

天然ガラス・黒曜石の崖と鏡と水和速度

The Obsidian Cliff, Obsidian Mirrors and its Hydration Rate

寺井 良平
Ryohei TERAI

寺井ガラス技術事務所

問合せ/テライ リョウヘイ 〒567-0815 茨木市竹橋町11-11-303 TEL&FAX 0726-26-9140
E-mail/rterai@nifty.com

キーワード：黒曜石，イエローストーン国立公園，石の鏡，ガラスの水和速度，放物線成長則，核廃棄物ガラス，地層処分の安全評価

1 黒曜石の崖

アメリカ・イエローストーン国立公園に「黒曜石の崖」のあることが百科事典に出ている。前から一度見たいと思っていた。『地球の歩き方・アメリカの国立公園』の地図にもその記載があり，インターネットで調べると，最近，アメリカの「歴史的ランドマーク」に指定されたという。ここで産出する黒曜石をネイティブ・アメリカンは，各種の石器として 5000km も離れたところまで運ぶシステムを持っていたらしい。この黒曜石は今から 18 万年ぐらい前に噴出した熔岩からできたというが，実際に水底から露頭したのは 4—5000 年前ごろのことらしく，以後インディアンによって利用されたものと思われる。

黒曜石（天然ガラス）は，大体流紋岩の組成に等しいから，シリカの含有量が非常に高く，ほぼ 70—75% に達する。中にはそれ以上のものもある。このシリカ量は窓ガラスや瓶ガラスに近い。通常のマグマの冷却速度では流紋岩となるところを，何らかの理由で急冷されたため，高い粘性のセイもあって，岩石として結晶化することができず，そのまま凍結して溶融珪酸塩構造，つまりガラス構造を持続したものとされる。同じマグマでもシリカの少ない安山岩や更に少ない玄武岩では，特別な急

冷条件を与えない限り，これほど簡単にガラス質となることはない。

「黒曜石の崖」は，イエローストーンの間欠泉で名高い Old Faithful と，石灰棚で有名な Mammoth Hot Springs を結ぶアッパー・ルートの道端に，6—70m の崖となって屹立している。大小いろいろの岩石がその麓に散在し，確かにあたり一体は黒々としている。丁度私の訪れたときは，6 月半ばというのに雪が降りしきり，白黒巧みなコントラストを見せていた。石の表面に黒色ガラスを露頭したものや，岩石中に大きな黒いガラス相をあちこちに取り込んだものもあり，また，大抵の道端の岩石には黒曜石を採取した痕の大小の穴が多数残されているのが見受けられた。図 1 はその屹立する崖と黒曜石採集穴の残る岩石を示している。

黒曜石はガラスだから，割れば鋭いエッジを作り，石刃や細石刃を作るのに好都合なため，石器時代のかなり早い段階から人々に珍重されていたらしい。わが国でも，石器時代半ばには関東一円に広がりを見せ，12000—13000 年前ごろには，精巧な細石刃も出現している。これらは信州和田峠や海を隔てた伊豆の神津島からも運ばれたらしい。青森の三内丸山遺跡（縄文時代）の場合には北海道（十勝や白滝）から渡来した黒曜石が



図1 イエローストーン国立公園の「黒曜石の崖」

確認されているし、逆にロシア沿海州や朝鮮半島において発見された石器には、北海道・白滝や隠岐から運ばれたものが見出されているという。つまりこれらは海を越えて搬送されたわけで、イエローストーンの黒曜石と同じように、驚くほど広大な交易圏を持っていたことになる。

ところで、イエローストーン国立公園は、ほぼ四国の半分の面積をもち、そのまた半分は旧カルデラの中、つまり噴火口の底にある。250箇所を越える間欠泉 (Geyser) があり、噴気孔 (Fumaroles) 、熱泉 (Hot Spring) 、泥壺 (Mud Pot) などすべての熱水現象を含めると一万ヶ所に及ぶという活動盛んな火山地帯である。そしてこの地点に地球内部からのマグマ上昇の Hot Spot があり、いつ何時大爆発を起こしても不思議ではないという。

日本であれば、これだけの温泉に恵まれれば、ホテルが林立し、物見遊山の大観光地となるところであろう。しかし、このイエローストーン公園では、日本と大きく異なり、豊富な温泉も人間の入浴などの目的には一切使われていない。自然のままに保存・管理されているのである。これは徹底している。

