# 特集「惑星物質から見る衝突現象研究の新展開」 微惑星衝突によるカンラン石の物質進化

## 宮原 正明<sup>1</sup>, 小澤 信<sup>1</sup>, 大谷 栄治<sup>1</sup>

2011年4月5日受領, 2011年5月6日受理.

(要旨) カンラン石は様々な隕石の主要構成鉱物の1つである.衝撃を経験した隕石では,衝撃に伴う高温・ 高圧で,カンラン石がその結晶構造を変化させている.すなわち,カンラン石の高圧相であるワズレアイト やリングウッダイトへの相転移やシリケイトペロブスカイトとマグネシオブスタイトへの分解である.我々 は,透過型電子顕微鏡や集束イオンビーム加工装置といったナノテク機器を駆使し,その相転移や分解メカ ニズムの解明を進めている.本論文では,最近,我々が取り組んだ幾つかの研究を紹介する.

## 1. はじめに

カンラン石[(Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>]は地球や地球型惑星の主 要構成鉱物の1つである。カンラン石が高温・高圧状 態におかれると、より高密度な高圧相へと相転移する。 長年の高温・高圧発生装置を用いた合成実験の結果か ら、例えば、約1200℃の温度条件では、フォルステ ライト[Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>]成分に富むカンラン石は、約14 GPa の圧力で逆スピネル構造を持つワズレアイトへ、さら に高圧条件ではスピネル構造を持つリングウッダイト に相転移することが明らかにされている(図1).そし て、約24 GPa以上の高圧条件では、カンラン石はシ リケイトペロブスカイト[(Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>]とマグネシオ ブスタイト[(Mg,Fe)O]に分解する. この様なカンラ ン石の高圧相への相転移や分解は、地球深部に沈み込 むスラブ内部で起きていると予想されており、その物 理化学的特徴や相転移・分解メカニズムは古くから詳 しく研究されてきた(例えば[2]).

一方,カンラン石は原始微惑星由来の普通コンド ライトや火星起源隕石の主要構成鉱物の1つでもある。 一部の隕石は,その母天体で,微惑星同士の衝突等に よって強い衝撃圧縮を経験しており,そのような隕石 では,衝撃圧縮により生じた高温・高圧でカンラン石 がワズレアイトやリングウッダイトに相転移している。

1. 東北大学理学研究科



図1:フォルステライト(Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) - ファヤライト(Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)系 での圧力-組成ダイアグラム(Presnall(1995) [1]に加筆修 正). OI = カンラン石; Rgt = リングウッダイト; Wds = ワズレアイト; Mw = マグネシオブスタイト; Pv = シリ ケイトペロブスカイト; St = ステイショバイト.

miyahara@m.tohoku.ac.jp



図2:大谷研究室に導入された集束イオンビーム(FIB)加工装置. 当研究室では隕石の加工だけでなく,超高圧発生装置(ダ イアモンドアンビルセル)で合成された微細な高圧試料の 加工にもFIBを使用している[8,9].

衝撃を経験した隕石の内部で,応力の集中や亀裂等に 沿った摩擦により,特に高温・高圧状態となった部分 は,ショックメルトベインやメルトポケットと呼ばれ ている.ワズレアイトやリングウッダイトが天然で初 めて発見されたのはL6普通コンドライト中に発達す るショックメルトベインの内部とその周囲である[3, 4].

隕石中や高圧相転移実験の回収試料中に存在する 高圧相の相同定にはレーザーラマン分光法が広く使 用されている(例えば[5-7]).しかし、ある種の高圧相 はレーザー照射による加熱で容易にアモルファス化し てしまうので、そうした場合の相同定にはX線回折 (XRD)や後方散乱電子線回折(EBSD)を併用すること もある.

