鉱物の水とレオロジイ

鳥海 光弘*

H₂O and Rheology of Minerals

Mitsuhiro TORIUMI*

Abstract: Rheology of rocks and minerals in the earth interior is strongly controlled by temperature, pressure, grain size and H₂O contents. Activation energies for creep of silicates range from 100 to 530 kJ/mol, and activation volumes seem to range from less than 1 cc/mol for Si to 7 cc/mol for O. The effect of H₂O on rheology of silicates depends on the defect structure of H in the lattice. Considering that the dominant defect of H is 3Hsi showing 3H replacing Si, solubility limits of H in quartz, forsterite, modified spinel, spinel, pyroxene, and perovskite are calculated as a function of water fugacity by means of defect chemistry. Compared with the experimental results, the author obtained their solubility limits under excess H₂O condition at very high pressures. It shows that olivine may contain 20000ppm(=H/106Si) at 15GPa and modified spinel and spinel may contain 220000ppm at 15GPa and 300000ppm at 24GPa. On the other hand, it seems that perovskite may contain at most 1000ppm under 100GPa. Combined with dislocation motion and diffusivity of defects, flow laws for above minerals are deduced as the function of f_{H_2O} and f_{O_2} in this paper.

1. はじめに

地球内部の運動を支配している固体のレオロジイは基本的に温度や圧力などの場の変数と岩石を特徴づける粒径、および鉱物中のH₂O含有量によって大きな影響を受けている¹⁾。前者はマントルや地殻の流動によって著しく変化し、たとえば海嶺のマントルでは1200-1500°Cの高温のマントルが上昇している。一方沈み込み帯では500°Cも冷たいスラブがくさびマントルを冷却している。このようなマントルの運動はマントル物質の力学的性質を変化させるのみではなく、H₂Oやその他の化学成分の交換、つまり物質循環を引き起こしつつ、運動のあり用を変化させている。すなわち、フィードバック機構が働いている。このなかでも重要なのはH₂Oの鉱物への関わり方である。その理由は拡散、固体反応、粘性などの運動を支配する素過程に大きな効果を与えるからである²⁾。

鉱物中に含まれているH₂Oはかくせん石や雲母のように結晶の単位胞に一定の量比で含まれている場合(含水鉱物)と石英やかんらん石のように不定比で含まれている場合がある。いずれの場合も地球の形成以来の水の循

環プロセスを知る上で超高压高温条件下での安定な鉱物に関して定量的なデータが必要である³⁾。とくに超高压条件下で他の珪酸塩鉱物と安定に存在する含水鉱物があるかどうか、またかんらん石のみでなく、変形スピネル、スピネル、ペロブスカイト、ペリクレスなどの超高压鉱物のH₂Oの溶解度は大変に必要とされる事柄である。にもかかわらず、現在のところ実験的に含水量を決定するのは大変難しくかんらん石以外ははっきりした回答は得られていない。

一定比で構造水として鉱物にはいる場合にはその含水鉱物の力学的性質が他の無水鉱物に比べて有効粘性率が大きいかが結晶の結合様式や結合力によってたいていは決まってしまうためにとくにH₂Oの効果として議論されない。しかし、無水鉱物に微量含まれるH₂Oの場合には含水量と有効粘性率や転位速度、拡散係数、相転移速度、界面移動速度などの物質の動的な挙動を支配する性質との関係がH₂Oの鉱物中での存在状態に強く影響を受ける。このため鉱物中にH₂Oがどのように存在しているのかについて十分な議論が必要とされるのであるが、このための強力な方法である赤外吸収スペクトルでは現在のところ高温で高圧力状態のまま測定することはできない。存在状態や溶解度及び流動則への効果を正確に議論するには基本的に欠陥化学的な考察がそれぞれの鉱物について必要であり⁴⁾、したがって、常温に戻した

1996年7月8日受理

* 東京大学大学院理学系研究科

Graduate School of Science, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Hongo 7-3-1, Tokyo 113, Japan

Fig. 1 H-defect structures around SiO_4 tetrahedron. 3Hsi and 4Hsi replace Si, HHOi, HHi, Hi are interstitial atom and molecules, and HHO and Ho show H replacing O.

