

岩石の電気物性 レビュー

渡 辺 了*

Electrical Properties of Rocks: A Review

Tohru WATANABE *

Abstract

Electrical properties in the Earth's interior are obtained through geoelectromagnetic observations, and are used to infer constituent materials and temperature. Because electrical properties are very sensitive to the existence of liquids, they are used to detect water and melt in the crust and the mantle. Interpreting observed data requires a good understanding of the electrical properties of crust and mantle materials. In this paper, I review the state of our understanding of rock electrical properties. First, I relate macroscopic electrical conductivity and permittivity to microscopic material parameters. Our understanding of the electrical properties of rock-forming minerals and liquids is reviewed from the viewpoint of microscopic structures, and then the properties of rocks are discussed through the effective medium theory. Finally, I point out problems that should be tackled to get a better understanding of the electrical properties of rocks. They are (1) the physics of the electrical conduction in crustal rocks, (2) the distribution of conductive minerals in rocks, (3) the fluid distribution in rocks, (4) the properties of thin fluid film, and (5) the nature of interfacial polarization of fluid-bearing rocks.

Key words : electrical conductivity, permittivity, effective medium theory, Archie's law, interfacial polarization

キーワード : 電気伝導度, 誘電率, 実効媒質理論, アーチー則, 界面分極

I. はじめに

地球電磁気学的観測から、地球内部の電気伝導度や誘電率という電気物性を求めることができる。これらの量は、地震波速度と並んで、地球内部の構成物質や温度を推定するためのカギである。とくに、電気物性は液体の存在を敏感に反映するので、地殻における水の分布やマンツルの熔融状態を探るための強力な武器になる。観測結果から地球内部の情報を読み出すためには、岩石の

電気物性についての十分な理解が必要である。

この小論では、岩石の電気物性に関する理解の現状をレビューする。ここでは、基本的原理に基づいて、できるだけ多くの事実を統一的に理解することを目指した。その準備として、第 1 章では電気伝導度と誘電率というマクロな物性がミクロな物理とどのように関係づけられるかについて概説する。第 2 章、第 3 章では、第 1 章を受けて、岩石の構成要素である鉱物、液体のそれぞれについて、ミクロな構造がマクロな物性にどのように

* 富山大学理学部地球科学教室

* Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Toyama University

反映されるのかをみる。第 3 章では、鉱物や液体の集合体である岩石の電気物性が、構成要素の物性からどのように決まっているかを整理する。最後に、第 4 章で今後進めるべき課題を指摘する。

論文の方向性を明確にするため、すべての研究を網羅して紹介することは目指さなかった。それぞれのトピックに関する文献については、引用した論文をもとに遡っていただきたい。電気物性の観測への応用は、本特集で上嶋氏が論じる。また、流動電位をはじめとする界面動電現象に関しては、石戸氏が扱う。これらの点に関しては、ここでは扱わないことにした。

II . 固体の電気物性

物性は、ある物質への作用とそれに対する応答とを関係づける量である。弾性率、粘性率といった力学物性は、応力という作用と歪という応答を関係づけている。電気伝導度 (σ)、誘電率 (ϵ) という電気物性は、物質に加えらる電場 (E) という作用と電流密度 (J) という応答を次のように関係づける。

$$J = \sigma E + \epsilon \frac{dE}{dt} \quad (2.1)$$

第 1 項の表す電流は、物質中を自由に移動できる電荷担体によってもたらされるものである。一方、第 2 項は、物質中の束縛された電荷担体の移動によってもたらされる電流である。束縛された電荷担体は、限られた距離しか移動できず、その距離に達するまでの間しか電流に寄与しない。そのため、時間変化しない電場に対しては、電流として寄与できない。

以下の 2 つのセクションでは、電気伝導度、誘電率というマクロな物性が、物質のどのようなミクロな量と関係づけられるか、それぞれのミクロな量が何によって決まるのか、ということ固体物質について概説し、造岩鉱物の電気物性をミクロスコピックに考察するための準備とする。

1) 電気伝導度

電流密度は、単位時間あたりに単位面積を通過する電荷の量で定義され、電荷担体の数密度

(n)、電荷 (q)、平均移動速度 (v) を用いて、次のように表される。

$$J = nqv \quad (2.2)$$

電荷担体の平均移動速度と電場とは、一般に易動度 (μ) によって

$$v = \mu E \quad (2.3)$$

と関係づけられる。したがって、マクロな量である電気伝導度は、ミクロな量によって

$$\sigma = nq\mu \quad (2.4)$$

と表される。電荷担体の数密度およびその電荷は、物質の構造、状態によって決まる。電荷担体の易動度は、移動メカニズムを考えることによって、さらに物質のミクロな量と関係づけられる。

電荷の輸送を担うのは電子またはイオンであり、それらの担う電気伝導は、それぞれ電子伝導、イオン伝導と呼ばれる。固体物質は、それを構成している原子どうしの結合力によって分子固体、イオン固体、共有固体、金属固体に分類される。電気伝導性は、金属固体と他の分子固体、イオン固体、共有固体とで大きく異なる。

金属固体中には、常温でも、原子による束縛が弱い電子が存在している。これらの電子 (伝導電子) は、電場に追従して容易に移動し、金属の高い電気伝導度を担っている。電場に応答して動く伝導電子は、結晶格子の乱れによって散乱される。この乱れをもたらすのは、不純物および格子振動である。高温では格子振動が激しくなるため、伝導電子の易動度が低下する。伝導電子の数密度はほとんど温度に依存しないため、電気伝導度は温度上昇に伴い低下する。

分子固体、イオン固体、共有固体では、電子は原子によって強く束縛されている。そのため、常温では、電場が加えられたとき、電子はごく短い時間に、ごく短い距離を移動するだけである。時間変化しない電場に対しては、この移動は伝導に寄与しない。また、固体内の格子間イオンや空孔 (格子間イオンと相殺する電荷をもつ) といった点欠陥も、常温では周囲からの束縛が強く、動く

ことができない。そのため、これらの固体は、一般に常温では絶縁体である。しかし、温度の上昇に伴い、原子の束縛から抜け出した伝導電子が生じる場合がある。このとき生じる電子の“抜け”も正孔と呼ばれる電荷担体としてはたらく。また、熱擾乱により周囲からの束縛が弱くなるので、点欠陥も電場に応答して移動できるようになる。伝導電子および正孔が担う電子伝導と、点欠陥の担うイオン伝導とが加算的に電気伝導に寄与する。

電子伝導を担う伝導電子の数密度 (n) は、

$$n \approx \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (2.5)$$

と表される。ここで、 E_g , k , T は、それぞれ、バンド・ギャップ (価電子バンドと伝導バンドとのエネルギー差、原子による束縛の強さに対応する)、ボルツマン定数、絶対温度である。例えば、共有固体であるダイヤモンド、シリコン、ゲルマニウムのバンド・ギャップは、それぞれ、5.4, 1.14, 0.67 (eV) である (Kittel, 1986)。易動度 (μ) は、電子の電荷 (e) および質量 (m)、散乱時間 (τ 、散乱と散乱との間の平均時間間隔) と

$$\mu = \frac{e\tau}{m} \quad (2.6)$$

のように関係づけられる (例えば, Kittel, 1986)。散乱の頻度は温度上昇とともに増加し、易動度は $T^{3/2}$ に反比例することが知られている (例えば, 黒沢, 1970)。伝導電子による電気伝導度 (σ_e) は、

$$\sigma_e = ne\mu \quad (2.7)$$

であり、正孔からの寄与も同様の形で表され、これらの和が電子伝導による電気伝導度である。伝導度の温度依存性は、式 (2.5) で表される数密度の温度依存性によって支配される。

点欠陥の移動によるイオン伝導は、固有伝導 (intrinsic conduction) と外来伝導 (extrinsic conduction) とに分けられる。固有伝導は、原子の熱振動によって生成される点欠陥の移動によるものである。一方、外来伝導は不純物およびそれ

に伴って生じた点欠陥の移動によるものである。どちらの場合も、点欠陥は拡散によって移動するので、固有伝導および外来伝導による電気伝導度 (σ_{int} , σ_{ext}) は、それぞれ

$$\sigma_{int} = \frac{C_1}{kT} \exp\left(-\frac{U+W}{kT}\right) \quad (2.8a)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{C_2}{kT} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \quad (2.8b)$$

と表される。ここで、 U , W は、それぞれ拡散、点欠陥生成の活性化エネルギーであり、 C_1 , C_2 は定数である。例えば、アルカリ・ハライドの場合、 U , W はともに 1 (eV) 程度の値である。2つの伝導メカニズムは加算的に働くので、イオン伝導による電気伝導度は σ_{int} と σ_{ext} との和で表される。したがって、低温では外来伝導が支配的であり、高温になると固有伝導が支配的となる。

以上のことから、分子固体、イオン固体、共有固体の電気伝導度 (σ) は、一般に

$$\sigma = C_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) + \frac{C_1}{kT} \exp\left(-\frac{U+W}{kT}\right) + \frac{C_2}{kT} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \quad (2.9)$$

と表すことができる (C_0 は定数)。右辺第 1 項は電子伝導、第 2, 第 3 項は、それぞれ固有伝導、外来伝導の寄与を表す。支配的な伝導メカニズムの温度による変化は、バンド・ギャップ (E_g)、拡散および点欠陥生成の活性化エネルギー (U , W) の大小関係で決まる。

2) 誘電率

物質中の束縛された電荷担体は、外から電場を加えられたとき、限られた距離移動して止まり、それぞれ双極子モーメント (\mathbf{M}) を生じる。電荷を q 、負電荷から正電荷に向かうベクトルを \mathbf{d} とすると、双極子モーメントは、

$$\mathbf{M} = |q| \mathbf{d} \quad (2.10)$$

と表される。物質の分極密度 (\mathbf{P}) は単位体積あたりの双極子モーメントの総和で表され、物質内

部の電束密度 (D)、電場 (E) と次の関係で結ばれる。

$$D = \varepsilon E = \varepsilon_e E_e + P \quad (2.11)$$

ここで、 ε_e 、 E_e は外部の誘電率および電場である。個々の双極子モーメントは、分極率 (α) を用いて、一般に

$$M = \alpha E_e \quad (2.12)$$

と表すことができるので、単位体積当たりに N 個の双極子モーメントが含まれる場合は、

$$P = N \alpha E_e \quad (2.13)$$

となる。したがって、(2.11)、(2.13) より、

$$\varepsilon = \varepsilon_e + N \quad (2.14)$$

を得る。式 (2.14) により、マクロな量である誘電率が、物質のミクロな量に関係づけられる。分極率は、双極子モーメントを生じるメカニズムを反映する。比誘電率 (κ) は、誘電率 (ε) を真空の誘電率 (ε_0) で規格化して得られる無次元量である。

双極子の成因によって、固体物質の分極は、電子分極、イオン分極、配向分極に分類される。電子分極は、電子の平均位置が原子核に対して相対変位することによって生じる。イオン固体では、電場の作用により、物質を構成する正イオンと負イオンとが互いに逆方向に移動する。これをイオン分極と呼ぶ (原子分極ということもある)。電子分極やイオン分極のような荷電粒子の変位による分極は、まとめて変位分極と呼ばれる。極性分子から構成される物質 (たとえば氷) では、電場が加えられていない状態では、極性分子のもつ双極子モーメントは、熱擾乱によってランダムな方向を向いている。しかし、電場が作用すると、双極子モーメントは回転して向きをそろえるようになる。このような極性分子の配向によって生じる分極を配向分極という。

電子分極、イオン分極、配向分極の3つのメカニズムは、それぞれ加算的に誘電率に寄与する。電子分極やイオン分極のような変位分極からの寄

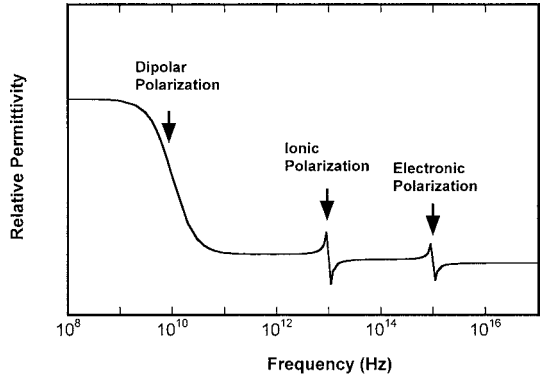


図 1 ミクロスコピックな分極メカニズムによる誘電分散。

Fig. 1 Dielectric dispersion associated with microscopic polarization mechanisms.

