

ダイヤモンドのおいたち

～中世以前の成因論から最近の成因論まで～

⑩

砂川 一郎

1866年9月22日の朝 ロシアのアラタイール川の右岸にあるノボ・ユレイという小村落から5kmほど離れた畑の中に重さ1.7kg余りの隕石が落下した。村の名前をとってこの隕石はノボ・ユレイの隕石と呼ばれるようになった。これはいわゆる無球粒隕石である。

ソ連の学者ジェロフェジェフ(Jerofejeff)とラチノフ(Latshinoff)の2人が1880年代の半ばすぎになってからこの隕石を研究してそれが主としてオリビンと輝石とからなりしかもそれらの結晶粒の間に散らばって炭素物質とニッケル鉄が存在することを知った。炭素物質の中には灰色をした微粒の物質が含まれておりその硬度比重化学成分顕微鏡下の性質を調べたところ疑いもないダイヤモンドであることが明らかになった。ダイヤモンドはこの隕石の重量の1%程度(約86グラム)含まれていた。これが隕石中にダイヤモンドが発見された最初で2人の研究者は1888年にこの結果をフランスの学術雑誌上で発表した。

ジェロフェジェフとラチノフの発表が契機となって引き続き数年の間にいくつかの隕石中にダイヤモンドが発見されていった。たとえばチリーに落下したカルコート隕石中ハンガリーのアルバに落下した隕石中アメリカのアリゾナに落下したキャニオン・ダイアプロ隕石中あるいはマグラ隕鉄中などにダイヤモンドが発見されたのである。また最近ではユーレーたちによってゴアルパラの無球粒隕石中にも発見されている。ダイヤモンドの発見された隕石の種類も球粒隕石無球粒隕石隕鉄などすべての種類の隕石にわたっている。

隕石中に発見されたダイヤモンドはいずれも数ないし数十ミクロン程度の顕微鏡的な大きさでしかも単結晶ではなく微細な結晶粒が不定方位で集まった球状集合体として産出するそうである。色も普通灰色から黒色でこの点からみてもかってブラジルでよく産出し微細結晶の不定方位集合体であるため劈開が結晶全体にわたって伝ばんしないので単結晶のダイヤモンドよりも強靱でボーリングのビット用としてたいへん珍重されていたカーボナードによく似ている。

ダイヤモンドのほかにも隕鉄中には時々ダイヤモンドの外形をした石墨が産出する。この種の石墨は最

初フレッチャー(Fletcher)という人によって西部オーストラリアのヤウンデギン(Youndegin)に落下した隕鉄中に発見されオックスフォード大学の物理学の教授の名前をとってクリフトナイト(Cliftonite)と命名され1899年にイギリスの鉱物学雑誌に発表されたものである。

その後同様の石墨があちこちの隕鉄中にみいだされている。たとえばハンガリーのアルバに落下した隕鉄中メキシコのトルーカの隕鉄アメリカのテネシーのコークヤスミスビルに落下した隕鉄中などに発見された。

クリフトナイトは中味は完全に石墨であるが外形は六面体で時に十二面体面や八面体面を伴った結晶形を示し普通の石墨のように鱗片状ではない。

この外形がダイヤモンドの外形にたいへんよく似ていることからこの鉱物はもともとダイヤモンドであったが隕鉄が空気層を飛来する最中にうける高熱によって外形をそのままに残し内部だけが石墨に変わってできたダイヤモンドの仮像なのであろうと考えられるようになってきた。ダイヤモンドを空気の流通のよい条件下で加熱すると外形はそのままでは石墨に変わってしまうからである。

さてクリフトナイトがもしこういう成因であったとすると隕石や隕鉄中のダイヤモンドの成因もおのずから定まってこよう。ここに最初の隕石中のダイヤモンド成因論が生まれてくる。