ときの存在状態や存在量から高温高压のときを推定しなければならない。ここではこのようなことを考慮した上で、マントルや地殻のダイナミックスに本質的な H_2O と鉱物の流動特性について概括してみよう。

2. 鉱物に含まれる H_2O と荷電欠陥

石英やかんらん石、およびき石などには多く種類の点欠陥と線欠陥がある。点欠陥は互いに伝導帯の電子を放出したり、荷電帯の電子を吸収して帯電するため、前者はドナー、後者はアクセプターと呼ばれている。

一般に結晶を形成する主要成分以外に微量の成分が含まれるとき、空孔や格子間原子のような欠陥をつくることが多い。地球構成鉱物ではとくに H_2O や H_2 などのほかSiをおきえかえるAl, Tiや Fe^{2+} を酸化してつくられる Fe^{3+} などはこのような欠陥をつくる。このうち、 H_2O は結晶内でFig. 1のような様々な欠陥をつくる。基本はSiをHが3つで置換するか、4つで置換するか(hydrogarnet defects)格子間原子(分子)として、Hi, HHOiとなるか、または、

Oを置き換えて、Hoをつくるかである。HiはOHと同等であり、HHOiは H_2O と同等である。これらも荷電することが多い。

帯電した欠陥はたとえば珪素や酸素、さらに金属元素が結晶内で以下のような化学反応によって形成される。ここで、格子欠陥はKrogerの記号にしたがい⁴⁾、Vsi, Vo, Vm, Sii, Oi, MiなどはそれぞれSi, O, Mgの空孔、および、格子間原子である。また e' と h° はそれぞれ電子と荷電帯の電子ホールである。さらに不純物がそれぞれの格子位置に入るときにはたとえば、(3H)siやAlsiのように記述する。

a. Frenkel type defects

Si-sites; $\text{Sisi} = \text{Vsi} + \text{Sii}$

O-sites; $\text{Oo} = \text{Vo} + \text{Oi}$

M-sites; $\text{Mm} = \text{Vm} + \text{Mi}$

b. Shottkey type defects

for SiO_2 ; $\text{SiO}_2 = \text{Vsi} + 2 \text{Vo}$

for Mg_2SiO_4 ; $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 = 2 \text{Vm} + \text{Vsi} + 4 \text{Vo}$

for MgSiO_3 ; $\text{MgSiO}_3 = \text{Vm} + \text{Vsi} + 3 \text{Vo}$

for MgO ; $\text{MgO} = \text{Vm} + \text{Vo}$

c. dissociation of components

for MgSiO_3 ; $\text{MgSiO}_3 = \text{Mg} + \text{Si} + 3/2 \text{O}_2$

$\text{Mg} = \text{Mgm} + \text{Vsi} + 3 \text{Vo}$

$\text{Si} = \text{Sisi} + \text{Vm} + 3 \text{Vo}$

$3/2 \text{O}_2 = 3 \text{Oo} + \text{Vm} + \text{Vsi}$

Mg_2SiO_4 , MgO , SiO_2 も同様にとりあつかう。

d. hydrogen defects

1. hydrogarnet defects;

2. interstitial H defect;

incorporation of H_2 ; $1/2 \text{H}_2 = \text{Hi}$

incorporation of H_2O ; $\text{H}_2\text{O} = \text{HHOi}$

e. impurity ions;

incorporation of Al in Si sites; $\text{Al} = \text{Alsi} + 2\text{Vo}$ for SiO_2

$= \text{Alsi} + 4\text{Vo} + 2\text{Vm}$ for Mg_2SiO_4

$= \text{Alsi} + 3\text{Vo} + \text{Vm}$ for MgSiO_3

$= \text{Alm} + \text{Vo}$ for MgO

f. electron and hole; neutral state = $e' + h^\circ$

このほかにもき石とかんらん石が存在していたり、水が相として存在するときにはそれぞれ分解反応が付け加わることになる。また石英やかんらん石では不純物としてCaやTi, F, Clなどを含むのでこれらについても上記のような欠陥反応が存在し、その結果、荷電欠陥が形成さ