与は、

$$\varepsilon = \varepsilon_{HF} + C_3 \frac{\omega_{rs}^2 - \omega^2}{(\omega_{rs}^2 - \omega^2)^2 + C_4 \omega^2} \quad (2.15)$$

と表される共鳴型の誘電分散を示す。ここで、 ε_{HF} 、 ω 、 ω_{rs} は、それぞれ、高周波側の誘電率、角振動数、共鳴角振動数を表す。また、 C_3 および C_4 は定数である。

一方、配向分極による寄与は、

$$\varepsilon = \varepsilon_{HF} + \frac{\varepsilon_{LF} - \varepsilon_{HF}}{1 + \left(2\pi \frac{\omega}{\omega_{rl}}\right)^2} \quad (2.16)$$

と表される緩和型の誘電分散を示す。ここで、 ε_{LF} および ω_{rl} は低周波側の誘電率、分極の緩和角振動数である。分極の特性時間 (振動の固有周期または緩和時間) は、電子分極 ($\sim 10^{-15}$ s)、イオン分極 ($\sim 10^{-13}$ s)、配向分極 (多くの場合 $\sim 10^{-10}$ s) の順に長くなる。低周波ほど多くのメカニズムが分極に寄与するため、一般に誘電率は高くなる (図 1)。多くの場合、周波数 1 GHz 以下では周波数に依存しない一定の誘電率を示す。

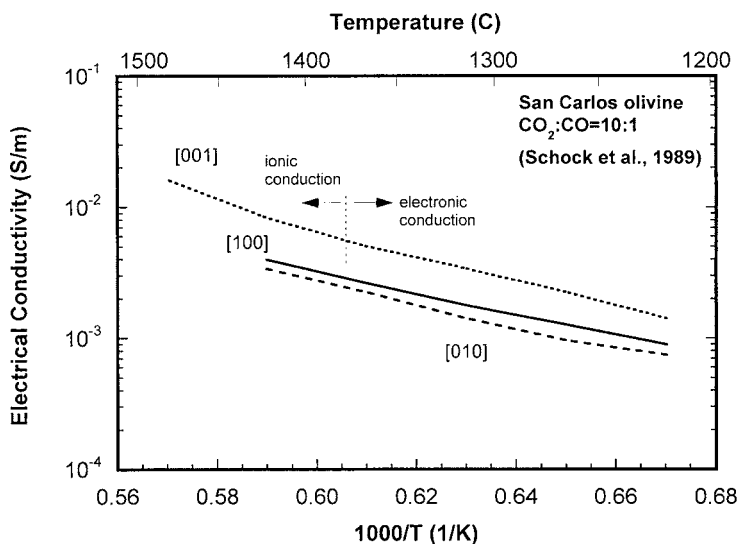


図 2 San Carlos olivine 単結晶の電気伝導度と温度との関係 (Schock *et al.*, 1989) .

Fig. 2 The electrical conductivity of San Carlos olivine as a function of reciprocal temperature (Schock *et al.*, 1989)

III . 造岩鉱物の電気物性

1) 電気伝導度

地殻・マントルの岩石を構成している鉱物は、化学組成からシリカ、珪酸塩、金属、酸化物、塩化物、硫化物等に分類できる。体積的には、珪素を含むシリカ（石英など）、珪酸塩（カンラン石、輝石、角閃石、雲母、長石など）が大部分を占める。

シリカは SiO_4 四面体が重合したものであり、珪酸塩では SiO_4 四面体と陽イオンとが組み合っ て様々な構造がつけられている。これらの鉱物中 では原子間結合がイオンまたは共有結合的であるため、原子による電子の束縛が強く、常温では絶縁体である（電気伝導度はおよそ 10^{-12} S/m 前後、またはそれ以下である）。高温では電子伝導やイオン伝導により伝導的になる。ほとんどの鉱物が地殻の温度条件で絶縁的であるためか、電気伝導度に関する単結晶データは極めて少ない。

例外的によく調べられているカンラン石単結晶の電気伝導度を図 2 に示す。これは Schock *et*

al. (1989) が San Carlos olivine について常圧で測定したものである。[001] 方向の電気伝導度が [100] [101] 方向に比べて 50% も高いという強い異方性が見られる。彼らは、低温側（傾きの小さい部分）では電子伝導が、高温側（[001] 方向の伝導度に見られる傾きの大きい部分）ではイオン伝導（空孔の移動）が支配的な伝導メカニズムであると考えている。ただし、伝導メカニズムに関しては、低温側で外来のイオン伝導、高温側で固有のイオン伝導という解釈も可能はずである。分光学的手法によるバンド・ギャップの推定や、化学種の追跡による拡散の活性化エネルギー推定なども用いて伝導メカニズムを特定することが必要であろう。

銅などの金属は自由電子の存在により、常温でも 10^6 10^8 S/m という高い伝導度を示す。変成岩に含まれることの多いグラファイトは、常温でも 10^6 S/m 程度という金属並みの高い伝導度を示す。グラファイトは、炭素のつくる六角形格子の層が積み重なった構造をもつ。層内部の結合は共有結合であるが、層間の結合は主としてファン・

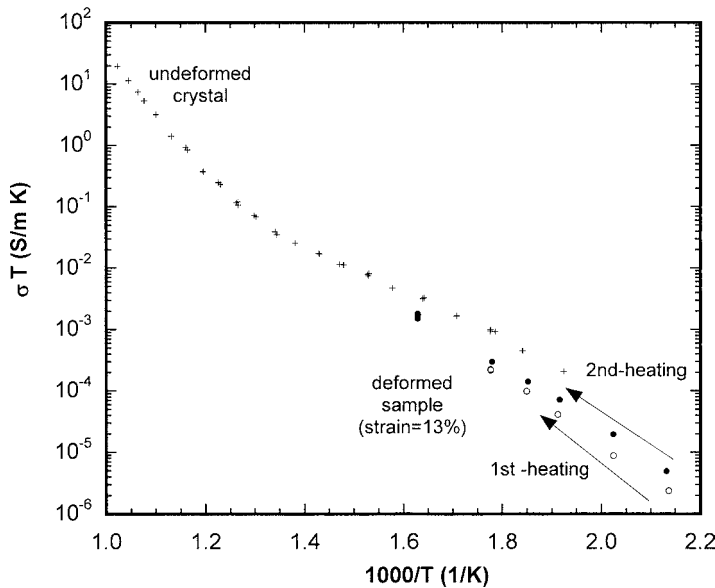


図3 塑性変形(13%圧縮)を加えたNaCl単結晶の電気伝導度と絶対温度の積と温度との関係。未変形単結晶の電気伝導度も併せて示している。

Fig. 3 The product of electrical conductivity and absolute temperature as a function of reciprocal temperature. The NaCl single crystal was plastically deformed up to 13% shortening. The conductivity of an undeformed single crystal is also shown for comparison.

デル・ワールス力による。層に対して垂直に伸びた π 軌道電子が自由電子的に層間を移動するために高い伝導性が生じていると考えられている(例えば, Cox, 1987)。

酸化物や硫化物は、イオンまたは共有結合的な原子間結合からなるが、例外的に高い伝導度を示す鉱物がある。酸化物である磁鉄鉱(Fe_3O_4)は、少量ずつではあるが多くの岩石に含まれる鉱物である。同じ鉄の酸化物である赤鉄鉱(Fe_2O_3)が絶縁体であるのに対して、磁鉄鉱は常温でも 10^4 S/mと高い伝導度を示す。これは、結晶内の等価な位置を占める2価と3価の鉄イオンの入れ換わりによって電荷が輸送されるためと考えられている(例えば, 津田ほか, 1993)。硫化物の場合、アルカリ金属のような陽性の強い金属の硫化物は、イオン結晶であり絶縁体であるが、陽性の弱い金属の硫化物は金属間化合物に似てくる。そのため、黄鉄鉱(Fe_2S)や輝銅鉱(Cu_2S)は常温で 10^3 S/m程度の伝導度を示すものと考えられる。

現実に存在する鉱物は、完全な規則的構造をもつものではなく、多かれ少なかれ欠陥構造をもつ。結晶内部の欠陥構造は、空孔や格子間原子な

どの点欠陥と、線状の欠陥である転位とに分けられる。点欠陥は常温では動けないが、高温になると移動して電荷を運ぶようになる。したがって、点欠陥の濃度が高いほど電気伝導度は高くなる。カンラン石の結晶格子間に入り込んだ水素イオンが電気伝導度を高める(Karato, 1990)というのは、点欠陥の影響の一例である。

同じ欠陥構造ではあるが、転位は点欠陥と異なり電気伝導度を低下させる可能性がある。転位は点欠陥に比べてサイズが非常に大きいので、高温になったとしても電場に応じて動くことはできない。むしろ、転位は結晶内の点欠陥を電氣的に引き寄せて、点欠陥を動きにくくする傾向がある(例えば, Cox, 1987)。図3は代表的なイオン結晶である塩化ナトリウムの焼きなまし(annealing)に伴う電気伝導度の変化を示している(渡辺, 未発表データ)。これは塑性変形(13%短縮)して転位密度を高めた塩化ナトリウム単結晶の電気伝導度を、昇温・降温を繰り返して測定したものである。最初の昇温時に比べて、2回目の昇温時の電気伝導度が有意に高くなっていることがわかる。焼きなましの過程で逆符号の転位(不足分と過剰分)が引き合って消滅し、結晶中の点欠陥が

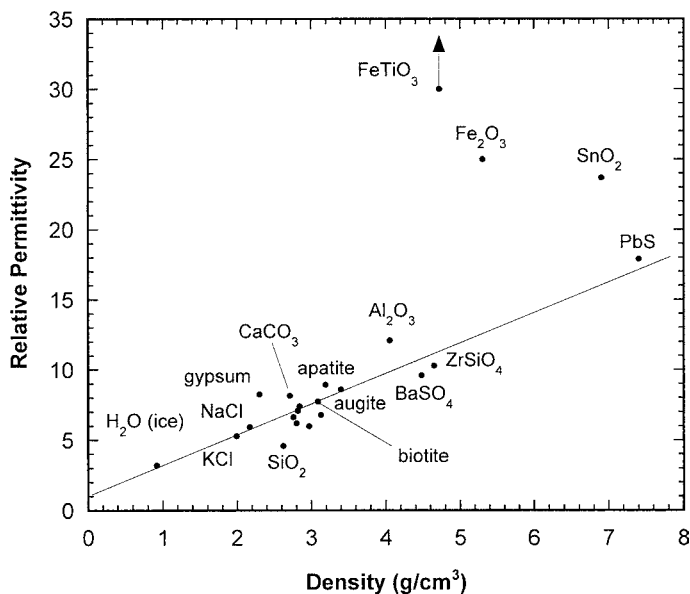


図 4 さまざまな造岩鉱物の比誘電率 (1 100 MHz) と密度との関係。比誘電率は Keller (1982) のまとめに基づいている。

Fig. 4 Relation between relative permittivity (1 100 MHz) and density of various rock-forming minerals. Permittivities are based on the compilation by Keller (1982).

