

隕石中のダイヤモンドとその起源

松田准一 Jun-ichi Matsuda

隕石中のダイヤモンドの発見

隕石中にダイヤモンドが発見されたのは今から百年ほど前のことである。1886年、ロシア革命以前の帝政ロシアのノボ・ユレイ (Novo Urei) という所に1つの隕石が落下した。隕石は落下した場所の名前をつけられることになっていたため、この隕石はノボ・ユレイと名付けられた。Yerofeyev and Lachinov (1988) は、この隕石を酸処理してダイヤモンドの濃集した灰色の残渣を回収した。これが隕石中にダイヤモンドが発見された最初である。このダイヤモンドは数ミクロンから数10ミクロンの大きさである。

その後、ノボ・ユレイによく似た隕石が次々と見つかり、これらの隕石は、ノボ・ユレイの名前に因んで「ユレイライト」として分類された。ユレイライトは、分化した隕石であるエコンドライトの一種で、カンラン石と輝石の間を炭素質物質が埋めた組織をしている。現在では、大部分のユレイライト (現在約40個) にダイヤモンドが存在することが知られている。また、数多い鉄隕石の中で、たった2個にダイヤモンドの存在が報告されている。その1つはアリゾナの隕石孔で有名なキャニオン・ダイアブロ (Canyon Diablo) で、これには2mm

表1. 隕石中のダイヤモンド

コンドライト 炭素質コンドライト エンスタタイト H L LL	太陽系形成以前の ダイヤモンド 数10オングストローム
エコンドライト ユークライト ダイオジヤナイト SNC ユレイライト	ほとんど全て ミクロンサイズ
石鉄隕石 パラサイト メソシアライト	
鉄隕石 ヘキサヘドライト オクタヘドライト アタキサイト	キャニオンダイアブロ ALHA 77283 mmサイズ

ほどの大きさのダイヤモンドもあるということである。なお、最近になってAllende、Murchisonなどの炭素質コンドライトや普通コンドライト中にもダイヤモンドの存在が報告されている。これらのダイヤモンドは電子回析でやっと同定できるほどの微小 (100Å以下) なもので、1987年になって初めてその存在が報告されたものである (Lewis et al., 1987)。この極微小ダイヤモンド中の希ガスの同位体組成は太陽系の標準組成とは異なっていて、星の中の元素合成 (p-process と r-process) の名残りを留めている。それゆえ、これらのダイヤモンドは、それまで知られていたユレイライトや鉄隕石中のダイヤモンドとはその起源