クリフトナイトがもともとのダイヤモンドの熱変質によって内部だけ石墨に変わったものだとすると隕石中のダイヤモンドは当然隕石のもとになった天体の中に存在しそれが破壊され隕石として飛来するときに一緒にもたらされたものだと考えるのが常識であろう。

この考え方を支持するデータとしてダイヤモンドを最初にみいだしたノボ・ユレイの隕石中でオリビンや輝石がダイヤモンドと密接に共生しているという事実をとりあげることができよう。この共生鉱物の組み合わせは南アフリカのキンバレー岩中のダイヤモンドの共生関係とたいへんよく似ている。このことから少なくとも隕石中のダイヤモンドは南アフリカのダイヤモンドと同じような成因つまり天体中で静水圧下でつくられたものだという考えが生まれてくる。一方隕鉄

中のダイヤモンドの場合には、このような共生関係がないから、そのでき方も少し違うかも知れない。実はこの種の産状のダイヤモンドについての知識がもとになって、モアッサンの実験が生まれたのである。

炭素を溶かした溶融鉄を大気圧の下で冷却させると炭素は石墨の粒として析出する。もしこの種の溶融鉄を高圧下で冷却したら、石墨のかわりにダイヤモンドが析出するかも知れないと考えて、モアッサンはダイヤモンドの合成実験を行なった。不幸にして、彼の実験では、ダイヤモンドの安定領域に入るような高圧をえられていなかったために、実際には実験に成功しなかったが、ゼネラル・エレクトリック社が開発した人工ダイヤモンド合成法も、高圧を発生させる装置こそ全く違うけれど、金属に溶解させた炭素を高圧下で析出させるという点では、原理的にモアッサンの実験と同じであったわけである。

さて、それなら隕鉄中のダイヤモンドはいつどこでできたかという点、これもまた最初には隕鉄のもとになった天体中で形成されたという考え方が支配的であった。これらの天体起源説に対する反論は隕石の起源についての新しい考え方が生まれると共に起こってきた。

ダイヤモンドが結晶化するためには、この連載で述べたように、高い温度と圧力が必要である。そのような高温高圧条件を実現させるためには、隕石のもとになった天体が相当大きなもの、少なくとも月と同じくらい大きさのものでなければならない。ところが、最近の隕石の起源についての考え方からみると、隕石の多くは宇宙塵の集まりでできたものらしく、元来の天体はそれほど大なものではなかったようである。とすると、ダイヤモンドをつくるための高温高圧は、どこに由来するのだろうか？ 一番可能性のあるのは、隕石が地球に衝突するとき瞬間的に発生する高温高圧であろう。そこで、この衝突の際にダイヤモンドが瞬間的に形成されたという成因論が生まれてきた。この考えは1964～5年頃に、アメリカのシカゴ大学のリップシュット (M. E. Lipschutz) とアンダーズ (E. Anders) が発表し、また日本の都城秋穂も、同じ頃に似た成因論を発表している。しかも、この成因論を支持する証拠が違った分野からいくつか生まれてきた。

一つはアメリカのスタンフォード大学のド・カーリが行なった衝撃波によるダイヤモンド合成実験の成功である。彼は、爆薬を爆破させることによって瞬間的に発生する衝撃波による高圧と高温で、石墨をダイヤモンドに転移させることに成功した。衝撃波によって高圧が発生するのはミリ・秒のオーダーのまさに瞬間であ

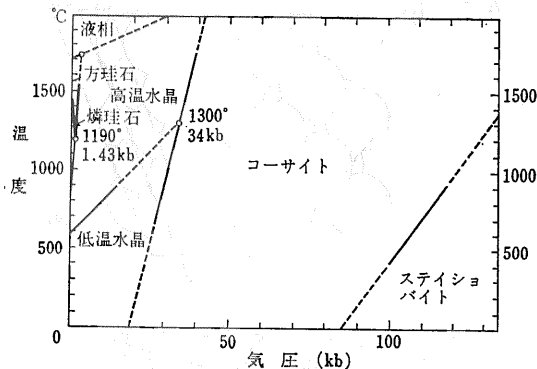


図1 SiO₂ の多形の安定関係

る。それにもかかわらず、立派にダイヤモンドが合成できるわけであるから、隕石が地球に衝突するとき（このときすでに相当な高温になっている）にも、ダイヤモンドが形成される可能性は十二分にあるわけである。隕石中のダイヤモンドがいずれもきわめて微粒である事実も、瞬間的に形成されたという考えを裏づけているかのようなものである。

