地球惑星物質中の高圧鉱物

High-pressure minerals in the Earth and planetary materials

宮原 正明(Masaaki MIYAHARA)*

富岡 尚敬(Naotaka TOMIOKA)**

Shocked meteorites are the most important sources of high-pressure minerals in addition to impact crater rocks, diamond inclusions and mantle xenoliths. In most cases, natural high-pressure minerals occur as submicron-sized grains. However, state-of-art techniques such as transmission electron microscopy and synchrotron X-ray diffractometry enabled the identification of such small crystalline grains. As a result, many of natural high-pressure phases of silicates and oxides have been discovered in the past 15 years. Textural, crystallographic and chemical characteristics of the natural high-pressure minerals provide us not only the clues to understand the impact events of meteorite parent bodies, but also insights on the structure and dynamics of the deep Earth. Here, we summarize the occurrences and discovery histories of the natural high-pressure minerals.

Keywords: High-pressure minerals, Phase transformation, Meteorites, Shock metamorphism, Impact crater, TEM, FIB

I. はじめに

地球の表層は主にケイ酸塩鉱物から構成されており、これらの鉱物は地球深部では、高密度の多形(高圧鉱物)として存在していると予想されている(本稿では、上部マントル以深での圧力条件のみで安定な鉱物を「高圧鉱物」とする)。言うまでもなく、高圧鉱物の物理化学的性質は地球内部の構造とダイナミクスを理解する上で極めて重要である。そのため、川井型マルチアンビル、ダイヤモンドアンビルセルといった高圧発生装置を用いた高温・高圧実験により、ケイ酸塩鉱物や酸化物の構造変化と相平衡の研究が精力的に行われてきた(例えば、Presnall, 1995)。この結果、様々な高圧鉱物が合成され、実験的に得られた密度・弾性波速度と地震学的データとの比較により、これらの高圧鉱物の多くは、地下数百キロ〜数千キロにも及ぶ地球マントル深部に実際に存在すると考えられている。

しかしながら、地球深部物質を手に入れることは容易ではない。マグマ活動や地殻変動により地表に現れる岩石鉱物は、せいぜい地殻や上部マントルの上部からのものであ

るし、人類がこれまでに掘ったボーリングの深さは高々10 km 程度でしかない。それでも、非常に限られた条件ながら、マントルに存在すると考えられる高圧鉱物とその痕跡を我々は目にすることができ、それは、1)隕石孔、2)ダイヤモンド中の包有物、3)衝撃変成を受けた隕石、である。

初めて発見された高圧鉱物は、地球深部を起源とする静的圧縮によるものではなく、地表への隕石衝突による動的圧縮によるものであった。1960年代初頭、E.C.T. ChaoらはアリゾナのBarringerクレーターの砂岩を大量にフッ化水素酸処理し、コーサイトとスティショバイトを見つけ出した。これらは、約5万年前に鉄隕石がココニノ砂岩層に衝突した際の高温・高圧状態で石英が相転移したものであり、Barringerクレーターのインパクト形成説を確かなものにした(Chao *et al.*, 1960, 1962)。

その後、南アフリカのキンバーライト中のダイヤモンドの包有物として、マントル遷移層(深さ410-660 km)あるいは、下部マントル(660 km以深)に由来すると考えられる鉱物が報告され(例えば、Moore and Gurney, 1985; Hart *et al.*, 1999)、高温・高圧実験に基づくマントル鉱物の予

doi: 10.2465/gkk.111226

(平成23年12月26日受付, 平成24年4月9日受理, 平成24年5月30日早期公開)

* 東北大学大学院理学研究科地学専攻, 〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-3

** 岡山大学地球物質科学研究センター, 〒682-0193 鳥取県東伯郡三朝町山田827

* Institute of Mineralogy, Petrology and Economic geology, Graduate School of Science, Tohoku University, 6-3 Aramaki Aza-Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8578, Japan E-mail: miyahara@m.tohoku.ac.jp

** Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University, 827 Yamada, Misasa, Tottori 682-0193, Japan E-mail: nao@misasa.okayama-u.ac.jp

測を実証した。しかしながら、ダイヤモンド中のマントル物質が「高圧鉱物のまま」保持されている例は、今のところ輝石の高圧相であるメージャライトに留まっており、 $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ -ペロブスカイト、 CaSiO_3 -ペロブスカイトなどについては、逆転移でできた低圧相の輝石や非晶質物質といった間接的な証拠が示されたに過ぎない。2000年代に入り、マントル捕獲岩からも高圧鉱物が報告されたが(Collerson *et al.*, 2000), X線や電子線回折といった結晶学的データは提示されておらず、その信憑性には疑問が残る(Neal *et al.*, 2001)。

意外なことに、他のケイ酸塩の高圧鉱物の大半は地球外物質である隕石から発見されている。隕石の多くは落下時の観測データに基づく軌道計算及びスペクトル観測、或いは、はやぶさ探査機回収試料の分析から、小惑星帯起源と考えられている。小惑星は地球よりはるかに小さい天体であるが、相互の高速衝突により、非常に短時間に地球深部に相当する高温・高圧状態が達成され、高圧鉱物が生じる。

前述の通り、ケイ酸塩の高圧鉱物が天然で初めて発見されたのは1960年代のことであるが、1990年代後半のアキモトアイトの発見以降、日本、アメリカ、ドイツ、フランス、中国を中心とした研究グループによる高圧鉱物の探索が精力的に行われてきた。その結果、ケイ酸塩、酸化物の高圧鉱物が次々と天然に発見されることとなった。こうして発見された高圧鉱物の多くは、微量・微小であることから、それらのキャラクタリゼーションには困難を伴う。しかし、透過型電子顕微鏡を中心とする、近年の局所領域のX線・電子線回折技術、元素分析技術の発達により高圧鉱物の同定が可能となり、その結果、1990年代の後半以降で6つの高圧鉱物が、国際鉱物学連合(IMA)により新鉱物として承認されている。これらは、記載マントル鉱物学として純粋に興味深いものであるし、地球惑星深部や隕石母天体の衝突プロセスを理解する上でも、示唆に富む情報を与えてくれる。本稿では、筆者らが行った隕石の電子顕微鏡観察を中心に、天然の高圧鉱物の産状を紹介したい。

II. 高圧鉱物研究の実験手法

隕石中の高圧鉱物の研究には様々な分析手法・装置が使われる。前述したように、隕石中の高圧鉱物は一般に微量・微小であり、複数の相と共存している場合が多い。そのような高圧鉱物の研究に最も有効な装置の1つは、ナノ領域の観察・分析が可能な透過型電子顕微鏡(TEM)である。TEMによる明・暗視野像や電子線回折によりサブミクロン粒子の格子定数、空間群や結晶方位関係を決定し、高圧鉱物の特徴を明らかにしていく(例えば、Tomioka and Fujino, 1997; Langenhorst and Poirier, 2000a)。複雑な化学組成や組織を持つ試料の場合、環状検出器とX線エネルギー分散分光装置(XEDS)を備えた走査透過型電子顕微鏡(STEM)で得られる環状明・暗視野像や元素マッピングを補助的に用いると効率良く観察・分析が行える。高圧

鉱物はそもそも常圧下では不安定なため電子線照射に弱く、非晶質化してしまうものが多い。STEMでは走査型電子顕微鏡(SEM)のように電子線を高速で走査する為、試料への電子線ダメージを軽減でき、高圧鉱物の化学組成をXEDSで定量する場合には有効である。TEMは高圧鉱物の結晶構造や組成分析だけでなく、相転移メカニズムの解明にも大きな力を発揮する(例えば、宮原ら, 2011)。高圧相への相転移過程では、欠陥構造、母相-生成相間の特殊な結晶方位関係などの相転移組織が生じる。この相転移組織は非常に微細であることが多く、観察には汎用の熱電子放出型SEMより高分解能の電界放出型SEM(FEG-SEM)を用いる方がより効率的である。観察された相転移組織をTEMで更に詳しく観察・分析し、相転移のメカニズムをナノスケールで明らかにしていく。

TEM観察を行うためには、電子線を透過させるために試料を薄膜化(一般に100 nm以下)する必要がある。薄膜化にはアルゴンイオンミリング法、ウルトラミクロトーム法や粉碎法が古くから用いられているが、観察したい部分が確実に薄膜化出来るわけではない。また、膜の厚みが一定ではないなどの欠点がある。隕石の場合、大きさがサブミクロンの特定部位を探し出し観察・分析する必要性に迫られることが多い。また、火星や月などを起源とする貴重な隕石の場合、TEMのような破壊的分析手法が著しく制限されることも多い。このような理由もあり、最近の隕石中の高圧鉱物研究では集束イオンビーム(FIB)加工装置を用いた薄膜加工が急速に普及している(例えば、Chen *et al.*, 2007; Miyahara *et al.*, 2008; Miyahara *et al.*, 2011a, 2011b)。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薄膜化できるので、TEMにより観察したい部位を確実に、かつ均質な厚さで取り出すことが可能である。ただし、FIBは重いガリウムイオンをスパッタリングに用いる為、アルゴンイオンミリング法などに比べて試料へのダメージが大きく、低加速ガリウムイオンビームやアルゴンイオンミリング法での仕上げ加工など慎重な作業が必要な場合もある。

