

鉱物内に見られる構造や化学組成の不均一な空間分布を累帯構造という。そのなかでも、鉱物の成長時に形成される化学組成変動によるものを組成累帯構造といい、カンラン石や斜長石のような固溶体や、石英中のチタンのような鉱物中の微量元素の分布においてよく観察される。組成累帯構造は、鉱物の成長に伴う周囲の環境相（マグマや溶液など、以後「液相」と表記）の温度や圧力、組成などの変化を記録していると考えられている。そのため、鉱物の形成環境を明らかにすることを目的として、組成累帯構造の形成機構やその形成条件に関する理論モデルが検討されてきた。

組成累帯構造に影響を及ぼす要因として、成長する鉱物周辺の局所的な液相組成変化が挙げられる[1]。一般に、鉱物の化学組成は液相とは異なるため、鉱物の成長に伴って鉱物周辺の液相組成は変化する。鉱物に取り込まれやすい元素（適合元素）は液相で枯渇し、逆に、取り込まれにくい元素（非適合元素）は液相に濃集する。鉱物の成長が十分に遅ければ、液相組成は拡散によって均一化されるため、鉱物の組成はバルクの液相組成によって決まる。だが、鉱物の成長が速くなると、液相組成の変化が拡散によって均一化されず、鉱物周辺での局所的な液相組成がバルク組成からずれる（境界層）。鉱物の組成は境界層内の液相組成によって決まり、また、境界層内の液相組成は結晶成長速度に依存するため、鉱物の組成も結晶成長速度に依存することになる[2]。鉱物の組成に対する境界層の影響は理論的に調べられている[3]が、これら従来の理論モデルの多くは、鉱物-液相界面における局所的な平衡分配を仮定していた。しかし、固液界面においては、成長単位の吸着や脱離、表面拡散、ステップやキンクでの取り込みといった動力学を考慮する必要がある。結晶成長という動的条件において界面局所平衡が成立するとは限らない。キンク動力学を考慮した非平衡分配のモデルが提案されているが[4]、吸着脱離や表面拡散は考慮されていない。

私は、近年、古典的な結晶成長理論である層成長理論に基づき、結晶表面における元素の動力学を考慮した不純物取り込みに関する理論モデルを提案した。液相中の溶質分子は、結晶表面に吸着したのち、表面拡散を経て、ステップにおいて結晶格子に取り込まれる。ただし、一部の吸着分子は脱離して液相へ戻るため、結晶成長には寄与しない。溶質分子が連続的に取り込まれることで、ステップは前進し、結晶面は一層一層積み重なっていく。このような成長機構を「層成長」といい、層成長に基づいた結晶成長の理論は Burton-Cabrera-Frank (BCF)理論と呼ばれる[5]。BCF 理論では、結晶表面における溶質分子の吸着と脱離、表面拡散、ステップでの取り込みといった表面過程を拡散問題としてモデル化することで、過飽和度の関数としてステップ前進速度、すなわち結晶成

長速度を定式化した。BCF 理論では結晶を構成する主要成分分子（ホスト分子）のみを考慮したが、液相中に不純物が含まれている場合、不純物分子は同様の過程を経て結晶格子へと組み込まれると考えられる。ただし、結晶表面におけるホスト分子と不純物分子の反応速度は一般に異なるため、ホスト分子に対する不純物分子の取り込み割合は非平衡度に依存して変わりうる。私は、BCF 理論の自然な拡張として不純物分子の表面過程を導入し、結晶への不純物の取り込み割合（分配係数）を過飽和度の関数として定式化した[6]。その結果、ホスト分子と不純物分子の反応速度（例えば、表面拡散係数など）が異なる場合、液相中の不純物濃度が一定だったとしても、過飽和度の関数として結晶への取り込み割合が変化しうることを示された。これは、境界層が発達しない状況においても、組成累帯構造が過飽和度に依存して変化することを示唆している。

本講演では、古典的な結晶成長の理論である BCF 理論[5]、および、そこに不純物の取り込みを考慮した元素分配の理論モデル[6]の概要を紹介したい。鉱物の累帯構造の成因に関して、新しい視点を提供できれば幸いである。

参考文献：

- [1] M. J. Kohn and S. C. Penniston-Dorland (2017), *Rev. Miner. Geochem.* 83, 103.
- [2] V. G. Smith et al. (1955), *Can. J. Phys.* 33, 723.
- [3] E. B. Watson and T. Müller (2009), *Chem. Geo.* 267, 111.
- [4] M. Kitamura and N. Matsumoto (2004), *J. Cryst. Growth* 260, 243.
- [5] W. K. Burton et al. (1951), *Philos. Trans. R. Soc. London Ser.A* 243, 299.
- [6] H. Miura (2020), *J. Cryst. Growth* 549, 125867.

Elemental partitioning in growing minerals: A theoretical model of non-equilibrium partitioning based on Burton–Cabrera–Frank theory

*H. Miura¹ (¹Nagoya City University)