル (散乱 X 線と入射 X 線の波数ベクトルの差) の値である。低 Q 値側に短周期の振動がみられる。これは Fig. 4(b) でわかるように液体の構造因子に起因するもので、MD 計算での液体の厚みが有限 (約 100 Å) であることによる振動である。液体の厚みを実験と合わせて、この振動を取り除くことは可能である。MD 計算では CTR 散乱の強度にどの成分 (結晶表面か液体) が寄与しているかを考察できる。このような X 線 CTR 散乱プロファイルの比較は、特に重い元素が界面に存在する場合に有効である。これは X 線 CTR 散乱プロファイルに大きな変化があることによる。本稿では Na が軽い元素であるため、実験と MD 計算の詳細な比較については解説しないが、定性的には MD 計算の結果が実験結果を再現していることをここに記す。

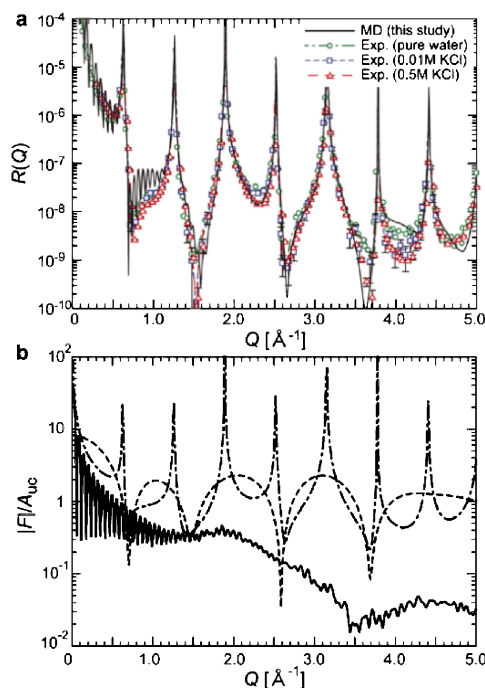


Fig. 4 (Color online) (a) X-ray reflectivity profiles of water and KCl solutions on a mica surface. The symbols are experimental results of pure water (circles), 0.01 M KCl (squares), and 0.5 M KCl solution (triangles)^{32,33)}. The solid line is the result of MD simulations. (b) Calculated individual structure factor ($|F|$) of mica crystal with a surface ($|F_{\text{uc}}F_{\text{CTR}}|$, dashed-dotted line), relaxed mica surface ($|F_{\text{Mica-relaxed}}|$, dashed line), and water ($|F_{\text{water}}|$, solid line). Reprinted from *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, H. Sakuma and K. Kawamura, Structure and Dynamics of Water on Muscovite Mica Surfaces, 4100–4110, Copyright (2009), with permission from Elsevier.

3.2 結果と議論

3.2.1 X線 CTR 散乱プロファイルと電子密度分布²⁴⁾

白雲母表面/0.5 M NaCl 水溶液界面および白雲母表面/超純水界面の X 線 CTR 散乱プロファイルを Fig. 5 に示す。縦軸は構造因子の絶対値、横軸は運動量移行である。実線と破線はそれぞれの界面の構造モデルによる最小 2

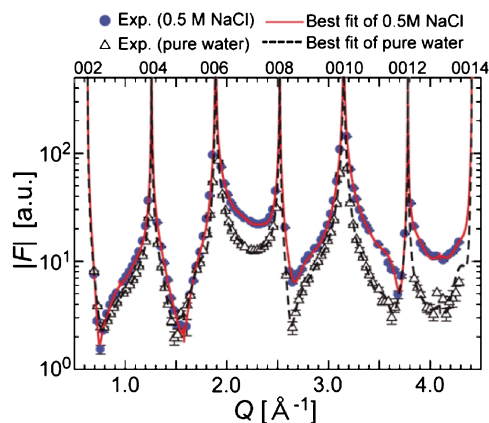


Fig. 5 (Color online) X-ray CTR scattering profiles of mica/0.5 M NaCl solution (blue circles) and mica/pure water (open triangles) interfaces²⁴⁾. The numbers $00l$ ($l=2, 4, 6, 8, 10, 12, 14$) indicate the locations of the Bragg reflection points of mica by the $00l$ plane. The solid and broken lines indicate the calculated profiles by the best-fit model to mica/0.5 M NaCl solution and mica/pure water interfaces, respectively. Adapted with permission from The Journal of Physical Chemistry C, 115, 15959, 2011. Copyright 2011 American Chemical Society.