X線回折(XRD)法も高圧鉱物の解析にしばしば用いられる。古くは、微小部位X線回折装置を用いて岩石薄片中の高圧鉱物の回折データを得たが、最近では高圧鉱物の一部をFIBでブロック状に切り出し、強力な放射光を用いたXRD測定により、相同定や精密な格子定数測定が行われている(例えば、Miyahara *et al.*, 2011a)。XRDでは電子線回折に比べて数桁高い精度の結晶構造解析が期待出来るため、試料の量が十分ある場合にはTEMとXRDそれぞれの利点を活かした相補的な分析を行うのが良い。

高圧鉱物の分析にはレーザーラマン分光法も広く普及している(例えば、Chen *et al.*, 2004; Ohtani *et al.*, 2004; Oza-wa *et al.*, 2009)。物質に対してレーザー光を照射すると、非弾性散乱による光(ラマン散乱光)を生じる。ラマン散乱光の波数(ラマンシフト)は、その物質を構成する原子の結

合状態に依存するため、あらかじめ各高圧鉱物の標準試料のラマンシフトを測定しておき、未知試料のラマンスペクトルとの比較により相同定を行う。主要な高圧鉱物のラマンシフトはデータベース化されており、それらを参考にすると相同定が容易に行える。レーザーラマン分光法は、数ミクロンの領域を短時間(数秒~数十秒)で分析できる点が大きな長所である。また、XRD 分析と異なり単結晶の同定も可能である。しかし、ある種の高圧鉱物はレーザー照射による加熱で容易に非晶質化してしまう。また高圧鉱物があまりに微量・微小である場合はレーザーラマン分光法での分析は難しくなる。そうした場合には TEM や XRD を併用する必要がある。また、最近ではレーザーラマン分光法に比べて試料へのダメージの少ない、電子線により励起されたカソードルミネッセンス(CL)や電子線後方回折(EBSD)を用いた高圧鉱物の相同定も試みられている(例えば、Aoudjehane and Jambon, 2008; Kayama *et al.*, 2008; Ohtani *et al.*, 2011)。

III. カンラン石組成の高圧鉱物

A.E. Ringwood と A. Major はブリッジマンアンビル式高温・高圧発生装置を改良し、変形スピネル構造、スピネル構造を持つ $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ を初めて合成した(Ringwood and Major, 1966a)。Figure 1 に Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 組成の相平衡図を示す。スピネル構造を持つ $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ は 1969 年に Tenham コンドライト(L6)の衝撃熔融脈(ショックベイン)から発見され、リングウッドイト(ringwoodite)と命名された(Binns *et al.*, 1969)。変形スピネル構造を持つ $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ も、同じく Tenham 中のショックベインから発見された(Putnis and Price, 1979)。その後、Peace River コンドライト(L6)からも同様の鉱物が発見され、オーストラリアの結晶学者 A.D. Wadsley にちなんで、ワズレアイト(wadsleyite)と命名された(Price *et al.*, 1983)。これらの発見は TEM による電子線回折や粉末 X 線回折によるものであるが、レーザーラマン分光法の普及に伴い、より迅速・簡単に相同定が行えるようになってからは、様々な隕石からワズレアイトとリングウッドイトが発見されている。一方、カンラン石組成の高圧鉱物の生成を目指した衝撃実験は数多く行われているが、未だに成功はしていない。例外的に、Tschauner *et al.* (2009) と Sazonova *et al.* (2006) はワズレアイトとリングウッドイト生成を報告しているが、回収試料の詳細な鉱物学的データが提示されておらず、その信憑性には疑問が残る。

普通コンドライトのショックベインには熔融を免れた岩片・鉱物片が数多く取り残されている(Fig. 2)。ワズレアイトはそのようなカンラン石粒子片を置換したサブミクロン結晶の集合体としての産状が一般的である(Price *et al.*, 1983; Ozawa *et al.*, 2009)。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ドイトに比べて狭い為(Fig.

Fig. 1. Phase diagram of Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 (modified after Presnall, 1995). Ol, olivine; Rw, spinel phase (ringwoodite); Wd, modified-spinel phase (wadsleyite); Mw, magnesiowüstite; Mg-Pv, $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ -perovskite; St, stishovite.

Fig. 2. Back-scattered electron image of a shock-melt vein in the Y-791384 chondrite (L6).

1), ワズレアイトのみがショックベイン中に生成している例は少ない。Ozawa *et al.* (2009)は Sahara 98222 コンドライト(L6)中のカンラン石(Fa_{24})からワズレアイト(Fa_{24})への相転移組織を詳細に調べ、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、両者の間には化学組成差がなく、結晶方位も互いに特別な関係を示さないことを明らかにした。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と呼ばれている(Kerschhofer *et al.*, 1998)。

カンラン石からリングウッド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, Kerschhofer *et al.*, 1996 and 2000)。一つ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で、カンラン石の粒界や三重点に核が形成され、それがリングウッドイトに成長する。この場合は、カンラン石と粒状のリングウッド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)。ショックベイン中のリングウッドイトはカンラン石を置換したサブミクロン結晶集合体であることが多い(Chen *et al.*, 1996; Miyahara *et al.*, 2010), 殆どのリングウッドイトはこのメカニズムで形成したと説明が可能である。

もう一つのメカニズムは結晶内形成メカニズムで、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ドイトが成長する(Kerschhofer *et al.*, 1998)。この場合カンラン石と板状のリングウッドイトの間には特定の結晶方位関係; $(100)_{\text{Ol}}//\{111\}_{\text{Rw}}$ が認められる(コヒーレントな相転移)。Ohtani *et al.* (2004)と Chen *et al.* (2004)は Y-791384 (L6)と Sixiangkou コンドライト(L6)のショックベインに接するカンラン石から複数の厚さ数ミクロンの板状リングウッドイトを発見し、これをリングウッドイトラメラと呼んだ。コヒーレントな相転移ではカンラン石中に板状のリングウッドイトが成長するため、リングウッドイトラメラはコヒーレントな相転移により生成したように見えるが、その後の FIB と TEM を用いた研究により、個々のリングウッドイトラメラは特定の結晶方位関係を持たないサブミクロン結晶の集合体で構成されており、インコヒーレント相転移メカニズムでの説明が可能である(Chen *et al.*, 2007)。隕石中のカンラン石は割れ目や欠陥が多い為、リングウッド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(例えば, Chen *et al.*, 2006)。

一方, Miyahara *et al.* (2010)は Y-791384 コンドライト(L6)のリングウッドイトラメラを FIB と TEM でさらに詳細に調べ、一部のカンラン石とリングウッドイトの間には、 $(100)_{\text{Ol}}//\{111\}_{\text{Rw}}$ の結晶方位関係があり(Fig. 3), コヒーレント相転移メカニズムで生成した可能性を示してい

Fig. 3. High-resolution transmission electron micrograph showing coherent ringwoodite layers stacked in olivine grain. Inset selected area electron diffraction patterns show $(100)_{\text{Ol}}//\{111\}_{\text{Rw}}$. Ol, olivine; Rw, ringwoodite.

る。ここまで述べてきた粒状或いはラメラ状のリングウッドイトは、その母相であるカンラン石と化学組成がほぼ変わらない。カンラン石とリングウッドイトの特異な共生例として、フォーステライト成分に富む粒状カンラン石の集合体をファヤライト成分に富む粒状リングウッドイトの集合体が覆うものが、GRV 052049 コンドライト(L5), GRV 022321 と Dhofar 922 コンドライト(L6)のショックベインから報告されている(Badjukov *et al.*, 2005; Xie *et al.*, 2010; Feng *et al.*, 2011)。その生成メカニズムについては議論が続いている。

ワズレアイトとリングウッドイトはそれぞれが単独で存在するだけでなく、粒状のワズレアイトとリングウッドイトサブミクロン結晶が集合体を成しているものが Peace River, ALHA78003, Y-74445 コンドライト(L6)のショックベインから報告されている(Miyahara *et al.*, 2008 and 2009)。Miyahara *et al.* (2008)は Peace River コンドライト(L6)のショックベイン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% の組成差を示す等粒状のワズレアイトとリングウッドイトの集合体を FIB と TEM を用いた観察によって見出した(Fig. 4)。カンラン石がワズレアイト+リングウッドイトに固相-固相状態で相転移する場合、ワズレアイトとリングウッド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短時間の衝撃圧縮時に引き起こすのは困難である。Miyahara *et al.* (2008)はこのワズレアイトとリングウッドイトの集合体は、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ドイトが生成したと説明している。

炭素質コンドライトでは、Gujba (CBa)のみからワズレアイトが報告されている(Weisberg and Kimura, 2010)。Gujba はコンドルール、球状の Fe-Ni 金属、及びマトリックスで構成されている。barred 組織を示すコンドルールにはカンラン石 (Fa_{2-4}) が含まれ、ワズレアイト (Fa_{1-4}) はその周囲から発見されている。

カンラン石は、組成や温度にも依存するが、23–25 GPa を超える圧力条件下におかれると $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ -ペロプスカイトとマグネシオプスタイト [$(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$] (+スティショパイト [SiO_2]) に分解する (Fig. 1)。衝撃実験の回収試料との比較により、火星起源隕石の一種である Shergot-

ty 隕石には、ワズレアイトやリングウッドイトの安定圧力領域を大幅に超える 25–80 GPa 相当の衝撃組織が記録されているとの主張がある (例えば, Stöfler *et al.*, 1986)。Miyahara *et al.* (2011a) は火星起源隕石 DaG 735 のショックペインに接するカンラン石を詳細に観察し、カンラン石が $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ -ペロプスカイトとマグネシオプスタイトに分解した証拠を発見している (Fig. 5)。ただし、 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ -ペロプスカイトは脱圧時の残留熱によりほぼ非晶質化していた。