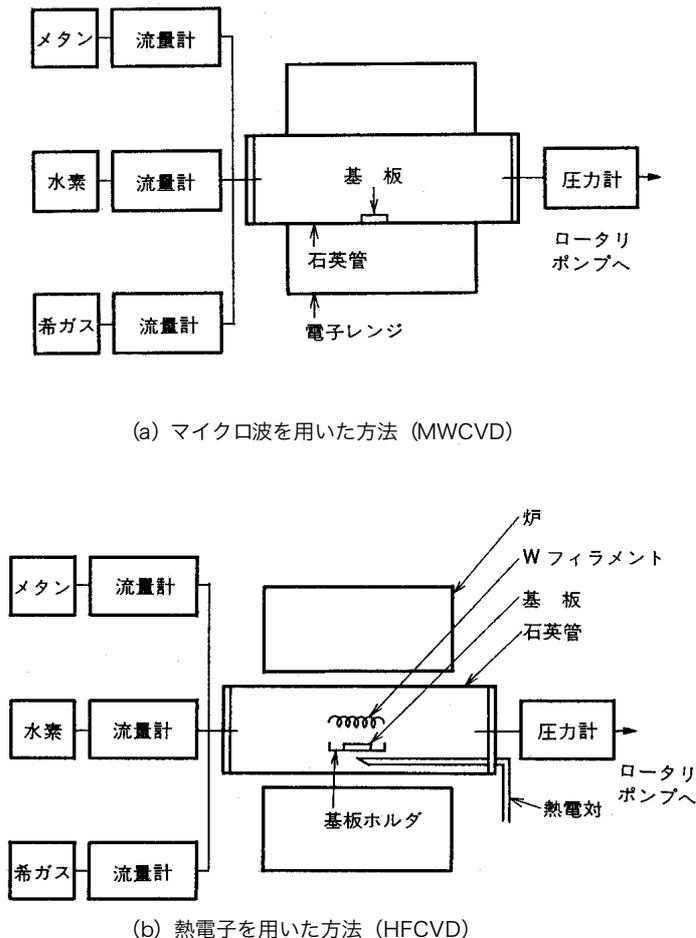


図1 ダイヤモンドの気相合成における2つの方法

た場所から採集した試料にみられることや、ダイヤモンドの結晶軸の配向性（C軸がそろっている）などから、衝撃説を提唱した。両者の説の間には激しい論争があった。ダイヤモンドをつくるには月サイズの母天体を考えなければならない。しかし、月ほどの大きさの天体は、隕石の故郷であると考えられている小惑星帯では大きすぎる。このことから、だんだんと衝撃説の方が優位になっていった。

ダイヤモンドの気相合成実験から——気相成長説の提唱

一方、ダイヤモンドは高温高压下で合成されるばかりでなく、低压下で水素とメタンから気相合成することができる。我々は希ガス雰囲気下でのダイヤモンドの気相合成実験から、ここ数年ユレイライト中のダイヤモンドの気相成長説を提唱してきた。以下はその研究経過である。

1. ユレイライト中のダイヤモンドには希ガスが含まれているが、共存するグラファイトには希ガスが含まれていない。このことは、従来から知られていたが、大変不思議なことであった。衝撃説ではダイヤモンドはグラファイトから衝撃により生じたわけだが、最初希ガスを含んでいないグラファイトが、なぜダイヤモンドに変わった時に希ガスを含むようになるのであろうか？そこで、我々は、ダイヤモンドの気相合成を試み、希ガスがどのように取り込まれるかを調べるこ

が明らかに異なっており、太陽系形成以前から存在した presolar grain であると考えられている（表1）。

ダイヤモンドの成因をめぐって

ユレイライトおよび鉄隕石中のダイヤモンドについては太陽系内での形成であることは間違いないのだが、その成因については長い間激しい論争が行われてきた。隕石は、過去に大きな母天体を形成していたと考えられている。Urey (1956) は、ダイヤモンドは高温高压で生成されることから、隕石母天体内部の静水圧下でダイヤモンドが生じたと考えた。彼は、ダイヤモンドが生成される圧力から逆に母天体の大きさを推定しようとしたのである。しかし、Lipschutz and Anders (1961) は、鉄隕石キャニオン・ダイアブロ中のダイヤモンドが特に衝撃を強く受け

とにした。最初に行った実験は、Arを含む水素とメタンの混合ガス雰囲気下で、家庭用電子レンジを改良しマイクロ波を用いてダイヤモンドを気相合成(CVD)、取り込まれたAr量を測定するというものであった。実験によると、CVDダイヤモンドには希ガスが大量に取り込まれていたが、CVDグラファイトには希ガスがはいっていなかった。我々はこの結果に喜んで、すぐにユレイライトのダイヤモンドは気相成長したという論文を書いた(Fukunaga et al., 1987)。太陽系の初期にダイヤモンドが気相成長したということなので、ユレイライトのダイヤモンド中の $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比が非常に低いということもうまく説明できる。

2. 次に比較の意味で、衝撃合成ダイヤモンド中の希ガスを調べることにした。衝撃合成のダイヤモンドは市販されている。フランスのデュポン社の衝撃合成ダイヤモンドと、日本油脂株式会社の原材料のグラファイトと衝撃合成ダイヤモンドについて、質量分析計による希ガス測定をした。その結果、原材料のグラファイトには希ガスがはいっていないにもかかわらず、衝撃合成ダイヤモンドには大量に希ガスが取り込まれていることがわかった(Matsuda and Nagao, 1989)。希ガスは、衝撃の際にダイヤモンドから押し出されるのではなく、むしろ押し込まれるのである！