より自由に動けるようになったことを表していると考えられる。ただし、転位の増加による電気伝導度の有意な変化はない、というカンラン石単結晶についての実験結果 (Hirsh and Wang, 1986) もある。どのような条件で転位が伝導を阻害するのか、より詳細な検討が必要である。

2) 誘電率

誘電率は、式 (2.14) で表されるように、双極子モーメントの数密度および分極率に依存する。分極率を理論的に表現することは、希ガスや 2 原子分子など非常に単純な物質を除くとほとんど行われていない。双極子モーメントの数密度は、大雑把には物質の密度を反映すると考えられる (Parkhomenko, 1967)。これは密度が大きいほど、単位体積あたりの電子、原子の数が大きくなり、分極を担う双極子モーメントの数が増えるからである。実際、測定された鉱物の比誘電率の値 (平均値) と密度 (平均値) との間には正の相関がみられる (図 4)。図には密度ゼロで比誘電率が 1 となるような直線を示している。チタン鉄鉱 (FeTiO_3) や赤鉄鉱 (Fe_2O_3)、錫石 (SnO_2) は、このトレンドよりもずっと大きな比誘電率を示す。これは、酸素原子の高い分極性のためと考え

られている (Gueguen and Palciauskas, 1994)。

図 5 にはアルバイト ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) とアノーサイト ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) の固溶体である斜長石の比誘電率を組成の関数として示している。比誘電率はアノーサイト成分の増加とともに、ほぼ直線的に増加している。これも双極子モーメントの数密度が密度を反映するものとして理解できる。

比誘電率と密度の関係に見られるように、ほとんどの造岩鉱物の比誘電率は 5 ~ 10 程度である。誘電率は双極子モーメントの数密度を反映しているので、点欠陥や転位の存在は誘電率を減少する方向に働くはずだが、全原子数との比を考えると、測定で検出できるほど大きな影響を及ぼすことはないものと考えられる。

極性分子からなる物質の例として、氷を取り上げる。氷の誘電率は、地球の寒冷地における電磁気探査だけでなく、火星や氷衛星の探査にとっても重要な基礎的物性である。氷における水分子配向の緩和周波数は、温度 -10 °C では 2 kHz 程度である。これは配向分極の緩和周波数としては、例外的に低い (セクション -2) を参照のこと)。高周波側の非緩和状態における比誘電率は 3 程度と低い、低周波側の緩和状態では約 100 と

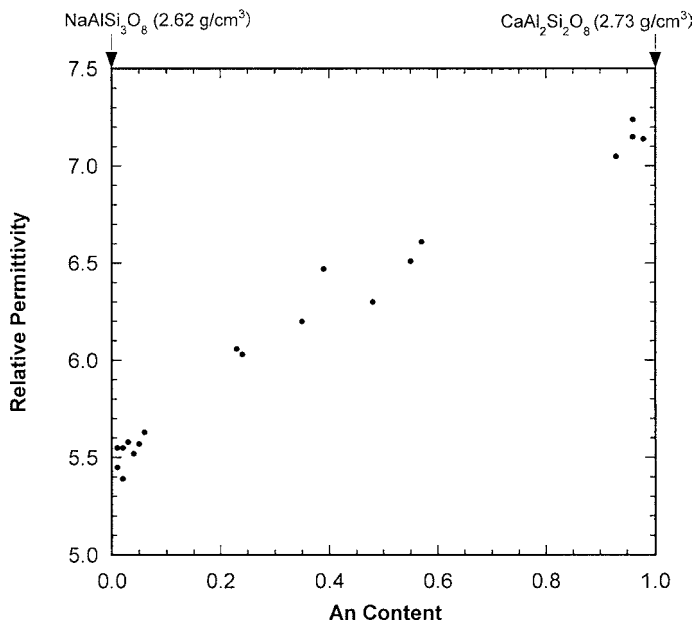


図 5 斜長石の比誘電率 (1 100 MHz) とアノサイト量の関係。比誘電率は Keller (1982) のまとめに基づいている。

Fig. 5 Relation between relative permittivity (1 100 MHz) and anorthite content of plagioclase. Permittivities are based on the compilation by Keller (1982).

いう高い比誘電率を示す (Eisenberg and Kauz- man, 1969)。温度低下に伴って緩和周波数は減少し、緩和状態での比誘電率は増加する。水分子の熱振動が弱く、分子間の水素結合が強いほど、配向には時間がかかるが、より強い配向が形成されると考えられる。

IV . 液体の電気物性

地殻やマントルの岩石では、しばしば粒界や間隙に水やメルトなどの液体が含まれることがある。液体内では、水分子やケイ酸塩など構成要素どうしの結合が弱いので、固体とは大きく異なった電気物性をもつ。

1) 電気伝導度

純水の電気伝導度は、それほど高いものではない (常温で 10^{-6} S/m 程度)。水分子の極性のために、水は多量のイオンを溶存することができる。イオンは電場に追従して容易に動くことができるので、電解質溶液は高い電気伝導度を示す。マクロな電気伝導度は、固体の場合と同様、電荷担体の数密度および電荷、易動度というミクロな量に関係づけられる。

$$\sigma = \sum_i n_i q_i \mu_i \quad (4.1)$$

複数種のイオンが溶液中に存在する場合は、バルクの電気伝導度はそれぞれのイオン種からの寄与の和となる。溶液中のイオンの数密度は、電解質の濃度と電離度との積によって表される。NaCl や KCl などの強電解質では、飽和溶液でもほぼ完全に電離しているので、数密度は電解質濃度に等しくなる。

水溶液中のイオンの易動度についてミクロスコピックに考える。イオンを半径 r の球とみなす。溶液中を動くイオンに働く力は、電場からの静電気力と運動に対しての抵抗力である。粘性抵抗 (ストークス抵抗) が抵抗力を支配すると考えると、定常状態では (質量が小さいので、極めて短い時間で定常状態に達する) 次式のようなつりあいが成り立っているはずである。

$$qE = 6\pi\eta rv \quad (4.2)$$

ここで、 η は水の粘性率、 v はイオンの速度である。式 (4.2) より、イオンの易動度 μ は

$$\mu = \frac{q}{6\pi\eta r} \quad (4.3)$$

と表される。これを (4.1) とあわせると、

$$\sigma = \frac{1}{6\pi} \frac{1}{\eta} \sum_i \frac{n_i q_i^2}{r_i} \quad (4.4)$$

を得る。これは電気伝導度の温度依存性が、イオン種やイオン濃度によらず、水の粘性率の温度依存性のみによって生じることを意味している。水の粘性率は、絶対温度 (T) の関数として

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (4.5)$$

と表される。ここで、 Q 、 R は、それぞれ、活性化エネルギー、気体定数であり、 η_0 は定数である。したがって、単一電解質が溶けた溶液では、電気伝導度の温度依存性は

$$\sigma = C\chi \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4.6)$$

の形で表される。ここで、 χ は電解質濃度、 C は定数である。

塩化カリウム溶液(濃度: 0.5 mol/l 以下, 温度: 0 ~ 20) について求められた電気伝導度の活性化エネルギーは 17 kJ/mol である (Watanabe and Kurita, 1993) これは、0 ~ 30 における水の粘性率の活性化エネルギー 18.5 kJ/mol (理科年表から求めることができる) に近い値といつてよいだろう。厳密には、イオンというミクロなスケールでの運動をバルクの粘性率をもとに考えることには無理がある。また、電気伝導度および粘性率の活性化エネルギーの一致もそれほど良くはない。しかし、イオンに対する抵抗力も水の粘性率も、その起源は水分子間の水素結合に求められる。ここで述べたモデルは、電解質溶液における電気伝導の本質を捉えていると考えてよいだろう。

式 (4.6) の関係は、少なくとも常温常圧付近で、比較的低濃度の溶液については成立する。これが地殻内部の液体にどのように適用できるかを考える。はじめに、高濃度溶液への適用について考え

る。地殻内部に存在する液体のイオン濃度は未知であるが、周囲の鉱物との反応を考えると、飽和濃度まで考える必要があるだろう。式 (4.6) 中の活性化エネルギーは、0.5 mol/l 以下では濃度によらずほぼ一定の値をとったが、濃度が高くなると、濃度増加に伴い減少する傾向がある (Nesbitt, 1993) これはイオンの水和に関与する水分子が増え、水分子間の水素結合による抵抗力が低下することによって考えられる。

次に、高温、高压の影響を考える。はじめに考えなければならないことは、地殻内部で期待される温度圧力条件で、水がどのような状態にあるかということである。図 6 には純水の飽和蒸気圧曲線 (土屋, 2003) を示している。水は、飽和蒸気圧曲線 (実線) の高压側では液体であり、低压側では気体である。飽和蒸気圧は、圧力とともに増加し、温度 373.95 度、圧力 22.064 MPa の臨界点に達する。これよりも高温、高压では、気体と液体の区別のつかない超臨界状態となる。超臨界状態では、水分子間の水素結合が弱くなり、熱擾乱の効果が大きくなる。比誘電率は 2 ~ 30 に急減し、無極性溶媒的な性質を示すようになる。したがって、有機物質を溶解することが可能になる反面、電解質の溶解度は低下する。

水の臨界点は、電解質が溶け込むことにより、高温、高压側にシフトすることが分かっている。NaCl-H₂O 系の臨界点は、NaCl の重量濃度とともに、図 6 に示すように変化する (Bodnar and Vityk, 1994) 図 6 には、定常状態を仮定して計算した地下の温度プロファイルも示している。表面熱流量として比較的高めの 60 100 mW/m² の場合であっても、水は液体状態と考えてよいことがわかる。地熱地帯などでは、より飽和蒸気圧曲線に近いような高い温度プロファイルが推定されている場合もあるが (例えば、Ikeuchi *et al.*, 1998) 超臨界状態に達するほどかどうかはよくわかっていない。

高温、高压での電解質溶液の性質について見ていくことにする。温度 300 以下では、式 (4.6) の関係がほぼ成立しているが、温度が 300 を超えると温度依存性は有意に小さくなり、温度上

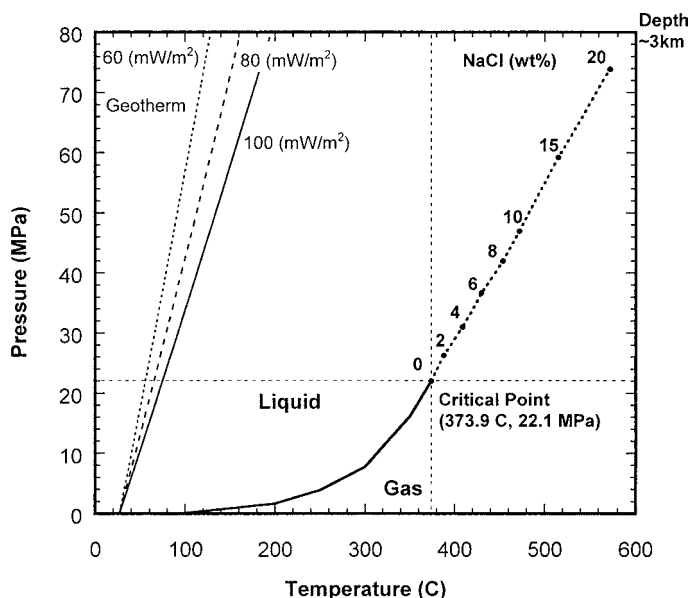


図 6 純水の飽和蒸気圧曲線（実線） および NaCl-H₂O 系における臨界点の組成依存性（点線）。

温度プロファイルは、熱伝導だけで決まる定常状態のもの（Turcotte and Schubert, 1982: 式 4.31）であり、表面熱流量をパラメータとして与えている。表面熱流量 (q_s) とマントルからの熱流量 (q_m) との間に、 $q_m = 0.6 q_s$ の関係（Pollack and Chapman, 1977）が成立しているものと仮定した。また、地殻浅部の密度は 2600 kg/m^3 とした。

Fig. 6 The saturation vapor pressure of H₂O as a function of the temperature (solid line), and the critical point of NaCl-H₂O system (dotted line) as a function of composition.

Steady-state geotherms are also shown, which are based on the conduction equation (Turcotte and Schubert, 1982; eq. 4.31). The surface heat flow (q_s) is given as a parameter. A relation, $q_m = 0.6 q_s$ (Pollack and Chapman, 1977) is assumed, where q_m is the heat flow from the mantle. The density of the shallow crust is assumed to be 2600 kg/m^3 .