火星起源隕石からのワズレアイトとリングウッドイトの報告は少ないが、DaG 670 ではショックペインに接するカンラン石にラメラ状リングウッドイトが観察されている (Greshake *et al.*, 2011)。Chassigny 隕石では粒状のワズレアイトとリングウッドイトが共生している例が報告されている (Fritz and Greshake, 2009)。月起源隕石の場合、Barat *et al.* (2005) が NWA 479 からワズレアイトとリングウッドイトの報告をしているが、その詳細な記述はない。また、Zhang *et al.* (2010) は NWA 2977 のカンラン石 (Fa_{32}) にラメラ状リングウッドイトが生成していることを報告している。

他にカンラン石の衝撃変成生成物としては、オルトシリケート ζ - $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ 相の報告が火星起源隕石 NWA 2737 と NWA 1950 よりある (Van de Moortèle *et al.*, 2007)。 ζ - $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ 相はカンラン石が低温・高圧条件で転移したもので準安定相と考えられている。 ζ - $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ 相の生成に伴い鉄ナノ粒子も晶出しており、この鉄ナノ粒子の存在が一部の火星起源隕石の黒色化の原因とされている。

IV. 輝石組成の高圧鉱物

輝石の代表であるエンスタタイト (MgSiO_3) に関して、これまでの高温・高圧実験で明らかにされた相平衡関係は、

Fig. 4. Transmission electron micrograph of coexisting wadsleyite (Wd) and ringwoodite (Rw) in the Peace River L6 chondrite (Miyahara *et al.*, 2008). There is a large gap on their chemical compositions between wadsleyite and ringwoodite.

Fig. 5. Transmission electron micrograph of dissociated olivine into magnesiowüstite (Mw) and $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ -perovskite (Mg-Pv) in the Martian meteorite DaG 735 (Miyahara *et al.*, 2011a). Two different dissociation textures were observed: (a) granular and (b) lamellar textures.

Fig. 6. Phase diagram of MgSiO_3 (modified after Gasprík, 1990). Low-T Cen, low-temperature clinoenstatite; Oen, orthoenstatite; Pen, protoenstatite; High-T Cen, high-temperature clinoenstatite; High-P Cen, high-pressure clinoenstatite; Maj, garnet phase (majorite); Ak, ilmenite phase (akimotoite); Mg-Pv, MgSiO_3 -perovskite; Wd, wadsleyite; Rw, ringwoodite; St, stishovite. Broken arrows indicate the sequences of structural changes of pyroxene with increasing pressure at high-temperature (HT) and low-temperature (LT).

Figure 6 の通りである。高温領域では、酸素 4 配位の Si イオンを持つ MgSiO_3 輝石は、圧力の増加に伴い 4 配位、6 配位両方の Si イオンを持つガーネット構造に、そして約 22 GPa では、Si はすべて 6 配位となりペロプスカイト構造に転移する。それに対し、低温領域では、圧力の増加に伴いエンスタタイトはワズレアイトとスティショバイト (SiO_2) の 2 相に分解し、さらにそのワズレアイトがリングウッドイトに転移した後、再び 2 相が輝石組成に戻ってイルメナイト構造、そしてペロプスカイト構造へと転移する。実際のマントルや隕石中の輝石は Fe や Ca 成分も含んでいるが、圧力増加に伴う輝石からガーネット構造、イルメナイト構造、ペロプスカイト構造という基本的な構造変化は共通である。但し、Ca を多く含む輝石の相関係は MgSiO_3 のものとは異なり、18 GPa 以上の圧力では、輝石組成の高圧相・高圧分解相と共存して、ペロプスカイト構造の CaSiO_3 も出現する (Fig. 7)。カンラン石と同様、衝撃実験においては輝石高圧相の合成例はない。

1960 年代後半、初めて輝石の高圧鉱物が発見されたのは、普通コンドライト中であつた。B. Mason らは Coorara コンドライト (L6) 中から輝石組成を持つ粒子を取り出し、XRD 実験による同定を行ったところ、ガーネット構造を持つことを発見した (Mason *et al.*, 1968; Smith *et al.*, 1970)。この発見の 2 年前には、Ringwood and Major (1966b) が $\text{MgSiO}_3 90\% \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 10\%$ (重量%) 組成のガラスを 900 °C で 20 GPa まで加圧し、Si に富むガーネット相を世界に先駆けて合成したばかりであつた。この

Fig. 7. Phase diagram of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (modified after Oguri *et al.*, 1997). Di, diopside; Mg-Pv, MgSiO_3 -perovskite; Ca-Pv, CaSiO_3 -perovskite.

輝石組成に富むガーネット相は、長年 A.E. Ringwood の片腕として高圧地球科学に大きな功績を残した A. Major にちなみ、メジャライト (majorite) と命名された。その後、 MgSiO_3 端成分の組成を持つメジャライトも高圧合成されている (Kato and Kumazawa, 1985)。通常、ガーネットは立方晶系に属するが、合成された $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ 組成のメジャライトは、6 配位サイト中での Mg と Si の秩序化により、対称性が低下した正方晶系の対称性を持つ (例えば、Angel *et al.*, 1989; Tomioka *et al.*, 2002)。このことは、隕石中でも正方晶系のメジャライトが存在する可能性を示唆している。

メジャライトの発見以降、輝石の高圧鉱物発見には 30 年近いブランクがあつた。しかし 1990 年代後半に入り、筆者らのグループとドイツ・アメリカのグループは同時期にコンドライト中のケイ酸塩鉱物の詳細な TEM 観察を行い、それぞれ独立に、ガーネットより高圧で安定なイルメナイト相とペロプスカイト相を発見した (Sharp *et al.*, 1997; Tomioka and Fujino, 1997)。Sharp *et al.* (1997) は Acfer 040 コンドライト (L5-6) 中にイルメナイト相を発見したが、これはショックベインのマトリクス中の、長さ数ミクロンの長柱状粒子として存在していた。Acfer 040 のショックベインのマトリクスは、主にリングウッドイト、 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ -イルメナイトに加え、 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ 組成の粒状の非晶質物質からなる。粒状の非晶質物質については、その形態と Na_2O , Al_2O_3 , CaO 成分も含む化学組成、 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ -イルメナイトやリングウッドイトなどの高圧鉱物と共存していることから、形成時は結晶質の $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ -ペロプスカイトであつたと結論づけられた。これらショックベインの鉱物は、衝撃熔融したコンドライトメルトが高圧下で結晶化したものであり、 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ -ペロプスカイトのみが、衝撃圧力解放後に非晶質化したと考えられる。

一方, Tomioka and Fujino (1997)は Tenham コンドライト (L6)のショックベインに取り込まれた数十ミクロンほどの単斜エンススタイト[(Mg, Fe)SiO₃] 粒子の一部が, サブミクロンサイズのイルメナイト相粒子集合体に相転移した産状を発見した。この粒子集合体はイルメナイト相のみからなり, 化学組成も母相の単斜エンススタイトと同一である。このことから, イルメナイト相は Acfer 040 と異なり, 単斜エンススタイトが固相転移してできたと考えられる。このイルメナイト相は, 日本の高圧地球科学のパイオニアである秋本俊一氏にちなんで, アキモトアイト (akimotoite) と命名された (Tomioka and Fujino, 1999)。

Tenham コンドライト (L6)中のアキモトアイトのもう一つの特徴的な産状は, 柱状の粒子が母相のエンススタイトと酸素の密な充填層を保存した, トポタキシャルな結晶方位関係である。すなわち, (100)_{Cen}//(0001)_{Ak}, (010)_{Cen}//(10-10)_{Ak} (Cen: 単斜エンススタイト, Ak: アキモトアイト) (Fig. 8)である。この結晶方位関係は, アキモトアイトへの相転移が, 母相の輝石格子の剪断変形に伴う陽イオンのわずかな変位によるメカニズム (shear mechanism) により進行した可能性を示唆している (Tomioka, 2007)。

Acfer 040 と異なり, Tenham 隕石においては, (Mg, Fe)SiO₃-ペロブスカイトは結晶質のままの状態では TEM 観察を行うことができた (Tomioka and Fujino, 1997)。アキモトアイトと同様, いずれの高圧鉱物も化学組成は母相のエンススタイトと同一であり, 固相転移により形成されたと考えられる (Fig. 9)。高圧鉱物の中でも, (Mg, Fe)SiO₃-ペロブスカイトは常圧下では特に不安定で, 150 °Cほどの加熱でも簡単に非晶質化することが知られている (Wang *et al.*, 1992)。電子線照射に対しても非常に弱く, 筆者が発見したわずか 3 つの粒子は, 観察中に全て非晶質化してしまった。その後も, 世界の研究者が (Mg, Fe)SiO₃-ペロブスカイトの再発見を目指して TEM 観察を進めているが, 後述のペロブスカイト類似構造の鉱物を除き, 今のところ成功には至っていない。これまで得られた結晶学的データも十分なものではなく, 残念ながら, 今のところ (Mg, Fe)SiO₃-ペロブスカイトは新鉱物としては認められていない。

(Mg, Fe)SiO₃ 組成の輝石同様, Ca に富む輝石の高圧相転移も隕石中に発見されている (Tomioka and Kimura, 2003; Xie and Sharp, 2007)。Figure 10 は Y-75100 コンドライト (H6)中の CaMgSi₂O₆ 輝石の高圧分解相である。Ca を含むメージャライトと CaSiO₃ 組成の非晶質物質の 2 相がサブミクロンスケールで共存していることが分かる。11 GPa 以上の圧力で安定な CaSiO₃-ペロブスカイトは大気圧下では回収できず, 非晶質化することが実験的に知られており (例えば, Liu and Ringwood, 1975), このメージャライトと共存する CaSiO₃ 組成の非晶質物質は, 衝撃変成時にはペロブスカイト構造であったと考えられる。

また最近では, 炭素質コンドライト (Acfer 094) 中で

Fig. 8. Transmission electron micrograph of intergrowth of akimotoite (Ak) and clinoenstatite (Cen) in the Tenham (L6) chondrite (after Tomioka and Fujino, 1999). (b) Selected area electron diffraction pattern taken from the area including both clinoenstatite and akimotoite in (a). This pattern shows a topotaxial relationship; (0001)_{Ak}//(100)_{Cen}.

