特集 —— 地球深部の動的物性と物質輸送 ——

原子拡散実験から推定される
マントル遷移層の流動特性Rheological Properties of the Mantle Transition Zone
Inferred from Diffusion Studies

下宿 彰

Akira SHIMOJUKU

Diffusion experiments of garnet, wadsleyite, and ringwoodite, which are the major constituents of the mantle transition zone, have been conducted using the Kawai-type multi-anvil high-pressure apparatus. Si diffusion rates appear to be the slowest in the major element in these minerals, and they control the rates of plastic deformation. Based on the Si diffusion coefficients, rheological properties of the mantle transition zone are discussed. [*garnet, wadsleyite, ringwoodite, diffusion, diffusion creep, dislocation creep, mantle transition zone*]

1. 鉱物中の原子拡散と流動特性

鉱物中の拡散現象は、塑性変形[1,2]や電気伝導度[3,4], 反応における成長[5], 化学的不均質成分の均質化[6]など多くのプロセスを支配している。特に、鉱物中の塑性変形速度はその鉱物中で最も拡散速度の遅い原子の拡散に律速されると考えられている[7,8]。従って、個々の鉱物中で最も拡散速度の遅い原子を特定すれば、その原子の拡散係数から鉱物中の流動特性を議論することが可能である。これまで、quartz [9,10]や plagioclase [10], diopside [9]などのケイ酸塩鉱物において、最も拡散速度の遅い原子は Si であることが明らかにされている。また上部マントルの主要構成鉱物である olivine について、主要構成元素の拡散速度の違いは $\text{Si} < \text{O} < \text{Mg}$ となることが明らかにされており[11,12], olivine 中の Si の拡散係数に基づき上部マントルの流動特性が議論されている[11,13]。近年、高圧高温条件下において、マントル遷移層や下部マントルを構成する鉱物（wadsleyite や ringwoodite, silicate perovskite）の拡散実験が、川井型高圧発生装置を用いて行われており[6,14–19], 原子拡散に基づく

深部マントルの流動特性の議論が可能になってきた[14,15,19,20]。

筆者はこれまでの研究においてマントル遷移層や沈み込むスラブの主要構成鉱物である wadsleyite や ringwoodite, garnet の原子拡散実験を行ってきた。本稿では、特に筆者が最近行った garnet 中の Si の拡散実験[21]を中心に、高圧拡散実験の方法とその解析方法を紹介する。そして、garnet の実験結果に加えて、wadsleyite と ringwoodite の実験結果[15]も併せて紹介し、これらの鉱物の変形律速原子を考察する。その結果から、マントル遷移層や沈み込むスラブの流動特性を議論する。

2. 実験方法

2.1 出発物質と高圧高温実験

Garnet 中の Si の拡散実験方法の概略を Fig. 1 に示す。まずチェコ産の garnet 単結晶 (Pyp₇₅Alm₁₅Gr₁₀) を約 $500 \times 500 \times 300 \mu\text{m}$ の直方体状に整形し、そのうち1面の鏡面研磨を行った。次に、真空蒸着装置を用いて²⁹Si に富む SiO₂ 薄膜 (厚さ約 70 nm) を研磨面に蒸着した。高圧高温実験は岡山大学地球

Fig. 1. Experimental procedure of Si diffusion in garnet. (1) Garnet single crystal was cut into cuboid shape with dimensions of about $500 \times 500 \times 300 \mu\text{m}$, and the surface of the sample was mirror polished. (2) ^{29}Si -enriched SiO_2 thin film was coated on the surface by the high-vacuum thermal evaporation. (3) High-pressure and high-temperature diffusion experiments were conducted by using the Kawai-type multi-anvil high-pressure apparatus. (4) The diffusion profiles were measured by a depth-profiling mode using the secondary ion mass spectrometer.