低圧相から高圧相への相転移のメカニズムは、相 転移時に形成される組織を調べることで明らかとな る.相転移組織は、一般に非常に微細であるため、そ の観察には高分解能の電界放射型電子銃を備えた走査 型電子顕微鏡(FEG-SEM)が大きな力を発揮する. 観 察された相転移組織を利用して、相転移のメカニズム をナノスケールで明らかにするには、集束イオンビー ム加工装置(FIB)(図2)や透過型電子顕微鏡(TEM) といったナノ分析技術を応用するとよい.FIBは細く 絞ったガリウムイオンビームを試料上で走査し、試料 内の数ミクロンの特定部位を切り出せるので(薄膜化), TEMにより観察したい部位を確実に取り出すことが 可能である.我々は、世界に先駆けて最新鋭のFEG-SEM、FIBそしてTEMを組み合わせ、隕石中の高圧 相の相転移メカニズムの研究効率を飛躍的に向上させた.

本論文では、実際に我々がFEG-SEM、FIBそして TEMを利用して明らかにしたカンラン石の高温・高 圧条件下での物質進化の概要を紹介し、さらにその結 果の惑星科学への応用についても触れる。

## 実際の研究例

#### 2.1 ワズレアイト

カンラン石からワズレアイトに相転移する場合,ワ ズレアイトが単独で安定に存在できる温度・圧力領域 はリングウッダイトに比べて狭い為に,ワズレアイト のみがショックメルトベイン中に生成している例は少 ない.鉄に富むカンラン石はワズレアイトを経ること なくリングウッダイトに相転移する(図1).鉄に富む カンラン石が卓越する火星起源隕石中ではリングウッ ダイトの報告が多いのは(例えば[10]),このことにも 起因すると考えられる.

ワズレアイトは1979年にTenham L6普通コンドラ イトのショックメルトベインから発見された[4].また, 我々はSahara 98222 L6普通コンドライト中のショッ クメルトベインをFEG-SEMを用いて詳細に調べ,カ ンラン石からワズレアイトへ相転移する際に形成され た組織を見出した[7].この研究によると,ワズレア イト粒子はカンラン石の粒界や割れ目に沿って成長し ており,両者の間には化学組成差がなく,結晶方位も 特別な関係を示さない.これはカンラン石の粒界等に 核が生成し,ワズレアイト粒子が成長したことを示唆 している.このような相転移メカニズムはインコヒー レント粒界核生成-界面コントロール成長メカニズム [11]と呼ばれている.高温・高圧合成実験でも,カン ラン石からワズレアイトへの相転移は,このメカニズ ムで進行することが知られている(例えば[12]).

ワズレアイトのやや特異な生成例としては、衝撃圧 縮時の昇圧による平衡圧力状態でカンラン石からリン グウッダイトがいったん形成され、その後の脱圧時の 後退変成作用でリングウッダイトからワズレアイトが 生成する例も報告されている[13].



図3: ショックメルトベイン(右側)に接するカンラン石(OI)に観察されるリングウッダイト(Rgt)への相転移組織[20]. 右から左に向かって, "多結晶状リングウッダイト", "複数の配向性を持つリングウッダイトラメラ", "単一の配向性を持つリングウッダイトラメラ"の順に並んでいる. 細長い白のボックスはFIBで薄膜化し, TEMで観察した部分を示す. Fa = ファヤライト成分(mol%).

#### 2.2 リングウッダイト

リングウッダイトが初めて発見されたのはTenham L6普通コンドライトである[3]. リングウッダイトは ワズレアイトに比べて安定な温度・圧力領域が広く, 様々なコンドライト,火星起源や月起源隕石に含まれ ている(例えば[14, 15]). リングウッダイトはショッ クメルトベイン内部に取り残されたカンラン石の岩片 を粒状のリングウッダイトが置換して生成している例 が最も多い(例えば[16]).

高温・高圧合成実験とその合成試料のTEM観察の 結果から、カンラン石からリングウッダイトへの相転 移メカニズムは大きく二つに分けられることが知ら れている(例えば[17, 18]). 1つは、先ほどワズレアイ トの項で述べたインコヒーレント粒界核生成-界面コ ントロール成長メカニズムである。カンラン石の粒界 や三重点に核が形成され、それがリングウッダイトに 成長する. この場合は、カンラン石と粒状のリングウ ッダイトの間には特定の結晶方位関係はない(インコ ヒーレントな相転移). そして、もう1つのメカニズ ムは結晶内形成メカニズム[11]である. カンラン石の (100)面に沿う格子面すべりを起因として積層欠陥が 形成され、この(100)積層欠陥上に薄い板状のリング ウッダイトが成長する. カンラン石と板状のリングウ ッダイトとの間には特定の結晶方位関係が認められる



図4: カンラン石(Ol)結晶中に生成したコヒーレントなリング ウッダイト(Rgt)のTEM写真[20].