昇に伴い電気伝導度が低下する場合もある（Nesbitt, 1993）。温度上昇に伴い水の体積増加が生じるが、それは水分子間の水素結合を弱めると同時に、電離している自由なイオンの数を減少させる（Le Chatelier の原理）。この 2 つの要因は電気伝導に関して互いに競合する影響をもつ。電気伝導度の温度依存性は、低温側では前者が、高温側では後者が優勢になることを意味していると考えられる。ただし、後者の影響は、 1 mol/l 以上の高濃度溶液あるいは圧力 300 MPa 以上の条件では顕著ではない。

ケイ酸塩メルトの電気伝導度には、Murase

and McBirney (1973) や Waff and Weill (1975) の常圧での測定がある。彼らの結果を図 7 にまとめて示す。玄武岩質メルトから流紋岩質メルトまで、幅広い組成のメルトについて測定が行われている。温度 $1100 - 1500$ で、ほとんどのメルトが $1 - 10 \text{ (S/m)}$ という電気伝導度を示している。電気伝導度と SiO_2 量との有意な相関などは見られないが、玄武岩質メルトにおける活性化エネルギーが $90 - 120 \text{ kJ/mol}$ であるのに対して、安山岩質では約 80 kJ/mol 、流紋岩質では約 40 kJ/mol である。 SiO_2 量の増加に伴い活性化エネルギーが低下する傾向が見られる。一方、

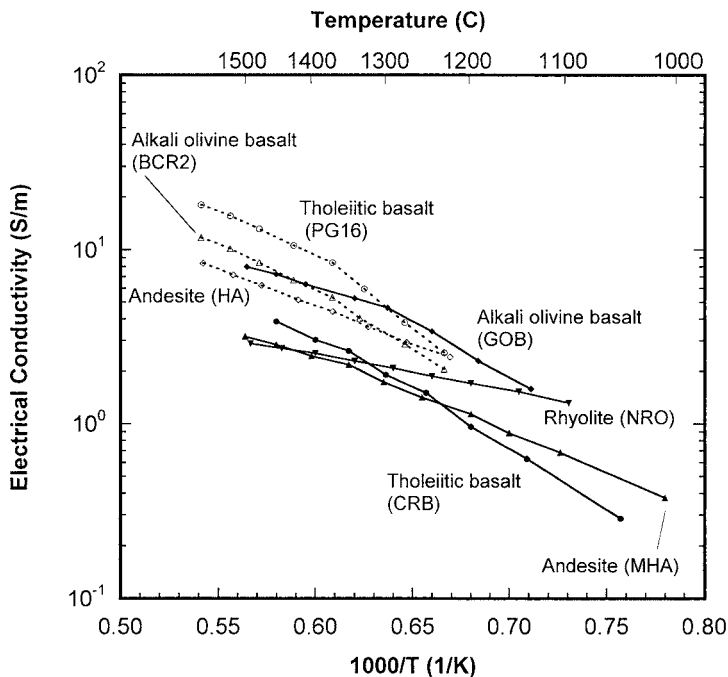


図 7 ケイ酸塩メルトの電気伝導度と温度の関係．
 実線は Murase and McBirney (1973) 点線は Waff and Weill (1975) の測定結果である．

Fig. 7 The electrical conductivities of silicate melts as a function of reciprocal temperature. Solid lines show measurements by Murase and McBirney (1973) and dotted lines by Waff and Weill (1975).

メルトの粘性率の温度依存性は、玄武岩質、安山岩質、流紋岩質の順に大きくなる (Murase and McBirney, 1973)。これは、イオンの移動に対する粘性の影響だけでは、電気伝導度の温度依存性が説明できないことを示している。合成試料やアナログ物質など、単純な物質からのアプローチが必要だと考える。

Waff and Weill (1975) は、天然のメルトに FeO や Na₂O を加えることにより電気伝導度が増加するという結果も得ている。これは電解質水溶液のアナロジーで理解できる。

2) 誘電率

水分子は極性をもっており、電場に対して容易に追従して回転できる。配向の緩和周波数は、温度 25 で約 10 GHz である。この配向により、水は緩和状態で約 80 という高い比誘電率を示す。高周波側の非緩和状態での非誘電率は 3 程度である。このうち 1.7 程度は電子分極からの寄与であり、残りは水分子の並進と回転 (双極子軸の周り) による分極からの寄与と考えられている (前野, 1986)。固体状態 (氷) での緩和周波数が kHz オー

ダーなので、周波数 10 kHz - 1 GHz の領域において、水と氷との比誘電率の差は 80 程度になる。このような融解、凍結による物性変化が、凍土地域における観測を解釈するカギとなる。

温度上昇に伴い水分子の熱振動が激しくなるため、緩和時間は短くなるが、配向が弱くなるため緩和状態での比誘電率は低下する (Eisenberg and Kauzman, 1969)。比誘電率の温度依存性は、近似的に次式で表現される。

$$\kappa = 87.740 - 0.40008t + 9.398 \times 10^{-4}t^2 - 1.410 \times 10^{-6}t^3 \quad (4.7)$$

ここで、 t は摂氏温度である。前節で述べたように、超臨界状態では、誘電率は無極性溶媒の程度まで低下する。

電解質溶液中では水分子がイオンを取り囲み水和イオンを形成する。このため、純水の場合に比べて水分子の双極子は配向しにくくなる。また、イオンの電荷により双極子モーメントが小さくなるため、イオン濃度の増加に伴い誘電率は低下する。

V. 岩石の電気物性

岩石はさまざまな鉱物粒子から構成されている。この章では、はじめに、構成要素である鉱物の物性と集合体である岩石の物性との関係について概説する。次に、粒界の寄与について考察したのち、“液体を含まない岩石”についてのこれまでの測定例を整理する。続いて、岩石中に存在する液体の寄与についての理解を整理する。

1) 電気伝導度

1. 実効電気伝導度

岩石（断面積： A 、長さ： L ）が N 種の鉱物から構成されているとする。それぞれの鉱物の体積分率および電気伝導度は x_i 、 σ_i である。 N 種の鉱物がそれぞれ層をなし、電場方向に (a) 直列、(b) 並列、に並んでいる 2 つの場合を考える（図 8）。(a) の場合、全体としての抵抗は

$$R = \sum_i^N \frac{Lx_i}{A\sigma_i} \quad (5.1)$$

であるので、

$$\frac{1}{\sigma_{eff}} = \sum_i^N \frac{x_i}{\sigma_i} \quad (5.2)$$

を得る。一方、(b) の場合、全体としての抵抗は

$$\frac{1}{R} = \sum_i^N \left(\frac{L}{Ax_i\sigma_i} \right)^{-1} = \sum_i^N \frac{A}{L} x_i\sigma_i \quad (5.3)$$

となるので、

$$\sigma_{eff} = \sum_i^N x_i\sigma_i \quad (5.4)$$

を得る。

現実の岩石で、実際に上述のような分布となるのは稀である。一般には、幾種類かの鉱物がランダムに分布していると考えられる。しかし、その分布を忠実に反映する定式化を考えるというのは現実的ではない。そのため、(a)、(b) 等によって可能な実効電気伝導度の範囲を絞り込むことが行われる。(a) では最も電気伝導度の低い鉱物が

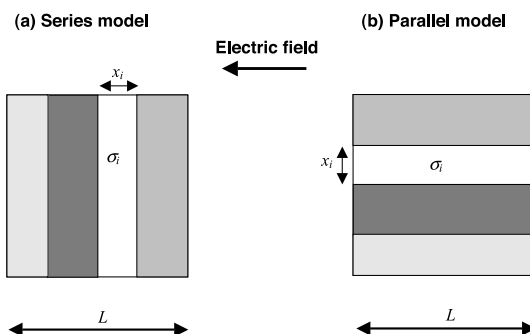


図 8 (a) 直列モデル．それぞれ異なる鉱物からなる層が電場に対して垂直に並んでいる．(b) 並列モデル．層がそれぞれ電場に対して平行に並んでいる．

Fig. 8 (a) Series model. Layers with different mineralogy are aligned in series with their planes perpendicular to the electric field. (b) Parallel model. Layers are aligned with their planes parallel to the electric field.

全体の伝導を支配するのに対して、(b) では最も伝導度の高い鉱物が伝導を支配する。したがって、(a)、(b) はそれぞれ、実効電気伝導度の下限と上限を与えることになる。構成鉱物の電気伝導度の違いがあまり大きくない場合は、上限と下限の差が小さいため、実効伝導度をかなり狭い範囲に絞り込むことができる。しかし、グラファイトや磁鉄鉱などのように非常に電気伝導度の高い鉱物が含まれる場合は、上限と下限との差が非常に大きいために有効な絞込みはできない。このような場合には、鉱物の分布を考慮した、より現実的な評価が必要となる。

2. 粒界の影響

前節で構成鉱物の電気伝導度と岩石の実効電気伝導度との関係を示したが、そこでは粒界の影響を無視していた。しかし、粒界は単なる結晶構造や化学組成の不連続面ではなく、有限の体積を占め、粒子内部とは異なる構造をもつひとつの相として考えるべきである。

岩石の電気伝導度に対する粒界の影響は、粒界の性質によって大きく 2 つの場合に分けられる。ひとつは、粒界の伝導度が粒子内よりも低い場

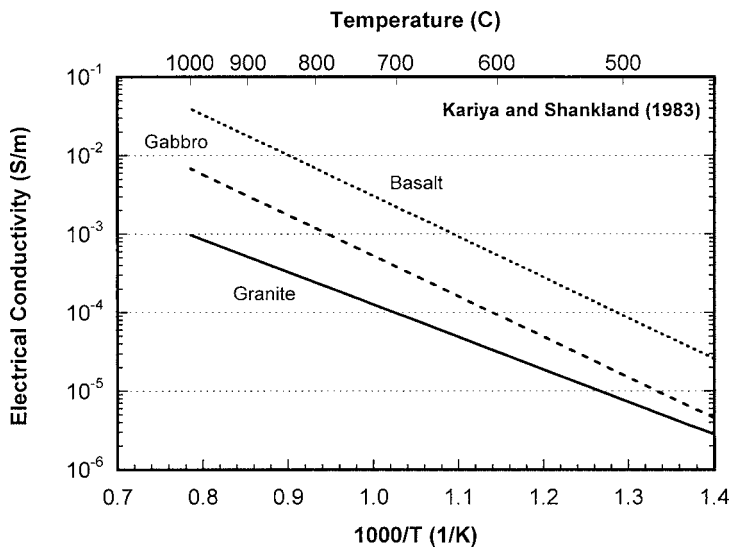


図9 乾燥状態における地殻構成岩石の電気伝導度と温度の関係。電気伝導度はKariya and Shankland (1983)のまとめに基づいている。

Fig. 9 The electrical conductivities of dry crustal rocks as a function of reciprocal temperature. The conductivity values are based on the compilation of Kariya and Shankland (1983).

合である。この場合、粒界は粒子内を流れてきた電流のバリアとして働き、電気伝導度を低下させる。もうひとつは、粒界の伝導度が粒子内よりも高い場合である。この場合は、粒界に選択的に電流が流れるため、全体としての電気伝導度を増加させる。

同種粒子間の粒界では、それを境にして原子面の向きが変化している。粒界の構造は転位をもとに考えることができる。結晶粒内にみられる subgrain boundary は小傾角粒界 ($< 10 \sim 15^\circ$) であり、孤立した転位の並びとして理解される。一方、結晶粒と結晶粒との境界である大傾角粒界 ($> 10 \sim 15^\circ$) は、連続的な転位の並びと考えることができる (Poirier, 1985)。

金属固体のように電子伝導が支配的である場合には、粒界のような構造の乱れは電気伝導度を低下させると考えられる。それに対して、イオン伝導が支配的であるイオンまたは共有結合的構造では、粒界がイオンの高速輸送経路として働き、電気伝導度を増加する場合がある。第 4 章で述べたように、転位は点欠陥を引きつけ、その移動を妨げる。しかし、転位が連続して存在する場合には、互いに静電的影響を打ち消しあうため、点欠陥はむしろ動きやすくなる。一方、粒界に析出した不純物がイオンの移動を妨げるような場合に

は、粒界は電気伝導度を低下させる。異種粒子間の粒界もまた構造の大きな乱れと考えることができ、粒界が電気伝導度を増加させる場合、低下させる場合、2通りが考えられる。

3. 岩石の電気伝導度 これまでの知見

地殻の主要な構成物質である花崗岩、はんれい岩、玄武岩の電気伝導度を温度の関数として図9に示す。なお、データはKariya and Shankland (1983)が乾燥状態で測定されたデータをコンパイルしたものである。全般的な傾向として、マフィックな岩石の方が高い電気伝導度を示す傾向にある。組成による違いはほぼ1桁以内におさまっており、どの岩石も500以下で 10^{-4} S/m以下という低い伝導度を示す。温度依存性を表す活性化エネルギーは、はんれい岩、玄武岩では100 kJ/mol、花崗岩ではやや小さく80 kJ/molである。

地殻の構成岩石に関しては、構成鉱物の単結晶の電気伝導度データがないこと、粒径依存性のデータがないことから、岩石の電気伝導度を決めているのが鉱物粒子なのか、どの鉱物が支配的なのか、あるいは粒界が電気伝導度を決めているのか、という基本的な問題さえ論じられない状況にある。この背景には、地殻の温度では電気伝導度が非常に低いため、信頼性の高い測定が難しいと

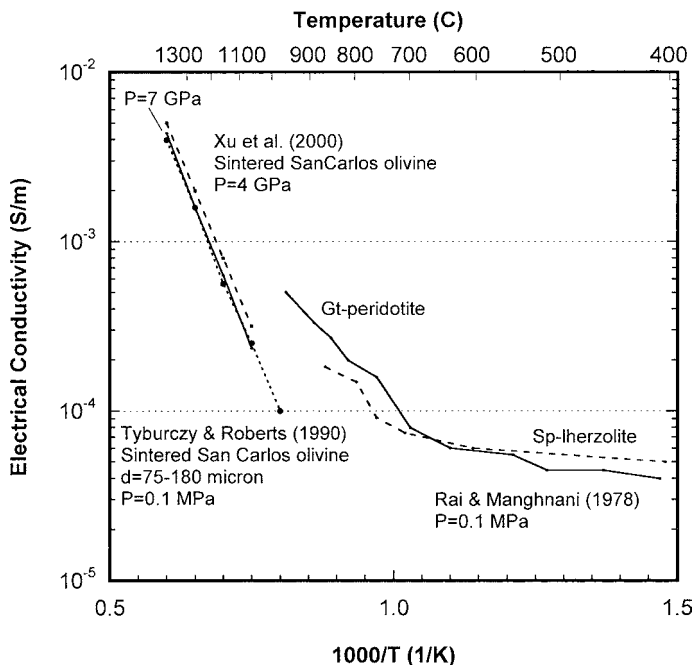


図 10 カンラン岩 (Rai and Manghnani, 1978) およびカンラン石の合成多結晶体 (Tyburczy and Roberts, 1990; Xu *et al.*, 2000) の電気伝導度。

Fig. 10 The electrical conductivities of peridotites (Rai and Manghnani, 1978) and synthesized polycrystalline olivine (Tyburczy and Roberts, 1990; Xu *et al.*, 2000).