物質科学研究センター設置の川井型高圧発生装置を用いて行い、実験条件は圧力が 6, 16, 25 GPa で温度が 1400–1800°C である。圧力媒体には、Cr をドーブした MgO を使用した。ヒーターには、6 GPa の実験ではグラファイトを使用し、16 と 25 GPa の実験では LaCrO_3 を使用した。カプセルには MgO の半焼結体を使用し、カプセルの中心部に $^{29}\text{SiO}_2$ の薄膜を蒸着した garnet 試料を置き、その周りを静水圧性の高い NaCl かまたは CsCl で包み込んだ。また、 $^{29}\text{SiO}_2$ の薄膜と NaCl または CsCl の間に金箔を置き、試料表面と NaCl または CsCl との反応を防ぐとともに、アニーリング中に試料表面に発達してしまう凹凸の発生を抑えた。Ni 箔と NiO 粉末をカプセルの上部に置き、酸素分圧を Ni–NiO バッファーで制御した。また、silica activity は試料表面に蒸着した SiO_2 によりバッファーされると考えられる。

2.2 濃度プロファイルの測定と拡散係数の算出

濃度プロファイルの測定には、東北大学設置の二次イオン質量分析計 (SIMS) による depth profile 法を使用した。一次イオンビームに O^- を使用し、スパッタリング現象によって放出された二次イオンのうち ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si , ^{24}Mg , ^{25}Mg , ^{26}Mg の強度を質量分析計により時系列的に分析を行った (Fig. 1)。スパッタリングクレーターのサイズは約 $80 \times 80 \mu\text{m}$ であり、中心部の $10 \times 10 \mu\text{m}$ の領域から上記の二次イオン強度の測定を行った。これにより、スパッタリングクレーターの内壁から放出される二次イオンの測定 (クレータエッジ効果) を防いだ。SIMS

による測定後に、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いてスパッタリングクレーターの深さを測定し、スパッタリング速度を算出した。その結果から、時間の関数として得られた二次イオン強度を深さの関数に換算し、深さ方向の濃度プロファイルを作成した。

拡散係数は、数値シミュレーション法により決定した。この方法は、まず境界条件や初期条件、拡散係数、アニーリング時間を与え Fick の第二法則を数値的に解き、仮の濃度プロファイルを作成する。次に、実験により得られた濃度プロファイルとの比較を行い、両者が合致するように拡散係数の最適化を行うという方法である。このような数値シミュレーション法はこれまで Dohmen *et al.* [11] や Costa and Chakraborty [22] らにより用いられている。

2.3 コンボリューション効果

ケイ酸塩鉱物中の Si の拡散速度は非常に遅いため、現実的な実験条件において拡散プロファイルは通常数 100 nm のオーダーになってしまうことが多い [14–19]。このような短距離拡散プロファイルに対しては、測定機器の空間分解能の影響を考慮しなければ、拡散係数を過大に見積もってしまう可能性がある [23]。これはコンボリューション効果と呼ばれ、測定により得られたプロファイル ($C_{\text{conv}}(y)$) は、真のプロファイル ($C(y)$) と測定機器の空間分解能関数 ($G(y)$) による下記の畳み込み積分により表される [11, 26]。

$$C_{\text{conv}}(y) = \int_{-\infty}^{\infty} C(y') G(y' - y) dy' \quad (1)$$

これまで olivine 中の Mg と Fe の相互拡散実験や Si の拡散実験について、コンボリューション効果による拡散係数の過大評価の可能性が指摘されている[11,24]。

SIMS による depth profile 法の場合には、空間分解能を決定する主要因として、アトミックミキシング効果（一次イオンの衝撃により測定対象元素が深さ方向に侵入してしまう現象）や、クレータエッジ効果、試料表面の凹凸などが挙げられる[25]。これらのうち、アトミックミキシング効果やクレータエッジ効果の寄与に関しては、蒸着のみを行い拡散をさせていない試料中の濃度プロファイル測定することで見積もることができる[11]。また、拡散実験中に発達した試料表面の凹凸は AFM や干渉計を用いて見積もることができる[15,16]。特に高圧拡散実験では、試料表面が周りの固体圧力媒体と必然的に接するために試料表面凹凸が大きくなってしまい、空間分解能を決定する大きな要因となり得る。本研究では、拡散させていない試料の濃度プロファイルの測定および拡散実験後の試料表面凹凸の測定から分解能関数を求め[21]、(1)式より $C(y)$ を決定し拡散係数を算出した。その結果、最も拡散プロファイルの短い実験において、補正の有無により約