2000mの高地だから、水の沸騰温度は90℃余りで、熱い源泉は魅惑的な紺碧色を示す。ここから流れ出す温水の下流には、緑、赤、白、黄色など様々な着色砂が見られる。はじめこれを私は単純に白は食塩か石灰、赤は酸化鉄などと想像していた。もちろん石灰や酸化鉄も発色に関係しているが、実はこの色は各種バクテリアによって生み出された藻類の色で、温度や酸性度によって

種類の異なるバクテリアが適当に住み分け、それで発色したらしい。そして、現在、これを有効に利用する研究がブームとなっており、わが国の製薬会社なども共同研究のために人を派遣しているほどである。

ここの自然保護は確かに徹底している。山火事すら消火活動を控え、自然の鎮火に任せている。13年前の大火の如きは6ヶ月間燃え続け、広大な公園の36% (東京都面積の1.5倍) を焼け野原に変えた。今も焼けた立枯れの木々があちこちに林立する。

当然のことながら、黒曜石も採取を禁止され、現状がそのまま保存されている。

イエローストーン自然研究者でもあるガイド (Yellowstone Glacier Adventure, Inc. 社長) の話では、往時インディアンの作った石器には、ナイフやマイクロブレード (細石刃) の他に、石を磨いて作った「鏡」があったという。これは私には意外であった。わが国の石器時代の遺跡からは全く「石の鏡」の出土が見られないからである。しかし、メキシコのオルメカ文明 (3000年前ごろ) には「石の鏡」のあったことが知られている。狩野氏によれば、磁鉄鉱やチタン鉄鉱で作られた直径数センチの凹面鏡が多数発掘されているという。またマヤの遺跡からは石炭 (無煙炭) や黒曜石で作られた鏡が見つかっている。何れも権力者や神官のものらしく、あるいは火をつける道具の可能性もあるという。これら中南米の「石の鏡」の伝統は、地理的、時間的、更には文化的にも北アメリカのネイティブ・アメリカンに通ずる可能性があるように思われる。

2 黒曜石の鏡

この春、私は、トルコ・アンカラのアナトリア文明博物館を訪れた。この博物館はアナトリア高原で発掘された貴重な出土品を多数収蔵していることで知られる。特に有史以前の旧石器時代や新石器時代の各種石器と壁画は有名らしい。

私は、その展示品の中に「黒曜石の鏡」を見つけて驚いた。これがBC6000年、つまり今から8000年ものものであるという表示に二度びっくりした。これは直径6.6cm、厚さ1~2cmの漆黒の円盤で、その表面はきれいに磨き上げられ、確かに外の物を写し出している。吊り下げ用の紐が付けられているが、これも石や骨、貝殻で飾られていて、おそらくその背面には紐を通す穴があるのであろう。図2はその展示品を示している。

解説



図 2 黒曜石製の鏡（アンカラ・アナトリア文明博物館蔵）

この鏡はトルコ中南部のチャタルホック遺跡から出土したという。ここでは石造りの神殿や個人の家々、その壁に描かれた人や動物の壁画、粘土や大理石製の女神像、黒曜石の鏃、斧、ナイフ、更には化粧道具まで多数出土している。これから類推すると、黒曜石の鏡がどうやら宗教のためや呪術の道具としてではなく、顔を写す化粧用に使われたことを伺わせる。もちろん神の前で盛装するという宗教的な意味や、刺青などの魔除けの風習との関連も否定できないけれども、紐やその大きさ、一緒に出土した化粧道具から考えて、人の顔を写し出す道具であったことは間違いなさそうである。5000年ぐらい前のエジプトでも、女性のアイシャドウやアイライン、頬紅、口紅の化粧が行われており、これに鏡（金属鏡）が用いられているから、案外化粧用であったのかも知れない。

ベックマンの『西洋事物起源』の「鏡」の項には、昔の人が金属以外に石でも鏡を作り、これを使用していた記録があると記載している。そして、有名なプリニウスの『博物誌』（AD200）に、鏡の材料としてアイスランド瑪瑙（グリーンジャスパー）と呼ばれる黒曜石を推奨しているとも書かれている。しかし同時に石は金属と違って反射性に劣るため、銀や銅合金の鏡の出現によって、簡単にその地位を奪われたとも述べている。ただし、これらの「石の鏡」が用いられた正確な年代は、2000年以上前というだけで、更に何年遡れるのか明確ではない。