ということがあると思われる。

上部マントルの主要構成物質であるカンラン岩の電気伝導度の測定例 (Rai and Manghnani, 1978) を図 10 に示す。温度依存性を表す活性化エネルギーは、温度 700 以下では 4.9 kJ/mol と小さく、より高温では 40.6 kJ/mol である。図には合成カンラン石多結晶体の電気伝導度 (Tyburczy and Roberts, 1990; Xu *et al.*, 2000) も併せて示している。ほぼ同程度の電気伝導度を示しているが、天然のカンラン岩の方が、合成カンラン石多結晶体よりも有意に高い電気伝導度を示している。また、合成カンラン石多結晶体では、電気伝導度の温度依存性を表す活性化エネルギーは 150 kJ/mol と大きい。図 10 に示しているデータに関して、Rai and Manghnani (1978) はソリダス (~ 1200) 以下のものであると述べている。サブソリダスでの高い電気伝導度は、明確な融解に達する以前の粒界の変化を捉えているのかもしれない。

図 10 に示したカンラン石多結晶は、すべて San Carlos olivine から合成したものである。こ

れらの電気伝導度を図 2 の単結晶データと比較すると、多結晶試料と単結晶試料の電気伝導度間に有意な差がないことがわかる。この事実は、粒界と粒内間に大きな電気伝導度の差がないことを意味する。また、図 2 に示した単結晶では、電気伝導度の温度依存性を表す活性化エネルギーは、温度 1300 以下では 150 kJ/mol であり多結晶体と有意な違いはない。

Xu *et al.* (2000) は、電気伝導度の圧力依存性が小さいことを明らかにした。彼らは、深さ 200 km 以浅では、常圧の測定データで観測データを解釈しても有意な誤差は生じないと述べている。

ten Grotenhuis *et al.* (2004) は、細粒 (10 ミクロン以下) の合成フォルステライト多結晶体について電気伝導度を測定し、電気伝導度が粒径の 2 乗に反比例するという粒径依存性を見出した。この事実は粒界が高速輸送経路として働いていることを意味する。Tyburczy and Roberts (1990) や Xu *et al.* (2000) で粒界の影響が有意でない理由として、ten Grotenhuis *et al.* (2004) は、

(1) 粒径が大きいこと、(2) 天然のカンラン石の焼結体であるため、輸送を妨げる不純物が粒界に析出した可能性があること、を挙げている。

このセクションのおわりに、磁鉄鉱を含む蛇紋岩など、導電性の高い鉱物を含む岩石について述べる。蛇紋岩は、沈み込みプレート境界で水の輸送や地震発生に関与すると注目されている物質である。Stesky and Brace (1973) は、常温で 10^{-2} (S/m) という高い値を示す蛇紋岩があることを報告している。沈み込む海洋プレートの脱水によって生じた水はウエッジ・マントルのカンラン岩を蛇紋岩化する。このとき、カンラン石に含まれていた鉄は、一部は蛇紋石の中に取り込まれるが、多くは磁鉄鉱を形成する。磁鉄鉱は高い電気伝導度をもつ(セクション -1)を参照のこと)ので、蛇紋岩化に伴って生じた磁鉄鉱が連続的に存在すれば、測定された高い電気伝導度の値は十分説明可能である。また、小栗・渡辺(2005)は、高伝導度を示す蛇紋岩と磁鉄鉱多結晶体の電気伝導度の活性化エネルギーがほぼ等しいことを確認している。

Stesky and Brace (1973) の論文の後、“蛇紋岩 = 高電気伝導度”というイメージが広まったが、話はそう単純ではない。彼らは、それほど電気伝導度が高くない蛇紋岩があることも報告しているのである。おそらく、電気伝導度の高い蛇紋岩試料では磁鉄鉱の連結がよく、電気伝導度の低い試料では磁鉄鉱の連結が悪いのであろう。蛇紋岩中の磁鉄鉱には脈状のものがあり(図 11)これが高い連結度をもたらしていると考えられる。しかし、測定試料のサイズが数 mm であるのに対して、地球物理学的観測が対象とするのは数~数十 km というスケールである。このようなスケールで蛇紋岩がどのような電気伝導度を示すかを明らかにするためには、磁鉄鉱の分布およびそれをもたらしているメカニズムを解明する必要がある。蛇紋岩を取り上げて述べた問題は、黄鉄鉱やグラファイトなどの導電性鉱物を含む岩石にもあてはまる。黄鉄鉱などの金属資源に関しては、鉱床の電磁気探査という観点から、鉱物の分布とバルクの物性との関係が考えられてきた。グラファイト

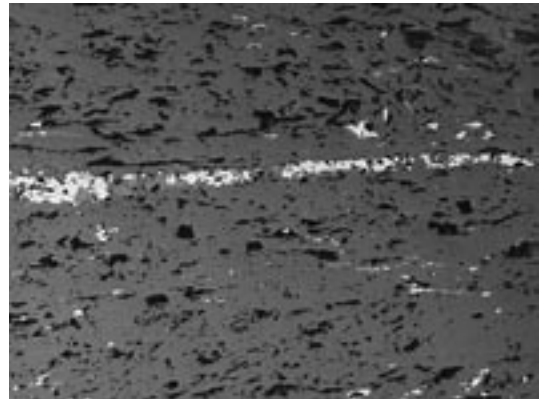


図 11 蛇紋岩(アンチゴライト・シスト)の反射顕微鏡像(横幅が1.2 mm)。磁鉄鉱(白色)が脈状に存在している。黒く見える部分は研磨の際にできた穴である。

Fig.11 Reflection micrograph of a serpentinite (antigorite schist). The width of this image is 1.2 mm. Magnetite (white) is seen as a vein. Dark points are holes made during polishing.

に関しては、その良導体としての存在は古くから知られていた。地殻内の高伝導度体の原因として注目されるようになったのは、近年のKTB(ドイツ)をはじめとする地殻深部掘削により、グラファイトを含むコア試料が大量にもたらされたことによる(例えば、Glover and Vine, 1995)。どのようなスケールで、どのように分布するのか、を考えた上で、観測にどのように現れるかを考える必要がある。また、水なのか、グラファイトなのか、という判別法を考えていかなければならない。

4. 液体が存在する場合

第 4 章で述べたように、一般に水やメルトなどの液体は鉱物粒子に比べて非常に高い電気伝導度を示す。したがって、直列、並列という極端な分布から得られる実効伝導度の上限、下限は、有効な評価とはなりえない。実際の液体分布を反映したモデル化が必要である。

液体分布として、(a) sphere model, (b) tube model, (c) film model の 3 つのモデルを考え

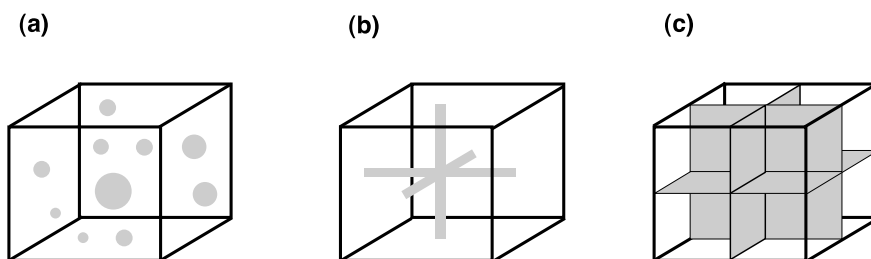


図 12 液相分布の幾何学モデル。
 (a) 球モデル, (b) チューブ・モデル, (c) フィルム・モデル。

Fig. 12 Geometrical models of fluid distribution. (a) sphere model, (b) tube model, and (c) film model.

る(図12)。(a)の sphere model では、液体は固体中に孤立して分散しているが、(b)の tube model および (c) の film model では、液体は連結したネットワークを形成している。液体の形態が固液界面の二面角 θ によって決まるような系では、(a) $\theta > 60^\circ$, (b) $0^\circ < \theta < 60^\circ$, (c) $\theta = 0^\circ$ と対応させることができる。固体および液体の電気伝導度を σ_s , σ_l , 液体の体積分率を ϕ とすると、モデル (a) ~ (c) の実効電気伝導度は、それぞれ次のように表される。

$$\sigma \sim \sigma_s \quad (5.6a)$$

$$\sigma = \frac{1}{3} \sigma_l \quad (5.6b)$$

$$\sigma = \frac{2}{3} \sigma_l \quad (5.6c)$$

液体が孤立して固体中に分散している (a) の場合には、連続相である固体がバルクの性質を支配する。一方、液体が連続する (b), (c) の場合には、高伝導度である液体がバルクの性質を支配する。これらのモデルを基礎にして、より複雑な液相形態のモデル化が可能である。例えば、Watanabe and Peach (2002) は、tube model に変更を加えて、くびれのあるチューブのネットワークを表現している。

式 (5.6b) (5.6c) では、液体はすべて連結したネットワークに属すると考えられている。岩石

中の液体のうち体積分率 f だけが連結したネットワークに属する場合は、2つの式は次のように書き換えられる。

$$\sigma = \frac{1}{3} \sigma_l f \quad (5.7b)$$

$$\sigma = \frac{2}{3} \sigma_l f \quad (5.7c)$$

ここでは、 f を液体の連結度と呼ぶことにする。film model の電気伝導度を液体の体積分率、連結度をパラメータとして図13に示す。ここでは実効電気伝導度を液体の電気伝導度で規格化している。液体がチューブ状に存在する場合は、連結度が等しければ、実効伝導度は film model の 1/2 になる。

連結度が液体の体積分率によらず一定であるとすると、有効電気伝導度は液体の体積分率に比例する。これに対して、“Archieの法則”は、

$$\sigma_{eff} = a \sigma_l \phi^n, \quad n = 1.5 \sim 2.0 \quad (5.8)$$

というべき乗則である (a は定数)。これは、はじめ、砂岩について得られた経験式であったが、その後、部分熔融の系についても同様の関係が成り立つことが報告されている (Watanabe and Kurita, 1993; ten Grotenhuis *et al.*, 2005)。

Archieの法則は、液体の体積分率の増加に伴って、液体の形状や連結度が変化することを

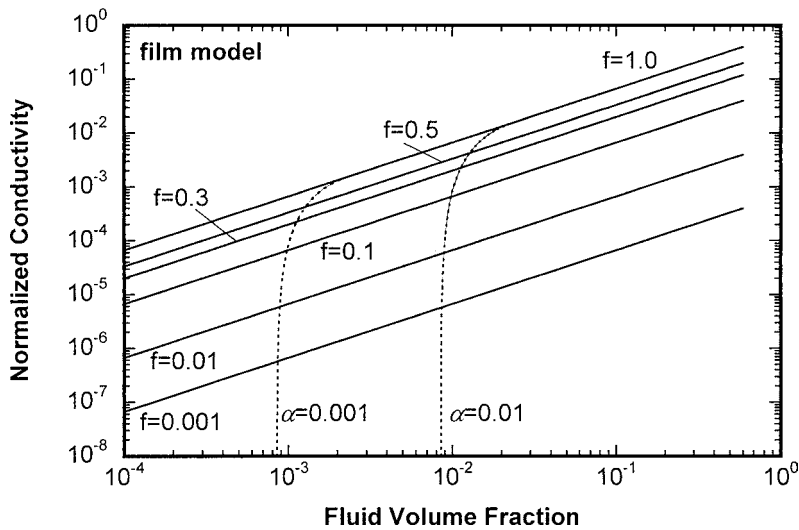


図 13 フィルム・モデルにおける実効電気伝導度と液相体積分率の関係（実線）。実効電気伝導度は液相の電気伝導度で規格化している。連結度 f をパラメータとして 0.001 から 1.0 まで変化させている。クラックがベータ格子を構成するパーコレーション・モデル（点線）も併せて示している（クラックのアスペクト比は 0.001 および 0.01）。

Fig. 13 The electrical conductivity for the film model as a function of the fluid volume fraction (solid lines)

Conductivity is normalized by fluid conductivity. Connectivity f is varied from 0.001 to 1.0. The conductivity of a percolating Bethe crack network is also shown (dotted lines, Aspect ratio = 0.001, 0.01).

