

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26287138

研究課題名(和文)地球深部における多結晶ダイヤモンドの起源と結晶化メカニズムの解明

研究課題名(英文)Origin and crystallization mechanism of polycrystalline diamonds in the deep Earth

研究代表者

大藤 弘明(Ohfuji, Hiroaki)

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・教授

研究者番号：80403864

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,300,000円

研究成果の概要(和文)：これまで研究例が少なく、起源や成因について未知の部分が多かった多結晶ダイヤモンド(バラス、カーボナード)について、微細組織観察と内部包有物の記載、化学分析を行った。それらの多結晶ダイヤモンドの多くは、海洋地殻物質が地球深部へと供給される沈み込み帯沿いの流体(高過飽和なC-H-O流体)に富んだ環境で生成され、流体の流れ場(静的か移流的か)によって異なる結晶化組織を形成する可能性が高いことを明らかにした。さらに、ロシアの巨大隕石孔中より、天然で初めての例となるナノ多結晶ダイヤモンドを見出し、その生成メカニズムも明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We studied the microtexture and inclusions of polycrystalline diamonds (ballas and carbonado) to understand their origin and formation mechanism in the deep mantle. We found that most of them were formed in the subduction zone where crustal (oceanic) materials are supplied by slab subduction and C-H-O fluid (highly supersaturated with carbon) is dominated. The crystal growth and resulting microtexture seem to depend largely on the hydrodynamics (still or advective) of the growth media. Furthermore, we found, for the first time, a natural counterpart of nano-polycrystalline diamond, which is synthesized by high pressure and high temperature experiment and known to have superior hardness and mechanical properties, from a large impact crater in Russia and revealed the formation mechanism.

研究分野：鉱物学

キーワード：多結晶ダイヤモンド バラス カーボナード 包有物

1. 研究開始当初の背景

宝飾用とから工業用途まで我々の生活に欠かせない天然のダイヤモンドは、地球深部のマントルで生成し、キンバーライトなどのマグマによって超高速で地表へと運搬される。近年の包有物の記載研究や実験的研究から、そのような地球深部由来のダイヤモンド(単結晶)の多くは揮発性成分に富む流体中で生成する分かってきた。一方、天然には多数の微結晶の集合よりなる多結晶ダイヤモンドも普遍的に産出するが、単結晶ダイヤモンドと比較するとその記載的研究は極端に少ない。特に、球晶体として産するバラスや黒色不定形を呈するカーボナードについては、その鉱物・結晶学的特徴や生成環境、結晶化メカニズムについては未知な部分が多かった。

一方で、巨大隕石が地球に衝突した際にもその衝撃(高温高压)によって多結晶ダイヤモンド(インパクトダイヤモンド)が生成されることは知られていたが、その微細構造や結晶特性の詳細や生成プロセスも、十分に理解されていなかった。

2. 研究の目的

本課題では、多結晶ダイヤモンドのうち、特にバラスおよびカーボナードを対象として、その微細組織や結晶方位分布、内部包有物などの記載、分析を通して、それらの結晶化メカニズムと生成環境の詳細を明らかにすることを目的とする。また、同じく未知の部分の多い隕石衝突によって生じた多結晶ダイヤモンド(インパクトダイヤモンド)生成プロセスについても理解を深める。

3. 研究の方法

研究試料として、多結晶ダイヤモンドであるバラス(球晶体、アフリカ産)およびカーボナード(黒色塊状、中央アフリカ産、ブラジル産)、またロシア Popigai クレーター産のインパクトダイヤモンドを用いた。微細組織の観察のため、各試料を近赤外レーザーにて切断後、ダイヤモンドペーストを用いた機械研磨および Ar イオンビーム(クロスセクションポリッシャ)を用いたイオン研磨により、鏡面研磨面を作成した。

研磨断面における微細組織の観察は、電解放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用い、包有物等の化学組成分析にはエネルギー分散 X 線分光(EDS)法を用いた。また、バラスおよびカーボナードについては後方散乱電子線回折(EBSD)法を用いて構成するダイヤモンド粒子の結晶方位分布を調べた。

また、結晶内部に伴われる転移や内部包有物の記載、分析は、EDS 検出器を備えた電解放出型透過電子顕微鏡(TEM)を用いて行った。TEM 観察のための試料作製には、収束イオンビーム加工機(FIB)を用いた。