Fig. 9. Transmission electron micrograph of (Mg, Fe)SiO₃-perovskite (Pv) in the Tenham (L6) chondrite. Clinoenstatite (Cen) in the host-rock transformed into (Mg, Fe)SiO₃-perovskite in a solid-state reaction.

Fig. 10. Transmission electron micrograph of the assemblage of Ca-rich majorite (Maj) and Ca-rich glass (Gla) produced by high-pressure breakdown of diopside in the Y-75100 (H6) chondrite.

も、酸素同位体異常を持つ粒径 300 nm ほどのプレソーラー粒子として、 MgSiO_3 組成の高圧鉱物が報告された (Vollmer *et al.*, 2007)。この粒子の電子線回折像はペロプスカイトの超構造を示している。太陽系の形成以前に星間を漂っていたエンスタタイト粒子が、隕石に取り込まれる前の過程で衝撃波を受け、高圧相転移した可能性が考えられる。

輝石組成の高圧鉱物のうち、メージャライトとアキモトアイトは、カンラン石組成の高圧鉱物と同様に普通コンドライト (L6, H6) に広く産するが、それ以外の隕石種では稀で、一部の火星起源隕石 (Zagami, Y-000047) からアキモトアイト (Langenhorst and Poirier, 2000b; Imae and Ikeda, 2010) が報告されているのみである。

高圧鉱物かどうかは明らかではないが、ショックベイン中にはユニークな輝石組成鉱物が報告されているので紹介したい。Xie *et al.* (2011a) は Tenham コンドライト (L6) の TEM 観察により、ショックメルト由来のガラス中に、輝石組成の針状結晶 (長さ 500 nm 以下程度) を見出した。驚くべき事に、この針状結晶の電子線回折像はカンラン石と同じ結晶構造を示した。この結晶構造と輝石組成との間の矛盾は、M サイトの陽イオン空孔により説明できる。この特殊な鉱物の密度は 3.32 g/cm^3 であり、エンスタタイト (3.204 g/cm^3)、ダイオブサイド (3.279 g/cm^3)、フォルステライト (3.227 g/cm^3) よりやや大きく、コンドライトメルトが高圧下で急冷された際、準安定的に結晶化したものと考えられている。

V. 長石組成の高圧鉱物

長石の相平衡は広範な温度・圧力条件ではまだ確立されていないが、隕石の長石の代表であるアルバイト ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) は圧力の上昇に伴い、ヒスイ輝石 ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$) + 石英

(SiO_2)、ヒスイ輝石 + コーサイト (SiO_2)、ヒスイ輝石 + スティショバイト (SiO_2) に分解、その後 20 GPa 付近でホランダイト型 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 一相に戻った後、カルシウムフェライト (CaFe_2O_4) 型 NaAlSiO_4 とスティショバイトに再び分解する (Liu, 1978)。但し、最近の川井型マルチアンビル装置による広範な温度における研究によれば、ホランダイト型 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ は安定領域を持たない準安定相であることを指摘されている (Liu, 2006)。

カンラン石高圧相、輝石高圧相と同様、衝撃実験において斜長石高圧相が回収できた例はない。室内の衝撃実験では圧力の保持時間がマイクロ秒しかなく、結晶構造の再構成が困難だからである。斜長石を衝撃圧縮すると、構成原子の長距離拡散を必要とする熱力学的に安定な高圧結晶相ではなく、原子のわずかな変位により構造の周期性が失われ、準安定的に高密度ガラスへと転移する。強い衝撃を受けた隕石中でも、母相の斜長石がもとの形態をほぼ残したまま、屈折率の高いガラスになったものが見られ、マスケリナイトと呼ばれている (例えば、Stöffler, 1972)。マスケリナイトは偏光顕微鏡下で光学的等方性を示すため同定が容易であり、激しい衝撃を受けたコンドライトや火星・月起源隕石に数多く報告されている。

2000 年代に入り、フランスドイツのグループと筆者のグループは、衝撃を受けた隕石中に斜長石組成の高圧結晶相を初めて報告した。前者は Sixiangkou コンドライト (L6) の微小部 X 線回折とレーザーラマン分光法 (Gillet *et al.*, 2000) による、後者は Tenham コンドライト (L6) 中の TEM による $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ -ホランダイトの発見である (Tomioka *et al.*, 2000)。 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ -ホランダイトはレーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルの創生期に数々のケイ酸塩、酸化物の高圧鉱物転移を発見した L.-G. Liu にちなみ、リングンアイト (lingunite) と命名されることとなった (Liu and El Goresy, 2007)。また、カリ長石 (KAlSi_3O_8) 成分のホランダイト相も、火星起源の Zagami 隕石のショックベインから報告されており、その産状はリングンアイトと同じである (Langenhorst and Poirier, 2000a)。

激しい衝撃を受けた隕石の中では、ショックベイン近傍の斜長石の大半はマスケリナイト化しているが、一部は粒径数十 nm の極微小粒子の結晶集合体をなしている (Fig. 11)。この集合体はリングンアイトのみからなり、化学組成も母相の斜長石と同じである。筆者は、このリングンアイトは斜長石の固相転移によりできたと解釈している (Tomioka *et al.*, 2000)。一方で、リングンアイトを含む斜長石仮像は、その一部が周囲のクラックに沿って流れ込んだ組織を示すことがある。このため、カンラン石、輝石より融点の低い斜長石は単独で衝撃熔融し、高圧下で斜長石メルトからリングンアイト集合体が晶出する可能性も指摘されており (Gillet *et al.*, 2000)、成因の解釈は決着がっていないのが現状である。

前述のとおり、最近の研究ではリングンアイトは安定領

Fig. 11. Transmission electron micrograph of a monomineralic assemblage of $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ -hollandite (lingunite) in the Y-75100 (H6) chondrite.

域を持たないことが示唆されているが、不思議なことに衝撃を受けた隕石中では、ヒスイ輝石+シリカ、カルシウムフェライト型 NaAlSiO_4 +シリカといった、斜長石の分解による鉱物組み合わせは観察されない。温度・圧力保持時間が短い衝撃変成においては、斜長石はカンラン石、輝石と比較して高圧分解反応が進行しにくいために、準安定的にリングンアイトが形成されるのがその理由と考えられる。一方で、普通コンドライト (L6) の中には、もともと斜長石であった粒子中にヒスイ輝石のみが報告されている (Kimura *et al.*, 2000; Ohtani *et al.*, 2004; Ozawa *et al.*, 2009)。この産状は、衝撃変成中に斜長石が一度マスケリナイト化し、その後ヒスイ輝石のみが結晶化した結果、ヒスイ輝石+シリカに富む非晶質相の混合相となったものであると解釈されている (Ozawa *et al.*, 2009)。

上記の隕石中の斜長石の複雑な高圧相転移を実験的に検証するため、衝撃実験より長い圧力保持時間をとることのできる川井型マルチアンビル装置、ダイヤモンドアンビルセルを用いた長石の高圧相転移の研究も行なわれた (Kubo *et al.*, 2010; Tomioka *et al.*, 2010)。これらの実験の結果も、衝撃変成における斜長石の高圧相転移の振る舞いの理解には、速度論的な解釈が必要であることを示唆している。リングンアイトが報告されたコンドライトよりその母天体が大きく、そのため衝撃変成時の圧力保持時間が長い隕石中には、カルシウムフェライト型 NaAlSiO_4 +シリカの高圧分解相も発見もされるかもしれない。

VI. シリカの高圧鉱物

初めて合成された高密度シリカ結晶は、ピストンシリンダー装置を用いて、3.5 GPa の圧力で合成された (Coes, 1953)。天然ではアリゾナの Barringer クレーター の砂岩より発見され、初めて合成した L. Coes の名をとってコーサイト (coesite) と命名された (Chao *et al.*, 1960)。コーサイトより高圧の約 7 GPa 以上で安定なルチル型のシリカは、Stishov and Popova (1961) により初めて合成されたが、コーサイト同様、Barringer クレーター の砂岩より発

Fig. 12. Transmission electron micrograph of seifertite (Sei) in the lunar meteorite NWA 4734. Seifertite is accompanied with a high-density silica glass (Gla).