反映するものと解釈される（例えば、Watanabe and Kurita, 1993）。砂粒が水底に堆積したとき、砂粒どうしは点で接触しているだけである。液体は砂粒の周りにフィルム状に連続的に存在しており、その体積分率も大きい。圧密、続成作用が進むと、砂粒どうしが面的に接触するようになる。液体は砂粒の周りでチューブ状に存在するようになり、その体積分率は減少する。べき乗則は、このような堆積岩の形成機構を反映していると考えられる。

Sen *et al.* (1981) は、粒子がある媒質で囲まれて複合粒子を形成しているとき、こうした複合粒子からなる媒質がより大きな粒子を囲み、それがさらに大きな粒子を囲む、という self-similar model で Archie の法則を解釈した。彼らのフラクタル的なモデルはアイデアとしては面白いが、岩石の構造との対応は明確ではない。

Archie の法則の大きな問題点は、式 (5.8) で液相の体積分率が減少するとき、電気伝導度が限りなくゼロに近づくことである。低い電気伝導度をもつ固体部分よりもさらに低い値となる、という点が問題であった。この問題を解決するために、Glover *et al.* (2000) は、

$$\sigma_{eff} = \sigma_l (1 - \phi)^{\log(1 - \phi^m) / \log(1 - \phi)} + \sigma_l \phi^m \quad (5.9)$$

という形の修正 Archie 則を提案した。多くの実験データにフィットできるという点において、このタイプの経験式は有用であるが、液相の分布、連結についてのイメージが明確でないという点に問題がある。液相の増加とともに、形態、連結がどのように変化するのか、個々の岩石についてイメージを明らかにする必要がある。

液相連結のモデルのひとつとしてパーコレーション・モデルを紹介する。岩石中で液体を含ん

だクラックがネットワークを形成する場合には、クラックがある量に達したところで岩石全体にわたるネットワークが形成される。このとき液相だけからなる連続した電流経路が形成され、実効電気伝導度は不連続的に増加する。これはパーコレーションとして扱われる問題であり、式(5.7c)の連結度 f は体積分率 ϕ の関数となる。パーコレーションの観点からは、 f は任意のクラックが無限大のクラスターに属する確率として扱われる。クラックがベーテ格子(配位数: 4)を構成すると仮定すると、 f は次式のように表すことができる(Dienes, 1982)。

$$f = 1 - 4 \left[\left(\frac{1}{p} - \frac{3}{4} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \right]^3 + 3 \left[\left(\frac{1}{p} - \frac{3}{4} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \right]^4 \quad (5.10)$$

ここで、 p は格子中の1つのボンドの占有確率である。クラックのアスペクト比(α)が一定であると仮定すると、閾値(いまの場合、 $p_c = 1/3$)近傍では、占有確率は次式のように液体の体積分率(クラックは液体で飽和していると仮定している)に関係づけられる。

$$p \approx \frac{\pi}{8} \frac{\phi}{\alpha} \quad (5.11)$$

連続したクラック・ネットワークの電気伝導度は film model で表されるので、パーコレーションに伴う電気伝導度変化は、式(5.7c)に(5.10)(5.11)を代入することによって得られる。アスペクト比が 0.01 および 0.001 の場合の結果を図 13 に示す。それぞれ、液体の体積分率が 9×10^{-4} および 9×10^{-4} においてネットワークが形成しはじめるのがわかる。

これまでの話では、岩石中の空隙がすべて液体で飽和している状況を考えてきた。空隙が液体で飽和していない場合には、液体の分布は一般に不均質になり、連続性は低くなる。しかも、ある空隙の構造を与え、ある量の液体を与えても、その分布は一意には決まらなくなる。したがって、不

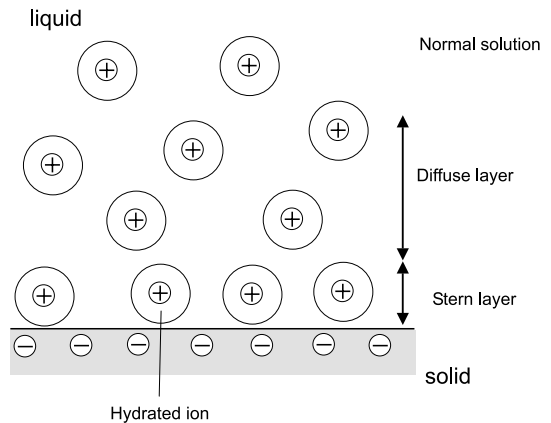


図 14 電気二重層の概念図。

Fig. 14 Schematic of electrical double layer.

飽和状態での実効電気伝導度を取り扱うことは一般には困難である。

5. 界面伝導

固液共存系では、界面伝導と呼ばれる固液境界に沿った伝導メカニズムが存在する。固体が水溶液と接すると、表面基のイオン化や解離、イオンの吸着によって固体表面は電荷を帯びる。一般に、陽イオンは陰イオンよりも水和しやすく水溶液中に残留する傾向が強いので、固体表面は負に帯電しやすい。帯電した固体表面には、反対符号の電荷をもつイオン(対イオン)がクーロン力により引き寄せられる。クーロン力と熱運動との競合により電気二重層が形成される(図 14)。クーロン力が支配的な領域では、対イオンが吸着し Stern 層(Helmholtz 層と呼ばれることもある)を形成する。固体表面から遠ざかり、熱運動の影響が大きくなると、拡散対イオン雰囲気(拡散層)が形成される。

固体表面近傍は、液体内部に比べてイオンの濃度が高い。この界面付近のイオンの移動による伝導は界面伝導と呼ばれ、液体内部のバルク伝導と区別される。界面伝導を考慮すると、例えば tube model(連結度 = 1)の電気伝導度(5.6b)は

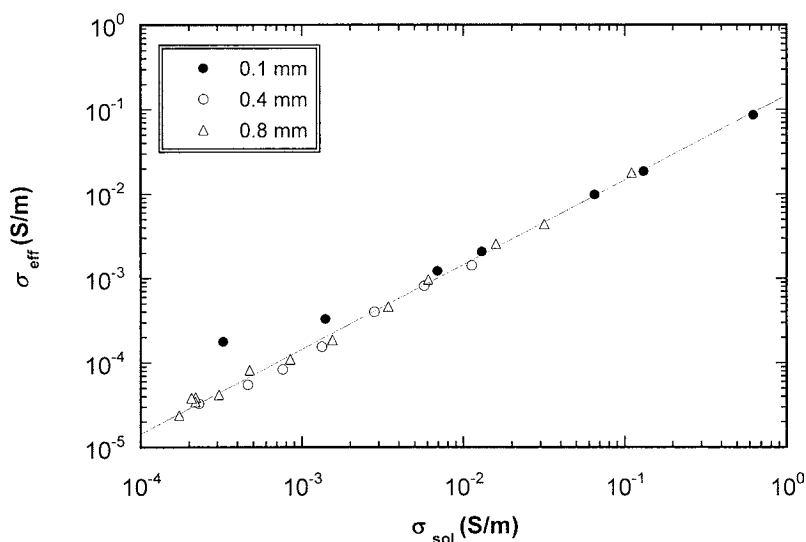


図 15 塩化ナトリウム水溶液で満たしたガラスビーズ多結晶体の実効電気伝導度と溶液の電気伝導度との関係。

ガラスビーズは平均直径が 100, 400, 800 μm の 3 種類を使用した。溶液の電気伝導度は、塩化ナトリウムの濃度を変えることにより、 $2 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ から $7 \times 10^{-1} \text{ S/m}$ まで変えている。

Fig. 15 The effective conductivity of brine-saturated glass spheres as a function of the fluid conductivity.

The average diameter of glass spheres is varied as 100, 400, and 800 μm . The fluid conductivity is varied from $2 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ to $7 \times 10^{-1} \text{ S/m}$.

$$\sigma = \frac{1}{3} \left(\sigma_l + \frac{2\sigma_{surf}}{\Lambda} \right) \phi \quad (5.12)$$

$$\frac{2\sigma_{surf}}{\Lambda} = Bnq \frac{\alpha}{\phi} = BQ_v \quad (5.15)$$

と書き換えられる。界面伝導度 (σ_{surf}) は、次式によりマイクロな量と関係づけられる。

$$\sigma_{surf} = nqB \quad (5.13)$$

ここで、 n 、 q 、 B は、それぞれ界面でのイオンの面密度、電荷量、易動度である。一方、 Λ は空隙の形状を表す量であり、単位体積当たりの空隙の体積 (V) および空隙の表面積 (S) によって

$$\Lambda = 2 \frac{V}{S} \quad (5.14)$$

と定義される。空隙がチューブ (半径: r) の場合は、 $\Lambda = r$ である。式 (5.12)、(5.13) より、式 (5.11) の括弧内第 2 項を

と表すこともできる。ここで、 Q_v は単位体積の空隙中にある二重層内の電荷量である。

一般に、表面電荷のほとんどは Stern 層内の対イオンによって打ち消されているので、拡散層内の対イオン密度は小さい。そのため、Stern 層内の対イオンの移動が界面伝導を支配すると考えられている (Revil and Glover, 1998)。

界面伝導とバルク伝導の関係を示す測定例を図 15 に示す (渡辺, 2002)。これは、ガラスビーズからなる多孔質媒質 (空隙率: 約 36%) に塩化ナトリウム水溶液を満たした系についての測定である。塩化ナトリウムの濃度を変えて、液体の電気伝導度と系の実効電気伝導度の関係をみる。すべてのビーズについて、液体の電気伝導度が 10^{-2} S/m 以上の範囲では、実効電気伝導度と

液体の電気伝導度の間に比例関係が成り立っている。この範囲ではバルク伝導が支配的である。これに対し、液体の電気伝導度が 10^{-2} S/m 以下の範囲では、平均粒径が 400 ミクロン以上のピーズでは比例関係が成り立っているが、平均粒径が 100 ミクロンのピーズでは比例関係が崩れ、実効電気伝導度は液体の電気伝導度によらない、ほぼ一定の値を示すようになる。このほぼ一定の電気伝導度が界面伝導の寄与を表している。比表面積が小さい粒径の大きなピーズでは、常にバルク伝導が支配的であるが、比表面積の大きい粒径の小さなピーズでは、濃度が低くなるにつれて、支配的な伝導メカニズムがバルク伝導から界面伝導に遷移している。

界面伝導の寄与が大きくなるのは、式 (5.12)、(5.14) からわかるように、単位体積当たりの表面電荷密度が大きい場合、またはバルクの電気伝導度が低い場合である。地球内部に存在する液体には多くのイオンが溶け込んでおり、一般に電気伝導度は高い。したがって、空隙の体積が大きい場合には、一般にバルク伝導が支配的である。界面伝導が無視できないのは、粘土鉱物など例外的に大きな表面電荷密度をもつ物質に限られる(例えば, Ruffet *et al.*, 1995)。