れる。

ここで、様々な欠陥は以下のような反応によって、伝導帯の電子を放出したり(ドナー)、荷電帯に電子を吸収(アクセプター)したりする。

1. アクセプター

2. ドナー；

このようにして点欠陥が電荷を帯びて結晶内に分布することになる。

一方、線欠陥である結晶転位は全体として帯電することではなく転位線上の一部が点欠陥と同様に帯電し、運動する。珪酸塩のようなイオン結晶中の転位は通常多くのkinkやjogと呼ばれる転位のすべり面上の単位セル程度の転位線のオフセットとすべり面からはずれたオフセットが存在する。転位の運動は、glideは転位線の正と負のkink対が転位線を移動することによって実現し、またclimb運動は正と負のjogの転位線上の運動により実現する(Fig. 2)。このようなkink, jogは点欠陥とどのように荷電することによって、ドナーとなったり、アクセプターとなったりすることができる。今転位上のkink, jogをそれぞれK, Jとするとこの反応は欠陥と同様に

または

のように伝導帯に電子を放出したり、荷電帯のホールを放出したりして、帯電する。以上の関係は熱力学的には質量作用の法則から

$$[\text{K}'] = [\text{K}] k_1 p^{-1}, [\text{J}'] = [\text{J}] k_2 p^{-1}$$

$$[\text{K}] = [\text{K}'] k_3 n^{-1}, [\text{J}] = [\text{J}'] k_4 n^{-1}$$

ここで、n, pはそれぞれ伝導帯の電子の濃度と荷電帯のホールの濃度である。またk1~k4はそれぞれ上の反応の係数である。上の式で電子とホールそれぞれの濃度は前にあげた欠陥の反応によって、(3H)si, Hi,などの欠陥

Fig. 2 Dislocation glide by kink pairs movement along dislocation line and climb by jog pairs. King and jog pairs have atmospheres of charged defects(see text)

濃度と関係し、したがって、 H_2 および H_2O の分圧とべき的な関係を持っていることになる。

欠陥がこのように電荷を持つと結晶全体としては電気的に中性を保つ必要がある。このときには電荷の総和がゼロになることが必要であるから、多くの結晶で、

$$n + 2[\text{V}_{\text{M}}^{\text{''}}] + 4[\text{V}_{\text{Si}}^{\text{'''}}] + [3\text{H}^{\text{'}}] + 2[\text{O}_{\text{i}}^{\text{''}}] + [\text{Al}_{\text{Si}}^{\text{'}}] + [\text{K}^{\text{'}}] + [\text{J}^{\text{'}}]$$

$$= p + [\text{M}_{\text{M}}^{\text{..}}] + 2[\text{V}_{\text{O}}^{\text{..}}] + 4[\text{S}_{\text{ii}}^{\text{...}}] + 2[\text{M}_{\text{i}}^{\text{..}}] + [\text{H}_{\text{i}}^{\text{'}}] + [\text{K}^{\text{'}}] + [\text{J}^{\text{'}}]$$

という関係が必要である。[] はそれぞれの欠陥の濃度である。一般にこれらの濃度の変化は温度や H_2O , O_2 , H_2 , 及び各種活動度に関係づけられるので、いくつかの荷電欠陥の濃度が他に対して十分に多くなり、その組み合わせによって、電荷中性を論じてもよいだろう。たとえば、 H_2O がふくまれている石英やかんらん石その他の結晶にたいして通常の地球内部の条件では、

$$[3\text{H}_{\text{Si}}^{\text{'}}] \gg \text{others}, [\text{M}_{\text{i}}^{\text{..}}] \gg \text{others (in olivine)}, [\text{Na}_{\text{i}}^{\text{'}}] \gg \text{others (in quartz)}$$

となるので、電荷中性の条件は

$$[3\text{H}_{\text{Si}}^{\text{'}}] = 2[\text{M}_{\text{i}}^{\text{..}}]$$

となる。一方石英ではMgがないので、不純物であるNaについて

$$[3\text{H}_{\text{Si}}^{\text{'}}] = [\text{Na}_{\text{i}}^{\text{'}}]$$

であると考えられている⁴⁾。

以上のような荷電した欠陥は図に示すように転位上のkinkやjogの周辺に濃集する事になる。このような荷電欠陥の濃度や荷電したkinkおよびjogの濃度は、どの欠陥が相対的に優勢であるかによって H_2O や O_2 などとの質