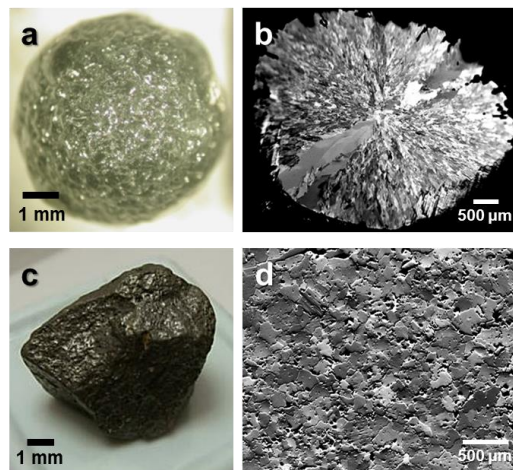


図 1. 天然多結晶ダイヤのバラス(上)とカーボナード(下)の外観と内部組織(結晶方位コントラスト像)

4. 研究成果

(1) バラスの微細組織と結晶特性

球晶状のバラスの中心を通る大円断面と縁辺部に近い小円断面の2つの断面を作成し、バラスの内部における三次元的な結晶分布について検討を行った。その結果、バラスを構成する針状~柱状結晶には(隣り合う結晶との間に)比較的低角(多くは $10\sim 20^\circ$ 以下)のミスオリエンテーションが高頻度で伴われることを見出し、バラスの結晶成長が、大きな濃度高倍を駆動力とした伸長成長と、結晶格子のミスフィットによって生じる積層欠陥を起点とした分枝形成(ブランチング)によって進行することを明らかにした。

また、ミスオリエンテーションの程度にはバラエティがあり、バラス全体で見た場合の結晶方位は、単結晶様の強い選択配向を示すものから、ほぼランダムのものでバラエティが存在することも分かった。これらの違いは、結晶の成長駆動力の程度(成長流体における過飽和度の程度)であると考えられ、駆動力が大きくなるにつれて、単結晶→キューボイド→バラス(多結晶)へと結晶化組織が変化する可能性が高いことが分かった。

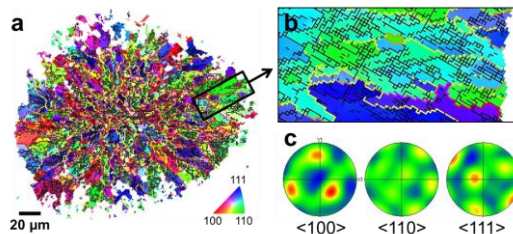


図 2. バラスにおける結晶方位分布(a, b)と極点投影図(c)

(2) カーボナードの微細組織と結晶特性

長い間、その起源と成因が未解明のままとなっているカーボナードの微細組織と構成粒子の結晶方位分布について、電子顕微鏡およびEBSDを用いて検討を行った。その結果、カーボナードは、径 $100\mu\text{m}$ 以上の比較的大

きな結晶が集合する周囲を、数~10 ミクロン程度の微細な結晶の集合が取り巻く不揃いなモザイク状の組織を有し、全体として結晶方位はランダムであることが分かった。また、各結晶粒子の境界は直線的ではなく、ジグソーパズルのように複雑に入り組んでいることも分かった。これらの特徴より、カーボナードにおけるユニークな多結晶組織は、衝撃や剪断応力下で生じた変形組織ではなく、高い成長駆動力下で起こった非平衡成長組織（初生的組織）であることを明らかにした。

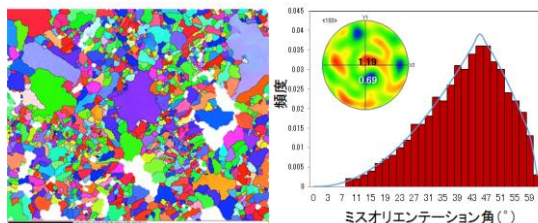


図3. カーボナードにおける結晶方位分布（左）とミスオリエンテーション角分布と極点投影図（右）

(3) カーボナードの内部包有物

従来研究では、カーボナード中には初生的な包有物はほとんど含まれないと言われていたが、本研究において試料断面の高分解能観察を行ったところ、普遍的に初生的包有物が含まれることが分かった。