プリニウスの本には、ガラスを用いた鏡がシドン（今

日のレバノン南部のサイダ市）で発明されたという記載があり、それを裏付けるようなシリア出土の鏡の存在が由水氏によって紹介されている。それは4cm角ぐらいの透明ガラス板に裏から鉛板をあてがい、石灰石の枠に嵌め込んだもので、AD1~3世紀のものという。他にも似た構造のガラス鏡がいくつか中東やエジプトで見出されているので、当時小さなガラス鏡が作られていたことは事実のようである。これらの鏡も今から何千年遡れるのかははっきりしない。ただ性能において金属鏡に劣るため、鏡の主流とはなり得ず、金属鏡の出現でいつしか消え去ったものと思われる。以後、再びガラス鏡が世に入れられるのは、13~4世紀のヴェネチアで発明された錫箔・水銀引きガラス鏡の出現を待たねばならないことになる。

前述したように、第4文明と呼ばれるメキシコのオルメカ文明は、たかだか2—3000年ぐらいの歴史しかもたないけれど、最近の出土品に鉄鉱石（磁鉄鉱、赤鉄鉱、チタン鉄鉱など）を磨いて鏡としたものがかなり多数見ついている。これがアステカやインカに受け継がれ、「テスカトリポカ」となったと思われる。この言葉には占いの「煙る鏡」、あるいは「煤けた鏡」の意味があり、必ずしも「明鏡」ではなかったことが読み取れる。しかし、むしろ逆に、明鏡でなかったところに魅力があったのかも分からない。スペイン人の侵攻時にかなりの数の鏡がヨーロッパに持ち帰られている模様だ。はじめて「黒い石の鏡」を見たスペイン人には摩訶不思議なものと思われたようで、古いイエズス会の記録にも、スペイン人が齎した「魔法の鏡」として登場する。したがって、この頃にはヨーロッパにおいて「石の鏡」は、むしろ珍奇なものとしての扱いを受けたのではなからうか。

石器時代のわが国で、黒曜石の鏃、ナイフ、斧の類の出土品は夥しい数に上るが、「鏡」に類するものはどこからも発見されていない。例えば、ほぼトルコ・チャタルホックと同時代の「青森・三内丸山遺跡」においても、鏡はもちろん、鏡のようにその表面を磨き上げた石器すら存在しないという（青森県埋蔵文化財調査センターへの問い合わせに対する返事）。黒曜石の原産地の一つである北海道・白滝村や信州八ヶ岳の黒曜石研究グループにも問い合わせしてみたが、やはり鏡や鏡のように表面研磨した出土品は全くないという。黒曜石で唯一の例外は東京都武蔵野台遺跡で見つかった局部磨製石斧（3万年前）で、刃の部分が研磨されているものがあるだ

けらしい(八ヶ岳旧石器研究会・堤氏)。

したがって、8000年も昔に人の顔を写す「石の鏡」がトルコに存在したこと、かなり時代は下るがメキシコ原住民やアメリカ・インディアンもまた「石の鏡」(鉄鉱石、黒曜石、石炭製)を持っていたこと、にもかかわらず新石器時代のわが国では鏡の出土が全く見受けられないこと、この両者のギャップが何故か私を苛立たせる。本当にわが国では「石の鏡」は作られなかったのだろうか？

わが国で黒曜石の鏡が見つからない理由として、堤氏は、かなり早くから中国製の青銅鏡が渡来していたせいではないかと推察している。中国では最古のものと思われる金属鏡が、4000年前ごろの、齊家文化期の青海省の遺跡で出土しているが、比較的多数作られるようになるのは戦国時代になってからである。したがって、それらが縄文時代のわが国に渡来したとしても不思議ではないが、わが国の縄文遺跡の中からはただの一点の中国製金属鏡も発掘されていない。鏡が古墳などから見つかるのは、弥生時代になってからのことである。

わが国の石器時代人、縄文人たちは、己の姿を写すのに、「水鏡」しか思いつかなかったのであろうか。

わが国では、鏡は神の「依代(よりしろ)」として、あるいは権威の象徴として、特別な霊力があると信じられていたはずで、その典型的な例は三種の神器の一つ「八咫鏡(やたのかがみ)」であろう。当時の権力者の墳墓からは押しなべて青銅製などの鏡が多数出土している。これらはもちろん金属鏡であるが、「石の鏡」にまつわる奇妙な記録が全くないわけではない。インターネットの情報では、秋田県のある村の古い神社に石の鏡にまつわる話が紹介されている。この神社には、非公開の石の玉や鏡が存在するらしく、昔実見した人の記録が残されていて、そこには「鏡は黒曜石製」であると書かれているらしい。この話は、わが国の古い祠を克明に探せば、案外「石の鏡」が存在する可能性を暗示する。しかし、それが果たして石器時代のものかどうか、もちろん明らかではない。