量作用からくる関係が変化する。またそれらの荷電欠陥の濃度は上であげた欠陥反応の平衡定数によって決まっている。

3. H₂Oの溶解度

石英とかんらん石および変形スピネル、き石、ペロフスカイト、メジャーライトなどに含まれているH₂Oの濃度はFTIR法やSIMSによって直接分析されている。実際地殻やマントルにどのくらいH₂Oが含まれるかは融解や物質循環からも重要であり、現在研究が進展しつつある。特に高圧条件でのかんらん石や変形スピネルについては最近いくつか研究結果が報告された。これらの結果について概観してみよう。

まず、前章で述べたように欠陥化学的に結晶中の(3H)siとNaiやMgiによって電荷の釣り合いがとれていると、その濃度とH₂O分圧との関係は質量作用の式から導かれる。それは

$$\text{for SiO}_2; \quad C(3\text{Hsi}') = K(\text{aNa})^{1/2} f_{\text{O}_2}^{-1/8} f_{\text{H}_2\text{O}}^{3/4}$$

$$\text{for Mg}_2\text{SiO}_4 \quad C(3\text{Hsi}'') = K' f_{\text{O}_2}^0 f_{\text{H}_2\text{O}}^1$$

$$\text{for MgSiO}_3 \quad C(3\text{Hsi}') = K'' f_{\text{O}_2}^{1/6} f_{\text{H}_2\text{O}}^1$$

$$\text{for MgO} \quad C(\text{Hm}') = K''' f_{\text{O}_2}^{1/6} f_{\text{H}_2\text{O}}^{2/3}$$

である。ここで石英については不純物としてNaが含まれていることを仮定している。またかんらん石やき石については互いに平衡共存しているとした。かんらん石については酸素分圧依存性はなく、き石では酸素分圧依存性が顕著にあることが特徴である。なお、石英とかんらん石は⁵⁾から引用し、MgSiO₃とMgOについては今回はじめて計算された。ここで求めた関係は基本的には平衡定数、K, K', K'', K'''によってHの結晶中への溶解は決定されていて、化学変数への効果がここでは正確に求められるのである。それぞれの平衡定数は温度と圧力の関数であり、どの程度であるのかは決められないが、今まで議論したことがらは平衡定数をのぞいて、それぞれの高圧相へ適用される。つまり、

SiO₂; quartz, coesite, stishovite

MgO; NaCl and CsCl types

MgSiO₃; enstatite, majorite, ilmenite, perovskite

Mg₂SiO₄; forsterite, modified spinel, spinel

である。そこで今様々な鉱物についての実験的な結果についてまとめてみると、

1). 石英

石英の溶解度は実験結果と天然の石英の水素濃度などが混沌としてよくわからないのであるが⁶⁾、Cordier⁷⁾によると

$$C_{\text{H}} = 0.2 f_{\text{H}_2\text{O}}^3 \quad (\text{at } 700^\circ\text{C})$$

という実験結果が発表されている。しかし論文の中で、

0.1ミクロン以下のH₂Oクラスターが多数見いだされるので、もしこれらが試料回収の過程で凝縮するのであれば、溶解度は当然ながらかなり大きくなる。また、この実験で得られたべき指数が3は大変に大きく、つぎの章でのべる歪み速度への寄与からみても納得できない。Linker and Kirby⁸⁾ではT=338°Cで138MPaのとき240-520 ppm(以下本文ではH/10⁶Si=1 ppmとする)を得ている。また、ややおおきく成長したクラスターを含む石英では天然ですら10000ppmも含まれていることを考えれば、2(3Hsi)+3O=3H₂Oのような反応でH₂Oクラスターが回収の過程で形成され、測定にかかる溶解度が大きく下がるのであろうか。いま140MPa, C_H = 500ppm, T=400°Cを採用したときつぎのような関係があり得そうである。