第二の支持事実は、アリゾナの隕石孔の穴の底でみいだされた。この底にある珪質の砂岩の構成鉱物をX線をつかって調べたところ、そこにそれまで地球上の天然鉱物としては発見されていなかった新しい鉱物がみつかったのである。

この鉱物はコーサイト (Coesite) とステイショバイト (Stishovite) という名前の鉱物で、化学成分は水晶と全く同じの SiO₂ である。ただ違う点は、結晶の中の骨組みで、水晶が三方晶系に属する結晶であるのに対して、コーサイトは単斜晶系、ステイショバイトは正方晶系に属している点である。この相違は、水晶が低圧下で安定な構造であるのに対して、コーサイトやステイショバイトが高圧下で安定に存在する鉱物であることに由来している(図1)。実際、コーサイトやステイショバイトは、最初高圧実験によって人工的に合成された鉱物で、天然にはその産出が知られていなかったのである。

ともあれ、コーサイトがアリゾナの隕石孔中に発見されたという事実は、隕石の衝突の際、ダイヤモンドが形成されるに十分な程度の高圧が発生していたことによる証拠である。そこで、衝突説はほとんどゆるぎないまでに確立され、またこれをもとにして月にダイヤモンドがごろごろしているなどという変わった説を唱える人まであらわれてくる始末であった(月のあばたは皆隕石孔であると、この人は考えたのである)。

アンダーズやリップシュットが衝突説を発表したと同じ

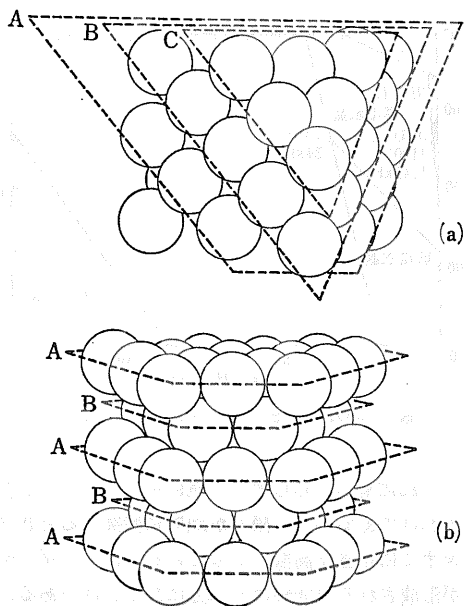


図2 等軸晶系(a)と六方晶系(b)の積層方法のちがい

1964～5年ころ カリフォルニア大学のカーター (N. L. Carter) とケネディ (G. C. Kennedy) は それまでに得られていた隕石中のダイヤモンドに関するデータをまとめて 衝突説とは真向から対立する成因論一すなわち天体中の静水圧下でできたという前からの成因論一を支持し 両者の間に激しい論議が斗わされていた。しかし一般のうけは真新しい衝突説に傾いていたのである。ことにコーサイトやステイショバイトがアリゾナの隕石孔中に発見されてからは 衝突説を支持する人の方がはるかに多くなっていた。

それから4～5年たった現在までの間に 隕石中のダイヤモンドについての直接的間接的な新しいデータが色々あらわれてきた。たとえば 六方晶系に属するダイヤモンドが隕石中に発見されたこと 隕石中に結晶面をもった大粒のダイヤモンドの結晶粒がみだされたこと 隕石中のダイヤモンドと火薬の爆発による衝撃波で合成した人工ダイヤモンドの組織について走査型電子顕微鏡による比較研究が行なわれたことなどである。

