

# ロシアの巨大隕石クレーターより天然版ナノ多結晶ダイヤモンドを発見

愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター

東京工業大学地球生命研究所

ロシア科学アカデミーN.V. Sobolev 地質鉱物研究所

## 【概要】

愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター（GRC）の大藤弘明准教授、入船徹男教授（東工大地球生命研究所（ELSI）兼務）ら、及びロシア科学アカデミーN.V. Sobolev 地質鉱物研究所の K.D. Litasov 教授らからなる日露共同研究チームが、シベリアの Popigai クレーターにおいて発見されたダイヤモンドの一部が、単結晶グラファイトから生成した純粋なナノ多結晶ダイヤモンドであることを明らかにしました。ナノ多結晶ダイヤモンドは、入船教授らが高温高圧実験技術を駆使して初めて合成（発明）された世界“最硬”のダイヤモンドですが（Irifune et al., Nature, 2003）、今回はその天然版ともいえる試料が発見されたことになります。

Popigai クレーターは直径 100km に及ぶ隕石クレーターであり、1970 年代にはその周辺にダイヤモンドが発見されていますが、その詳細については長い間謎でした。2012 年にロシア政府関係者により、このダイヤモンドは通常のダイヤモンドより硬く、また数兆カラットと極めて大量に存在する可能性があることが発表され、国際的にも注目を集めています。

大藤准教授・入船教授ら GRC のグループは、ロシア科学アカデミーの Litasov 教授らから 10 個の Popigai ダイヤモンドを入手し、GRC の最新の装置と高度な分析技術を用いてその特徴と生成過程を詳細に検討しました。この結果、これらのうち黄色味があった透明のダイヤモンドが、数 10 ナノメートルという極めて微粒の純粋なダイヤモンドからできている「ナノ多結晶ダイヤモンド」であり、隕石衝突時の超高压・高温によって地表付近に存在していた単結晶グラファイトが変化してできたことを突きとめました。本研究は、実験室で高压合成されるものと同様の純粋なナノ多結晶ダイヤモンドが天然にも存在することを明らかにした点で非常に重要です。

本研究成果はイギリス Nature 出版のオンラインジャーナル Scientific Reports の 10 月 1 日版において発表されます。 **報道解禁: 日本時間 10 月 1 日(木)18 時**

## 【研究の背景】

ダイヤモンドは炭素からなるグラファイト（石墨）の高压型鉱物で、大陸の地下深くに起源をもつ「キンバーライトマグマ」の噴出により地表にもたらされたものがほとんどです。一方、大きな隕石の衝突によりできた巨大クレーターにおいても、ダイヤモンドの存在が明らかにされており、これらのダイヤモンドは隕石衝突時の短時間の衝撃圧により生じたと考えられています。しかしこのようなダイヤモンドはそのほとんどが電子顕微鏡でようやく確認できる程度の大きさであり、また短時間の反応のためグラファイトなどの残留があるのが一般的です。

1940 年代にシベリアの奥地においてクレーター状の地形が発見され、その後 1960～70 年代にこ

れが隕石の衝突によるものであることが確認され、その地名から Popigai クレーターと名付けられました。1972 年にはこのクレーターの岩石中からダイヤモンドが発見されたとの報告がありましたが、その実態は謎にまつまれており、特に微細組織や結晶学的特性、生成メカニズムの詳細についても不明のままでした。

一方でごく最近 (2013 年)、ロシア政府関係者からの情報として Popigai ダイヤモンドが数兆カラットにのぼり大量に存在することや、通常のダイヤモンドに比べて 2 倍硬いといった情報がインターネット等を通じて流されました。

<http://phys.org/news/2012-09-popigai-russia-vast-untouched-diamond.html> (Phys. org)

<http://www.dailymail.co.uk/news/article-2204566/Russia-diamonds-Source-Siberian-asteroid-crater-supply-world-markets-3-000-years.html> (英・Daily Mail online)

<http://wired.jp/2013/02/20/russian-diamond-smorgasbord/> (wired.jp)