我々はこの結果に大変驚いた。このことは、ユレイライト中の希ガスの性質が衝撃説でも気相成長説のどちらでも説明できることを意味していたからである。

しかし、衝撃合成ダイヤモンド中の希ガスの元素存在量の相対比は、大気とほぼ同じで、元素分別を起こしていない。一方、ユレイライトダイヤモンド中の希ガスの存在度は、太陽系存在度に対して重い希ガスほど濃縮したパターンをしており、希ガスのイオン化エネルギーと相関がある。我々は、すぐに全希ガスの雰囲気下でのダイヤモンド合成を試みることにした。

3. ダイヤモンドの気相合成には、原料ガスの分解にマイクロ波を用いる方法(MWCVD)以外に、フィラメントに通電して熱電子を用いる方法(HFCVD)がある。我々は、今度はこの2種の方法で全希ガスの雰囲気下でダイヤモンドを合成した(図1)。その結果、また驚いたことに、MWCVDダイヤモンドには大量の希ガスが含まれていたが、HFCVDダイヤモンドには希ガスが全然入っていなかった(Xeにして6桁もの差がある!)。MWCVDダイヤモンド中の希ガスは合成時の雰囲気ガスと比べてArからXeにかけて大きく分別しており、ユレイライトのパターンともよく合う。また、希ガスのイオン化の割合の理論式ともよく合った。これらのことは、気相成長ダイヤモンドの希ガスの取り込み機構が、希ガスのイオン化、そしてイオンインプランテーションであることを示唆している(HFCVDダイヤモンドに希ガスが入らないのは電子温度の違いによる!)。我々は、ユレイライトのダイヤモンドのさまざまな性質から気相成長説を主張した(表2)。原始太陽系星雲ガスでは水素が主成分である。炭素は温度が高いときには一酸化炭素に形態をとっているが、温度が下がるにつれメタンになる。ダイヤモンドを合成するには、炭素の形態として sp^3 軌道をもったメチル基のようなもののほうが都合がよい。熱力学的な計算によれば、ダイヤモンドを室内で合成するような温度で、まさに原始太陽系星雲では一酸化炭素からメタンができることになる。また、太陽系内でのイオン化の機構としては、宇宙線や放電現象が考えられる。ユレイライトのマトリックスにある炭素物質はRe、Ir、Wなど難揮発

表2. ユレイライト中のダイヤモンドについての
気相成長モデルと衝撃説の比較

	気相成長説	衝撃説
1. 結晶の選択方位	O.K.	O.K.
2. ロンズデーライト	O.K.	O.K.
3. 希ガス		
a) 捕獲効率	O.K.	None
b) 分別パターン	O.K.	None
c) 低い $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比	O.K.	None
d) シリケイトに希ガスがない	O.K.	None
4. ダイヤモンドの存在と衝撃 の強さの関係	?	O.K.
5. ラマンスベクトル	O.K.	?

性元素に富んでおり、Ni、Au などの中期凝縮元素に乏しく、C や希ガスなどの揮発性元素に富んでいる。このことは Re、Ir、W 等の上にダイヤモンド（そしてグラファイト）が気相成長したというモデルで非常にうまく説明できる。ユレイライトの酸素のデータは Allende の勾配 1 に近い混合線上に乗る。このことは、ユレイライトの同位体および化学的性質が火成作用によるものでなく、星雲ガスからの直接的なものであることを示唆している。以上に述べたような、太陽系星雲ガスから直接炭素物質が気相成長したというモデルは、ユレイライトから得られている酸素の同位体データとも一致する (Matsuda et al., 1991)。