これらの新しいデータを 大部分の研究者は衝突説を支持するデータであると解釈した。ことに 衝撃波によるダイヤモンドの合成に最初に成功したスタンフォード大学のド・カーリは これらのデータのほかに 自分の合成したダイヤモンドとキャニオン・ダイアブロ隕石中のダイヤモンドとの比較検討の上になつて 衝突説を強く主張する発表を 1966年9月の第2回工業用ダイヤモンド国際会議で行なつた。彼の比較検討によると2

つのダイヤモンドは 大きさも形も組織も構造もすべて同様であり したがって隕石中のダイヤモンドは地球に衝突する際に形成されたに違いないという主張であった。

ところが 同じ会議の席上 カリフォルニア大学のケネディは 同じ新しいデータに加えるに ド・カーリが合成したダイヤモンドと隕石中のダイヤモンドについて 彼自身が行なつた走査型電子顕微鏡による比較検討の結果を踏台にして 彼がかつて主張した成因論を再び激しい論調で主張した。同じ会議の席上で期せずして真向から対立する成因論が発表されたわけである。その結果 どちらやら落ち付いたと思われていた 隕石中のダイヤモンド成因論に 再び激しい論争の時代が開始されたかのごとくである。そこで 次に新しいデータを紹介しながら ケネディの主張を聞いてみることにしよう。

ダイヤモンドの結晶が等軸晶系に属していることは 私たちの常識である。その結晶構造は この連載の2に示したとおりで 単位長は $a_0 = 3.56688 \text{ \AA}$ である。

ところで この構造を見方を少しかえて $\{111\}$ 面に垂直方向から眺めてみる。そうすると これが炭素の層の積み重なりでできている構造であることがわかる。この層は 同じ大きさのピンポン玉が互いに接してできている層と考えることができよう。そのような層をすき間を最小にして積み重ねる方法には2通りある。これは図2をみて頂ければ直観的に理解できるであろう。1つはABCABC…という積み重なり方であり 他はABAB…という積み重なり方である。前者の積層方法をとるものは等軸晶系の結晶であり 後者は六方晶系の結晶である。ダイヤモンドは $\{111\}$ 面に垂直な方向でみた場合 前者の積層方法をとっている。

さて もしダイヤモンド中の炭素の層が 積み重なりの中で順序を間違えて ABCABC…のかわりに途中のC層の1枚が抜けてABABCとなつたらどうなるか。このような積み重なり間違いのことを 私たちは積層欠陥 Stacking faultと呼んでいる。そして ダイヤモンドの中に しばしばこの種の積層欠陥が存在することは エバンスたちの透過電子顕微鏡による研究を紹介する際に この連載で実例を示した通りである。

ところで C層が一枚抜けた積層欠陥の部分だけをとってみると その積層方法はABABで まさに六方晶系の積層そのものであることがわかる。だから もし何らかの条件によって このような積層欠陥が続いて起こるとすれば 等軸晶系のダイヤモンドは六方晶系のダイヤモンドに変わってしまうであろう。変わったといつても これは幾何学上の問題だけであるから 密度には変化がなく 単位長が六方晶系のもの ($a_0 = 2.5221 \text{ \AA}$)

$c_0=4.1186\text{\AA}$) になり、それも等軸晶系の単位長から幾何学的に導きだせる値である。

六方晶系のダイヤモンドは上の推論でわかるように1つの可能性としては考えられていたが、それが実際にみつかったのはごく最近のことである。高須新一郎の紹介によると、六方晶系ダイヤモンドを最初に紹介したのはドイツのボン大学の鉱物学教室の教授ノイハウス (A. Neuhaus) で、1959年のことだそうである。