地下では、深さとともに圧力が増加し、岩石内の空隙が次第に狭くなっていく。液体のバルク部分は減少し、固液界面部分が液体の主要部分を占めるようになる。このような狭い間隙に液体を含む岩石の性質は、もはや、液体のバルクの性質に基づいて推定することは不可能である。薄膜状の液体に関する理解が必要になってくる。

中嶋ほか (2000) は、100 nm 以下の薄膜水の顕微赤外分光観察を行い、水分子間の水素結合距離がバルクの水よりも短くなっていることを見出した。これは、薄膜水がバルクの水と氷の中間的な構造をもつことを示唆している。このような構造をもった液体中では、輸送特性がバルクの液体とは大きく異なってくることが予想される。Kawamura and Ichikawa (2001) は、分子動学的数値実験によって、固体表面近傍において液体の粘性率が増加し、拡散係数が低下するという

結果を得ている。また、固体界面による束縛が強いため、電場に追従した水分子の配向が難しくなるので、誘電率の低下が予想される。実際の薄膜水についての電気伝導度の実測は難しいが、われわれは界面伝導からのアプローチが可能ではないかと考えている。今後の進展が望まれるテーマである。

2) 誘電率

1. 実効媒質理論

誘電率 (ϵ) の媒質中に誘電率 (ϵ_1) の球が分散している場合の実効誘電率 (ϵ_{eff}) を考える。実効誘電率は、電束密度と電場を用いて

$$\mathbf{D} = \epsilon_{eff} \mathbf{E} \quad (5.16)$$

により定義される。ここで、 $\langle \mathbf{D} \rangle$ は空間平均を表す。任意の点における電束密度は、電場および分極密度と

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (5.17)$$

の関係があるので、

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (5.18)$$

である。したがって、実効誘電率を求めるためには、平均電場および平均分極密度がわかればよい。

球内部の電場 (\mathbf{E}_1) は、外部の一様電場 (\mathbf{E}_0) と球の分極により生じた電場 (\mathbf{E}_p) の重ね合わせである。

$$\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_p \quad (5.19)$$

分散している球どうしの相互作用が無視できるとき、分極密度 (\mathbf{P}) および電場 (\mathbf{E}_p) は

$$\mathbf{P} = \frac{3(\epsilon_1 - \epsilon)}{\epsilon_1 + 2\epsilon} \epsilon \mathbf{E}_0 \quad (5.20)$$

$$\mathbf{E}_p = -\frac{1}{3} \frac{\mathbf{P}}{\epsilon} \quad (5.21)$$

である(例えば, Landau and Lifshitz, 1980)。係数の 1/3 は反分極因子と呼ばれる量であり、分散質の形状を反映する。式(5.19)~(5.21)より、

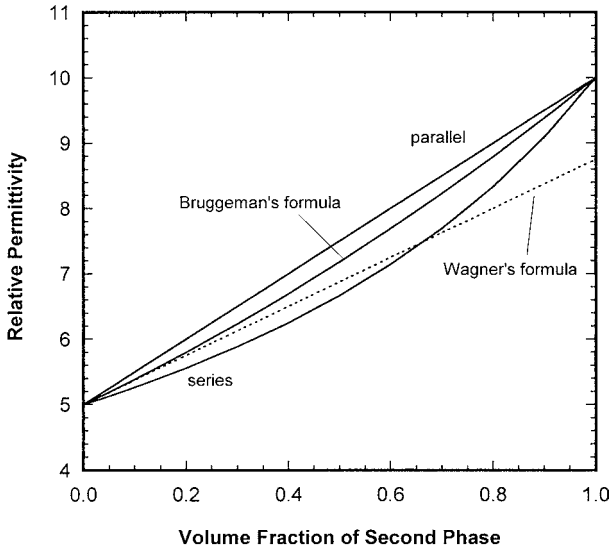


図 16 媒質 1 (比誘電率: 5) と媒質 2 (比誘電率: 10) との混合系の有効比誘電率 . 媒質 2 の体積分率の関数として示している . 有効比誘電率は, 直列モデル, 並列モデル, Wagner の式, Bruggeman の式によって求めた .

Fig. 16 The effective relative permittivity of the mixture of medium1 (relative permittivity: 5) and medium2 (relative permittivity: 10). The effective permittivity is shown as a function of the volume fraction of medium2. The effective permittivity is calculated using series model, parallel model, Wagner's formula, and Bruggeman's formula.

$$\mathbf{E}_1 = \frac{3\varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} \mathbf{E}_0 \quad (5.22)$$

であり, 空間平均は

$$\mathbf{E} = \left\langle \frac{3\varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} \right\rangle \mathbf{E}_0 = \left\langle 1 - \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} \right\rangle \mathbf{E}_0 \quad (5.23)$$

$$\mathbf{P} = 3 \left\langle \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} \right\rangle \varepsilon \mathbf{E}_0 \quad (5.24)$$

と表すことができる。分散質の体積分率を x (1) とすると, 式 (5.16) (5.18) (5.23) (5.24) から,

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon + 3\varepsilon \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} x \quad (5.25)$$

という Wagner の式 (Wagner, 1914) が導かれる。ここでは分散媒の誘電率を常に ε として扱っている (non-self-consistent approximation) ため, 体積分率 x が十分に小さい場合にしか適用できない。

分散質の体積分率が大きい場合を扱うためには, 次のように逐次的に分散質を埋め込むことを考えればよい。 n 回目の埋め込み (体積分率 δx_n)

による実効誘電率の変化量は, 式 (5.25) より,

$$\begin{aligned} \delta \varepsilon_n &= \varepsilon_{eff} - \varepsilon_n \\ &= 3\varepsilon_n \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_n}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_n} \delta x_n \end{aligned} \quad (5.26)$$

と表される。これを積分することにより, 次の Bruggeman の式 (1935) が得られる。

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_1}{\varepsilon - \varepsilon_1} \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{eff}} \right)^{1/3} = 1 - x \quad (5.27)$$

式 (5.25) や (5.27) の性質をみるために, 比誘電率 5 の媒質に比誘電率 10 の球が分散する場合の比誘電率を図 16 に示す。図には 2 つの媒質が層をなし, 電場に対して直列, 並列に並んでいる場合の比誘電率も示している。直列, 並列モデルの実効誘電率は, それぞれ,

$$\varepsilon_{series} = \frac{\varepsilon \varepsilon_1}{x\varepsilon + (1-x)\varepsilon_1} \quad (5.28)$$

$$\varepsilon_{parallel} = (1-x)\varepsilon + x\varepsilon_1 \quad (5.29)$$

と表される。直列, 並列モデルは, それぞれ, 実効誘電率の下限, 上限を与えている。Bruggeman の式はそれらの中間的な値をとっている。

Wagner の式は、 $x < 0.1$ では Bruggeman の式とほぼ一致しているが、それより分散質の体積分率が大きいところでの一致はよくない。

2. 粒界の影響

多種鉱物の集合体である岩石内で分極を担っているのは、電子分極、イオン分極というミクロスコピックなメカニズムである。大雑把には、分極によって生じる双極子モーメントの数密度が誘電率を決めていると考えられる。結晶粒界は構造の乱れであり、原子の“抜け”が存在する。このような構造は、全体としての双極子モーメントの数密度を減少させ、誘電率を低下させる方向に働く。しかし、全原子数と欠陥の数との比を考えると、測定で検出できるような粒界の影響は生じないと考えられる。

粒界の電気伝導度が低く、粒界が結晶粒子内を移動してきた電荷担体に対するバリアとして働く場合には、電荷が粒界に蓄積して界面分極を生じる可能性がある（松本、私信）。今後、高温での誘電率測定により取り組むべき問題であろう。

3. 岩石の誘電率 これまでの知見

乾燥岩石の誘電率と密度との間には正の相関があることが知られている（例えば、Olhoeft and Strangway, 1975）。鉱物内の分極を担っているのは電子分極およびイオン分極であり、双極子モーメントの数密度は密度で決まる。粒界が有意な役割をもたない場合、多結晶体である岩石の誘電率は実効媒質理論から得られるような平均的な値をとるものと考えられる。したがって、乾燥岩石の誘電率が、双極子モーメントの数密度を反映する密度と相関をもつのは当然のことと考えられる。Ulaby *et al.* (1990) は、乾燥岩石の比誘電率 (κ) と密度 (ρ , g/cm^3) のデータをコンパイルし、次の経験式を得た。

$$\kappa = (1.96 \pm 0.14) \rho \quad (5.30)$$

このトレンドからのずれが大きい岩石は、チタン鉄鉱、磁鉄鉱など、例外的に大きな誘電率をもつ酸化物を含むものである。

空隙がある場合は、密度は空隙率の増加に伴い減少する。これを反映して誘電率も空隙率の増加

に伴って減少する。Rust *et al.* (1999) は、デイサイト質の火山岩について、比誘電率 (κ) と空隙率 (ϕ) の関係として

$$\kappa^{0.96} = \phi + 6.51(1 - \phi) \quad (5.31)$$

を得ている。

4. 液体が存在する場合

はじめに、Bruggeman の式 (5.26) を固相中に水が球状に存在する系に対して適用することを考える。水分子の配向分極の緩和周波数は約 10 GHz なので、これ以下の周波数では固相液相とも一定の誘電率を示すと考えてよい。固相および液相の比誘電率を、それぞれ 5, 80 と与える。図 15 を参考に考えると、水の量が増えるにしたがって、ほぼ直線的に固相の誘電率 (5) から水の誘電率 (80) へと変化することが期待される。この見積もりは、100 MHz より高い周波数領域では実験データとよく一致する (Chelidze and Guéguen, 1999)。しかし、それよりも低い周波数領域では、水を含む岩石の誘電率は、上記の見積もりよりもはるかに大きい場合がある (図 17)。

混合系の実効誘電率を導出する際に考慮したのは、物質内部における束縛された電子やイオンの移動による分極だけであった。しかし、液体を含む岩石のような固液共存系では、固液界面に起因する分極が実効誘電率に大きく寄与する。液体中の陽イオン、陰イオンは電場に追従して互いに逆向きに移動し、固液界面に蓄積する。対面する界面に蓄積した逆符号のイオンがつくる双極子による分極を界面分極という (Maxwell-Wagner 効果と呼ばれることもある)。電子分極やイオン分極、配向分極に比べて、格段に大きな双極子モーメントが発生すること、分極に要する時間が長いので、一般に MHz より低い周波数領域で有効となること、が大きな特徴である。

界面分極については数多くの研究があり、電気二重層内に沿ったイオンの移動、電気二重層とバルクの液相とのイオンのやりとり等、ミクロスコピックなメカニズムも考えられてきている (詳しくは Chelidze and Guéguen (1999) を参照のこ

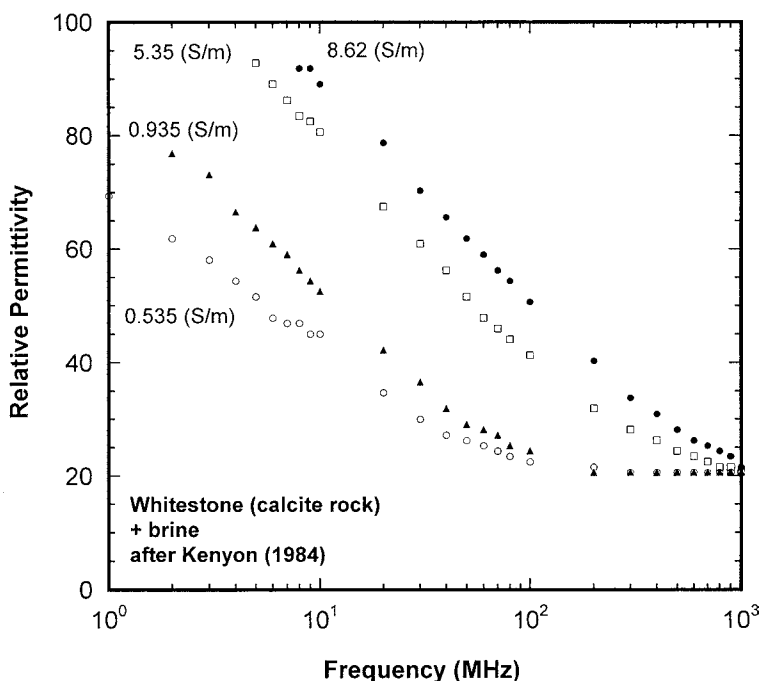


図 17 電解質溶液で飽和した Whitestone の比誘電率 (Kenyon, 1984) .
電解質溶液の電気伝導度が高いほど、低周波で大きな誘電分散を示している .