乗フィッティングの結果である。白雲母からのブラッグ反射 $00l$ で急激に構造因子が増大し、ブラッグ反射点の間では、ブラッグ反射点から 6 桁程度小さな値をとる。超純水と 0.5 M NaCl 水溶液の間で X 線 CTR 散乱プロファイルの強度が異なるということは、界面近傍での雲母表面および水溶液の構造に差があることを示唆する。例えば、 $Q = 2.3 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の強度の違いは、Fig. 4(b) の F_{water} の影響が大きい場所であり、水溶液の構造による違いを反映していると推測される。また $Q=2.8, 3.5, 4.1 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の強度・形状の違いも、結晶表面と水溶液の構造因子が大きな影響を与えている位置であり、結晶表面と水溶液の構造が両者で異なることを示唆している。

実験的に得られた電子密度分布を Fig. 6 に示す。これらの図で表面と垂直方向の座標軸 z の原点は白雲母表面の最外層の酸素の位置である。この結果から超純水と NaCl 水溶液で液体の構造（ピーク位置と強度）に違いがあることがわかる。例えば、 $z > 0.0 \text{ \AA}$ で第一ピークと第二ピークは超純水では明確に区別されるが、NaCl 水溶液では両者のピークが重なっている。これらの違いは主として表面に吸着した水とイオンの違いによると考察されるが、X 線 CTR 散乱の結果のみからは、元素の特定ができない。これは特に、対象とした陽イオンが軽い Na^+ であることに起因する。もし Cs のように重い元素が表面に吸着すると、電子密度分布が大きなピークを持つので、元素の同定が CTR 散乱の結果のみから可能となる。超純水と NaCl 水溶液に共通して言えることは、表面から 10 \AA 以上離れると、電子密度が一定値を取るということであり、密度の

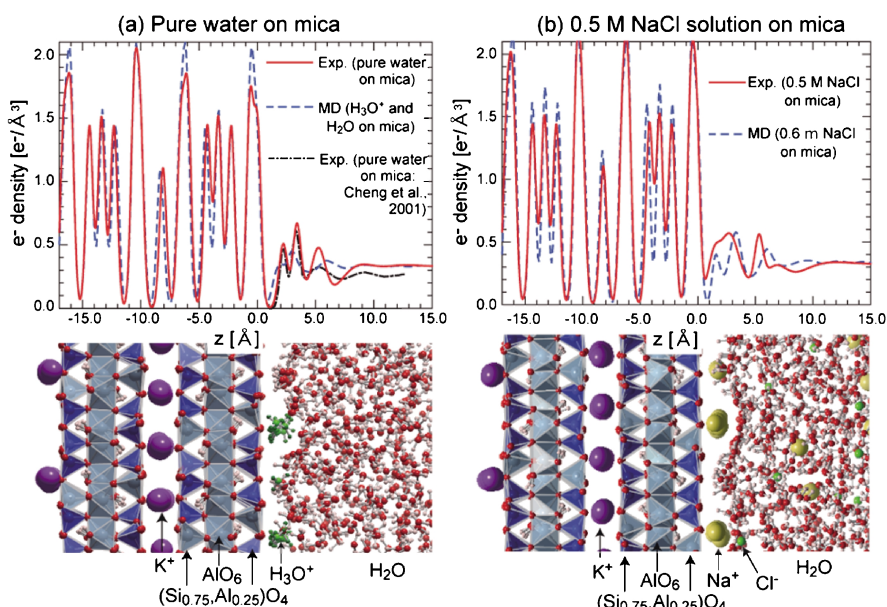


Fig. 6 (Color online) Comparisons of the electron density profiles obtained by the X-ray CTR scattering measurements and MD simulations of (a) mica/pure water and (b) mica/0.5 M NaCl solution interfaces. Reprinted with permission from The Journal of Physical Chemistry C, 115, 15959, 2011. Copyright 2011 American Chemical Society.