4. 一方、希ガスが大量に入るといふ衝撃合成ダイヤモンドの測定結果にも我々は大変興味があったが、市販の試料ではダイヤモンドの合成条件がよくわからない。そこで、衝撃合成ダイヤモンド中への希ガスの取り込み機構をさらに詳しく調べるため、東北大学金属材料研究所で共同実験を行い、取り込まれた希ガスの量と衝撃圧、原材料の空隙率との関係を詳細に調べた。その結果、またまた面白いことに、希ガスは、衝撃合成時に密閉容器を用いた時にはダイヤモンドに取り込まれるが、開放容器を用いた場合には取り込まれないことがわかった。要するに、衝撃合成ダイヤモンドに希ガスが取り込まれる場合もあるし、取り込まれない場合もあるのである！ 密閉容器を用いた衝撃合成ダイヤモンドに取り込まれる希ガス量は衝撃圧や空隙率とも相関がなかった。その結果、希ガスの取り込み効率を考えた時にも、ユレイライト中のダイヤモンドの起源は、やはり気相成長説の方でしか説明できない。なお、この実験を通して、衝撃合成ダイヤモンドは空隙のすぐ近傍の hot spot でダイヤモンドが生成されること（それゆえ、ダイヤモンドの収率も衝撃圧よりも原材料の空隙率との相関の方がよい）がわかった。衝撃ダイヤモンドの生成はグラファイトのマルテンサイト転移よりも融解・再結晶を経て生じるものであることが示された (Matsuda et al., 1995)。

5. では、最初の問題にもどって、なぜ CVD ダイヤモンドには希ガスが含まれるのに対して、CVD グラファイトには含まれないのであろうか。イオンインプラネーションが希ガスの取り込みに関係しているなら、ダイヤモンドとグラファイトで差があるのであろうか。我々は、希ガ

スのはっていないダイヤモンドとグラファイトを希ガスのグロー放電中にいれ、取り込まれる希ガス特性を調べた (Matsuda and Maekawa, 1992)。イオンインプランテーションされた希ガスは、グラファイトでは低温 (800C) でほとんど脱ガスされるのに対し、ダイヤモンドの方はより高い温度まで安定であった。気相合成時の温度を考慮すると、CVD ダイヤモンドは希ガスを取り込みながら次々と成長していくことになるが、CVD グラファイトの方は脱ガスしながら成長していくのである。

以上、我々の研究経過をたどってみると、紆余曲折の道のりであった。最初、衝撃では希ガスは入らないという間違った先入感から始まり、マイクロ波を用いた気相成長のダイヤモンドをつくったので、幸運にもここまで研究を進めてくれたのである。もし、最初に熱フィラメントの実験をしていたら、気相合成のダイヤモンドにも希ガスは入らないものとして、最初のところで実験をやめていたであろう。また、最初に開放系での実験をしていたら、やはり、衝撃ダイヤモンドには希ガスは入らないと簡単に納得していただろう。しかし、予期せぬ結果に出くわし、我々はまた次の実験に進まざるを得なかったのである。このような紆余曲折の道のりの果てに真実を知るといのが、科学研究の面白さなのだろう。 (大阪大学理学研究科宇宙地球科学専攻)

論文紹介

40 億年の衝突年代を示す火星起源隕石と火星のクレーター形成史

Ash, R.D., Knott, S.F., and Turner, G., 1996, A 4-Gyr shock age for a martian meteorite and implications for the cratering history of Mars. *Nature*, 380, 57-59.

SNC隕石の1つであるALH84001の鉱物学的・化学的研究、ならびに同位体分析などによって、この隕石が火星から来た岩石であることが確かめられたが、ALH84001はいくつかの点で、他の火星起源隕石とは明らかに異なっている。すなわち、少なくとも2回の衝突変形をうけ、また熱変成作用や、水による変質作用をうけるなど、複雑な地質学的歴史を示しているのである。このことから、この隕石は形成年代もかなり古いと考えられてきたが、実際Sm-Nd法、Rb-Sr法などによる年代測定の結果、マグマからの結晶化年代は45.6億年であることが示された (E. Jogoutz et al., 1994; L.E. Nyquist et al., 1995)。

著者らは、この隕石の結晶化以後の衝突の歴史を ^{40}Ar - ^{39}Ar 年代測定法によって調べた (^{40}Ar - ^{39}Ar 年代測定法の詳細については、小嶋稔・斎藤常正編、1978、岩波講座地球科学6「地球年代学」、岩波書店、p.122~125などを参照されたい)。