Fig. 17 The relative permittivity of fluid-saturated calcite rock (Kenyon, 1984) .
Brine with a higher conductivity gives a larger dielectric dispersion at a low frequency.

と)。しかしながら、定量的な理解が十分に進んでいるとは言えない。これは測定試料の複雑さによるところが大きいのではないかと考えている。天然の岩石を使用した場合、その中には複数種の鉱物があり、界面の形状も複雑である。また、岩石によっては大きな表面電荷をもつ粘土鉱物を含むものもある。これまでの研究は、多くが事例紹介に留まっているような印象を受ける。

物理メカニズムの詳細はまだ検討が必要であるが、低周波領域での誘電分散から岩石中の液相形態の情報（アスペクト比、サイズ、凹凸のフラクタル次元など）を推定しようという試みがある（Ruffet *et al.*, 1991; Scott and Barker, 2003）。岩石内部の空隙構造を探る非破壊的手法として、誘電率スペクトロスコピーは有望であり、その応用に向けた研究が必要である。そのためには、まず、単純な系を用いて見たいところだ

けを決り出す、というような実験デザインが必要ではないだろうか。

VI. これからの課題

繰り返しになるが、岩石の電気物性に関して未解決かつ重要な問題として、次の5点を指摘しておきたい。

(1) 地殻構成岩石の電気伝導度

花崗岩、はんれい岩、玄武岩といった主要な岩石について、確かに測定データはあるのだが、どのような伝導メカニズムが支配的なのか？ どのような鉱物が効いているのか？ 粒界の役割は何か？ といった基本的な問題にはほとんど答えられないのが現状である。たしかに地殻の温度条件での岩石の電気伝導度測定は困難であるし、通常は単なる“絶縁体”として扱ってしまいがちである。しかし、どの程度の電気伝導度をもつ絶縁体

なのか？ 水の影響を考える出発点として明確にしたいところである。

(2) 導電性鉱物の存在形態

蛇紋岩中の磁鉄鉱、変成岩中のグラファイトのように、体積的にはごくわずかな存在であるが、導電性が高いため、岩石全体の電気伝導度を支配しうる鉱物がある。測定試料のスケールで、それらの分布とバルクの物性との関係を調べると同時に、電磁気観測が対象とするスケールで、どのように分布しうるのが、そのときどのような観測量が期待されるのか、岩体の形成プロセスに遡って考察する必要がある。

(3) 岩石中の液体の存在形態

間隙に水を含む場合であれ、部分熔融の場合であれ、電気伝導度は液相の存在に非常に敏感である。適切なモデルを用いれば、電気伝導度の観測から地下での液体の量や分布形態を推定することが可能である。現在経験式として用いられているアーチー則には、液相形態についての明確なイメージがかけられている。物理イメージの明確なモデルをつくるためには、岩石中のクラックの連結プロセスや部分熔融状態での液体の形態を理解する必要がある。

(4) 薄膜状液体の物性

高圧下では、液体は岩石中の非常に狭い空隙に存在すると考えられる。このような狭い空隙内に存在する薄膜状液体は、固体表面の影響を受けた構造をもち、バルクの液体とは大きく異なる性質をもつと考えられる。地下深部における岩石の電気物性を理解するためには、このような薄膜状液体の物性の解明が不可欠である。

(5) 液体を含む岩石の誘電率

界面分極による大きな誘電分散は、定性的には理解されてきたが、定量的理解はまだ不十分である。誘電率スペクトロスコピーは、岩石内部の空隙構造を探る非破壊手法として有望であり、実用化にむけた研究が必要である。界面分極に關与する複数のプロセスを解きほぐすためには、十分に実験デザインを練る必要がある。

謝 辞

小論を書く機会を与えてくださった産業技術総合研究所の西澤 修氏に感謝いたします。また、2名の匿名差読者および編集者からの丁寧な査読と建設的な意見により原稿は大きく改善されました。ここに記して感謝いたします。

文 献

- Bodnar, R.J. and Vityk, M.O. (1994) Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions. In De Vivo, B. and Fressotti, M. L. eds.: *Fluid Inclusions in Minerals: Methods and Applications*. Short Course of the Working Group (IMA), Virginia Tech. U. S. A., 117-129.
- Bruggeman, D. (1935) Berechnung Verschiedener Physikalischer Konstanten von Heterogenen Substanzen. *Ann. Phys.*, **24**, 636-679.
- Chelidze, T.L. and Gueguen, Y. (1999) Electrical spectroscopy of porous rocks: A review -I. Theoretical models. *Geophys. J. Int.*, **137**, 1-15.
- Cox, P.A. (1987) *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*. Oxford University Press.
- Dienes, J.K. (1982) Permeability, percolation and statistical crack mechanics. In Goodman, R.E. and Heuze, F.E. eds.: *Issues in Rock Mechanics*. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering.
- Eisenberg, D. and Kauzman, W. (1969) *The Structure and Properties of Water*. Oxford University Press.
- Glover, P.W.J. and Vine, F.J. (1995) Beyond KTB - Electrical conductivity of the deep continental crust. *Surveys in Geophysics*, **16**, 5-36.
- Glover, P.W.J., Malcom, J.H. and Pous, J. (2000) A modified Archie's law for two conducting phases. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **180**, 369-383.
- Guéguen, Y. and Palciauskas, V. (1994) *Introduction to the Physics of Rocks*. Princeton University Press.
- Hirsh, L.M. and Wang, C.-Y. (1986) Electrical conductivity during high-temperature creep. *J. Geophys. Res.*, **91**, 10429-10441.
- Ikeuchi, K., Doi, N., Sakagawa, Y., Kamenosono, H. and Uchida, T. (1998) High-temperature measurements in Well WD-1 a and the thermal structure of the Kakkonda geothermal system, Japan. *Geothermics*, **27**, 591-607.
- Karato, S. (1990) The role of hydrogen in the electrical conductivity of the upper mantle. *Nature*, **347**, 272-273.
- Kariya, K.A. and Shankland, T. J. (1983) Electrical conductivity of dry lower crustal rocks. *Geophysics*, **48**, 52-61.
- Kawamura, K. and Ichikawa, Y. (2001) Physical properties of clay minerals and water -by means of molecular dynamics simulations-. *Bull. Earthq. Res. Inst.*, **76**, 311-320.

- Keller, G.V. (1982) Electrical properties of rocks and minerals. In Carmichael, R.S. ed.: *Handbook of Physical Properties of Rocks Volume I*. CRC Press.
- Kittel, C. (1986) *Introduction to Solid State Physics, 6th ed.* John Wiley and Sons.
- 黒沢達美 (1970) 物性論 固体を中心とした. 裳華房.
- Landau, L.D. and Lifshitz, E.M. (1980) *Electrodynamics of Continuous Media, 2nd Edition*. Pergamon Press.
- 前野紀一 (1986) 氷の物性. 前野紀一・福田正巳編: 基礎雪氷学講座, 雪氷の物性と構造. 古今書院.
- Murase, T. and McBirney, A.R. (1973) Properties of some common igneous rocks and their melts at high temperatures. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **84**, 3563-3592.
- 中嶋 悟・伊藤由紀・鈴木 覚 (2000) 地殻における粒界薄膜水の分布と物性, 月刊地球, **22**, 470-476.
- Nesbitt, B.E. (1993) Electrical resistivity of crustal fluids. *J. Geophys. Res.*, **98**, 4301-4310.
- 小栗久宜・渡辺 了 (2005) 蛇紋岩の電気伝導度. 地球惑星科学関連学会 2005 年合同大会予稿集, E011-P006.
- Olhoeft, G.R. and Strangway, D.W. (1975) Dielectric properties of the first 100 meters on the moon. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **24**, 394-404.
- Parkhomenko, E.I. (1967) *Electrical Properties of Rocks*. Plenum Press.
- Poirier, J.-P. (1985) *Creep of Crystals*. Cambridge University Press.
- Pollack, H.N. and Chapman, D.S. (1977) On the regional variation of heat flow, geotherms, and the thickness of lithosphere. *Tectonophysics*, **38**, 279-296.
- Rai, C.S. and Manghnani, M.H. (1978) Electrical conductivity of ultramafic rocks to 1820 kelvin. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **17**, 6-13.
- Revil, A. and Glover, P.W.J. (1998) Nature of surface electrical conductivity in natural sands, sandstones, and clays. *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 691-694.
- Ruffet, C., Guéguen, Y. and Darot, M. (1991) Complex conductivity measurements and fractal nature of porosity. *Geophysics*, **56**, 758-768.
- Ruffet, C., Darot, M. and Guéguen, Y. (1995) Surface conductivity in rocks: a review. *Survey Geophys.*, **16**, 83-105.
- Rust, A.C., Russel, J.K., Knight, R. J. (1999) Dielectric constants as a predictor of porosity in dry volcanic rocks. *J. Volcanol. Geother. Res.*, **91**, 79-96.
- Schock, R.N., Duba, A.G. and Shankland, T.J. (1989) Electrical conduction in olivine. *J. Geophys. Res.*, **94**, 5829-5839.
- Scott, J.B.T. and Barker, R. D. (2003) Determining pore-throat size in Permo-Trassic sandstones from low-frequency electrical spectroscopy. *Geophys. Res. Lett.*, **30**, doi:10.1029/2003GL016951.
- Sen, P.N., Scala, C. and Cohen, M. H. (1981) A self-similar model for sedimentary rocks with application to the dielectric constant of fused glass beads. *Geophysics*, **46**, 781-795.
- Stesky, R.M. and Brace, W.F. (1973) Electrical conductivity of serpentinized rocks to 6 kilobars. *J. Geophys. Res.*, **78**, 7614-7621.
- ten Grotenhuis, S.M., Drury, M.R., Peach, C.J. and Spiers, C.J. (2004) Electrical properties of fine-grained olivine: Evidence for grain boundary transport. *J. Geophys. Res.*, **109**, doi:10.1029/2003JB002799.
- ten Grotenhuis, S.M., Drury, M.R., Spiers, C.J. and Peach, C.J. (2005) Melt distribution in olivine rocks based on electrical conductivity measurements. In *15th Conference on Deformation Mechanisms, Rheology and Tectonics, Abstract Volume*. ETH Zurich.
- 土屋範芳 (2003) 超臨界面. 笠原順三・鳥海光弘・河村雄行編: 地震発生と水. 東京大学出版会, 98-105.
- 津田惟雄・那須憩奎一郎・藤森 淳・白鳥紀一 (1993) 電気伝導性酸化物 (改訂版). 裳華房.
- Turcotte, D.L. and Schubert, G. (1982) *Geodynamics-Applications of Continuum Physics to Geological problems*. John Wiley and Sons.
- Tyburczy, J.A. and Roberts, J.J. (1990) Low frequency electrical response of polycrystalline olivine compacts: Grain boundary transport. *Geophys. Res. Lett.*, **17**, 1985-1988.
- Ulaby, F.T., Bengal, T.H., Dobson, M.C., East, J.R., Garvin, J.B. and Evans, D.L. (1990) Microwave dielectric properties of dry rocks. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sensing*, **28**, 325-336.
- Waff, H.S. and Weill, D.F. (1975) Electrical conductivity of magmatic liquids: effects of temperature, oxygen fugacity and composition. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **28**, 254-260.
- Wagner, K.W. (1914) Erklärung der Dielektrischen Nachwirkungen auf grund Maxwellscher Vortellungen. *Arch. Electr.*, **2**, 371-387.
- Watanabe, T. and Kurita, K. (1993) The relationship between electrical conductivity and melt fraction in a partially molten simple system: Archie's law behavior. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **78**, 9-17.
- Watanabe, T. and Peach, C.J. (2002) Electrical impedance measurement of plastically deforming halite rocks at 125°C and 50 MPa. *J. Geophys. Res.*, **107**, doi:10.1029/2001JB000204.
- 渡辺 了 (2002) 界面動電現象から推定される粒界水内の輸送特性. 地球惑星科学関連学会 2002 年合同大会予稿集, G007-011.
- Xu, Y., Shankland, T.J., Duba, A.G. (2000) Pressure effect on electrical conductivity of mantle olivine. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **118**, 149-161.

(2005年8月5日受付, 2005年9月5日受理)