見され、スティショバイト (stishovite) と命名された (Chao *et al.*, 1962)。その後、スティショバイトは衝撃実験によっても合成されている (DeCarli and Milton, 1965)。コーサイトとスティショバイトは地球上でも見出される数少ない高圧鉱物で、ドイツの Rise クレーター (Stähle *et al.*, 2008) やキンバーライトの捕獲岩 (例えば, Smyth and Hutton, 1977) から発見されている。

$\alpha\text{-PbO}_2$ 型シリカは German *et al.* (1973) により初めて衝撃合成され、Sharp *et al.* (1999) が火星起源隕石 Shergotty の TEM 観察により $\alpha\text{-PbO}_2$ 型に類似したシリカを報告した。この $\alpha\text{-PbO}_2$ 類似相は、その後の精密な結晶構造解析により、 $\alpha\text{-PbO}_2$ と同一構造を持つことが確認され (Dera *et al.*, 2002)、ドイツの鉱物学者である F. Seifert にちなんでザイフェルタイト (seifertite) の名が与えられた (El Goresy *et al.*, 2008)。また、El Goresy *et al.* (2000) は Shergotty 隕石中にバデレイアイト (ZrO_2) に似た結晶構造を持つポストスティショバイト相の存在を指摘しているが、その詳細なデータは未だに得られていない。

火星起源隕石 (Shergotty, Zagami, NWA 480) からは、先に述べたように、ザイフェルタイト、そしてスティショバイトが報告されている (Sharp *et al.*, 1999; Barrat *et al.*, 2002; El Goresy *et al.*, 2000, 2004 and 2008)。ザイフェルタイトはシリカ (恐らくクリストバライト或いはトリディマイト) を置換したツイード状組織として、或いはメソスタシス内部に網の目状に生成している。スティショバイトは針状の結晶として産し、多くの場合、後述の CAS 相を伴う。

月起源隕石 (Asuka 881757, NWA 4734) からはコーサイト、スティショバイト、ザイフェルタイトが発見されている (Ohtani *et al.*, 2011, Miyahara *et al.*, under review)。NWA 4734 のスティショバイトとザイフェルタイトは、クリストバライトから生成したものである (Fig. 12)。一

方, Asuka 881757 と NWA 4734 のコーサイトはショックベイン内部の非晶質シリカ粒子内部にナノ結晶として観察されている。Gujba コンドライト (CBa) のマトリクス部分からはコーサイトが発見されている (Weisberg and Kimura, 2010)。

隕石の場合, 一般にシリカ高圧鉱物は他の高圧鉱物に比べて存在頻度が低いうえに電子線照射に弱いため, TEM 等による観察は困難である。そのため, 詳細な産状や鉱物学的特徴, 生成メカニズムの詳細は分かっていない。また, 高圧合成実験においても, 出発物質の構造の違いや含まれる不純物元素により, 個々の高圧鉱物が安定に存在できる温度・圧力条件が変化することが知られており (例えば, Lakshtanov *et al.*, 2007), 現在までに得られている相平衡図を天然のシリカ高圧鉱物に適用する際には注意が必要である。

VII. その他の高圧鉱物

第 VI 項までは, 地球惑星を構成する主要なケイ酸塩鉱物の高圧鉱物について述べてきたが, その他のケイ酸塩, リン酸塩鉱物, 酸化物, 複酸化物, 炭素についても, 近年

多くの高圧鉱物が発見されているので, 主なものを以下に紹介する。本文中で触れていない高圧鉱物も Table 1 に記載してあるので, 興味のある方は原論文を参照されたい。

($\text{Ca}_x, \text{Na}_{1-x}$) $\text{Al}_{3+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_{11}$ 組成の高圧鉱物が, Zagami 隕石, NWA 856 隕石等, 複数の火星隕石中に発見された (Beck *et al.*, 2004)。同定はレーザーラマン分光法のみによるもので, 今のところ X 線や電子線回折による構造データは得られていない。この高圧鉱物は, Irifune and Ringwood (1994) が大陸地殻及び陸源・遠洋性堆積物の相平衡実験において 16 GPa 以上の圧力条件で合成したもので, 当初は構造未知の Ca-Al-Si-rich phase (CAS 相) として報告された。その後, 高圧合成した単結晶の X 線構造解析の結果, $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ 組成の CAS 相は六方晶バリウムフェライト構造をもつことが明らかになった (Guatroun *et al.*, 1999)。 $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ - $\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ 系での相平衡実験も行われ, 火星隕石中の CAS 相は, 圧力が約 22 GPa, 温度 2000–2200 °C 以上で形成したと推定されている (Akaogi *et al.*, 2010)。

コンドライトにわずかに含まれるリン酸塩鉱物の高圧鉱物も隕石中に報告されている。Suizhou コンドライト (L6)

Table 1. Natural high-pressure minerals

Chemical formula	Structure type	Mineral name	Occurrences	References*
Silicate				
Mg_2SiO_4	spinel	ringwoodite	Tenham (L6)	Binns <i>et al.</i> (1969)
Mg_2SiO_4	modified spinel	wadsleyite	Tenham (L6)	Putnis and Price (1979)
Fe_2SiO_4	spinel	---	Umbarger (L6)	Xie <i>et al.</i> (2002b)
MgSiO_3	garnet	majorite	Coorara (L6)	Mason <i>et al.</i> (1968)
MgSiO_3	ilmenite	akimotoite	Acfer 040 (L5-6), Tenham (L6)	Sharp <i>et al.</i> (1997), Tomioka and Fujino (1997)
MgSiO_3	perovskite	---	Tenham (L6)	Tomioka and Fujino (1997)
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	hollandite	lingunite	Sixiangkou (L6), Tenham (L6)	Gillet <i>et al.</i> (2000), Tomioka <i>et al.</i> (2000)
KAlSi_3O_8	hollandite	---	Zagami (shergottite)	Langenhorst and Poirier (2000a)
SiO_2	---	coesite	Barringer Crater, USA	Chao <i>et al.</i> (1960)
SiO_2	rutile	sthisovite	Barringer Crater, USA	Chao <i>et al.</i> (1962)
SiO_2	$\alpha\text{-PbO}_2$	seifertite	Shegotty (shergottite)	Sharp <i>et al.</i> (1999)
CaSi_2O_5	titanite	---	Diamond from Sao Liuz, Brazil	Joswig <i>et al.</i> (1999)
$(\text{Ca}_x, \text{Na}_{1-x})\text{Al}_{3+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_{11}$	hexagonal barium ferrite	---	Zagami (shergottite)	Beck <i>et al.</i> (2004)
Non-silicate				
C	---	diamond	Novy-Urej (ureilite)	Jerofejev and Lachinov (1888), Kunz (1888)**
TiO_2	baddeleyite	akaogiite	Ries Crater, Germany	El Goresy <i>et al.</i> (2001a)
TiO_2	$\alpha\text{-PbO}_2$	---	Ries Crater, Germany	El Goresy <i>et al.</i> (2001b)
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	tuite	Sixiangkou (L6)	Xie <i>et al.</i> (2002a)
FeCr_2O_4	CaTi_2O_4	xieite	Suizhou (L6)	Chen <i>et al.</i> (2003a)
FeCr_2O_4	CaFe_2O_4	---	Suizhou (L6)	Chen <i>et al.</i> (2003b)

*Only the reports in the discovery years are listed in references.

**First reports of natural occurrence in a stony meteorite.

の副成分鉱物であるメッリライト $[\text{Ca}_9\text{NaMg}(\text{PO}_4)_7]$ はショックベイン中に岩片として取り込まれ、 $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ 型(γ 相)に相転移しているのが確認された(Xie *et al.*, 2002a)。この相はアパタイト $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})]$ の相平衡実験により、10 GPa 以上の圧力に安定領域を持つことが明らかになっている(Murayama *et al.*, 1986)。その後、 $\gamma\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ は中国の地球化学者 G. Tu にちなみ、トゥーアイト(tuite)と命名された(Xie *et al.*, 2003)。トゥーアイトはマントルの岩石中で、イオン半径の大きい希土類元素の有力なホスト相の一つである。

酸化物では、ドイツにある Ries クレーターから、バドレイアイト(ZrO_2)型の TiO_2 の高圧鉱物が発見されている(El Goresy *et al.*, 2001a)。この高圧鉱物は 7 配位のチタンイオンを持つのが特徴であり、高圧実験と熱量測定に基づく相平衡研究で大きな貢献を続けている赤荻正樹氏に由来し、アカオギアイト(akaogiite)と命名された(El Goresy *et al.*, 2010)。同じく Ries クレーターからは、アカオギアイトと同じ産状で $\alpha\text{-PbO}_2$ 型の TiO_2 も発見されている(El Goresy *et al.*, 2001b)。

複酸化物に関しては、 CaFe_2O_4 、 CaTi_2O_4 構造を持ち、クロマイト(FeCr_2O_4)組成の高圧鉱物が、放射光 X 線回折により普通コンドライト中に発見された。両鉱物は母相のクロマイト中にラメラ状に形成されている。これらの高圧鉱物の安定領域は精査されていないが、隕石の記載と同時にに行われたクロマイトの高圧実験から、 CaFe_2O_4 相は約 13 GPa 以上で、 CaTi_2O_4 相は 20 GPa 以上で安定であることが明らかされた(Chen *et al.*, 2003a, b)。 CaTi_2O_4 相は、中国の鉱物学者 Xie Xiande に由来して、シエアイト(xieite)と命名されている(Xie *et al.*, 2011b)。