表1. ALH84001の3つのサンプルの分析結果

Sample number	0.110	0.111	0.127
Weight (mg)	21.0	29.2	14.0
K (p.p.m.)	101	64	91
$^{40}\text{Ar}^*/\text{K} (\times 10^{-6})$	100.7 ± 0.9	98.4 ± 4.1	107.1 ± 5.7
Age (Gyr)	$4,010 \pm 14$	$3,940 \pm 70$	$4,110 \pm 90$

0.110は内部の変質していない小片、0.111は内部の変質した小片、0.127は内部にある炭酸塩にとむ変質した小片を示す。

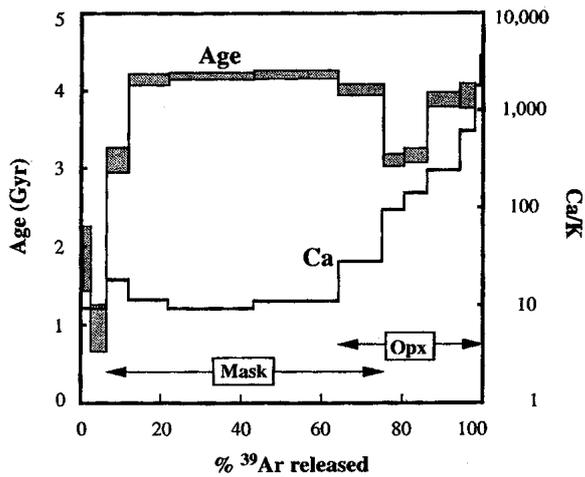


図1. (上) ALH84001.110における ^{39}Ar 放出量の割合と年代の関係。MaskとOpxはそれぞれ、マスクエリナイトと普通輝石の顕著な放出温度を示す。

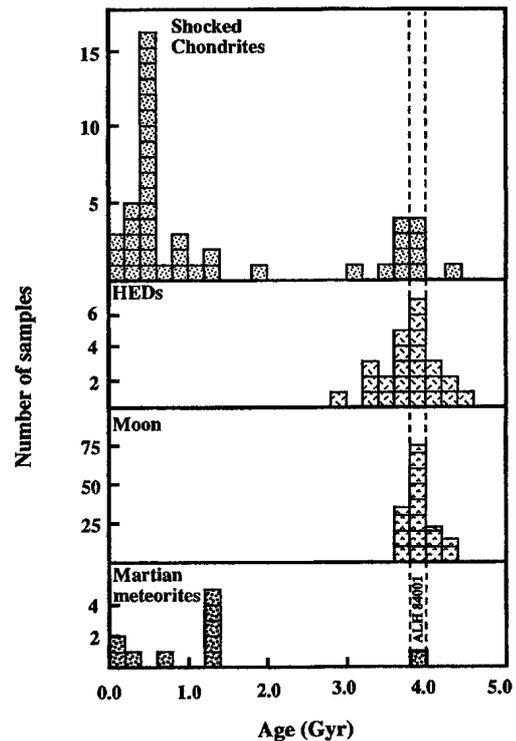


図2. (左) 各種隕石と月の高地の岩石の ^{40}Ar - ^{39}Ar 衝突年代。それぞれのプロットの目盛は2億年。HEDは年代の確かなものについて示す。

まず、ALH84001のサンプル小片3個(No. 0.110、0.111、0.127)を段階的に加熱し、各温度段階で脱ガスされた ^{39}Ar の割合からカリウムの量を求め、それに対応する年代を算出した。図1は、ALH84001.110についての段階的加熱による ^{39}Ar 放出量の割合と ^{40}Ar - ^{39}Ar 年代との関係を示したものである。他の2つのサンプルも基本的に同じパターンを示す。3個のサンプルについての結果は表1にまとめてある。図1で、低温域に低い年代値が現れているのは、衝突変成のさいに部分的にアルゴンの損失がおこったため、また高温域でも年代値が少低くなるのは、中性子照射のさいの ^{39}Ar のはね返りによるためであろう。これらのことから、最良の年代値は、 400°C でのAr脱ガス総量によって与えられる3.9–4.1Gyr(約40億年)となる(表1参照)。