しかしこれらの情報の科学的根拠については、現在まで明らかにされていません。

## 【研究の成果】

大藤准教授・入船教授ら GRC のグループは、ロシア科学アカデミーの Litasov 教授らから 10 個あまりの Popigi ダイヤモンド (黒色～黄色味かかった透明な数ミリ程度の試料) を入手し、GRC の透過型電子顕微鏡を用いてその微細組織の詳細な観察を行いました。この結果、これらのうち特に黄色味かかった透明のダイヤモンドが、5~50 ナノメートル (1 ナノメートル=100 万分の 1 ミリメートル) という極めて微粒の純粋なダイヤモンドからできている「ナノ多結晶ダイヤモンド」であることを明らかにしました。この Popigai クレーターからの純粋なナノ多結晶ダイヤモンドは、入船教授らが報告した超高压合成により得られるナノ多結晶ダイヤモンド (通称「ヒメダイヤ」) と、色や透明度、またダイヤモンド粒子の大きさがそっくりなこともわかりました。

また、この Popigai 多結晶ダイヤモンドでは、構成ダイヤモンド粒子がランダムな方向を向いているヒメダイヤと異なり、微小なダイヤモンドがある方向に並んでいる傾向がある (配向性が強い) ことも見出しました。これまでに大藤准教授らは多様なカーボン原料を用いた場合のダイヤモンド合成実験を進めており、これらの結果と照合すると、このような配向性の強いナノ多結晶ダイヤモンドは、単結晶グラファイトが原材料であり、もともと地表付近にあったこのようなグラファイトから、隕石衝突の際の衝撃圧とそれに伴う高温により生成したことが明らかになりました。

GRC では住友電工 (株) との共同研究により、ヒメダイヤが通常の単結晶ダイヤモンドに比べて硬く、また耐熱性にも優れていることを明らかにし、同社から 2012 年に製品化もされています。Popigai ダイヤモンドのうち純粋なナノ多結晶ダイヤモンドの割合は不明であり、またその機械的特性も現段階では明らかではありません。しかし本研究は、超高压合成実験で得られたヒメダイヤとよく似た純粋なナノ多結晶ダイヤモンドが、天然にも存在することを明らかにした点で非常に重要です。

## 【今後の展望】

単結晶ダイヤモンドは、結晶の方向により大きく異なる硬さを持つことが知られています。多結晶ダイヤモンドはこのような方向依存性がなく、また粒径がナノサイズになるとヒメダイヤのように極めて硬くなることが知られています。今回見出された Popigai のナノ多結晶ダイヤモンドは、結晶の配向性が高く硬さの点では単結晶のように方向による違いがある可能性があります。これらの機械的特性の解明とともに、Popigai クレーターにおいてどの程度の割合で純粋なナノ多結晶ダイヤモンドが存在するのか、またダイヤモンドの産状や周囲の岩石・鉱物との関連などの詳細を明らかにすることが望まれます。

大藤准教授・入船教授らは、東京大学理学研究科附属地殻化学実験施設（GCRC）の鍵裕之教授らのグループとともに、日本学術振興会の支援を得て本年度から2年間に渡り日露共同研究を実施する予定であり、10月20～23日にはモスクワにおいてそのキックオフシンポジウムが開催されます。GRCは昨年モスクワ大学地質学部との間で学術交流協定も締結しており、今後これらを軸にして天然及び合成によるナノ多結晶ダイヤモンドの成因と特性について、更に研究が進むものと期待されます。

## 【用語解説】

### (※1) ナノ多結晶ダイヤモンド

2003年に愛媛大学GRCで発明された直径数十nmの微小なダイヤモンドの緻密な集合よりなる新しいタイプのダイヤモンド（通称“ヒメダイヤ”）。多結晶の集合よりなるため、単結晶ダイヤの弱点である特定の方向への割れ易さ（劈開性）が解消されており、単結晶ダイヤモンド（80～120 GPa）を凌ぐ高い硬度（120～140 GPa）を有する。2012年に共同研究先の住友電気（株）より超硬質工具として製品化されている。原料であるグラファイト（黒鉛）に15万気圧以上の高圧と2300℃以上の高温を印加することによって短時間（～20分）で合成される。

### (※2) 単結晶ダイヤモンド

天然では主に八面体の形をなしてキンバーライト中や超高压変成岩中より産出する。ダイヤモンドの生成には5万気圧以上の高い圧力が必要で、地球内部では150 kmよりも深部で生成する。実験室においても古くから（1950年代～）金属触媒を用いた高温高圧法や化学気相成長（CVD）法による合成が盛んに行われている。特定の方向へ割れやすい性質（劈開性）を有するため、その硬さは方位によって異なる。

### (※3) 隕石クレーター

隕石衝突によって地球表層に作られる円形の窪地地形。衝突によって瞬間的に高圧・高温環境がつけられるため、石英（SiO<sub>2</sub>）の高圧相であるコーサイト、ステショバイトやダイヤモンドなどの高圧鉱物が見つかることも多い。地球上最大の隕石クレーターは、南アフリカのフレデフォート・ドーム（直径約200 km）、2番目はカナダのサドベリークレーター、3番目は恐竜絶滅の要因とされるメキシコのチクシュループクレーター。