0.5 桁の拡散係数の違いが認められた。

3. 実験結果

二次イオン強度と深さの関係の一例として、garnet の実験結果（25 GPa, 1500°C, 10 hours）を Fig. 2a に示す。得られた二次イオン強度に基づき、Si の同位体比（ $C_{\text{Si}} = I(^{29}\text{Si}) / (I(^{28}\text{Si}) + I(^{29}\text{Si}) + I(^{30}\text{Si}))$ ）の計算を行った。さらに下記の式に基づき濃度の規格化を行った。

$$C_n = (C_0 - C_y) / (C_0 - C_1) \quad (2)$$

ここで、 C_1 は蒸着膜における濃度、 C_0 は天然における濃度、 C_y は深さ y で測定された濃度である。25 GPa, 1500°C, 10 hours の実験における C_n と深さの関係を Fig. 2b に示す。 ^{29}Si が深さ方向つまり garnet の結晶内部へと拡散している様子がわかる。試料に単結晶を採用しているため、拡散プロファイルは粒内拡散による結果であると考えられる。数値シミュレーション法を用いて、得られた濃度プロファイルから拡散係数の算出を行い、この実験における拡散係数は $7.9 \times 10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ と求められた (Fig. 2b)。

拡散係数の温度と圧力依存性は下記のアレニウス則で表される。

Fig. 2. SIMS results for the sample annealed at 25 GPa and 1500°C for 10 hours. (a) Plot of secondary ion intensities as a function of depth. (b) Plot of the normalized concentration (C_n) as a function of depth. The open circles show the SIMS data. The solid lines show results of the numerical fitting with correction of the convolution effect.

$$D = D_0 \exp(-H^*/RT) \quad (3)$$

ここで、 D は拡散係数、 D_0 は振動数項、 H^* は活性化エンタルピー、 R はガス定数、 T は絶対温度である。 H^* は、活性化エネルギー (E^*) や活性化体積 (V^*)、圧力 (P) を用いて下記の式により表される。

$$H^* = E^* + PV^* \quad (4)$$

6, 16, 25 GPa, 1400–1800°C の実験条件において得られた全ての拡散係数に対し、(3)式と(4)式を用いて最小二乗フィッティングを行い、garnet 中の Si の拡散係数 (D_{gt}) は以下のように決定された。

$$\begin{aligned} D_{gt} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \\ = 7.9 \times 10^{-8} \exp(- (345 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}] \\ + 4.7 [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}] P) / RT) \end{aligned} \quad (5)$$

また、筆者が以前に行った 16 GPa における wadsleyite 中の Si の拡散係数 (D_{wd}) と 22 GPa における ringwoodite 中の Si の拡散係数 (D_{rw}) は以下のように決定された[15]。

Fig. 3. Arrhenius plot of Si diffusion coefficients in garnet (solid lines) [21], wadsleyite (dotted line) [15] and ringwoodite (dashed line) [15]. Si diffusion rates in garnet are almost similar with those in wadsleyite at 16 GPa, and are about a half an order of magnitude slower than those in ringwoodite at 22 GPa.

$$\begin{aligned} D_{wd} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \\ = 2.5 \times 10^{-8} \exp(-409 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}] / RT) \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} D_{rw} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \\ = 3.2 \times 10^{-6} \exp(-483 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}] / RT) \end{aligned} \quad (7)$$

Fig. 3 に、16 GPa における garnet と wadsleyite 中の Si の拡散速度および 22 GPa における garnet と ringwoodite 中の Si の拡散速度をアレニウスプロットで示す。Garnet 中の Si の拡散速度は wadsleyite とほぼ同程度であり、ringwoodite よりも約 0.5 桁遅いという結果が得られた。

4. 議論

4.1 変形律速原子

Garnet 中の過去の拡散データをまとめ、変形律速原子の考察を行う。Fig. 4a に本研究で得られた Si の拡散速度と、過去に報告されている 2 価の陽イオン (Mg, Fe, Ca, Mn) の拡散速度[26,27]の比較をアレニウスプロットで示す。(5)式に基づき計算した大気圧下における Si の拡散速度は、pyrope と almandine の拡散対実験から得られた Mg や Fe, Ca, Mn の拡散速度[26]よりも 1 桁以上遅い。また最も高圧力下 (8.5 GPa) で行われた Chakraborty and Rubie [27]による $\text{Pyr}_{50}\text{Alm}_{38}\text{Grs}_{10}\text{Sps}_2$ 中の Mg の拡散速度と比較しても、Si の拡散速度の方が遅いことがわかる。Garnet 中の O の拡散速度はまだ明らかにされていないが、ケイ酸鉱物では一般的に Si の拡散速度は O の拡散速度よりも遅い[11,15,18]。従って、garnet においても Si の拡散速度は O の拡散速度よりも遅く、Si が変形律速原子である可能性が高い。