(コヒーレントな相転移).地球のスラブ内部でどちら のメカニズムが支配的であるかは,活性化エントロピ ー,カンラン石の粒径,差応力や過剰圧などの多くの 要素を考慮する必要があり,議論が続いている(例え ば[17,18]).

隕石中でカンラン石からリングウッダイトへの相転 移組織が発見され、その相転移メカニズムが研究さ れ始めたのは比較的最近のことである。Ohtani et al. (2004)[6]はYamato 791384 L6普通コンドライトのシ ョックメルトベインに接するカンラン石に、複数の厚 さ数ミクロンの板状リングウッダイトを発見し、これ をリングウッダイトラメラと呼んだ。カンラン石から リングウッダイトが生成される場合。先に述べたよう に、インコヒーレントな相転移では粒状のリングウッ ダイトが、コヒーレントな相転移では板状のリングウ ッダイトが生成されると考えられている. すなわち. Yamato 791384 L6普通コンドライト中のリングウッ ダイトラメラは、高温・高圧合成実験で得られたコヒ ーレントな相転移と類似していた.しかし、高温・高 圧合成実験で得られたカイネティクスから、コヒーレ ントな相転移でのリングウッダイトの成長速度はイン コヒーレント相転移の成長速度に比べて数桁遅いこと が明らかになっている[17]. 厚さ数ミクロンのコヒー レントなリングウッダイトを成長させるには、衝突現 象としては非現実的な平衡圧力状態の持続時間が必要 となる、実際、後の研究でリングウッダイトラメラ を FIBと TEM で詳しく調べたところ、リングウッダ イトラメラは特定の結晶方位関係を持たない多結晶の 粒状リングウッダイトで構成されており、インコヒー レントな相転移で生成していることが明らかとなっ た[19]. 隕石中のカンラン石は割れ目や亀裂が多い為、 リングウッダイトの核形成に適する場所が多く、イン コヒーレントな相転移が容易に起こり易い環境がある ためと考えられる.

ところが. 我々がYamato 791384 L6普通コンドラ イトのリングウッダイトラメラを再度詳しく調べた ところ、隕石中でもコヒーレントとインコヒーレン トな相転移の両方が存在することが明らかとなった [20]. ショックメルトベインに沿って存在するカンラ ン石をFEG-SEMで詳細に観察すると、3つの異なる 相転移組織が存在することに気付いた(図3).ショッ クメルトベインに接している付近では、リングウッダ イトは粒状結晶の集合体であった.また、ショックメ ルトベインから離れると、複数の配向性をもつリング ウッダイトラメラ(幅 < 約2 um)が卓越し、さらにシ ョックメルトベインから離れると、単一の配向性をも つリングウッダイトラメラが卓越していた. このラメ ラは複数の配向性をもつラメラに比べてその厚さが遥 かに薄く(幅 < 約10 nm),従来の熱電子放出型電子 銃のSEMでは発見が困難であった。FIBでこれらの 組織をTEM用薄膜に加工し、TEMで観察したところ、 複数の配向性をもつラメラは多結晶リングウッダイト で構成され、カンラン石との間に特定の結晶方位関係 は認められないことが分かった. これは先行研究[19] で示された、インコヒーレント相転移で生成したリン グウッダイトラメラに相当する.一方,単一の配向性 をもつラメラは板状のリングウッダイト単結晶で構成 されている (図4). カンラン石(Ol)とリングウッダイ ト(Rgt)の間には、(100)01 // {111}Rgtの結晶方位関係 が認められ、これはコヒーレント相転移の特徴と一致 している. 天然試料中でカンラン石とリングウッダイ ト間のコヒーレント相転移の証拠を発見したのはこの 研究が初めてである.

