

問題3 岩石学・鉱物学 (100点)

以下の問い(問1, 問2)に答えよ。

問1 SiO_2 の相転移に関する次の文を読んで、以下の設問(1)～(5)に答えよ。

地殻の主要構成物質である SiO_2 結晶は、温度や圧力が変化することで相転移を起こし様々な(A)が存在する。常温常圧下では低温型石英が安定であるが、(a) 1気圧下において温度が上昇するにつれて577°Cにおいて高温型石英に、867°Cにおいてトリディマイトに、さらに1470°Cにおいてクリストバライトに相転移する。また圧力の上昇にともない、約3 GPaにおいて(B), 約10 GPaにおいてスティショバイトに相転移する。さらに鉱物名はついていないが、地球下部マントル条件に相当する約50 GPaにおいて塩化カルシウム型構造、約100 GPaにおいて α -酸化鉛型構造に相転移し、ガス惑星内部の条件に相当する約270 GPaにおいてパイライト型構造へ相転移することが明らかになっている。

このような相転移は熱力学および結晶構造の観点から幾つかのタイプに分類される。例えば低温型石英から高温型石英の相転移では、原子拡散をとまわずSiとOからなる四面体間の結合角が少し変化することにより(C)晶系から六方晶系へと対称性が(D)くなる。このような相転移を(E)型の相転移という。一方、石英からトリディマイトおよびクリストバライトへの相転移では四面体間の結合が切れて再配列する。また石英からスティショバイトの相転移ではSi-O結合の切断をとまない、Siの配位数が(F)から(G)に増加して新しく八面体を基本単位とする結晶構造へと変化する。これらの相転移は(H)型の相転移と呼ぶ。また(b) 熱力学的な立場から分類すれば、石英からスティショバイトへの変化は一次の相転移であるが、スティショバイトから塩化カルシウム型構造への変化は二次またはそれ以上の相転移であることが知られている。

- (1) 文中の(A)～(H)に入る最も適当な数または語句を答えよ。
- (2) 下線(a)について、石英、トリディマイト、クリストバライトの3つの鉱物における温度変化によるギブスの自由エネルギー変化の関係を模式的な図として示せ。なお横軸を温度、縦軸を自由エネルギーとし、石英は低温型と高温型に区別しなくてよい。
- (3) 下線(b)について、一次の相転移と二次の相転移の違いを熱力学的な立場から説明せよ。
- (4) トリディマイトやクリストバライト、(B)、スティショバイトは火成岩や高压変成作用を受けた岩石、隕石孔などで発見される場合があるが、高温型石英を地表で見つけることは難しい。その理由を述べよ。
- (5) 低温型石英の密度は 2.65 g cm^{-3} である。一方でパイライト型 SiO_2 は立方晶系で格子定数 a は 0.393 nm 、 Z は4である。低温型石英からパイライト型 SiO_2 に相転移したときに密度が何倍になるか計算せよ。なおSiとOの原子量はそれぞれ28.1と16.0、アボガドロ定数は $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とし、計算の過程を含めて有効数字2桁で解答せよ。温度圧力変化にとまなう密度変化は無視してよい。

(次ページに続く)