振動としての水の構造化は表面から10 Å程度である。ほぼ同じ条件のMD計算の結果は破線で示されている。ピークの幅や位置が完全に実験と位置するわけではないが、1 Å以内の差でピーク位置が一致し、積分強度は実験結果とほぼ一致している。そこで、このMD計算の結果がCTR散乱の結果を説明する妥当なモデルの一つであると

して、考えられる界面の構造を次節で議論する。

3.2.2 分子動力学計算による電子・原子密度分布²⁴⁾

Fig. 7にMD計算による白雲母/0.6 m NaCl水溶液界面の元素分布を示す。このMD計算の結果 Fig. 7(上)では、表面近傍の電子密度のピーク ($z=1.6$ Å) は吸着したNa⁺イオン、2番目のピーク以降 ($z>3.3$ Å) が水分子の酸素によるとわかる。さらにNa⁺イオンの周りの水の等密度曲面 (Fig. 7(下)) を見ると、2番目の電子密度のピーク ($z=3.3$ Å) は、吸着したNa⁺イオンの周りに配位し、水和殻を形成している水分子であることがわかる。3番目のピーク ($z\approx 6$ Å) のピークは、白雲母表面に吸着したNa⁺イオンの周りの第一水和殻中の水分子と水素結合している水分子である。当然このMD計算の結果は、X線CTR散乱の結果を説明する構造モデルの一つに過ぎないが、原子間相互作用を考慮して原子密度分布を決定しているので、イオンや分子を剛体球によって表現した単純な構造モデルによる構造の推定よりは、各段に信頼性が高いはずである。

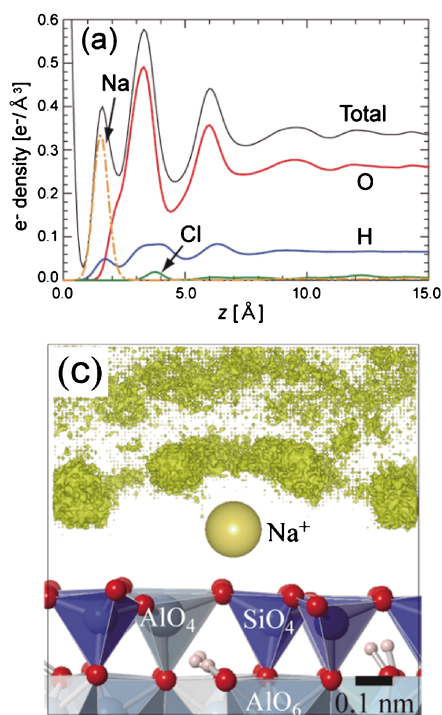


Fig. 7 (Color online) (Top) Electron density profiles of a mica/0.6 m NaCl solution for individual elements obtained from MD simulations. (Bottom) Side view of the iso-density surface of water molecules around a Na⁺ ion adsorbed on a mica surface. The iso-surface shows the positions where the density is six times higher than that in the bulk. Adapted with permission from The Journal of Physical Chemistry C, **115**, 15959, 2011. Copyright 2011 American Chemical Society.

4. 白雲母/NaCl水溶液界面の物性と構造の比較および考察

4.1 ナノ共振ずり測定と元素分布の比較

X線CTR散乱実験とMD計算から、白雲母表面/0.5 M NaCl水溶液界面では、Na⁺イオンが負に帯電した白雲母表面に直接吸着し、その周りを水分子が囲った形態の内圏錯体として存在していることがわかった。NaCl水溶液の構造は電子密度の振動として観測され、その振動は表面から約10 Å程度にまで及ぶこともわかった。ここで白雲母表面間に挟まれたNaCl水溶液の粘性・潤滑性の測定結果²⁰⁾との比較をする。X線CTR散乱・MD計算におけるNaCl水溶液の塩濃度は0.5 Mではほぼ海水の塩濃度であり、粘性・潤滑性の測定結果は0.007 Mである。しかし、

Table 1 A comparison of the dynamics and structure of aqueous NaCl solution at the interface with a muscovite surface

Aims	To measure the “Dynamics” of confined NaCl solution between muscovite surface	To measure the “Structure” at muscovite/NaCl solution interface
Methods	Resonance shear measurement ²⁰⁾	X-ray CTR scattering measurements + MD simulations ²⁴⁾
Samples	Aqueous NaCl solution (0.007 M) confined between muscovite surfaces	Aqueous NaCl solution (0.5 M) on a muscovite surface
Measured properties	Viscosity, lubricity, hydration force, electrical double layer force	Electron density, element distribution
Summary of the results	<ul style="list-style-type: none"> • Surface separation $D < 20$ Å • Increased viscosity • High repulsive hydration force • $D < 10$ Å • Largely increased viscosity (by a factor of 100~10000 relative to bulk solution) • High repulsive hydration force • High lubricity 	<ul style="list-style-type: none"> • The distance from a muscovite surface $z < 12$ Å • Electron density oscillation • $z < 5$ Å • Hydrated Na⁺ ion adsorbed on a muscovite surface as an inner sphere complex