### (※4) 配向性

結晶の集合体において、各結晶粒子の特定の方位（例えば、サイコロ状結晶の場合、面の方位や角の方位など）が、特定の方向への程度向きを揃えているかの指標。特定の配向性が無い場合をランダムな集合と呼ぶ。結晶生成時、応力や温度勾配、濃度勾配などの物理科学的環境要因以外にも、原料物質と生成物質の結晶構造の関係性など、様々な要因によって配向性が現れることがある。

#### (※5)Popigai クレーター

ロシア・中央シベリアに位置する直径約 100 km のクレーターで、約 3,500 万年前の隕石衝突によって形成された。隕石クレーターとしては、地球上で 4 番目に大きい。クレーター内部およびその周囲には、隕石衝突によって形成された衝突角礫岩や衝突溶融岩が分布している。1970 年代にそれらの衝突岩中にダイヤモンドが含まれることが報告されていたが、その物質科学的特徴は詳しく調べられていなかった。最近（2012 年）、Popigai クレーター中のダイヤモンドの埋蔵量が数兆カラットにもものぼるとする情報がインターネット等を通じて発表され、再び注目を浴びている。

#### (※6)キンバーライト

通常のマグマよりもはるかに地球深部よりもたらされるマグマが固結してできた岩石で、ダイヤモンドを含むことが多い。ダイヤモンド鉱山で有名な南アフリカの街の名前（キンバレー）に由来する。地球深部から地表までを結ぶダイヤモンドの“運び屋”として重要な役割を果たしており、我々が宝石用、工業用などで利用する天然ダイヤモンドのほとんどが、キンバーライト中より産出する。

#### (※7)グラファイト

平面状に共有結合した炭素よりなる層状の鉱物で、1 気圧常温において安定。黒色不透明で硬度は極めて低く、その高圧相であるダイヤモンドとは対照的な性質を示す。単結晶は、六角板状の形態を示し、天然では変成岩中より普遍的に産出する。Popigai クレーターの場合も、周囲に分布する変成岩中にグラファイトが多く含まれていることが分かっている。合成実験においては、グラファイトに高温高圧をかけるとダイヤモンドへ直接変換する（ナノ多結晶ダイヤモンド合成）。

<<問い合わせ先>>

愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター

Tel : 089-927-8197

Fax : 089-927-8167

准教授 大藤 弘明

E-mail: [ohfuji@sci.ehime-u.ac.jp](mailto:ohfuji@sci.ehime-u.ac.jp)

TEL: 089-927-8611、 090-5917-5714

教授 入船 徹男

E-mail: [irifune@dpc.ehime-u.ac.jp](mailto:irifune@dpc.ehime-u.ac.jp)

TEL: 089-927-9645、 080-3925-8848

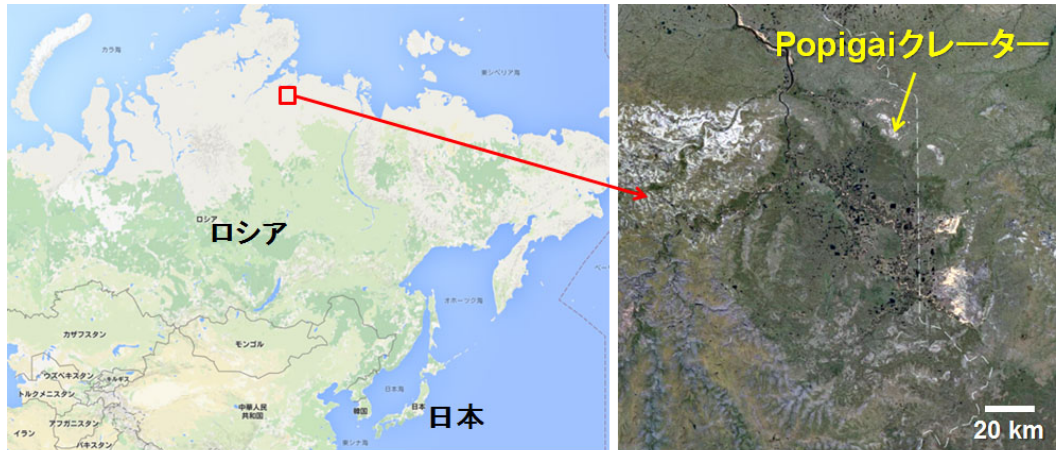


図1. ロシア中央シベリアにあるPopigai クレーター（直径約100 km）。クレーター内部および周辺には隕石衝突によって形成した衝突角礫岩や衝突溶融岩が分布しており、本研究によって見出された天然版ナノ多結晶ダイヤモンドは、後者中より収集された。（地図および航空写真は、Google Map から引用）