$$C_{\text{H}} = 3.5 f_{\text{H}_2\text{O}}^{3/4}$$

この関係でも10000ppm程度の含有量は説明されない。もっと溶解度は大きいのであろう。

2). き石

高圧実験ではMgO-SiO₂-H₂O系でClinoenstatiteが出現している。Inoue, Yurimoto and Kudoh⁹⁾、Gasparik³⁾ではそれぞれ15, 5GPa, 1300°C, C_H = 0.6-0.8 wt%, 16GPa, 1350°C, 3 wt%を得ている。前者がSIMSによる直接測定であり、後者がtotalからの残余分であることを考えると、この条件では高々0.5wt%程度と考えてよいだろう。このときには予想される溶解度は

$$C_{\text{H}} = 31 f_{\text{H}_2\text{O}}^1$$

となる。ただし、温度は1300°Cである。たとえば、P = 1000MPaでは31000ppmに達する。

一方、似たような構造であるdiopsideではBai, Wang, Drensen, Mei and Kohlstedt¹⁰⁾が実験的に求めている、

$$C_{\text{H}} = 5.7 f_{\text{H}_2\text{O}}^1 \quad (\text{at } 1100^\circ\text{C})$$

ただし圧力は100-300MPaであった。したがって、いま2GPaのときには11400ppm程度となり、かんらん石と比べて0.5倍程度大きい。

3). かんらん石

かんらん石のH₂O溶解度に関する実験はBai and Kohlstedt¹¹⁾、Kohlstedt, Keppler and Rubie¹²⁾で詳しく行われた。彼らはH₂Oの分圧にたいする溶解度のべき指数は変化すると結論した。しかしこれは単純なプロットの間違いである。かれらの結果を整理してみると、つぎのような関係が明らかである。

$$C_{\text{H}} = 1.0 f_{\text{H}_2\text{O}}^{1.1} \quad (\text{at } 50 - 6000\text{MPa})$$

すなわち、べき指数は非常に広範囲の圧力領域で変化してはいない。この結果を単純に15GPaまで外挿すると約20000ppmとなり、大変に多く含まれることになる。このことがいかに大変な結果かはマントルの地球化学を

考えると明らかである。

4). 変形スピネル

変形スピネルの H_2O 溶解度の実験はGasparik³⁾, Inoue, Yurimoto and Kudoh⁹⁾により行われている。その結果は後者によってSIMSによって濃度が測定され、15.5GPa, 1300°C H_2O , 3.1wt%, 1200°C, 2.2wt%であった。この値は220000ppmになる。この結果を予想される H_2O 分圧にたいするべき関係に表現してみると

$$C_H = 14.2 f_{\text{H}_2\text{O}}^1$$

となる。以上の結果を考えると約15GPaでかんらん石と変形スピネルとが平衡に存在するときその溶解度はやく10倍の溶解度を持つ。

5). ペロブスカイト

Gasparik³⁾は $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系で23.4GPa, 1400°Cで合成した。その結果分析値のトータルが100%を越えており、ほとんどHは含まれていないと考えられた。このことから100ppm程度以下なのであろう。いま100ppmを仮定すると

$$C_H = 0.004 f_{\text{H}_2\text{O}}^1 \text{ (at 1400°C)}$$

となり、下部マントルでは高々1000ppm程度なのであろう。係数が大変に小さくなるのはSiが6配位となることからくるのかもしれない。

6). スピネル(Mg_2SiO_4)

この相の溶解度についての実験はまだないが、Kohlstedtら¹²⁾は20GPaで1100°Cの実験の時にスピネル中に250,000ppm程度の水素濃度を見だしている。そこで、溶解度は

$$C_H = 12.5 f_{\text{H}_2\text{O}}^1$$

程度の関係になるのであろうと考えられる。そうであるならば、660kmの下部マントルとの境界では300,000ppmに達することになろう。これは約4wt%に相当する。

7). MgO

いまのところ実験は行われていない。早急に必要である。

以上の結果を地球内部のかんらん石やスピネル、ペロブスカイト、などの H_2O の溶解度に適用してみると、Fig. 3のようになる。 MgO の溶解度によっては下部マントルと上部マントルでは含水鉱物以外で考えるとまったく H_2O の含有量が異なるように見える。ただし、 MgO は H_2O をかなりの程度とけ込む可能性があり、この点からもその高圧下での溶解度の実験は早急に望まれるだろう。

4. 流動則と溶解度

鉱物あるいは岩石のクリープはいくつかのメカニズムがある。そのうちで重要なのは転位過程によるクリープ

Fig. 3 Solubility curves of H_2O in mantle minerals as a function of water fugacity at about 1000 - 1500°C.