また、wadsleyite と ringwoodite について、これまでに報告されている拡散実験のデータをそれぞれ Fig. 4b と Fig. 4c にまとめる。Wadsleyite 中の Si の拡散速度[15]は、O の拡散速度[15]よりも約 1 桁遅い。また、Holzapfel *et al.* [28]により報告されたアレニウスパラメーターに基づいて計算した Mg と Fe の相互拡散速度よりも 5 桁以上遅い。Ringwoodite においても同様に、Si の拡散速度[15]は、O の拡散速度[15]や、Farber *et al.* [4]により報告されたアレニウスパラメーターに基づいて計算した Mg と Fe の相互拡散速度よりも遅いことが分かる。従って、wadsleyite と ringwoodite においても、Si が変形律速原子である可能性が高い。そのため、

Fig. 4. Arrhenius plots of diffusion coefficients for major elements in garnet at atmospheric pressure and 8.5 GPa (a), wadsleyite at 16 GPa (b), and ringwoodite at 22 GPa (c). (a) Si diffusion rates [21] are shown by solid lines. Mg, Fe, Ca and Mn diffusion data from Ganguly *et al.* [26], in which self-diffusion rates are retrieved from pyrope-almandine diffusion couple experiments are shown by the dashed lines. Mg self-diffusion data in $\text{Pyr}_{50}\text{Alm}_{38}\text{Grs}_{10}\text{Sps}_2$ at 8.5 GPa from Chakraborty and Rubie [27] are shown by solid circles. (b) Si and O diffusion rates [15] are shown by solid and dotted lines, respectively. Mg-Fe interdiffusion rates calculated from Arrhenius parameters reported by Holzappel *et al.* [28] are shown by dashed line. (c) Si and O diffusion rates [15] are shown by solid and dotted lines, respectively. Mg-Fe interdiffusion rates calculated from Arrhenius parameters reported by Farber *et al.* [4] are shown by a solid circle.

garnet や wadsleyite, ringwoodite 中の Si の拡散係数に基づき、これらの鉱物が塑性変形した際の粘性率の推定が可能である。

4.2 拡散クリープと転位クリープの粘性率の推定

変形律速原子の拡散係数から、鉱物中の主要な塑性変形機構である拡散クリープおよび転位の上昇が律速する転位クリープの粘性率の推定を行うことが可能である[1,2]。まず、拡散クリープの粘性率(η_{diff})と拡散係数の関係式は、下記の式により表される[1]。

$$\frac{1}{\eta_{\text{diff}}} = A \frac{D_{\text{eff}}}{d^2} \frac{\Omega}{RT} \quad (8)$$

ここで、 A は定数 (≈ 13.3)、 D_{eff} は有効拡散係数、 d は粒経、 Ω はモル体積である。 D_{eff} は下記の式により表される。

$$D_{\text{eff}} = D_V + \frac{\pi\delta}{d} D_{\text{GB}} \quad (9)$$

ここで、 D_V は粒内拡散係数、 δ は粒界の幅、 D_{GB} は粒界拡散係数である。(8)式と(9)式に基づき、鉱物が拡散クリープで変形した際の粘性率を温度と粒経の関数として推定することが可能である[14]。

転位の上昇が律速する転位クリープの粘性率(η_{dislo})と拡散係数の関係式としては、下記の

Weertman モデル[2]が代表的である。

$$\frac{1}{\eta_{\text{dislo}}} = 2\pi \frac{\Omega}{RT} \left(\frac{\sigma}{\mu} \right)^2 \frac{D_V}{b^2} \frac{1}{\ln(\mu/\sigma)} \frac{l_g}{l_c} \quad (10)$$