これはチューリッヒで開かれた国際鉱物学連合の第1回総会の席上で発表されたもので、天然ダイヤモンドを調べて、その中に歪みによらない真性の複屈折を示しかつ葉片構造をもつものがあることを報告し、これから六方晶系ダイヤモンドの存在を推定している。私もこの発表を聞いた1人であるが、その時は余り深い関心もわかず、むしろ何かほかの原因からきた異方性をとり違えているのではないか、という印象の方が強かったことを覚えている。

六方晶系ダイヤモンドが疑いもなく実在することを最初に決定的に示したのは、G. E. の研究所のバンディラで、触媒金属を使わずに石墨からダイヤモンドを直接に転移させる合成実験の結果からである。彼らは13万気圧以上で石墨が六方晶系のダイヤモンドに転移することを「電気抵抗の変化と」できたもののX線的研究から実証した(図3)。1966年のことである。

この実験からみると、六方晶系ダイヤモンドの安定領域は、通常の合成実験でダイヤモンドが成長しうる温度・圧力条件下よりもはるかに高い圧力(温度条件はほぼ同じ)条件下である。

さて、こうして六方晶系ダイヤモンドが合成されたあと、ちょうどコーサイトやステイショパイトが合成されてから天然での発見が行なわれた(本連載参照)と同じように、六方晶系ダイヤモンドが天然でみつげだされてきた。その最初の発見は、ハンネマン (R. E. Hanne-man) らによって1966年になされた。彼らは、キャニオン・ダイアブロ隕石、ゴアルパラ隕石中のダイヤモンドを調べて、前者ではダイヤモンドの30%が、後者では10%が六方晶系に属するダイヤモンド(残余は等軸晶系)であることを明らかにしたのである。

この最初の発見に引き続いてハーバード大学のフロンデルら (C. Frondel and Marvin) は、キャニオン・ダイアブロ隕石中で発見した大粒の自形結晶のダイヤモンド(これについては後述)の中心部が六方晶系ダイヤモンドの微粒の集合体で構成されていることを明らかにしている。またバンディラ (F. P. Bundy and J. S. Kasper 1966) は、デュポン (de Pont) が衝撃波で合成後急冷

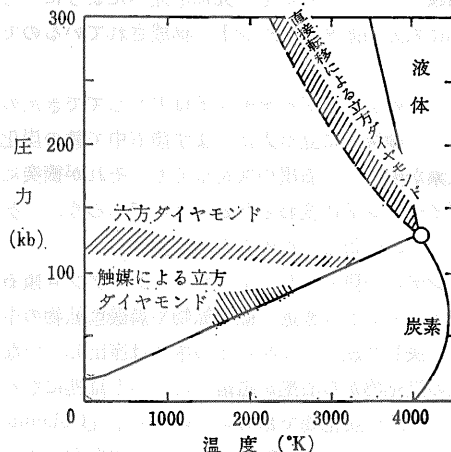


図3 等軸晶系ダイヤモンド 六方晶系ダイヤモンド 石墨の安定関係

してできた人工ダイヤモンドのサンプル中に、キャニオン・ダイアブロ隕石中の六方晶系ダイヤモンドと同じ大きさで、六方：等軸の比率も同じの六方ダイヤモンドをみいだしている。一方、ド・カーリが同じく衝撃波で合成したダイヤモンドはすべて等軸晶系の普通のもので、六方型のダイヤモンドはみいだされていない。また、等軸晶系ダイヤモンドに衝撃波を加えても、六方晶系ダイヤモンドはできていない。

以上が、今までわかっている六方晶系ダイヤモンドについての情報である。まだ、どちらの説にも軍配をあげるわけにはゆきそうもない。

今まで、隕石中に見出されていたダイヤモンドは、マイクロン単位のきわめて微粒のもので、自形結晶は全く知られていなかった。これが、衝突説の根拠の1つにもなっていた。ところが、最近になって、ノボ・ユレイの隕石中やキャニオン・ダイアブロ隕石中に大粒の自形結晶が発見されたのである。前者では0.01mmの結晶面をもつダイヤモンドが、後者では0.7mmの大きさで六面体の隅に{111}の面があらわれている自形結晶がみいだされた。