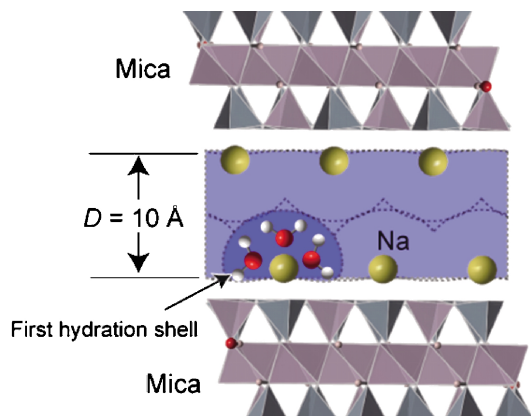


Fig. 8 (Color online) Schematic figure of NaCl solution confined between mica surfaces.

どちらの塩濃度も負に帯電した白雲母表面を吸着した Na^+ イオンだけで中和する濃度であることが知られており¹⁹⁾、どちらも水和斥力が観察されている。これらの事実から表面に吸着した Na^+ イオンの形態には違いが無いと考えられる。

粘性率の測定結果と X 線 CTR 散乱実験・MD 計算の対比を Table 1 に示す。粘性率の測定結果からは白雲母表面間の距離が 20 \AA 以下で粘性率の上昇がみられた。この距離は片側の白雲母表面に形成された約 10 \AA の密度振動が接触する距離に対応する。粘性率が急激に増大するのは表面間距離が 10 \AA 以下であり、また 10 \AA 以下では表面間の NaCl 水溶液がせん断のエネルギーを吸収し、白雲母表面間で効果的な潤滑剤として機能している。この表面間距離 10 \AA 以下は、白雲母表面に内圏錯体として吸着した水和 Na^+ イオンの第一水和殻同士が接触する距離である (Fig. 8)。このことから、表面間距離 10 \AA 以下で NaCl 水溶液の粘性率が大きく、高潤滑性を示すのは、吸着した Na^+ イオンが静電引力により水分子を表面間に保持しているためであると考察できる。

4.2 吸着水による摩擦係数の低下とは？

鉱物表面間の摩擦低減には、吸着水の存在が重要であることを本解説で述べ、白雲母表面間の NaCl 水溶液について吸着水がどのような形態で存在するかを最近の我々の研究から紹介してきた。ここではさらに、どのような吸着水があると、鉱物表面間の摩擦を低減するかについて考察する。

良い潤滑剤とは、固体表面間の直接接触を防ぐとともに、表面と平行方向には高い流動性のある材料と考えられる。この論理を吸着水に当てはめると、吸着水は鉱物表面間に保持されることが最も重要である。白雲母表面に挟まれた NaCl 水溶液の場合、負に帯電した白雲母表面に陽イオンである Na^+ イオンが吸着する。また Na^+ イオンは水和エネルギーが大きい (-365 kJ/mol)²⁹⁾ ので、周囲に水

分子を保持することができる。このため白雲母表面に吸着した水が潤滑剤として摩擦を低減できる。一方、白雲母表面を超純水に浸漬した場合、容易に白雲母表面から水が排出され、潤滑性が無い³⁰⁾。また CsCl 水溶液を白雲母表面間に挟んでも同様に潤滑性が無い³¹⁾。超純水の場合、白雲母表面に吸着したイオンが H_3O^+ であり水分子の保持力が小さいこと、また負に帯電した表面を拡散層全体で中和しているため、表面に吸着した H_3O^+ イオンが少ないことが原因で水が容易に排出されると考えられる。CsCl 水溶液の場合には、 Cs^+ の水和エネルギーが小さいため (-250 kJ/mol)²⁹⁾、水分子を周囲に保持できず容易に水が表面間から排出されてしまうため、潤滑性が無い。