#### 2.3 ワズレアイト+リングウッダイト

これまで述べてきたカンラン石からワズレアイト或 いはリングウッダイトへの相転移は固相 – 固相状態 で進行し、母相であるカンラン石と高圧相との間に 化学組成に差を殆ど生じない.しかし、我々はPeace River L6普通コンドライトのショックメルトベイン



図5: カンラン石を置換して生成したリングウッダイト(Rgt)と ワズレアイト(Wds)の集合体 [21]. Jd = ひすい輝石, Ak = アキモトアイト(輝石の高圧相), Cpx = 単斜輝石, FeNi = 鉄ニッケル金属.



図6:上の図はリングウッダイト(Rgt)とワズレアイト(Wds) の集合体の低倍率TEM像[21].右下は隣接する単斜輝石 (Pyx).下の図は上の図の四角部分を拡大したもの.リン グウッダイト+ワズレアイトの集合体の間隙にはカンラ ン石の組成を持つデンドライト状組織が存在する.Fa = ファヤライト成分(mol%).

内部に存在するカンラン石中から、ファヤライト成分 で最大32 mol%もの組成差を示す等粒状のワズレアイ



図7: 左の図はショックメルトベイン(右側)に接するカンラン石(OI)に観察された分解組織(破線で囲まれた部分)をSEM で観察したもの[26]. 右の図は左の図の四角部分を拡大したもの. ショックメルトベインに近い部分ではカンラン 石が細粒状,距離が離れると粗粒状組織を示す. 細粒状部分では等粒状のペロブスカイト+マグネシオブスタイト が,粗粒状部分では層状のペロブスカイト+マグネシオブスタイトが卓越する. 細長い白のボックスはFIBで薄膜 化し,TEMで観察した部分を示す. Fa = ファヤライト成分(mol%).



図8: カンラン石分解組織のTEM像[26]. 左の図は等粒状のペロブスカイト(pv)とマグネシオブスタイト(mw). 右の図 では層状のペロブスカイト(pv)とマグネシオブスタイト(mw)が交互に積み重なっている.

トとリングウッダイトの集合体をFEG-SEMとTEM を用いた観察によって見出した(図5)[21]. このよう な大きな化学組成差を示すワズレアイトとリングウッ ダイトの共存は、合成実験でも天然試料でも報告例は ない.カンラン石がワズレアイト+リングウッダイト に固相-固相状態で相転移する場合、ワズレアイトと リングウッダイトの間では鉄とマグネシウムの相互拡 散が起きるが、その拡散速度は非常に遅く、これほど 大きな組成差を衝撃圧縮で引き起こすのは困難である. そこで、我々はワズレアイトとリングウッダイトが融 けたカンラン石から分別結晶化作用で生成したとする 新しい生成メカニズムを提案した.すなわち、衝撃圧 縮で生じた高温・高圧状態でカンラン石が融解し、高 圧状態のままで温度が低下することにより、まずマグ ネシウムに富むワズレアイトが晶出し、さらに温度が 低下して鉄に富むリングウッダイトが生成したという メカニズムである. ワズレアイト+リングウッダイト 集合体の粒間には僅かなデンドライト状のカンラン石 が取り残されており(図6), カンラン石のメルトが存 在したことを裏付けている. その後の我々や他の研究 グループによる研究で, Peace River L6で発見された ような大きな化学組成差を示すワズレアイト+リン グウッダイト集合体は, Yamato 74445, Allan Hills 78003やGrove Mountains 052049 L6普通コンドライ トのショックメルトベインからも見出された[22, 23]. 従って, カンラン石メルトからの高圧相の生成はショ ックメルトベイン中に普遍的現象であり, これまで見 過ごされてきた可能性がある.