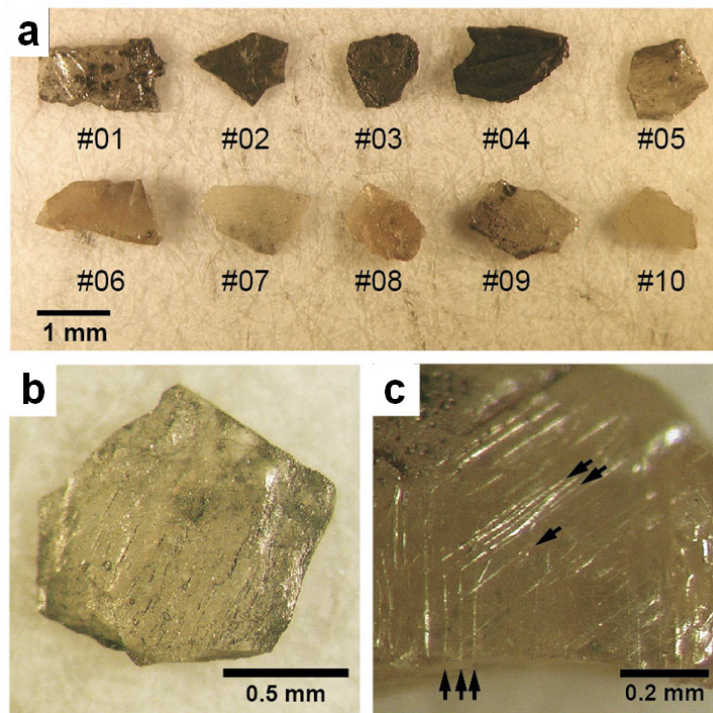


図 2. Popigai クレーター産のダイヤモンドの光学顕微鏡写真。

a: 本研究で調べた 10 個のダイヤモンド。黒色不透明のものから、黄褐色～淡黄色透明なものまでバリエーションが見られる。b: ダイヤモンド（立方晶）のみよりなるナノ多結晶ダイヤモンド（試料#05）。原料の単結晶グラファイトに由来する板状形態が保存されている。c: #06 のダイヤモンド試料の表面に見られる  $120^\circ$  で交差する条線（原料の単結晶グラファイトの表面構造に起因するもの）。

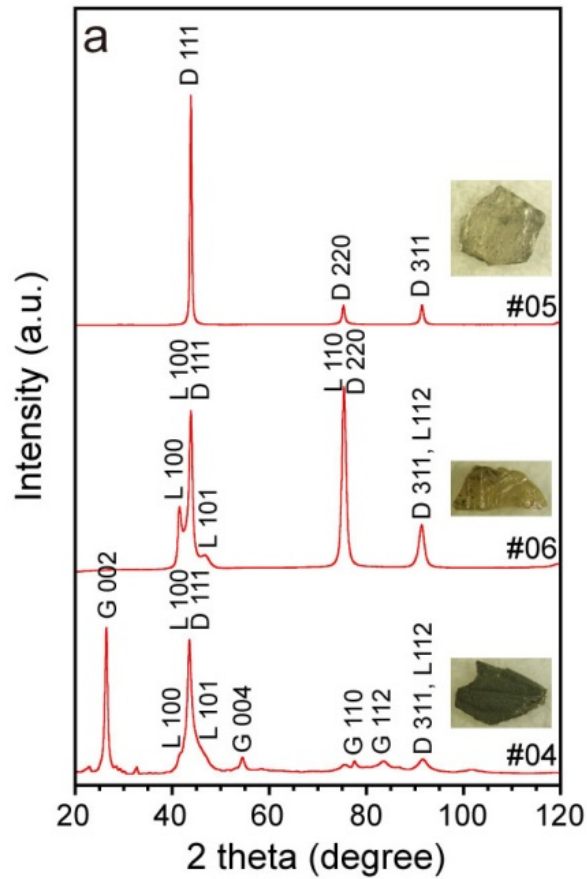


図3. 代表的な Popigai 産ダイヤモンド3 試料（#04：黒色不透明、#06：黄褐色透明、#05：淡黄色透明）の X 線回折パターン。黒色不透明の#04 では原料物質のグラファイト回折ピーク（G 002）が強く観察され、相当量のグラファイトが残留（混在）していることが分かる。黄褐色透明の#06 では、ダイヤモンドの回折ピーク（D 111、D220、D311）に加えて、ロンズデーライト（別名：六方晶ダイヤモンド）の回折ピーク（L 100、L100 など）が見られる。一方、淡黄色透明の#05 では立方晶ダイヤモンドのみからなる純粋な試料であることが分かる。