カーボナード中には、構成粒子の粒内に含まれる1次包有物と、構成粒子の粒界や空隙部に含まれる2次包有物に分けられた。1次包有物のほとんどは直径数百 nm ほどの負晶として含まれており、内部にはしばしば析出鉱物が含まれており、産状から結晶成長時に取り込んだ流体/メルト包有物である可能性が高い。FIB を用いて負晶中の析出鉱物を横切るように薄膜を切り出し、TEM-EDS を用いて調べたところ、析出鉱物は、主に Mg, Fe, Ca, Al に富んだザクロ石（メジャーライト的）およびフェンジャイト、ルチル、燐灰石、シリカ鉱物、岩塩（NaCl）であることが分かった。これらの鉱物相および構成元素はバルクマントル起源というよりはむしろ海洋地殻物質（エクロジャイト）を連想させるもので、地球深部におけるカーボナードの形成には、海洋地殻物質と水成分に富んだ流体（C-H-O 流体）が密接に関与している可能性が高い。

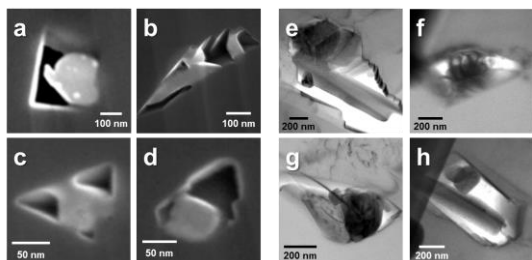


図4. カーボナード中に含まれるナノ包有物（負晶と内部の析出鉱物）a-d: SEM 像, e-h: TEM 像

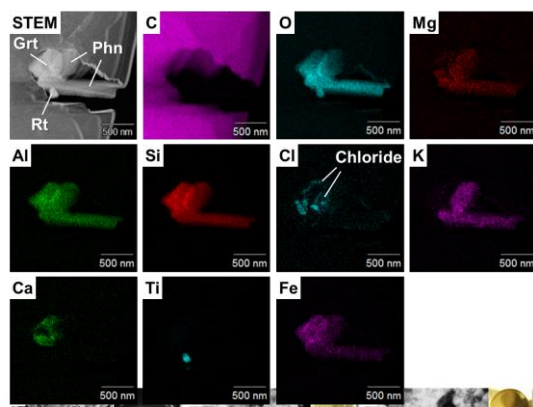


図5. カーボナード中のナノ包有物のSTEM-EDS マップ. 負晶中にはザクロ石(Grt), フェンジャイト(Phn)およびルチル(Rt)が析出している.



Popigaiクレーター産インパクトダイヤモンド 合成ナノ多結晶ダイヤモンド

(4) 地球深部における多結晶ダイヤモンドの生成プロセス

代表的な多結晶ダイヤモンドであるバラスとカーボナードの微細組織観察と内部包有物の記載を通して、地球深部における両者の結晶化メカニズムについて検討を行った。

両者の微細組織の点で大きく異なり、バラスは針状~柱状結晶の放射状集合であるのに対して、カーボナードは粒状結晶よりなるモザイク状組織を示す。結晶成長理論に基づいて考察をすると、これらの組織の違いは、それぞれの多結晶ダイヤモンドが晶出した流体の運動に依存するとする新しいモデルを考案した。流れのない静的な流体中で結晶化した場合、溶液中には急な濃度勾配が生じ、結晶成長は拡散によって律速され、各結晶は中心から外側に向かって伸長成長し、バラスのような球晶体が形成される。一方、流れのある流体環境の場合、結晶表面を取り巻く拡散境界層は薄くなり、成長は拡散により律速されず、多数の等粒状の結晶が生成する。この際、成長速度は粒径に比例して加速し、結果としてカーボナードのような不揃いなモザイク組織を形成すると考えられる。

このモデルと内部包有物の観察の結果を踏まえると、バラスやカーボナードなどの多結晶ダイヤモンドの多くは、海洋地殻物質が地球深部へと供給される沈み込み帯沿いの流体（C-H-O 流体）に富んだ環境において生成される可能性が高いといえる。単結晶ダイヤモンドの生成と異なる点は、成長駆動力の程度（つまりは溶液の過飽和度の程度）であると考えられる。地球深部においてそのような条件は、マントル物質や地殻物質と流体の間の交代作用や酸素フガシティーや温度の異なる流体の混合などによって与えられるかもしれない。