キャニオン・ダイアブロ隕石中のダイヤモンドの自形結晶の形は、静水圧方式で合成した普通の人工ダイヤモンドの結晶の形と大変よく似ている。ところが、この結晶について詳しい研究を行なったフロンデルの結果によると、結晶の外側部は石墨の薄い膜でコートされており、しかも、自形結晶を示すので単結晶かと思うと、実際にはそうでないそうである。

X線的に調べた結果によると、この結晶は粉末回折線を与えるので、単結晶ではなく、細かい結晶の集合体であ

ると結論される。しかも先にも述べたようにこの中心部は六方晶系ダイヤモンドで構成されているのである。

さてこのようなダイヤモンドはどうしてできたのだろうか？ 衝突説に立つ人はまず隕石中で鉄の炭化物から炭素が離溶し石墨の塊をつくりそれが衝突によってダイヤモンドに変わったと考えるであろう。ケネディはこれに対して次のように反論する。

フロンデルが研究したキャニオン・ダイアプロ隕石中でダイヤモンドは普通硫化鉄物や磷酸塩鉄物の中に産出し決して鉄—ニッケル相の中には産出してはいない。また鉄の炭化物から石墨が離溶したという証拠になるものではなく鉄の炭化物であるコーエナイト〔Cohenite (Fe Ni)₃C〕が隕石中に離溶しないままで存在する。

さらに結晶の外形は静水圧下で合成した人工ダイヤモンドの外形に酷似しており衝撃波によるダイヤモンドと全く違った形態を示している。したがってこれらのデータをあわせ考えるとキャニオン・ダイアプロ中で発見された大粒のダイヤモンド自形結晶は衝突の際つくられたものとはとても考えられずもともと天体中で静水圧下でできたダイヤモンドが飛行中の高温や衝突の際の高温高圧によって一部石墨に一部六方晶系ダイヤモンドに転移したのだと考えざるをえないというのがケネディの主張である。

ド・カーリは衝撃波法により自分が合成したダイヤモンドと隕石中のダイヤモンドの大きさや形を比較して両者が互いに酷似していると判定しこれから衝突説を

支持した。ところがケネディは同じド・カーリの合成したサンプルを使い光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡を用いて隕石中のダイヤモンドの組織を比較した結果全く逆の結論をだしたのである。彼の発表が行なわれたオックスフォードのダイヤモンド会議の席上でド・カーリとの間に色々なやりとりがあった後ド・カーリが「君の行なった観察ですぐれた結果が得られたのは一にかかって標本の研磨を行なったテクニシャンの技術の優秀さにある。君はこの論文をテクニシャンとの共著にすべきであろう」と発言したことが私には強く印象に残っている。それほどにこの研究は試料調整のうまさやバックアップして得られた結果であったといえよう。なぜなら合成試料も隕石中の試料も軟かい石墨と硬いダイヤモンドが共生している試料だからである。ケネディは論文印刷にあたってテクニシャンを共著者にこそしなかったけれど最後に長い行数を費して研磨方法を記述しテクニシャンの功績を贅えていた。さてケネディがこれらの方法を使ってド・カーリの合成した衝撃波法によるダイヤモンドの組織を調べた結果によるとこの種ダイヤモンドはすべて二次元的な薄いフィルム状の集合体として形成されており三次元的な塊にはなっていない。その幅は10μ~0.1mmで図4で1例を示したように石墨中に半月状の形で形成されている。これはこれらのダイヤモンドが石墨中の衝撃波のフロントに沿って形成されたことを示している。また走査型電子顕微鏡で調べてみるとこの薄い半月部は30μ程度の細かいダイヤモンドの粒の集まりで構成されておりしかも個々の粒は明瞭に発達