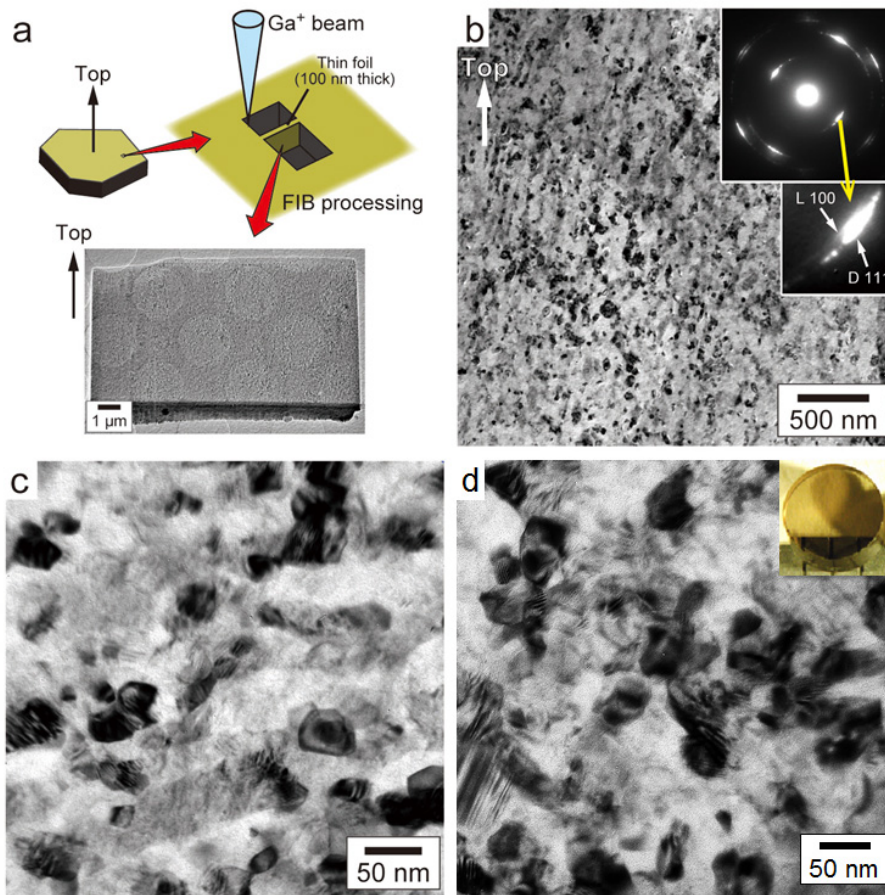


図 4. Popigai クレーター産ナノ多結晶ダイヤモンドの微細組織の透過電子顕微鏡写真。

a : イオンビーム加工によって試料より切り出した薄膜試料（透過電子顕微鏡観察用）と加工の模式図。b-c : #05 試料の微細組織観察によると、個々の結晶粒子は直径 5-50 nm ほどで、電線回折パターンから時計の 4-10 時方向へダイヤモンドの [111] 方位を向ける強い配向性を示すことが分かる。d : 実験室で高温高圧実験によって合成されたナノ多結晶ダイヤモンドの微細組織。Popigai クレーター産のナノ多結晶ダイヤモンドの微細組織とよく似ている。