炭素の高圧鉱物はダイヤモンドであるが、エコンドライトの 1 種であるユレイライトに広く含まれている(例えば、Ferroir *et al.*, 2010)。ユレイライト中のダイヤモンドの生成メカニズムとしては惑星深部胚胎説、化学気相成長説、衝撃誘起説などが提案されているが、現在、衝撃誘起説が最も広く受け入れられている(例えば、Nakamuta and Aoki, 2000)。

VIII. おわりに

多くの高圧鉱物は地球深部の理解を目的として実験室内で合成され、それらの結晶学的データを元に、天然試料のキャラクタリゼーションが行われている。こうした背景から、衝撃を受けた隕石に存在する高圧鉱物は、地球マントルのアナログ物質として、主に高圧地球科学者からの注目を浴びてきた。天然の高圧鉱物の産状は、準安定相の形成、変形組織、相転移組織など、地球深部のダイナミクスを考える上でも、多くの示唆を与えてくれる。従って、理論計算や合成実験だけでなく、天然試料による検証作業も重要である。本稿で紹介したように、TEM を始めとした分析技術の進歩により、この 15 年ほどの期間だけでも、

理論上或いは合成によってのみ存在が知られていた高圧鉱物が隕石を中心に次々と発見され、その鉱物学的特徴や生成メカニズムが理解されつつある。これまで報告された高圧鉱物は、「High-pressure mineral database」として、それらの高圧合成に関する文献と共に下記のサイトにまとめられている(<https://sites.google.com/site/ntomioka11/home/high-pressure-minerals>)。本稿で紹介しきれなかった高圧鉱物も掲載されているので、こちらも合わせて参照いただきたい。

隕石の高圧鉱物研究のもう一つのモチベーションは天体衝突現象の解明である。隕石中の高圧鉱物の形成は、母天体での衝突イベントの圧力・温度とその保持時間に密接に関わっている。そのため、隕石に存在する高圧鉱物の相組合せ、化学組成、相転移カインेटクスや元素の拡散速度を利用した天体衝突現象の定量化(衝突速度や母天体の密度や大きさ等)や(例えば、Ohtani *et al.*, 2004; Beck *et al.*, 2005)、放射年代を用いた衝突年代の見積もりが試みられている(例えば、Park *et al.*, 2008)。現段階では、衝撃実験と高圧鉱物それぞれの見地で見積もられた衝撃圧力には大きな食い違いがあり、また、放射年代の解釈にも様々な意見がある。それでも、これらの知見を集積することで、太陽系初期における小天体の運動やサイズ分布の変遷に制約を与えられるはずである。本稿では、紙面の関係で高圧鉱物の産状を中心に紹介するに留まったが、高圧鉱物研究の惑星科学分野への応用についての詳しい解説は、日本惑星科学会誌(遊星人)特集号「惑星物質から見る衝突現象研究の新展望」(2011 年, 2 号)にまとめられているので、そちらを参照していただきたい。

謝 辞 隕石中の高圧鉱物の記載と衝撃変成過程の議論において、Ahmed El Goresy 氏、藤野清志氏、大谷栄治氏、木村 眞氏、Thomas Sharp 氏、Zhidong Xie 氏、小澤 信氏から、数多くの助言と技術的支援を頂きました。また、匿名の査読者と本稿を執筆する機会を与えて下さった木村 眞氏には、初稿に対し多くの有益なコメントを頂きました。ここに皆様に深く感謝の意を表します。また、ここに紹介した研究の一部は、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。

引用文献

- Akaogi, M., Haraguchi, M., Nakanishi, K., Ajiro, H. and Kojitani, H. (2010): High-pressure phase relations in the system $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}\text{-NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ with implication for Na-rich CAS phase in shocked Martian meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **289**, 503–508.
- Aoudjehane, H.C. and Jambon, A. (2008): First evidence of high-pressure silica: stishovite and seifertite in lunar meteorite

- Northwest Africa 4734. *Meteorit. Planet. Sci.* **43**, A32.
- Angel, R.J., Finger, L.W., Hazen, R.M., Kanzaki, M., Weidner, D.J., Liebermann, R.C. and Veblen, D.R. (1989): Structure and twinning of single-crystal MgSiO_3 garnet synthesized at 17 GPa and 1800 °C. *Amer. Mineral.*, **74**, 509–512.
- Badjukov, D.D., Brandstaetter, F., Kurat, G., Libowitzky, E. and Raitala, J. (2005): Ringwoodite-olivine assemblages in Dhofar 922 L6 melt veins. *Lunar and Planetary Science XXXVI*, 1684.pdf.
- Barrat, J.A., Chaussidon, M., Bohn, M., Gillet, Ph., Göpel, C. and Lesourd, M. (2005): Lithium behavior during cooling of a dry basalt: An ion-microprobe study of the lunar meteorite Northwest Africa 479 (NWA 479). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 5597–5609.
- Barrat, J.A., Gillet, Ph., Sautter, V., Jambon, A., Javoy, M., Göpel, C., Lesourd, M., Keller, F. and Petit, E. (2002): Petrology and chemistry of the basaltic shergottite North West Africa 480. *Meteorit. Planet. Sci.*, **37**, 487–499.
- Beck, P., Gillet, Ph., El Goresy, A. and Mostefaoui, S. (2005): Timescales of shock processes in chondritic and martian meteorites. *Nature*, **435**, 1071–1074.
- Beck, P., Gillet, Ph., Gautron, L., Daniel, I. and El Goresy, A. (2004): A new natural high-pressure (Na, Ca)-hexaluminosilicate $[(\text{Ca}_x\text{Na}_{1-x})\text{Al}_{3+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_{11}]$ in shocked Martian meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **219**, 1–12.
- Binns, R.A., Davis, R.J. and Reed, S.J.B. (1969): Ringwoodite, natural $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ spinel in the Tenham meteorite. *Nature*, **221**, 943–944.
- Chao, E.C.T., Fahey, J.J., Littler, J. and Milton, D.J. (1962): Stishovite, SiO_2 , a very high pressure new mineral from Meteor Crater, Arizona. *J. Geophys. Res.*, **67**, 419–421.
- Chao, E.C.T., Shoemaker, E.M. and Madsen, B.M. (1960): First natural occurrence of coesite. *Science*, **132**, 220–222.
- Chen, M., Chen, J., Xie, X. and Xu, J. (2007): A microstructural investigation of natural lamellar ringwoodite in olivine of the shocked Sixiangkou chondrite. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **264**, 277–283.
- Chen, M., El Goresy, A. and Gillet, Ph. (2004): Ringwoodite lamellae in olivine: clues to olivine-ringwoodite phase transition mechanisms in shocked meteorites and subducting slabs. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **101**, 15033–15037.
- Chen, M., Li, H., El Goresy, A., Liu, J. and Xie, X. (2006): Fracture-related intracrystalline transformation of olivine to ringwoodite in the shocked Sixiangkou meteorite. *Meteorit. Planet. Sci.* **41**, 731–737.
- Chen, M., Sharp, T.G., El Goresy, A., Wopenka, B. and Xie, X. (1996): The majorite-pyrope + magnesiowüstite assemblage: constrains on the history of shock veins in chondrites. *Science*, **271**, 1570–1573.
- Chen, M., Shu, J., Mao, H.K., Xie, X. and Hemley, R.J. (2003b): Natural occurrence and synthesis of two new postspinel polymorphs of chromite. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **100**, 14651–14654.
- Chen, M., Shu, J., Xie, X. and Mao, H.K. (2003a): Natural CaTi_2O_4 -structured FeCr_2O_4 polymorph in the Suizhou meteorite and its significance in mantle mineralogy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 3937–3942.
- Coes Jr., L. (1953): A new dense crystalline silica. *Science*, **118**, 131–132.
- Collerson, K.D., Hapugoda, S., Kamber B.S. and Williams, Q. (2000): Rocks from the mantle transition zone: majorite-bearing xenoliths from Malaita, southwest Pacific. *Science*, **288**, 1215–1223.
- DeCarli, P.S. and Milton, D.J. (1965): Stishovite: Synthesis by shock wave. *Science*, **147**, 144–145.
- Dera, P., Prewitt, C.T., Boctor, N.Z. and Hemley, R.J. (2002): Characterization of a high-pressure phase of silica from the Martian meteorite Shergotty. *Amer. Mineral.* **87**, 1018–1023.
- El Goresy, A., Chen, M., Dubrovinsky, L., Gillet, Ph. and Graup, G. (2001a): An ultradense polymorph of rutile with seven-coordinated titanium from the Ries Crater. *Science*, **293**, 1467–1470.
- El Goresy, A., Chen, M., Gillet, Ph., Dubrovinsky, L., Graup, G. and Ahuja, R. (2001b): A natural shock-induced dense polymorph of rutile with $\alpha\text{-PbO}_2$ structure in the suevite from the Ries crater in Germany. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **192**, 485–495.
- El Goresy, A., Dera, P., Sharp, T.G., Prewitt, C.T., Chen, M., Dubrovinsky, L., Wopenka, B., Boctor, N.Z. and Hemley, R.J. (2008): Seifertite, a dense orthorhombic polymorph of silica from the Martian meteorites Shergotty and Zagami. *Eur. J. Mineral.*, **20**, 523–528.
- El Goresy, A., Dubrovinsky, L., Gillet, Ph., Graup, G. and Chen, M. (2010): Akaogiite: An ultra-dense polymorph of TiO_2 with the baddeleyite-type structure, in shocked garnet gneiss from the Ries Crater, Germany. *Amer. Mineral.*, **95**, 892–895.
- El Goresy, A., Dubrovinsky, L., Sharp, T.G. and Chen, M. (2004): Stishovite and post-stishovite polymorphs of silica in the shergotty meteorite: their nature, petrographic settings versus theoretical predictions and relevance to Earth's mantle. *J. Phys. Chem. Solids*, **65**, 1597–1608.
- El Goresy, A., Dubrovinsky, L., Sharp, T.G., Saxena, S.K. and Chen, M. (2000): A monoclinic post-stishovite polymorph of silica in the Shergotty meteorite. *Science*, **288**, 1632–1634.
- Feng, L., Lin, Y., Hu, S., Xu, L. and Miao, B. (2011): Estimating compositions of natural ringwoodite in the heavily shocked Grove Mountains 052049 meteorite from Raman spectra. *Amer. Mineral.*, **96**, 1480–1489.
- Ferroir, T., Dubrovinsky, L., El Goresy, A., Simionovici, A., Nakamura, T. and Gillet, Ph. (2010): Carbon polymorphism in shocked meteorites: Evidence for new natural ultrahard phases. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **290**, 150–154.
- Fritz, J. and Greshake, A. (2009): High-pressure phases in an ultramafic rock from Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **288**, 619–623.
- Gasparik, T. (1990): Phase relations in the transition zone. *J. Geophys. Res.*, **95**, 15751–15769.
- Gautron, L., Angel, R.J. and Miletich, R. (1999): Structural characterization of the high-pressure $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$. *Phys. Chem. Minerals*, **27**, 47–51.
- German, V.N., Podurets, M.A. and Trunin, R.F. (1973): Shock compression of quartz to 90 GPa. *Sov. Phys. JETP*, **37**, 107–115.
- Gillet, Ph., Chen, M., Dubrovinsky, L. and El Goresy, A. (2000): Natural $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ -hollandite in the shocked Sixiangkou meteorite. *Science*, **287**, 1633–1636.
- Greshake, A., Fritz, J. and Böttger, U. (2011): Ringwoodite in the Martian Shergottite Dar al Gani 670: The Role of Shearing. *Lunar and Planetary Science XXXXII*, 1092.pdf.
- Hart, B., Harris, J.W., Hutchison, M.T., Watt, G.R. and Wilding, M.C. (1999): Lower mantle mineral associations in diamonds from Sao Luiz, Brazil. In *Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation* (Fei, Y., Bertka, C.M. and Mysen, B. Eds.). pp. 322, The Geochemical Society, Houston, 125–153.
- Imae, N. and Ikeda, Y. (2010): High-pressure polymorphs of mag-