#### 2.4 カンラン石の高圧条件下の分解

高温・高圧合成実験から、カンラン石は地球の下部 マントル最上部に匹敵する温度圧力条件で、シリケイ トペロブスカイト[(Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>]とマグネシオブスタ イト[(Mg,Fe)O]に分解することが予想されている[2]. また、これらの鉱物の弾性波速度と地震波の解析との 比較から、下部マントルは主にシリケイトペロブスカ イトとマグネシオブスタイトで構成されていると考え られている(例えば[24]).カンラン石の高圧分解相は、 下部マントルの密度や弾性波速度といった物理的特徴 に影響を与えるため、古くから研究されてきた、また その一方で、カンラン石の高圧下での分解が実験的に 発見されて以降、多くの研究者が天然試料中でのカン ラン石の分解の証拠を探したが、発見には至っていな かった.

様々な先行研究によれば、火星隕石には、ワズレア イトやリングウッダイトの安定圧力領域を大幅に超 える25~80 GPa相当の衝撃イベントが記録されてい ることが示されている(例えば[25]). 我々は最近、火 星隕石(カンラン石フィリック-シャーゴッタイト、 Dar al Gani 735(DaG 735))に含まれるカンラン石を 詳細に観察し、ショックメルトベインに接する部分で、 カンラン石がシリケイトペロブスカイトとマグネシオ ブスタイトに分解した以下の様な証拠を発見した(図 7)[26].

まずラマンスペクトル分析の結果は、カンラン石が ショックメルトベインに接する部分で輝石ガラスに起 因する665 cm<sup>-1</sup>のラマンピークを示す. この輝石ガラ スは低結晶化したシリケイトペロブスカイトである可 能性が強い、シリケイトペロブスカイトは常圧では非 常に不安定で、高圧で生じたシリケイトペロブスカイ トが脱圧時の後退変成作用でガラス化するからである [27, 28]. また, FIBで切り出したこの部分の詳細な TEMによる組織観察. 電子線回折と化学分析からは. カンラン石がシリケイトペロブスカイトとマグネシオ ブスタイトに分解した組織を認めることができた.こ の分解組織は2種類あり、1つは等粒状のシリケイト ペロブスカイトとマグネシオブスタイト、もう1つは 層状のシリケイトペロブスカイトとマグネシオブスタ イトが交互に積み重なったラメラ状のものである(図 8). 等粒状組織はショックメルトベインに近い部分で

卓越し、ベインから離れるとラメラ状組織が卓越す る.高温・高圧合成実験の結果では、低温部でラメラ 状、高温部で等粒状組織が発達することが報告されて いる[29].原子の拡散速度の速い高温で分解反応が進 む場合、母相の粒界に分解相の粒子が成長するが、原 子の拡散速度の遅い低温の場合、原子の拡散距離を短 くするため、分解相はラメラ状の形態を取りやすい傾 向がある(例えば[30]).ショックメルトベインからの 距離で分解組織が変わっていることは、温度によって カンラン石分解のメカニズムが変化する事を示唆して いる。

また,カンラン石がシリケイトペロブスカイトとマ グネシオブスタイトに分解すると、マグネシオブスタ イトに鉄が選択的に分配されるが、DaG 735でも同じ 傾向が認められる。カンラン石が分解するには約25 GPa以上の圧力と700℃以上の温度が必要なので[31], DaG 735のショックメルトベインの圧力・温度履歴は 少なくともこの圧力と温度条件を越えていた可能性が ある。

## 3. 最後に

21世紀はナノテクノロジーの時代である。既に調 べ尽くされたと考えられる試料でも. 新たな視点や発 展し続ける分析手法で未知の事実が判明することは周 知の事実である. 試料中の数マイクロメートルの特定 部位を探し出し、それを確実にナノスケールで観察・ 分析できるようになったのは、最近のことである、地 球や地球型惑星深部での物質進化やダイナミクス、微 惑星の衝突・合体に伴う惑星の進化過程の解明は、数 値シミュレーションや合成実験を基に行われることが 多いが. 隕石等の天然試料を用いた検証作業も不可欠 である.地球型惑星を構成する主要な構成鉱物はカン ラン石以外にも,輝石,シリカや長石がある.現在,我々 は、普通コンドライトだけでなく、月や火星起源隕石 を用いてこれらの鉱物の相転移メカニズムの解明にも 着手している[32-34]. この研究の遂行によって,我々 は、高圧相の生成メカニズム解明だけでなく、月や火 星で起きたと考えられている後期重爆撃期の謎を解き 明かす鍵にもなると期待している。