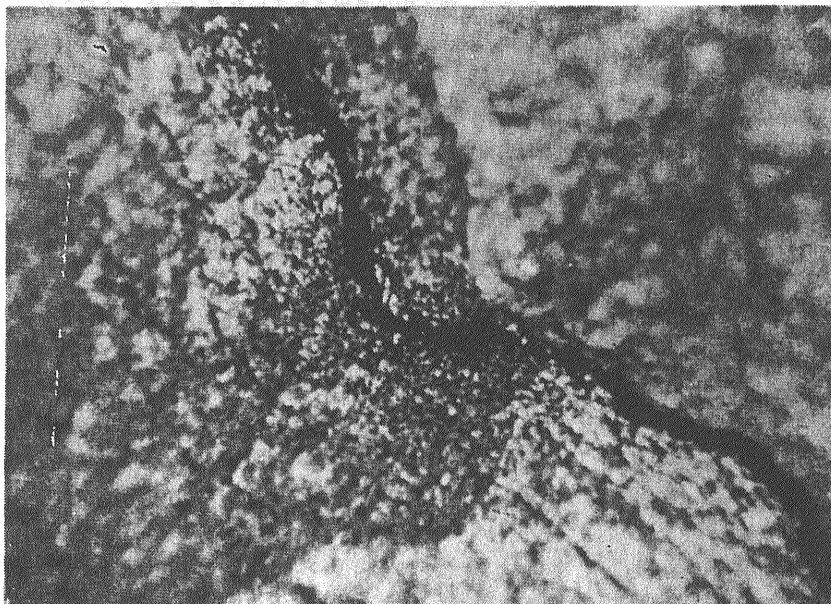


図4 衝撃波で合成したダイヤモンド 半月状の黒い線がダイヤモンドで 地は石墨 (Kennedy 原図) 約×560

した結晶面を全くもっていないことが明らかになった。ところがこれに対してキャニオン・ダイアプロ隕石中のダイヤモンドを同じ方法で調べてみると上とは全く違った組織をもっている。まず第一にこれらの隕石中のダイヤモンドはド・カーリのダイヤモンドと違って三次元的な塊である。そして衝撃波のフロントに形成されたことを示す半月状の形でのダイヤモンドの形成は全く認められない(図5)。

ついでキャニオン・ダイアプロ隕石中のクリフトナイト(44頁参照)を走査型電子顕微鏡で観察してみるともしこれ

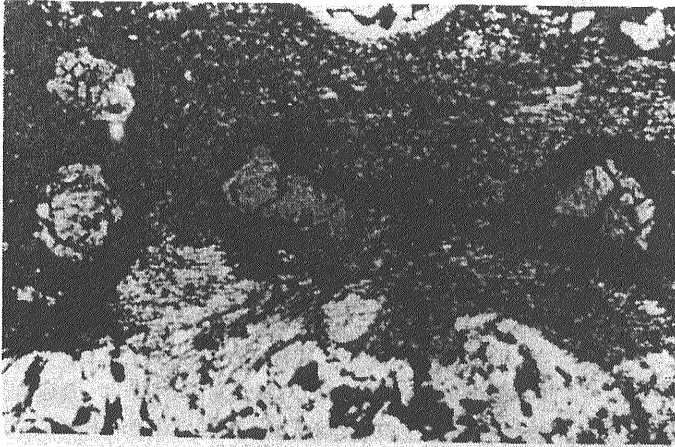


図5 キヤニオン・ダイアブロ隕石中の典型的なダイヤモンド(灰色の不規則塊状のもの)
約×15

が衝突の際に一部ダイヤモンドに転移していたとすればその中にド・カーリのサンプルにみられたような半月状の形でダイヤモンドの二次的なフィルムができてはいるはずであるにもかかわらずそのような証拠は全くみいだすことができない。

一般に隕石中のダイヤモンドは三次元的な塊状でありかつその粒の中に細脈状や網目状に石墨が発達しておりその上粒の外縁部も石墨化している(図6)。そしてド・カーリのサンプルにみられるような半月状の形でダイヤモンドの形成は全くみだせないのである。これは石墨が衝撃波によってダイヤモンドに転移したことによってできた組織とは全く考えられない。逆にもともとあったダイヤモンドの塊が飛行中の高温によって弱線に沿って石墨化を起こした組織であるとしか解釈のしようがないというのがケネディの主張である。