(5) インパクトダイヤモンドの微細構造と結晶化プロセス

上述した地球深部起源の多結晶ダイヤモンドの記載、分析に加えて、巨大隕石が地球

に衝突した際に生じる大規模なクレーター中に天然では初めての例となるナノ多結晶ダイヤモンドを偶然発見した。

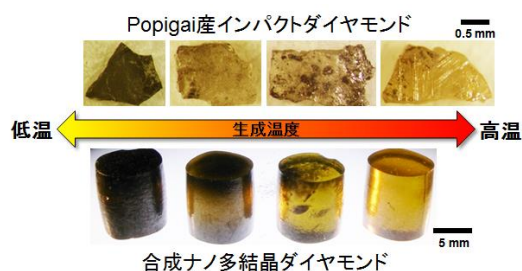


図6. Popigai クレーター産のインパクトダイヤモンド(天然版 NPD)(上)と高圧合成 NPD(下)

ナノ多結晶ダイヤモンド (NPD) は高温高圧下においてグラファイトを直接変換させることによって合成される, 高い硬度と優れた機械特性を有する. 直径数十 nm の微細な結晶の緻密な集合よりなる NPD のナノ多結晶組織は, 地球深部より産するマントルダイヤモンドには見られないユニークな組織である. 今回, ロシア, 中央シベリアに位置する Popigai クレーター中より採集されたダイヤモンド試料の微細組織を詳しく調べたところ, 同試料が直径 5-50 nm ほどの粒状結晶より構成される等粒状~モザイク状の阻止帯を示し, 高圧合成によって得られる NPD と酷似した特徴を持つことが分かった.

Popigai クレーターにおける天然版 NPD の形成は, もともと周囲の変成岩中に含まれていたグラファイト (多くは単結晶) が, 隕石衝突の際の高温高圧によってダイヤモンドへ直接変換したものと解釈される. この際, 衝突による高温高圧状態が保持された時間が僅か数十ミリ秒と短時間であるため, 粒成長が抑制され, 特徴的なナノ多結晶組織が生み出された可能性が高い.

これらの成果については, Scientific Reports 誌に論文発表するとともに, プレス発表を行った. その結果, 新聞や TV, インターネットなどのマスメディアにも大きく取り上げられた.

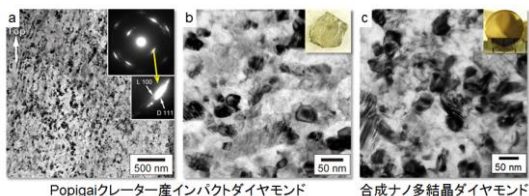


図7. Popigai クレーター産の天然 NPD (a, b) と高圧合成 NPD (c) の TEM 像

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 17 件)

1. O.V. Shchepetova, A. Korsakov, D. Mikhailenko, P. Zelenovskiy, V. Shur, H. Ohfujii (2017) Forbidden mineral assemblage coesite-disordered graphite in

diamond-bearing kyanite gneisses (Kokchetav Massif). Journal of Raman Spectroscopy, in press.

2. H. Kadobayashi, H. Hirai, H. Ohfujii, Y. Kojima, Y. Ohishi, N. Hirao, M. Ohtake, Y. Yamamoto (2017) Transition mechanism of sH to filled-ice Ih structure of methane hydrate under fixed pressure condition, Journal of Physics: Conference Series, in press.
3. H. Ohfujii, M. Nakaya, A.P. Yelissev, V.P. Afanasiev, K.D. Litasov (2017) Mineralogical and crystallographic features of polycrystalline yakutite diamond. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 112, 46-51.
4. H. Kagi, D.A. Zedgenizov, H. Ohfujii, H. Ishibashi (2016) Micro- and nano-inclusions in a superdeep diamond from São Luiz, Brazil. Geochemistry International, 54, 834-838.
5. H. Ishibashi, H. Kagi, S. Odake, H. Ohfujii, H. Kitawaki (2016) Relationships between textural and photoluminescence spectral features of carbonado (natural polycrystalline diamond) and implications for its origin. Geochemistry International, 54, 882-889.
6. H. Ohfujii, T. Irifune, K. D. Litasov, T. Yamashita, F. Isobe, V. P. Afanasiev, N. P. Pokhilenko (2015) Natural occurrence of pure nano-polycrystalline diamond from impact crater. Scientific Reports, 5, 14702.
7. H. Ohfujii, M. Yamamoto (2015) EDS quantification of light elements using osmium surface coating. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 110, 189-195.
8. T. Fujii, H. Ohfujii (2015) Pressure estimation using the 'diamond Raman scale' at low pressures in DAC experiments using a highly confocal Raman system. Measurement, Science and Technology, 26, 025501.
9. Y. Kono, C. Kenney-Benson, D. Hummer, H. Ohfujii, C. Park, G. Shen, Y. Wang, A. Kavner, C. Manning (2014) Ultralow viscosity of carbonate melts at high pressures. Nature Communications, 5, 5091.
10. D.A. Zedgenizov, H. Kagi, V.S. Shatsky, A.L. Ragozin (2014) Local variations of carbon isotopic composition in diamonds from Sao-Luis (Brazil): evidence for heterogeneous carbon reservoir in sublithospheric mantle. Chemical Geology, 363, 114-124.