ここで、 σ は応力、 μ は剛性率、 b はバーガースベクトル、 l_g は転位のすべり距離、 l_c は転位の上昇距離である。Kohlstedt [29]や Costa and Chakraborty [22]は、olivine 中の Si の拡散係数[11,22]を用いて Weertman モデルから推定される歪速度の計算を行い、過去の変形実験から推定される歪速度と比較し、その整合性を報告している。そのため、Weertman モデルが olivine だけでなく garnet や wadsleyite, ringwoodite, silicate perovskite においても適用可能であると仮定し、Si 拡散から Weertman モデルに基づく転位クリープの粘性率の計算が行われている[15,19,21]。また(10)式中の l_g/l_c 値は、変形実験による転位クリープの粘性率との比較に基づいて推定する必要がある。特に garnet の場合は、100 程度と見積もられた[21]。

このように、(8)式や(10)式に基づき Si の拡散係数から garnet や wadsleyite, ringwoodite が拡散クリープや転位クリープで変形した際の粘性率の推定が可能である。また、(8)式と(10)式から変形機構図を作成することが可能であり[15,21]、garnet や wadsleyite, ringwoodite はマントル遷移層の条件下においては転位クリープによる変形が支配的である

と考察されている[15,21]。

4.3 Garnet と wadsleyite/ringwoodite 間の粘性比とペリドタイト層からの海洋地殻部分の剥離の可能性への応用

沈み込むスラブ中の海洋地殻部分がその直下のペリドタイト層から剥離されるか否かは、両者の粘性比が重要な因子になることが、数値シミュレーションにより示されている[30]。つまり、海洋地殻部分の粘性値がペリドタイト層の粘性値よりも1桁以上高ければ剥離が起こり、両者の粘性値が同程度であれば剥離が起こらない可能性があるという報告されている[30]。マントル遷移層条件における海洋地殻部分の主要構成鉱物は garnet であり、ペリドタイト層の主要構成鉱物は wadsleyite と ringwoodite であることから[31]、海洋地殻部分とペリドタイト層の粘性比は garnet と wadsleyite、または garnet と ringwoodite 間の粘性比で近似できると考えられる。これまでの粘性比の議論は、高圧力下での変形実験データの不足から、低圧力下の変形実験データやアナログ物質の変形実験データを用いて行われてきた[32–34]。そこで、Si 拡散から推定される garnet と wadsleyite および garnet と ringwoodite 間の粘性比を計算し、剥離の可能性を考察する。

Fig. 5. Viscosity contrasts between garnet and wadsleyite (η_{gt}/η_{wd}) at 16 GPa, and garnet and ringwoodite (η_{gt}/η_{rw}) at 22 GPa as a function of inverse temperature.

海洋地殻部分を構成する garnet およびペリドタイト層を構成する wadsleyite や ringwoodite は、転位クリープによる変形が支配的であると考えられる[21,35]。そのため、(10)式と garnet や wadsleyite, ringwoodite 中の Si の拡散係数[15,21]に基づき、16 GPa における garnet と wadsleyite 間の粘性比 (η_{gt}/η_{wd}) および 22 GPa における garnet と ringwoodite 間の粘性比 (η_{gt}/η_{rw}) の計算を行った。Fig. 5 に計算結果をまとめる。 η_{gt}/η_{wd} は概ね 0.5 から 1 の間であることから、garnet の強度は wadsleyite と比較し、ほぼ同程度かせいぜい 2 倍柔らかいことが予想される。また、 η_{gt}/η_{rw} は概ね 1 から 3 の間であることから、garnet の強度は ringwoodite と比較し、ほぼ同程度か約 3 倍硬いことが予想される。従って、Si 拡散に基づく garnet と wadsleyite および garnet と ringwoodite 間には大きな粘性コントラストは存在せず、ペリドタイト層からの海洋地殻部分の剥離は起こらない可能性があるという結果が得られた。