また白雲母の様に水溶液中で帯電する鉱物の場合には塩濃度も重要なパラメータである。塩濃度が低いと、白雲母表面近傍と表面から離れた場所で濃度勾配が生じるため、表面に吸着する対イオン (白雲母の場合は陽イオン) はエントロピー (浸透圧) の効果により表面から離れて拡散層を形成する。こうなると直接鉱物表面に吸着している陽イオンが少ないので、低い差応力で容易に表面間から排出されることになる。

4.3 スメクタイト・蛇紋石における吸着水による摩擦すべりに対する考察

クリープ断層で最近発見されたスメクタイト (サポナイトやモンモリロナイト) 粘土鉱物と白雲母の大きな違いは層電荷 (構造電荷) である。白雲母は層電荷として -1.0 に帯電しているのに対し、スメクタイトは一般に $-0.2 \sim -0.6$ の範囲にある。つまり白雲母はスメクタイトに比べて、単純に 2 倍程度陽イオンや水分子をひきつけやすいと考えることができる。ただしスメクタイトは白雲母と比べて、層間にたくさん水を含むことができるので、実際にどの程度層間および表面間に水を保持できるかは、実験・理論計算ともに今後の課題である。クリープ断層で発見されるその他の鉱物、例えば蛇紋石はスメクタイトと異なり層電荷を持たない。吸着水はおそらく蛇紋石表面・端面の OH 基と水素結合することで安定に存在する。ここでも重要なことはどの程度の差応力までこの吸着水が排出されずに存在できるかが問題となる。いずれにしても、ナノメートルスケールの吸着水がクリープ断層のメカニズムに対して重要な役割を果たしていると考えられる。また地下で温度が増大してきた場合に、吸着水の排出にどの程度影響があるかを見積もることが今後必要となるであろう。

5. おわりに

本稿ではよく研究されているサンアンドレアス断層のクリープ領域について、これまでの観測事実による現状と、断層帯を構成する鉱物・吸着水の重要性について解説した。吸着水という鉱物表面上で厚さ 1 nm 程度の水が、実

際に表面間で潤滑剤として機能するかどうかを、粘性・潤滑性の測定結果により確認し、そのメカニズムをX線CTR散乱実験とMD計算により解明したことについて重点的に解説した。もし、このようなナノメートルスケールの吸着水が断層すべり運動に大きな影響を与えているとすれば、非常にインパクトのある結果であると考えている。今後はさらに白雲母だけでなく、クリーブ断層を構成するすべての鉱物について、吸着水の検討が必要である。また温度上昇やすべり速度依存性の影響も今後の検討課題である。

