九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

Chemical-Thermodynamic Explorations on the Dissolution of Water in Magma: Breaking of the Ideal Mixing Model and Estimations of Temperature Change with Decompression-Induced Vesiculation

西脇, 瑞紀

https://hdl.handle.net/2324/6787423

出版情報：Kyushu University, 2022, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：

KYUSHU UNIVERSITY

（様式６－２）

氏　　名	西脇　　瑞紀
論　文　名	Chemical-Thermodynamic Explorations on the Dissolution of Water in Magma: Breaking of the Ideal Mixing Model and Estimations of Temperature Change with Decompression-Induced Vesiculation （マグマにおける水の溶解に関する化学熱力学的考察：理想混合モデルの破れと減圧発泡に伴う温度変化の見積り）
論文調査委員	主　査　　九州大学　　教授　　寅丸敦志 副　査　　九州大学　　准教授　　吉田茂生 副　査　　九州大学　　准教授　　池田剛

論　文　審　査　の　結　果　の　要　旨

ケイ酸塩メルトへの水の溶解度は、温度・圧力の関数であり、火山噴火の爆発性を支配している重要な量である。溶解度は、一般に、温度とともに減少し、圧力とともに増加する。水の溶解度は、いろいろな組成のケイ酸塩メルトについて、実験的に調べられており、比較的よくわかっている。また、実験データをある程度説明する、熱力学的なモデル化もある程度なされている。しかし、ケイ酸塩メルトへの水の溶解は、分子水として溶け込む反応と、水分子が、メルト中の架橋酸素と反応し、2 つの水酸基に分かれる反応から成り立っており、それぞれの反応の反応定数や溶解熱、水分子の部分モル体積などの熱力学性質はいまだ確立されていない。

西脇瑞紀氏は、比較的低温状態での溶解度についての自身の実験結果を、既にある溶解度モデルで説明しようと吟味している過程で、溶解度モデルで使われている水の部分モル体積と、実際に測定された部分モル体積に大きな食い違いがあることを再発見した（部分モル体積のパラドックス：知られてはいたが忘れられていた）。さらに、膨大な文献を検討し、化学熱力学的検討を行うことによって、溶解度のこれまでの定式化そのものに問題があることに気づいた。これまでのモデルでは、理想溶液を仮定しており、その結果、部分モル体積を実際の測定値とは異なる値に設定していた。西脇氏は、ケイ酸塩メルトへの水の溶解反応について非理想性を仮定することで、部分モル体積のパラドックスを解決する方法を考案した。彼は、3 成分（分子水 - 水酸基 - 架橋酸素）からなる非対称な正則溶液モデルを作成し、かつ実験結果に合う部分モル体積を用いて、これまでの溶解度を説明することに成功した。さらに、この厳密なモデル化によって、反応熱のデータを格段に精度良く求めることに成功した。

火山噴火において、マグマが地下深部から上昇し、減圧によって発泡すると、ケイ酸塩メルト中の水の濃度は、溶解度に従って減少する。ケイ酸塩鉱物の融点は、メルト中の水の濃度の減少とともに上昇する。そのため、もし、マグマが、等温状態で上昇すれば、上昇前には融点より上であったマグマは、等温状態でありながら、過冷却状態になり結晶化を起こす。これが減圧結晶化と呼ばれる現象で、火山噴出物中の微細な結晶（マイクロライト）は、この過程で形成したものであと考えられている。しかし、マグマの発泡による、すなわち水の析出に伴う反応熱如何によっては、マグマの上昇に伴って、マグマの温度は上昇するかもしれないし、減少するかもしれない。西脇氏は、自身が推定した水の反応熱を用いて計算を行い、マグマの温度が上昇することを見出した。さらに、

気体の膨張に伴う温度降下を組み込むと、総合的には、マグマの温度はわずかに減少することを突き止めた。この結果は、マグマ上昇に関する温度変化と結晶化の議論にとって極めて重要な意味を持つ。

以上のように、西脇瑞紀氏は、ケイ酸塩メルトへの水の溶解度という古典的問題における問題点を自ら発見し、それを整理し、それを解決する 3 成分非対称正則溶液モデルという新規なモデルを提案した。さらに、部分モル体積や反応熱という熱力学パラメータを正確に推定し、マグマの上昇に伴う温度変化をより正確に推定した。これらの結果は、当該分野に多大な貢献をし、研究における西脇氏の問題発見能力と解決能力が、非常に卓越したものであることを示している。よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。