5. おわりに

高圧高温下の原子拡散実験に関し、特に筆者が最近行った garnet 中の Si の拡散実験の結果を中心にまとめた。Garnet 中の Si 拡散実験では、薄膜のコーティングに際し真空蒸着装置を使用した。近年のマントル鉱物の原子拡散実験では、パルスレーザー成膜装置 (PLD) が活用されている[11,15,18,19,22,36]。PLD は、薄膜材料のターゲットにレーザーを照射し、ターゲットをプラズマ化し蒸発させることで試料へのコーティングを行う装置である[37]。PLD を利用することで olivine や pyroxene, garnet などの複雑な化学組成をもつ鉱物でも定比組成を保ったままコーティングを行うことが可能である。そのため、試料と化学反応を起こさない薄膜材料を選択せねばならないという制約を受けることがない。また、ターゲットに複数の原子の同位体を添加させることで、それらの原子の拡散速度を同時に測定することが可能である[11,15,18,19,22]。それにより、拡散速度の違いが一目でわかり、変形律速原子をより正確に判定することが可能である。このように、PLD を用いたコーティングは鉱物中の原子拡散実験に非常に有用である。

前述のように、マントル遷移層や下部マントルの主要構成鉱物である wadsleyite [15] や ringwoodite

[15], garnet [21], silicate perovskite [17–19]に関し、Siの拡散速度に対する温度依存性（活性化エネルギーまたは活性化エンタルピー）が明らかにされている。また近年、高圧高温条件下におけるマントル鉱物の定量的な変形実験が行われている[38]。変形実験により得られた温度依存性とSi拡散の温度依存性とを比較することで変形機構の解釈が行われており[39]、Siの拡散実験は変形実験による直接的なマントル深部の流動特性の議論に対し相補的な役割を果たすことが期待できる。また近年、第一原理計算による拡散係数の算出が行われている[40]。ミクロな拡散機構（拡散原子のジャンプ方向や対応する活性化エネルギーなど）が議論されており、実験結果との比較検討により、詳細な拡散機構の解明が期待される。