謝辞

KEK-PF BL-4Cにおける初期のX線CTR散乱実験はお茶の水女子大学の近藤敏啓教授、KEKの中尾裕則准教授との共同研究である。粉末X線回折のリートベルト解析は白木康一博士、MD計算は岡山大学の河村雄行教授との共同研究である。現在BL-4CのX線CTR散乱実験の共同研究者であり、本解説の執筆を勧めてくださったKEKの山崎裕一博士に感謝する。本解説の改訂に当たり、2名の査読者のコメントに感謝する。本研究の一部は科研費(23740390)の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) C. H. Scholz and T. C. Hanks: in *Rheology and deformation of the lithosphere at continental margins*, edited by G. D. Karner, B. Taylor, N. W. Driscoll and D. L. Kohlstedt (Columbia University Press, New York, 2004), pp. 261.
- 2) J. Byerlee: *Pure Appl. Geophys.* **116**, 615 (1978).
- 3) M. Zoback and S. Hickman: *EOS, Trans. AGU* **91**, 197 (2010).
- 4) J. Brune, T. Henyey and R. Roy: *J. Geophys. Res.* **74**, 3821 (1969).
- 5) A. H. Lachenbruch and J. H. Sass: *J. Geophys. Res.* **85**, 6185 (1980).
- 6) A. H. Lachenbruch and J. H. Sass: *J. Geophys. Res.-Solid Earth* **97**, 4995 (1992).
- 7) A. McGarr, M. D. Zoback and T. C. Hanks: *J. Geophys. Res.* **87**, 7797 (1982).
- 8) V. S. Mount and J. Suppe: *Geology* **15**, 1143 (1987).
- 9) M. D. Zoback, M. L. Zoback, V. S. Mount, J. Suppe, J. P. Eaton, J. H. Healy, D. Oppenheimer, P. Reasenber, L. Jones, C. B. Raleigh, I. G. Wong, O. Scotti and C. Wentworth: *Science* **238**, 1105 (1987).
- 10) D. E. Moore and M. J. Rymer: *Nature* **448**, 795 (2007).
- 11) D. A. Lockner, C. Morrow, D. Moore and S. Hickman: *Nature* **472**, 82 (2011).
- 12) B. M. Carpenter, C. Marone and D. M. Saffer: *Nat. Geosci.* **4**, 251 (2011).
- 13) サポナイトやモンモリロナイト等の膨潤する機能などを持つ粘土鉱物のグループの名称
- 14) D. E. Moore and D. A. Lockner: *J. Geophys. Res.-Solid Earth* **109**, B03401 (2004).
- 15) C. A. Morrow, D. E. Moore and D. A. Lockner: *Geophys. Res. Lett.* **27**, 815 (2000).
- 16) J. N. Israelachvili: *Intermolecular and Surface Forces* (Academic Press, New York, 1992).
- 17) G. M. Bowers, D. L. Bish and R. J. Kirkpatrick: *Langmuir* **24**, 10240 (2008).
- 18) M. Brudy, M. D. Zoback, K. Fuchs, F. Rummel and J. Baumgartner: *J. Geophys. Res.-Solid Earth* **102**, 18453 (1997).
- 19) R. M. Pashley: *Journal of Colloid and Interface Science* **83**, 531 (1981).
- 20) H. Sakuma, K. Otsuki and K. Kurihara: *Phys. Rev. Lett.* **96**, 046104 (2006).
- 21) P. Willmott: *An introduction to synchrotron radiation: Techniques and applications* (John Wiley & Sons, Ltd., 2011), p. 352.
- 22) P. Fenter: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **49**, 149 (2002).
- 23) P. Fenter and N. C. Sturchio: *Progress in Surface Science* **77**, 171 (2004).
- 24) H. Sakuma, T. Kondo, H. Nakao, K. Shiraki and K. Kawamura: *J. Phys. Chem. C* **115**, 15959 (2011).
- 25) E. Vlieg: *J. Appl. Crystallogr.* **30**, 532 (1997).
- 26) H. Sakuma and K. Kawamura: *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 63 (2011).
- 27) 河村雄行: *地球化学* **42**, 115 (2008).
- 28) H. Sakuma and K. Kawamura: *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 4100 (2009).
- 29) Y. Marcus: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**, 2995 (1991).
- 30) U. Raviv, P. Laurat and J. Klein: *Nature* **413**, 51 (2001).
- 31) S. Perkin, R. Goldberg, L. Chai, N. Kampf and J. Klein: *Faraday Discussions* **141**, 399 (2009).
- 32) L. Cheng, P. Fenter, K. L. Nagy, M. L. Schlegel and N. C. Sturchio: *Phys. Rev. Lett.* **87**, 156103 (2001).
- 33) M. L. Schlegel, K. L. Nagy, P. Fenter, L. Cheng, N. C. Sturchio and S. D. Jacobsen: *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 3549 (2006).

著者紹介



佐久間 博

東京工業大学大学院理工学研究科地球惑星科学専攻・特任助教

E-mail: sakuma.h.aa@m.titech.ac.jp

専門: ナノ地球科学, 界面科学, 地球惑星物質科学

【略歴】

2004年東北大学大学院理学研究科地学専攻博士課程修了, 博士(理学)。2004年-2008年東北大学多元物質科学研究所。2008年一東京工業大学大学院理工学研究科地球惑星科学専攻。2011年6月-12月コペンハーゲン大学ナノサイエンスセンター客員准教授。2010年4月より現職。

A mechanism and stability of water lubrication between mineral surfaces: The physics of Creeping faults

Hiroshi SAKUMA Department of Earth & Planetary Sciences, Graduate School of Science & Engineering, Tokyo Institute of Technology

Abstract Creeping faults are characterized by the continuous fault slip without large earthquakes. One of the famous creeping faults is the central zone of the San Andreas Fault. The creeping mechanism has been unclear yet even though there are many geophysical observations of the fault. The most plausible hypothesis to explain the creeping mechanism is the lubrication effects of layered-structure minerals and the adsorbed water on the mineral surfaces. Here, I review the researches of the physical properties of the fault based on the geophysical observations and explain recent experiments using synchrotron radiation to reveal the mechanism of the lubrication due to the adsorbed water confined between mineral surfaces.