- nesian orthopyroxene from a shock vein in the Yamato-000047 hercynitic shergottite. *Meteorit. Planet. Sci.*, **45**, 43–54.
- Irfune, T., Ringwood, A.E. and Hibberson, W.O. (1994): Subduction of continental crust and terrigenous and pelagic sediments: an experimental study. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **126**, 351–368.
- Jerofejev, M. and Lachinov, P. (1888): Zapiski Mineralogicheskoe Obshchestvo, Leningrad, (2) **24**, 263–294 (in Russia).
- Joswig, W., Stachel, T., Harris, J.W., Baur, W.H. and Brey, G.P. (1999): New Ca-silicate inclusions in diamonds—tracers from the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **173**, 1–6.
- Kato, T. and Kumazawa, M. (1985): Garnet phase of MgSiO_3 filling the pyroxene-ilmenite gap at very high temperature. *Nature*, **316**, 803–805.
- Kayama, M., Nishido, H. and Ninagawa, K. (2009): Cathodoluminescence characterization of tridymite and cristobalite: Effects of electron irradiation and sample temperature. *Amer. Mineral.*, **94**, 1018–1028.
- Kerschhofer, L., Dupas, C., Liu, M., Sharp, T.G., Durham, W.B. and Rubie, D.C. (1998): Polymorphic transformations between olivine, wadsleyite and ringwoodite: mechanisms of intracrystalline nucleation and the role of elastic strain. *Mineral. Mag.*, **62**, 617–638.
- Kerschhofer, L., Rubie, D.C., Sharp, T.G., McConnell, J. D.C. and Dupas-Bruzek, C., (2000): Kinetics of intracrystalline olivine-ringwoodite transformation. *Phys. Earth. Planet. Inter.*, **121**, 59–76.
- Kerschhofer, L., Sharp, T.G. and Rubie, D.C. (1996): Intracrystalline transformation of olivine to wadsleyite and ringwoodite under subduction zone conditions. *Science*, **274**, 79–81.
- Kimura, M., Suzuki, A., Kondo, T., Ohtani, E. and El Goresy, A. (2000): Natural occurrence of high-pressure phases jadeite, hollandite, wadsleyite, and majorite-pyrope garnet in an H chondrite, Yamato 75100. *Meteorit. Planet. Sci.*, **35**, A87–A88.
- Kunz, G.F. (1888): Diamonds in meteorites. *Science*, **11**, 118–119.
- Kubo, T., Kimura, M., Kato, T., Nishi, M., Tominaga, A., Kikagawa, T. and Funakoshi, K. (2010): Plagioclase breakdown as an indicator for shock conditions of meteorites. *Nature Geosci.*, **3**, 41–45.
- Lakhtanov, D.L., Sinogeikin, S.V., Litasov, K.D., Prakapenka, V.B., Hellwig, H., Wang, J., Sanches-Valle, C., Perrillat, J.-P., Chen, B., Somayazulu, M., Li, J., Ohtani, E. and Bass, J.D. (2007): The post-stishovite phase transition in hydrous alumina-bearing SiO_2 in the lower mantle of the earth. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **104**, 13588–13590.
- Langenhorst, F. and Poirier, J.P. (2000a): ‘Eclogitic’ minerals in a shocked basaltic meteorite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **176**, 259–265.
- Langenhorst, F. and Poirier, J.P. (2000b): Anatomy of black veins in Zagami: clues to the formation of high-pressure phases. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **184**, 37–55.
- Liu, L.-G. (1978): High-pressure phase transformations of albite, jadeite and nepheline. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **37**, 438–444.
- Liu, L.-G. and El Goresy, A. (2007): High-pressure phase transitions of the feldspars, and further characterization of lingunite. *Int. Geol. Rev.*, **49**, 854–860.
- Liu, L.-G. and Ringwood, A.E. (1975): Synthesis of a perovskite-type polymorph of CaSiO_3 . *Earth Planet. Sci. Lett.*, **28**, 209–211.
- Liu, X. (2006): Phase relations in the system KAlSi_3O_8 – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ at high pressure-high temperature conditions and their implication for the petrogenesis of lingunite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **246**, 317–325.
- Mason, B., Nelen, J. and White, J.S.Jr. (1968): Olivine-garnet transformation in a meteorite. *Science*, **160**, 66–67.
- Miyahara, M., El Goresy, A., Ohtani, E., Kimura, M., Ozawa, S., Nagase, T. and Nishijima, M. (2009): Fractional crystallization of olivine melt inclusion in shock-induced chondritic melt vein. *Phys. Earth. Planet. Inter.*, **177**, 116–121.
- Miyahara, M., El Goresy, A., Ohtani, E., Nagase, T., Nishijima, M., Vashaei, Z., Ferroir, T., Gillet, Ph., Dubrovinsky, L. and Simionovici, A. (2008): Evidence for fractional crystallization of wadsleyite and ringwoodite from olivine melts in chondrules entrained in shock-melt veins. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **105**, 8542–8547.
- Miyahara, M., Ohtani, E., Kimura, M., El Goresy, A. Ozawa, S., Nagase, T., Nishijima, M. and Hiraga, K. (2010): Coherent and subsequent incoherent ringwoodite growth in olivine of shocked L6 chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **295**, 321–327.
- Miyahara, M., Ohtani, E., Kimura, M., Ozawa, S., Nagase, T., Nishijima, M. and Hiraga, K. (2011b): Evidence for multiple dynamic events and subsequent decompression stage recorded in a shock vein. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **307**, 361–368.
- Miyahara, M., Ohtani, E., Ozawa, S., Kimura, M., El Goresy, A., Sakai, T., Nagase, T., Hiraga, K., Hirao, N. and Ohishi, Y. (2011a): Natural dissociation of olivine to $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ perovskite and magnesiowüstite in a shocked Martian meteorite. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **108**, 5999–6003.
- 宮原正明, 小澤 信, 大谷栄治 (2011): 微惑星衝突によるカンラン石の物質進化. 遊星人, **20**, 147–153.
- Moore, R.O. and Gurney, J.J. (1985): Pyroxene solid solution in garnets included in diamond. *Nature*, **318**, 553–555.
- Murayama, J.K., Nakai, S., Kato, M. and Kumazawa, M. (1986): A dense polymorph of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: a high pressure phase of apatite decomposition and its geochemical significance. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **44**, 293–303.
- Nakamuta, Y. and Aoki, Y. (2000): Mineralogical evidence for the origin of diamond in ureilites. *Meteorit. Planet. Sci.*, **35**, 487–493.
- Neal, C.R., Haggerty, S.E. and Sautter, V. (2001): “Majorite” and “silicate perovskite” mineral compositions in xenoliths from Malaita. *Science*, **292**, 1015a.
- Oguri, K., Funamori, N., Sakai, F., Kondo, T., Uchida, T. and Yagi, T. (1997): High-pressure and high-temperature phase relations in diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **104**, 363–370.
- Ohtani, E., Kimura, Y., Kimura, M., Takata, T., Kondo, T. and Kubo, T. (2004): Formation of high-pressure minerals in shocked L6 chondrite Yamato 791384: constraints on shock conditions and parent body size. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **227**, 505–515.
- Ohtani, E., Ozawa, S., Miyahara, M., Ito, Y., Mikouchi, T., Kimura, M., Arai, T., Sato, K. and Hiraga, K. (2011): Coesite and stishovite in a shocked lunar meteorite, Asuka-881757, and impact events in lunar surface. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **108**, 463–466.
- Ozawa, S., Ohtani, E., Miyahara, M., Suzuki, A., Kimura, M. and Ito, Y. (2009): Transformation textures, mechanisms of formation of high-pressure minerals in shock melt veins of L6 chondrites, and pressure-temperature conditions of the shock events. *Meteorit. Planet. Sci.*, **44**, 1771–1786.
- Park, J., Bogard, D.D., Mikouchi, T. and McKay, G.A. (2008): Dhofar 378 Martian shergottite: Evidence of early shock melting. *J. Geophys. Res.*, **113**, E08007.
- Presnall, D.C. (1995): Phase diagrams of Earth-Forming Minerals.