この40億年という年代は、原始火星のクレーター形成期におこった衝突によるアルゴンの脱ガスを表していることは確かだと思われる。ALH84001の主なカリウム含有相であるマスクエリナイト(衝突の高温で溶けて生成した斜長石ガラス)は、このときおこった衝突脱ガスで生成した。あるいは放出物中における熱変成作用が脱ガスをおこしたのかもしれない。おそらくこの岩石は、火星の南半球に広がるノアキス代の古いクレーター地帯から、40億年前に放出されたのであろう。この古い火星岩石が示した3.9–4.1Gyrという衝突年代は、月の激しい衝突期の年代と一致し、また第4番小惑星ベスタに起源があるとされる一群のエコンドライト(ハワードイト、ユークライト、ダイオジェナイト群、HED隕石)の ^{40}Ar - ^{39}Ar 年代とも合う。また、衝突変成をうけた普通コンドライトの年代統計にもこの時期にピークがある(図2)。これらのデータから、約40億年前に内部太陽系全体にわたってはげしい衝突がおこったにちがいないといえる。たった1個の古い火星起源隕石から結論めいたことをいうにはまだ問題があるとはいえ、火星もこうしたはげしい衝突の標的になっていたのだろう。さらに確かなことは、古い火星起源隕石の新たな発見と、火星その他の内部太陽系の天体からのサンプルリターンに待たなければならない。

(小森長生)

論文抄録

金星における爆発的火山活動の可能性

Fagents, S.A., and Wilson, L., 1995, Explosive volcanism on Venus: Transient volcanic explosions as a mechanism for localised pyroclast dispersal. *Jour. Geophys. Res.*, 100, E12, 26327-26338.

金星表面の気圧の高い環境下では、プリニー式のような大噴火が連続的に起こることは考えにくい。しかし、火道下に高温高压のガスが蓄積された場合には、ブルカノ式の爆発的噴火は起こりうると考えられる。著者は金星の物理的環境条件下で爆発的噴火が起こる可能性をいろいろなモデルにもとづいて考察した結果、大きなブロック状の破砕物が火道から1 km オーダーの距離まで飛散しうることを示した。金星表面に火砕堆積物と思われる物質がかなり分布していることから、ブルカノ式噴火がおこった可能性は大きい。(K)

金星表面における巨大放射状岩脈群の形成と金星の表面進化

Grosfils, E.B., and Head, J.W., 1996, The timing of giant radiating dike swarm emplacement on Venus: Implications for resurfacing of the planet and its subsequent evolution. *Jour. Geophys. Res.*, 101, E2, 4645-4656.

金星表面には118の巨大放射状岩脈群が分布する。岩脈群に累重する衝突クレーターの分布密度は 1.80 ± 0.57 個/ 10^6 km²で、これは金星全面の平均値(2.01 ± 0.14 個/ 10^6 km²)よりもやや低い。これらのことから、巨大放射状岩脈群は、広範な火山活動による表面更新が衰えた期間中か、その少しあとに形成されたと考えられる。マグマの上昇と貫入による岩脈群の形成は、現在の重力異常や地形の分布などとも密接に関係しているとみられる。(K)

ガニメデとエンケラドスの火山構造物

Schenk, P.M., and Moore, J.M., 1995, Volcanic constructs on Ganymede and Enceladus: Topographic evidence from stereo images and photogrammetry. *Jour. Geophys. Res.*, 100, E9, 19009-19022.

ボイジャーのステレオ画像を用いてガニメデ表面の火山地形を調べた結果、従来知られていなかったものも含めて7つの主要な火山形態を識別した。最も古い地形は暗い地域にある頂部が平坦なドームで、同種のもはエンケラドスにもみられる。地球上のカルデラに似た地形もある。最も若い火山物質は多重リング構造 Gilgamesh の床に流れ出した溶岩流である。厚さ1 km に達するこの火山物質はガニメデ表面で確認された中～高粘性物質の噴出の初めての事実である。(K)

始源的な隕石母天体における早期の水の活動

Endress, M., Zinner, E., and Bischoff, A., 1996, Early aqueous activity on primitive meteorite parent bodies. *Nature*, 379, 701-703.