と拡散過程によるクリープである。前者は転位のすべり運動と、上昇運動によって支配される。拡散過程ではもっとも遅い拡散要素の1)粒界拡散による変形と、2)粒内拡散による変形がある。粒内拡散過程の場合には

$$\dot{\epsilon} = 28 (b^3/kT) \sigma D/d^2$$

であり、粒界拡散過程では

$$\dot{\epsilon} = 33.4 (b^3 d/kT) \sigma D_b/d^3$$

である。

ここで b , d , k はそれぞれ、単位格子の長さ、粒径、およびBoltzman定数である。 D , D_b はそれぞれ格子拡散係数と粒界拡散係数である。この場合、もっとも遅いイオンの拡散係数となる。

この種の変形を支配するのは酸素または珪素の拡散係数であろう。いずれもそれぞれの空孔濃度に比例するはずである。酸素の場合では、 V_o の濃度は欠陥化学的に考えると水素と同様に考えて、

$$[V_o] = \text{constant} \times f_{\text{O}_2}^{-1/2} \text{ for } \text{SiO}_2, \text{MgSiO}_3 \text{ and } \text{Mg}_2\text{SiO}_4$$

であるが、実験的に求められた関係は

$$D = D_o f_{\text{O}_2}^m \exp(-Q_d/RT) \text{ for olivine}$$

であり、 $m=0.34^{13)}$, $m=0.2^{14)}$ である。これはむしろ O_i として導入される欠陥濃度が拡散を支配しているようである¹³⁾。従って、拡散クリープの歪み速度は

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_o f_{\text{H}_2\text{O}}^{0.17} \text{ for olivine}$$

となるだろう。ここで係数は $f_{\text{H}_2\text{O}}=1$ MPaの時の歪み速度である。

一方、転位過程には差応力のべき乗に比例するWeertman type クリープと最近になって明らかにされたHager-Dornクリープがある。いずれも一般的に転位運動速度と転位密度およびバーガースベクトルの長さをかけ

たものが歪み速度となるので、

$$\dot{\epsilon} = \rho b v$$

と表せる。ここで、 ρ , b , v はそれぞれ転位密度、バーガスベクトルの長さおよび転位速度である。

Harper-Dornクリープでは転位密度は定数である。また転位は上昇運動を行うことによって変形するとされる¹⁵⁾。したがって、

$$\dot{\epsilon} = A_{hd} (b/kT) \sigma D$$

ここで $A_{hd} = -4.4 (p/G)^2 / \ln(p/G)$

$$p = 2G/(1-\nu) \exp(-5.385 d/b)$$

である¹⁵⁾。ここで、 p , G はそれぞれパイエルス応力と剛性率である。また d と b はそれぞれすべり面間距離とバーガスベクトルの長さである。この関係のうち荷電欠陥の濃度に関係するのは拡散係数である。拡散係数についてはElphick and Graham¹⁶⁾やRyerson, Durham, Chernak and Lanford¹⁴⁾などに示されている。

一方、Weertman typeのクリープでは

$$\dot{\epsilon} = A_w \sigma^2 v$$

$$A_w = 1/(Gb)^2$$

である。ここで v は転位の運動速度である。転位の運動はすでに述べたように転位線にkinkとjogの正と負が対発生したり、対消滅したりする運動によって移動する。この運動はkinkとjogが荷電を帯びているときには周囲に先の章で述べた荷電欠陥が濃集する事になる。そこで、運動速度は荷電したkinkまたはjogと荷電欠陥濃度およびそれらの移動度の積によって与えられる。従って、

$$v = C_m [K^+][3Hsi^-]$$

または

$$v = C_m [J^-][3Hsi^+]$$

石英の場合は実験結果とあわせると格子間水素の H_i^- が転位速度を支配している可能性があり、そのときには

$$v = C_m [K^+][H_i^-]$$

実際に前の章で求めた荷電欠陥の濃度を代入して、

$$\text{for SiO}_2; \quad \dot{\epsilon} = C \sigma^3 f_{O_2}^{-1/4} f_{H_2O}^{3/2}$$