[学会発表] (計 16 件)

1. 大藤弘明, 浅野奈津子, 鍵裕之, 包有物から探る多結晶ダイヤモンド, カーボナ

- ードの起源, 日本地球惑星科学連合 2017 年大会, 2017 年 5 月 21 日, 幕張メッセ (千葉)
2. H. Ohfuji, Diamond formation from magnesite in the presence of C-H-O fluid under high pressure and temperature, International Symposium "Advances in High-pressure Research-III: Towards Geodynamic Implications-2016", Novosibirsk, Russia (August 29, 2016)
 3. H. Ohfuji, S. Ikawa and T. Kimura, Diamond formation from magnesite in the presence of C-H-O fluid under high pressure and temperature, Goldschmidt 2016, Yokohama (June 28, 2016)
 4. H. Kagi, N. Shiraishi, H. Sumino, N. Asano, H. Ohfuji, R. Senda, K. Suzuki, Mantle origin of natural polycrystalline diamond, carbonado, inferred from inclusion chemistry, Goldschmidt 2016, Yokohama (June 29, 2016)
 5. H. Ohfuji, Experimental study on the graphite-diamond transformation and its implication for the formation mechanism of natural impact diamonds, DCO (Deep Carbon Observatory) Symposium in Yokohama, Pacifico Yokohama Conference Center, Japan (June 26, 2016) (招待講演)
 6. 大藤弘明, 中谷元祐, Litasov Konstantin, Afanasiev Valentin, Yelissev Alexander, 多結晶ダイヤモンド Yakutite の鉱物結晶学的特徴とその起源, 日本地球惑星科学連合 2016 年大会, 2016 年 5 月 25 日, 幕張メッセ (千葉)
 7. 浅野奈津子, 大藤弘明, 鍵裕之, 天然多結晶ダイヤモンド, カーボナードの鉱物結晶学的記載と成因の考察, 日本鉱物科学会 2015 年年会・総会, 2015 年 9 月 25 日, 東京大学
 8. 鍵裕之, 白石智子, 角野浩史, 仙田量子, 鈴木勝彦, 浅野奈津子, 大藤弘明, オスミウム同位体組成と微細組織からみた天然多結晶ダイヤモンド (カルボナード) の起源—地殻炭素の地球深部へのリサイクル, 日本地球化学会 2015 年年会, 2015 年 9 月 18 日, 横浜国立大学 (基調講演)
 9. H. Ohfuji, Microtexture and formation mechanism of impact diamonds from the Popigai crater, Russia, International Seminar "High-Pressure Mineralogy: Theory and Experiment", Moscow, Russia (October 22, 2015)
 10. H. Ohfuji, Y. Takeda, H. Kagi, S. Fukura, Crystallization process of polycrystalline "ballas" diamonds, International Diamond School, Bressanone-Brixen, Italy (January 27-31, 2015)

[図書] (計 0 件)

該当なし

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

該当なし

○取得状況 (計 0 件)

該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大藤 弘明 (OHFUJI, Hiroaki)

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・教授

研究者番号: 80403864

(2) 研究分担者

井上 徹 (INOUE, Toru)

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・教授

研究者番号: 00291500

鍵 裕之 (KAGI, Hiroyuki)

東京大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 70233666

(3) 連携研究者

該当なし

(4) 研究協力者

角谷 均 (SUMIYA, Hitoshi)

栗尾 文子 (KURIO, Ayako)

小島 洋平 (KOJIMA, Yohei)

竹田 侑平 (TAKEDA, Yuhei)

浅野 奈津子 (ASANO, Natsuko)

山下 智治 (YAMASHITA, Tomoharu)

中谷 元祐 (NAKAYA, Motosuke)

磯部 太志 (ISOBE, Futoshi)

Konstantin D. Litasov

Valentin P. Afanasiev

Nikolai P. Pokhilenko

Alexander P. Yelissev