### 謝 辞

広島大学の安東淳一准教授と岡山大学の富岡尚敬准 教授には初稿を読んで頂き多くの有益なコメントを頂 いた.茨城大学の木村眞教授には本稿を投稿する機会 を与えて頂いた.ここに皆様に深く感謝の意を表した いと思います.また,ここに紹介した研究は東北大学 グローバルCOEプログラム「変動地球惑星学の統合 教育研究拠点」及び「文部科学省 先端研究施設共用 イノベーション創出事業:東北大学ナノテク融合技術 支援センター」の支援を受けて行われたもので,感謝 いたします.

## 参考文献

- [1] Presnall, D. C., 1995, AGU Reference Shelf 2, 248.
- [2] Ito, E. and Takahashi, E., 1989, J. Geophys. Res. 94, 10637.
- [3] Binns, R. A. et al., 1969, Nature 221, 943.
- [4] Putnis, A. and Price, G. D., 1979, Nature 280, 217.
- [5] Chen, M. et al., 2004, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 101, 15033.
- [6] Ohtani, E. et al., 2004, Earth Planet. Sci. Lett. 227, 505.
- [7] Ozawa, S. et al., 2009, Meteorit. Planet. Sci. 44, 1771.
- [8] Miyahara, M. et al., 2008, J. Mineral Petrol. Sci. 103, 88.
- [9] Sakai, T. et al., 2009, Am. Mineral. 94, 921.
- [10] Greshake, A. et al., 2011, LPSC, 1092.
- [11] Kerschhofer, L. et al., 1998, Min. Mag. 62, 617.
- [12] Brearley, A. J. et al., 1992, Phys. Chem. Minerals 18, 343.
- [13] Price, G. D. et al., 1982, Nature 296, 729.
- [14] Barrat, J. A. et al., 2005, Geochim. Cosmochim. Acta 69, 5597.
- [15] Zhang, A. C. et al., 2011, Meteorit. Planet. Sci. 45, 1929.
- [16] Chen, M. et al., 1996, Science 271, 1570.
- [17] Kerschhofer, L. et al., 2000, Phys. Earth Planet. Inter. 121, 59.
- [18] Kerschhofer, L. et al., 1996, Science 274, 79.

- [19] Chen, M. et al., 2007, Earth Planet. Sci. Lett. 264, 277.
- [20] Miyahara, M. et al., 2010, Earth Planet. Sci. Lett. 295, 321.
- [21] Miyahara, M. et al., 2008, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 105, 8542.
- [22] Miyahara, M. et al., 2009, Phys. Earth Planet. Inter. 177, 116.
- [23] Feng, L. et al., 2010, Meteorit. Planet. Sci. 45, A53.
- [24] Sinelnikov, Y. D. et al., 1998, Science 281, 677.
- [25] Stöffler, D. et al., 1986, Geochim. Cosmochim. Acta 50, 889.
- [26] Miyahara, M. et al., 2011, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 108, 5999.
- [27] Wang, Y. et al., 1992, J. Geophys. Res. 97, 12327.
- [28] Xie, Z. et al., 2006, Geochim. Cosmochim. Acta 70, 504.
- [29] Poirier, J. P. et al., 1986, Nature 321, 603.
- [30] Porter, D. A. and Easterling, K. E., 1981, Phase Transformations in Metals and Alloys (London: Chapman & Hall).
- [31] Wang, Y. et al., 1997, Science 275, 510.
- [32] Ozawa, S. et al., 2010, Polar Sci. 4, 550.
- [33] Ohtani, E. et al., 2011, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 108, 463.
- [34] Miyahara, M. et al., 2011, Earth Planet. Sci. Lett. doi: 10. 1016/j. epsl. 2011. 05. 010.