$$\text{または} \quad \dot{\epsilon} = C \sigma^3 f_{O_2}^{-1/4} f_{H_2O}^{1/4}$$

$$\text{for Mg}_2\text{SiO}_4; \quad \dot{\epsilon} = C' \sigma^3 f_{O_2}^{1/4} f_{H_2O}^{1/2}$$

$$\text{for MgSiO}_3; \quad \dot{\epsilon} = C'' \sigma^3 f_{O_2}^{7/12} f_{H_2O}^{1/2}$$

$$\text{for MgO} \quad \dot{\epsilon} = C''' \sigma^3 f_{O_2}^{1/4} f_{H_2O}^{1/2}$$

となる。ただし C などの係数は

$$C = A \exp(-Q_c/RT)$$

と表すことができる。ここで Q_c はクリープの活性化エネルギーである。以上のように転位過程の固体変形では荷電欠陥との関係で主に議論できるのはべき乗の関係で

Fig 4 Relations between activation energies of diffusion and creep in dry and wet conditions. Ol; olivine, Per; periclase, qtz; quartz, pl; plagioclase. Activation energies of periclase of wet condition are inferred from those of dry conditions in the manner of other silicates.

あるが、活性化エネルギーなどへの効果は不明な点が多い。しかしいくつかのデータがあるのでFig. 4に示した。この図から一般的にはもっとも遅いイオン種(珪酸塩結晶ではOまたはSi)の拡散とクリープの活性化エネルギーに一定の関係があり、かつ含水状態では数10kcal/mol程度低下して、同様の関係を持っていることが示される。しかし、この関係は乾燥と含水程度のあいだ差異であり、水の分圧とどのように関係しているのかは不明である。今後の展開が待たれる。

そこで実験的な流動則と理論的なものとの関係は f_{H_2O} と f_{O_2} とのべき関係に絞ってみたい。今の所実験的に水蒸気分圧と酸素分圧との関係が求められているのは石英とかんらん石である。それによると、 d (mm)を粒径として

$$\dot{\epsilon} = A (f_{O_2})^m (f_{H_2O})^p (d)^l \sigma^n \exp(-Q/RT)$$

としたときには

for quartz¹⁷⁾;

$$m=0, p=0.41, n=0.99, l=0, Q=131.5 \text{ kJ/mol } A=1.57 \times 10^{-3} \quad (\text{Harper-Dorn creep})$$

$$m=0, p=0.24, n=2.39, l=0, Q=101.3 \text{ kJ/mol } A=9.14 \times 10^{-8} \quad (\text{dislocation creep})$$

for olivine^{2), 13), 18)};

$$m=0.16, p=0.33, n=3.0, l=0, Q=430 \text{ kJ/mol, } A=5 \times 10^2 \quad (\text{dislocation creep})$$

$$m<0.2, p=?, n=1.0, l=2.5, Q=240 \text{ kJ/mol, } A=1.5 \times 10^{-3} \quad (\text{diffusion creep})$$

である。これらの結果は確かに石英では格子間水素とkinkとの相互作用が強く、この対が移動することによって塑性変形が進行しているようである。一方、かんらん石では拡散クリープは格子拡散と粒界拡散の中間的な粒

径依存性を示しているが、本来なら酸素拡散にはHは活性化エネルギーを下げる形にはいつているが、べき指数として入っていない。転位クリープについては明らかに理論的なべき指数と調和している。ただし、酸素分圧依存性についてはいまのところよくわからない。今後の展開が待たれるだろう¹⁹⁾。

MgSiO₃, MgO組成の高圧鉱物の流動則を得ることは大変困難であり、今後の発展が強く望まれるが、かんらん石や石英について実験結果と理論的な予測との一致から、ある程度上で提案したように理論的にも予測してよいだろうと考えられる。しかしここでは欠陥化学的な考察をおこなったのであり、活性化エネルギーや定数項にまでは及ばない。いずれどこかでこの問題は論じたい。
謝辞：この問題を論じるに当たって、ミネソタ大学の唐戸博士、東京大学の中島博士および田近博士にはご教示いただいた。