謝 辞

マントル鉱物の原子拡散に関する研究を行うにあたり、久保友明准教授、大谷栄治教授、加藤工教授、芳野極准教授、西真之博士らにご指導およびご協力頂きました。また、中村智樹教授、岡崎隆司博士、坂本尚義教授、嘉数勇基博士らには、SIMSの分析に際し、これまで非常に多くの時間を割いて頂きました。さらに、Sumit Chakraborty 教授と Ralf Dohmen 博士には、PLDを使用させて頂くとともに、拡散係数の算出における数値シミュレーション法のご指導をして頂きました。鈴木彩子博士には投稿前の原稿を読んで頂き有益な助言を頂きました。また、本稿を執筆する機会を与えて下さった西原遊准教授と、匿名の査読者の方にも有益な助言を頂きました。以上の方々に心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] J.P. Poirier: *Creep of crystals* (Cambridge University Press, 1985), Chap. 7, p. 194.
- [2] J. Weertman: in *Mechanics and Materials: Fundamentals and Linkages*, eds. M.A. Meyers, R.W. Armstrong, H. Kirschner (John Wiley and Sons, 1999) pp. 451–488.
- [3] S. Karato: *Nature*, **347**, 272 (1990).
- [4] D.L. Farber, Q. Williams, F.J. Ryerson: *J. Geophys. Res.*, **105**, 513 (2000).
- [5] D.K. Fislser, S.J. Mackwell: *Phys. Chem. Miner.*, **21**, 156 (1994).
- [6] C. Holzapfel, D.C. Rubie, D.J. Frost, F. Langenhorst: *Science*, **309**, 1707 (2005).
- [7] S.H. Kirby, C.B. Raleigh: *Tectonophysics*, **19**, 165 (1973).
- [8] S. Karato: *Deformation of Earth Materials: An Introduction to the Rheology of Solid Earth* (Cambridge University Press, 2008). Chap. 8, p. 123.
- [9] F. Béjina, O. Jaoul: *Phys. Earth Planet. Int.*, **97**, 145 (1996).
- [10] D.J. Cherniak: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **214**, 655 (2003).
- [11] R. Dohmen, S. Chakraborty, H.W. Becker: *Geophys. Res. Lett.*, **29**, doi:10.1029/2002GL015480 (2002).
- [12] S. Chkaraborty, J.R. Farver, R.A. Yund, D.C. Rubie: *Phys. Chem. Miner.*, **21**, 489 (1994).
- [13] F. Bejina, O. Jaoul, R.C. Libermann: *J. Geophys. Res.*, **104**, 25529 (1999).
- [14] A. Shimojuku, T. Kubo, E. Ohtani, H. Yurimoto: *Geophys. Res. Lett.*, **31**, doi:10.1029/2004GL020002 (2004).
- [15] A. Shimojuku, T. Kubo, E. Ohtani, T. Nakamura, R. Okazaki, R. Dohmen, S. Chakraborty: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **284**, 103 (2009).
- [16] A. Shimojuku, T. Kubo, E. Ohtani, T. Nakamura, R. Okazaki: *Phys. Earth Planet. Int.*, **183**, 175 (2010).
- [17] D. Yamazaki, T. Kato, H. Yurimoto, E. Ohtani, M. Toriumi: *Phys. Earth Planet. Int.*, **119**, 299 (2000).
- [18] D.P. Dobson, R. Dohmen, M. Wiedenbeck: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **270**, 125 (2008).
- [19] J. Xu, D. Yamazaki, T. Katsura, X. Wu, P. Remmert, H. Yuimoto, S. Chakraborty: *J. Geophys. Res.*, **116**, doi:10.1029/2011JB008444 (2011).
- [20] D. Yamazaki, S. Karato: *Am. Mineral.*, **86**, 385 (2001).
- [21] A. Shimojuku, T. Kubo, T. Kato, T. Yoshino, M. Nishi, T. Nakamura, R. Okazaki, Y. Kakazu: *Phys. Earth Planet. Int.*, **226**, 28 (2014).
- [22] F. Costa, S. Chakraborty: *Phys. Earth Planet. Int.*, **166**, 11 (2008).
- [23] J. Ganguly, R.N. Bhattacharya, S. Chakraborty: *Am. Mineral.*, **73**, 901 (1988).
- [24] R. Dohmen, H-W Becker, S. Chakraborty: *Phys. Chem. Miner.*, **34**, 389 (2007).
- [25] S. Hofmann: *Rep. Prog. Phys.*, **61**, 827 (1998).
- [26] J. Ganguly, W. Cheng, S. Chakraborty: *Contrib. Miner. Petrol.*, **131**, 171 (1998).
- [27] S. Chakraborty, D.C. Rubie: *Contrib. Miner. Petrol.*, **122**, 406 (1996).
- [28] C. Holzapfel, S. Chakraborty, D.C. Rubie, D.J. Frost: *Phys. Earth Planet. Int.*, **172**, 28 (2009).

- [29] D.L. Kohlstedt: *Rev. Min. Geochem.*, **62**, 377 (2006).
  - [30] P.E. van Keken, S. Karato, D.A. Yuen: *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 1821 (1996).
  - [31] A.E. Ringwood: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 2083 (1991).
  - [32] S. Karato: *Phys. Earth Planet. Int.*, **99**, 103 (1997).
  - [33] Z.M. Jin, J. Zhang, H.W. Green, S. Jin: *Geology*, **29**, 667 (2001).
  - [34] I. Katayama, S. Karato: *Phys. Earth Planet. Int.*, **166**, 57 (2008).
  - [35] S. Karato, M.R. Riedel, D.A. Yuen: *Phys. Earth Planet. Int.*, **127**, 83 (2001).
  - [36] H. Fei, C. Hegoda, D. Yamazaki, M. Wiedenbeck, H. Yurimoto, S. Shcheka, T. Katsura: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **345-348**, 95 (2012).
  - [37] R. Dohmen, H.-W. Becker, E. Meißner, T. Etzel, S. Chkarabarty: *Eur. J. Mineral.*, **14**, 1155 (2002).
  - [38] 西原 遊: *高圧力の科学と技術*, **21**, 137 (2011).
  - [39] T. Kawazoe, S. Karato, J. Ando, Z. Jing, K. Otsuka, J.W. Hustoft: *J. Geophys. Res.*, **115**, doi:10.1029/2009JB007096 (2010).
  - [40] M.W. Ammann, J.P. Brodholt, D.P. Dobson: *Rev. Min. Geochem.*, **71**, 201 (2010).
- [2014 年 1 月 16 日受付, 2014 年 2 月 13 日受理]
© 2014 日本高圧力学会