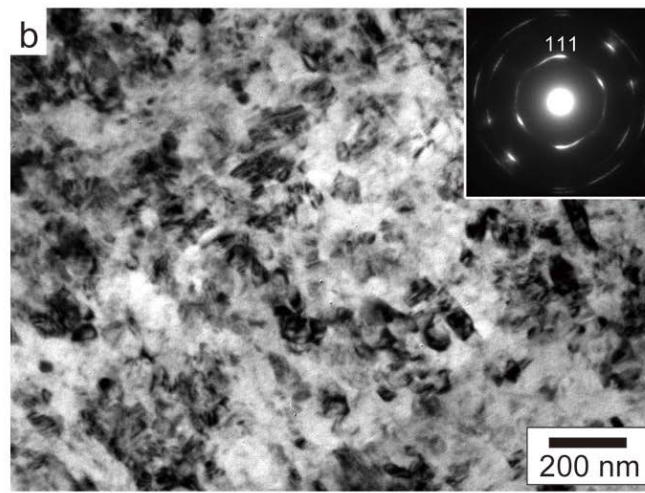
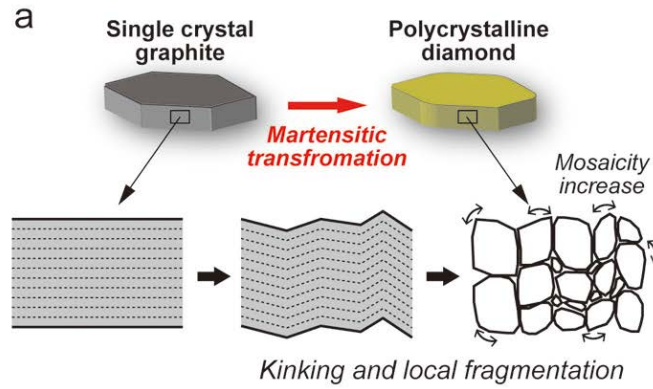


図 5. a : Popigai クレーター産ナノ多結晶ダイヤモンドの生成メカニズムを示した模式図。および原料物質である単結晶グラファイトは隕石衝突の衝撃によってその層構造が局所的に破壊、断片化され、直後にそれらの欠陥を起点としてダイヤモンドの結晶化が始まる。原料の単結晶グラファイトの結晶方位は局所的にはダイヤモンドへの相転移の前後で保持されるため、強い配向性を示す多結晶体が生成する。b : 単結晶グラファイトを出発物質に用いて高温高圧下において合成したナノ多結晶ダイヤモンドの微細組織と電子線回折パターン。Popigai クレーター産の試料と同様の強い配向性を示すナノサイズのダイヤモンド粒子よりなる焼結体が合成されている。

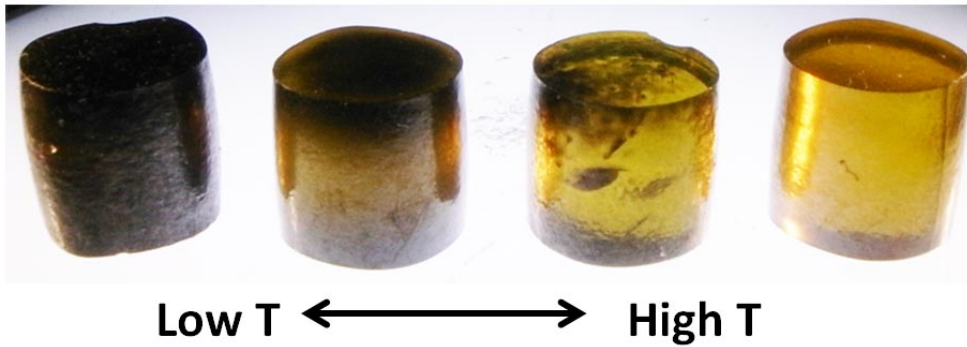
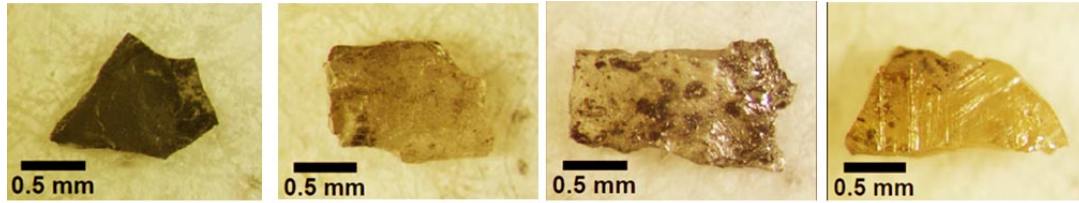


図6. Popigai 産ダイヤモンド（上）と合成ナノ多結晶ダイヤモンド（下）の対比。後者は右に行くほど高温条件下で合成されたものであるが、最高温度で合成されたものは純粋なナノ多結晶ダイヤモンドであり高い透光性を有する。Popigai 産ダイヤモンドの特徴も合成ナノ多結晶ダイヤモンドに良く似ており、局所的な温度条件の違いあるいは加熱時間の違いを反映しているものと考えられる。