文 献

- 1) 鳥海光弘, 固体地球のレオロジー(1993):セラミックス, **28**, 1138-1143.
- 2) Karato, S. (1989): Defects and plastic deformation in olivine. *In* Rheology of Solids and of the Earth, eds., S.Karato, and M.Toriumi, Oxford, 1989, 176-208.
- 3) Gasparik, T. (1993): The role of volatiles in the transition zone. *Jour. Geophys. Res.*, **98**, 4287-4299.
- 4) Hobbs, B. E. (1981): The influence of metamorphic environment upon the deformation of minerals. *Tectonophysics*, **78**, 335-383.
- 5) Hobbs, B. E. (1984): Point defect chemistry of minerals under a hydrothermal environment. *Jour. Geophys. Res.*, **89**, 4026-4038.
- 6) Kronenburg, A.K. (1994): Hydrogen speciation and chemical weakening of quartz. *In* Reviews in Mineralogy, 29, eds. P. J. Heaney, C. T. Prewitt, G. V. Gibbs, Mineral Soc., America, 123-176.
- 7) Cordier, P. (1989): Solubilité de l'eau dans le quartz influence sur la déformation plastique. Thesis of Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, 1989.
- 8) Linker, M. F., and Kirby, S. H. (1981): Anisotropy in the rheology of hydrolytically weakened synthetic quartz crystals. *In* Mechanical Behavior of Crustal Rocks, eds., N. L. Carter, M.Friedman, J. M. Logan, D. W. Stearns, Geophysical Monograph 24, AGU, 29-48.
- 9) Inoue, T., Yurimoto, H., and Kudoh, Y. (1995): Hydrous modified spinel, Mg_{1.75}SiH_{0.5}O₄: a new water reservoir in the mantle transition region. *Geophys. Res. Letters*, **22**, 117-120.
- 10) Bai, Q., Wang, Z.-C., Drensen, G., Mei, S., and Kohlstedt, D. L. (1994): Solubility and stability of hydrogen in diopside single crystals. Abstract in 1994 Fall Meeting, 652.
- 11) Bai, Q., and Kohlstedt, D.L. (1992): Substantial hydrogen solubility in olivine and implications for water storage in the mantle. *Nature*, **357**, 672-674.
- 12) Kohlstedt, D. L., Keppler, H., and Rubie, D. C. (1994): Solubility of water in α , β , and γ (Mg,Fe)₂SiO₄ at high pressures. Abstract in Fall Meeting of AGU, 652.
- 13) Gerard, O., and Jaoul, O. (1989): Oxygen diffusion in San Carlos olivine. *Jour. Geophys. Res.*, **94**, 4119-4128.
- 14) Ryerson, F. J., Durham, W. B., Cherniak, D. J., and Lanford, W. A. (1989): Oxygen diffusion in olivine: effect of oxygen fugacity and implications for creep. *Jour. Geophys. Res.*, **94**, 4105-4118.
- 15) Wang, J. N., and Langdon, T. G. (1994): An evaluation of the rate-controlling flow process in Haper-Dorn creep. *Acta metall.*, **42**, 2487-2492.
- 16) Elphick, S. C., and Graham, C. M. (1988): The effect of hydrogen on oxygen diffusion in quartz: evidence for fast proton transients? *Nature*, **335**, 243-244.
- 17) Wang, J. N., Hobbs, B. E., Ord, A., Shimamoto, T., and Toriumi, M. (1994): Newtonian dislocation creep in quartzites: implications for the rheology of the lower crust. *Science*, **265**, 1204-1206.
- 18) Karato, S. (1993): Rheology of the upper mantle: a synthesis. *Science*, **260**, 771-778.
- 19) Nakashima, S., Yamagishi, H., Takigawa, M., Narita, Y., Yusa, H., and Kawamura, K. (1996): Development of high temperature IR emission/absorption microscopy and its application to in-situ characterization of water in silicates, with future combination with DAC, Proceedings of the 3rd NIRIM international symposium on advanced materials, 1996, 317-322.