最も始源的で未分化の隕石とされるC Iコンドライトでさえも、原始太陽系星雲から集積後の早い時期に変質をおこした事実がある。筆者らはOrgueilとIvunaの2つのC Iコンドライトに含まれる炭酸塩中の過剰⁵³Cr(短寿命の⁵³Mnの壊変生成物)を測定し、これらの隕石の母天体で液体の水による変質作用がおこったことを確かめた。その時期は母天体の形成後2000万年以内で、これは最も初期の化学進化の過程である。(K)

チェサピーク湾の衝突構造と北米テクタイトの起源

Koeberl, C., Poag, C.W., Reimold, W.U., and Brandt, D., 1996, Impact origin of the Chesapeake Bay structure and the source of the North American tectites. *Science*, 271, 1263-1266.

地震波探査、重力探査、深層ボーリングなどによって、アメリカ合衆国バージニア州のチェサピーク湾の地下に、直径90kmの衝突クレーター（3550万年前に形成）が埋もれていることがわかった。クレーターを満たすインパクトメルトなどの碎屑物の特徴から、北アメリカ産テクタイトはこの衝突構造を起源にしているものと考えられる。 (K)

INFORMATION

●電子情報通信学会宇宙応用特集『月シンポジウム』

上記学会の宇宙・航行エレクトロニクス研究会の主催で、主に月探査・開発にかかわる技術的問題についての講演があります。

期 日：6月28日（金）10:20～17:35

場 所：宇宙開発事業団 筑波宇宙センター宇宙実験棟大会議室（つくば市千現2-1-1）

[東京駅八重洲口にてつくばセンター方面高速バスに乗車、並木1丁目で下車（所要時間1時間30分）、常磐線荒川沖駅下車、つくばセンター方面バスに乗車、宇宙センター前下車（所要時間約20分）]

連絡先：宇宙・航行エレクトロニクス研究専門委員 前田惟裕（NASDA） TEL.03-5470-4222、FAX.03-5402-6514、E-mail: MAEDA.KOREHIRO@NASDA.GO.JP

●平成8年度科学衛星・宇宙観測シンポジウム

将来の月・惑星探査ミッションに関連した講演が行われます。2日（火）にはLUNAR-A（月）、PLANET-B（火星）、MUSES-C（小惑星）、H-IIによる大型月探査の講演があります。

期 日：7月1日（月）10:00～3日（水）18:00

場 所：宇宙科学研究所本館2階会議場

連絡先：宇宙科学研究所研究協力課共同利用係 TEL.0427-51-3911（内）2234

●惑星科学フロンティアセミナー&夏の学校'96

毎夏恒例の行事です。フロンティアセミナーのテーマは「リモートセンシングと惑星科学」、夏の学校のテーマは「惑星地球の化学組成」です。どちらも5～7人の研究者にそれぞれ1～2時間にわたってたっぷりと講演していただきます。

期 日：セミナー 7月19日（金）13:00～21日（日）12:00

夏の学校 7月21日（日）13:00～24日（水）12:00

場 所：修善寺ユースホステル（静岡県田方郡修善寺4279-152 TEL:0558-72-1222）

参加費：セミナーは6000円、夏の学校は3000円、宿泊・食費（1泊3食）は5200円/日

参加申し込み：東京大学理学部地球惑星物理教室内 惑星科学夏の学校'96事務局

FAX:03-3818-3247、E-mail:wakusei96@gpsun01.geoph.s.u-tokyo.ac.jp

●第29回月・惑星シンポジウム

月・惑星の起源、進化、環境などに関連した多方面の研究成果が報告されます。なおシンポジウムの直前の8月5日（土）～7日（水）までは、日米惑星探査ワークショップが開催されます。

期 日：8月8日（木）～10日（土）

場 所：宇宙科学研究所本館2階会議場

連絡先：宇宙科学研究所 水谷仁 TEL.0427-51-3911（内）2515

編集後記：上記のように、今年の夏は例年以上に惑星科学に関するさまざまな行事が開催されます。それだけ日本の惑星科学が盛んになってきたことを実感します。地質の研究者・学生の皆さんはフィールドワークもこの時期に行うことが多く、日程の調整に頭を悩ますほどではないでしょうか。どうか有意義な夏をお過ごしください。 (S)