隕石中のダイヤモンドの組織の特徴と衝撃波によって合成されたダイヤモンドの組織との著しい違い 自形結晶をしたダイヤモンドの発見 六方晶系ダイヤモンドの発見などの上に説明した最近の情報を総合して考えると隕石中のダイヤモンドが衝突の際につくられたものとはとても考えられない。これはももとの天体中で静水圧下で形成されたものでその後うけた飛来中の高温状態や衝突による高温高压下で一部が石墨や六方晶系ダイヤモンドに変わったものに違いないというのがケネディの主張である。彼の考えによると隕石中のダイヤモンドは次のような過程でつくられ変質したと考えられる。すなわち天体中で5万気圧 1,400℃ 前後の温度圧力条件

下で静水圧下でまずダイヤモンドが形成された。この条件は天体がそれほど大きなものでなくても良いことを示している。こうしてできたダイヤモンドを含む天体はその後何らかの理由によって破壊され細粉化する。このとき天体の中心部近くにあり高温高压の条件下で存在していたダイヤモンドは塑性的な状態にあり破壊による応力によってダイヤモンド中の炭素の層にすべり現象が起こりその結果一部は六方晶系ダイヤモンドに転移した。

細粉化したダイヤモンドを含む隕石は飛行中高温にさらされる。その過程でダイヤモンド粒中の弱線に沿ってダイヤモンドの石墨化がはじまり細脈状 網目状などの形でダイヤモンド粒中に石墨が形成される。これはさらに地球との衝突に際して発生する高温高压条件によって新たな変質が加わりまた一部の石墨は衝撃波によってダイヤモンドに転移したであろう。ただしこうしてできたダイヤモンドは決して多量ではなくごく一部に限られている。隕石中のダイヤモンドの大部分は本来の天体中で形成されたものである。

ケネディとド・カーリの論争を開いた限りでは色々な証拠からみてどうもケネディの方に歩がありそうである。しかしそれでもなおケネディの考え方に対しては色々な疑問が残る。どうやら隕石中のダイヤモンドの成因論は再び混とんの状態に入ったようである。(おわり)

(筆者は鉱石課長)

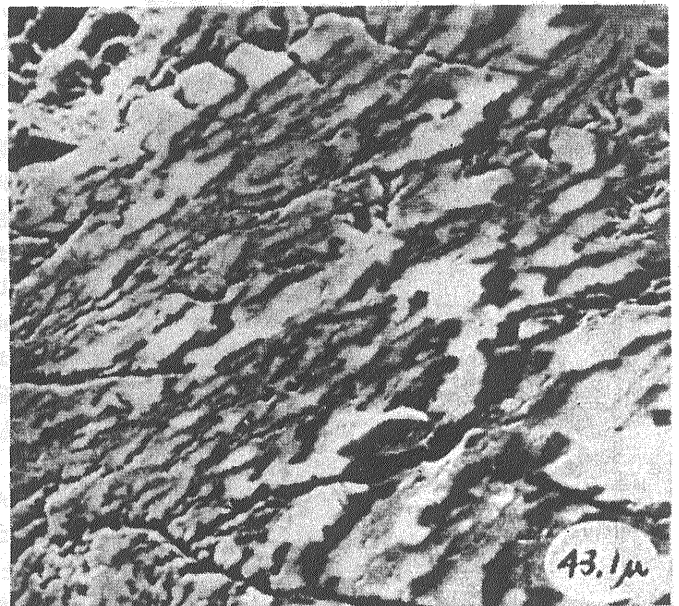


図6 キヤニオン・ダイアブロ隕石中のダイヤモンドの走査型電子顕微鏡写真
細脈状のものが石墨(Kennedy 原図)