- In Mineral Physics & Crystallography, A Handbook of Physical Constants (Ahrens, T.J. Ed.). pp.354, American Geophysical Union, Washington D. C., 248–268.
- Price, G.D., Putnis, A., Agrell, S.O. and Smith, D.G.W. (1983): Wadsleyite, natural beta- $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ from the Peace River meteorite. *Can. Mineral.*, **21**, 29–53.
- Putnis, A. and Price, G.D. (1979): High-pressure $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ phases in the Tenham chondritic meteorite. *Nature*, **280**, 217–218.
- Ringwood, A.E. and Major, A. (1966a): Synthesis of Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 spinel solid solutions. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **1**, 241–245.
- Ringwood, A.E. and Major, A. (1966b): High-pressure transformations in pyroxenes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **1**, 351–357.
- Sazonova, L.V., Fel'dman, V.I., Kozlov, E.A., Dubrovinskaya, N.A. and Dubrovinskii, L. S. (2006): Genesis of ringwoodite during metamorphism induced by impact waves: experimental data. *Geochem. Int.*, **44**, 137–142.
- Sharp, T.G., El Goresy, A., Wopenka, B. and Chen, M. (1999): A post-stishovite SiO_2 polymorph in the meteorite Shergotty: Implications for impact events. *Science*, **284**, 1511–1513.
- Sharp, T.G., Lingemann, C.M., Dupas, C. and Stöffler, D. (1997): Natural occurrence of MgSiO_3 -ilmenite and evidence for MgSiO_3 -perovskite in a shocked L chondrite. *Science*, **277**, 352–355.
- Smith, J.V. and Mason, B. (1970): Pyroxene-Garnet transformation in Coorara meteorite. *Science*, **168**, 832–833.
- Smyth, J.R. and Hatton, C.J. (1977): A coesite-sanidine grosspydrite from the Roberts Victor kimberlite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **34**, 284–290.
- Stähle, V., Altherr, R., Koch, M. and Nasdala, L. (2008): Shock-induced growth and metastability of stishovite and coesite in lithic clasts from suevite of the Rise impact crater (Germany). *Contrib. Mineral. Petrol.*, **155**, 457–472.
- Stishov, S.M. and Popova, S.V. (1961): A new dense modification of silica. *Geokhimiya*, **10**, 837–839 (in Russian).
- Stöffler, D. (1972): Deformation and transformation of rock-forming minerals by natural and experimental shock processes: I. Behavior of minerals under shock compression. *Fortschr. Mineral.*, **49**, 50–113.
- Stöffler, D., Ostertag, R., Jammes, C., Pfannschmidt, G., Sen Gupta, P.R., Simon, S.B., Papike, J.J. and Beauchamp, R.H. (1986): Shock metamorphism and petrography of the Shergotty achondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **50**, 889–903.
- Tomioka, N. (2007): A model for the shear mechanism in the enstatite-akimotoite phase transition. *J. Mineral. Petrol. Sci.*, **102**, 226–232.
- Tomioka, N. and Fujino, K. (1997): Natural $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ -ilmenite and -perovskite in the Tenham meteorite. *Science*, **277**, 1084–1086.
- Tomioka, N. and Fujino, K. (1999): Akimotoite, $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$, a new silicate mineral of the ilmenite group in the Tenham chondrite. *Amer. Mineral.*, **84**, 267–271.
- Tomioka, N., Fujino, K., Ito, E., Katsura, T., Sharp, T. and Kato, T. (2002): Microstructures and structural phase transition in $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ majorite. *Eur. J. Mineral.*, **14**, 7–14.
- Tomioka, N. and Kimura, M. (2003): The breakdown of diopside to Ca-rich majorite and glass in a shocked H chondrite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **208**, 271–278.
- Tomioka, N., Kondo, H., Kunikata, A. and Nagai, T. (2010): Pressure-induced amorphization of albitic plagioclase in an externally heated diamond anvil cell. *Geophys. Res. Lett.*, **37**, doi: 10.1029/2010GL044221.
- Tomioka, N., Mori, H. and Fujino, K. (2000): Shock-induced transition of $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ feldspar into a hollandite structure in a L6 chondrite. *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 3997–4000.
- Tschauner, O., Asimow, P. D., Kostandova, N., Ahrens, T. J., Ma, C., Sinogeikin, S., Liu, Z., Fakra, S. and Tamura, N. (2009): Ultrafast growth of wadsleyite in shock-produced melts and its implications for early solar system impact processes. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **106**, 13691–13695.
- Van de Moortèle, B., Reynard, B., McMillan, P.F., Wilson, M., Beck, P., Gillet, Ph. and Jahn, S. (2007): Shock-induced transformation of olivine to a new metastable $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ polymorph in Martian meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **261**, 469–475.
- Vollmer, C., Hoppe, P., Brenker, F.E. and Holzapfel, C. (2007): Stellar MgSiO_3 perovskite: A shock-transformed stardust silicate found in a meteorite. *Astrophys. J.*, **666**, L49–L52.
- Wang, Y., Guyot, F. and Liebermann, R.C. (1992): Electron Microscopy of $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ perovskite: evidence for structural phase transitions and implications for the lower mantle. *J. Geophys. Res.*, **97**, 12327–12347.
- Weisberg, M.K. and Kimura, M. (2010): Petrology and Raman spectroscopy of high pressure phases in the Gujba CB chondrite and the shock history of the CB parent body. *Meteorit. Planet. Sci.*, **45**, 873–884.
- Xie, X., Chen, M. and Yun, W.-C. (2011b): Occurrence and mineral chemistry of chromite and xieite in the Suizhou L6 chondrite. *Sci. China Earth Sci.*, **54**, 998–1010.
- Xie, X., Minitti, M.E., Chen, M., Mao, H.-K., Wang, D., Shu, J. and Fei, Y. (2002a): Natural high-pressure polymorph of merillite in the shock veins of the Suizhou meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 2439–2444.
- Xie, X., Minitti, M.E., Chen, M., Mao, H.-K., Wang, D., Shu, J. and Fei, Y. (2003): Tuite, $\gamma\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: a new mineral from the Suizhou L6 chondrite. *Eur. J. Mineral.*, **15**, 1001–1005.
- Xie, Z., Li, X., Sharp, T.G. and De Carli, P.S. (2010): Ringwoodite rims around olivine cores in shock-induced melt veins of an Antarctic chondrite: Mechanisms of transformation and Fe-Mg diffusion. *Meteorit. Planet. Sci.*, **45**, A219.
- Xie, Z. and Sharp, T.G. (2007): Host rock solid-state transformation in a shock-induced melt vein of Tenham L6 chondrite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **254**, 433–445.
- Xie, Z., Sharp, T.G., Leinenweber, K., DeCarli, P.S. and Dera, P. (2011a): A new mineral with an olivine structure and pyroxene composition in the shock-induced melt veins of Tenham L6 chondrite. *Amer. Mineral.*, **96**, 430–436.
- Xie, Z., Tomioka, N. and Sharp, T.G. (2002b): Natural occurrence of Fe_2SiO_4 -spinel in the shocked Umbarger L6 chondrite. *Amer. Mineral.*, **87**, 1257–1260.
- Zhang, A.-C., Hsu, W.-B., Floss, C., Li, X.-H., Li, Q.-L., Liu, Y. and Taylor, L.A. (2010): Petrogenesis of lunar meteorite Northwest Africa 2977: Constrains from in situ microprobe results. *Meteorit. Planet. Sci.*, **45**, 1929–1947.