3 黒曜石の水和速度

イエローストーン(黒曜石)については、これを用いて、その「年代測定法」を確立したFriedmanらの研究が有名である。

その方法は「水和層測定法」と呼ばれる。黒曜石の

新鮮破面は光沢があるが、年代の経過と共に、次第にその表面に水分を含んだ「水和層」が形成される。その厚さを計測して石器作成年代を推定するのである。厚さはその切断面を顕微鏡で観測して求められるが(薄片法)、最近顕微分光光度計を用いて水和層の反射スペクトルを非接触・非破壊で測定して得られる。この変化層の厚さは、石器の作成された「経過時間の平方根に比例」しているので、専門家間で「Parabolic Growth Law(放物線成長則)」と呼ばれ、今でも多くの岩石学者によって火山ガラスの年代測定(相対法)に利用されている。

嘗てFriedmanらは、世界各地の土中から見つかった人工の黒曜石製の石器を調べ、その石器作成年代(4000~10000年)とその表面変化層の厚さを測定し、やはりこの法則が成り立つことを確かめている。その厚さは出土場所(温度)によって異なるが、ほぼ1000年で1~10ミクロンに達する。更に彼らは、新たに手に入れたニューメキシコの黒曜石を用いて、100℃の水による浸食加速試験を4年間実施した。そしてその変化層の厚さ(x)と時間(t)の間に、明確に

$$x = k\sqrt{t}$$

の関係が成り立つことを確認した。彼らはこれらの反応速度と温度(有効水和温度)の関係をアレニウス・プロットして、図3に示すように一本の直線で表わせることを見出し、古い黒曜石の石器も新しい黒曜石も、その水による浸食メカニズムはほぼ同一であろうと推論した。また、この勾配から求めた水和反応の「見かけの活性化エネルギー」が、約20kcal/molになることも明らかにして、この値がガラス中での「水の拡散の活性化エネルギー」に近いことに注目している。

Laursen & Lanfordもまた黒曜石の水和について検討し、「放物線成長則」の成立を確認している。彼らは同時に、核反応分析法という巧妙な方法で、表面層における深さ方向の水素とアルカリの濃度分布を正確に測定した。そして水素は表面から次第に拡散進入する分布を、逆にアルカリは電気的中性を維持しながら、内部から表面に向かって拡散減少する分布を示すことを明らかにした。そしてこの反応が(1)溶液側の水素イオンと黒曜石側のアルカリイオンとのイオン交換(相互拡散)反応である、(2)アルカリイオン一個と水素イオン3個(すなわちヒドロニウム・イオン： H_3O^+)の交換である、(3)アルカリの拡散係数とヒドロニウム・イオンのそれ

解説

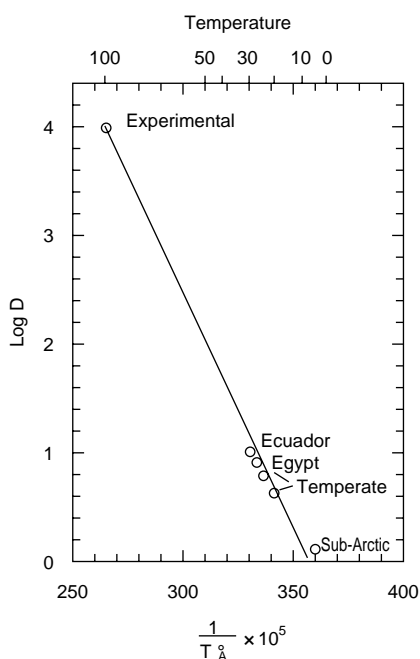


図3 黒曜石の水和化反応の温度依存性 (Friedman ら) . 水和速度 k は拡散係数 D と同じ $[\text{cm}^2/\text{sec}]$ のディメンジョンをもつ

は1~2桁も差があり、この交換反応全体はヒドロニウム・イオンの拡散で律速・支配されていることなどを立証した。もちろん黒曜石側のアルカリの逆拡散(イオン交換)も重要な役割を演じている。例えば Tektite (宇宙からの飛来物と考えられる天然ガラス) のように、アルカリ含有量の非常に少ないものは、かなり長時間水と接触しても、その表面に水和層の形成は見られない模様だ。これはプロトンとアルカリのイオン交換反応が営まれていないことに原因する。

これらから推察すると、黒曜石の水和反応は、一義的に表面からの水の拡散によって支配されているといえそうである。つまりミクロな原子の random walk とマクロな拡散とを関連づける Einstein-Smoluchowski の式

$$x^2 = 2Dt,$$

すなわち「放物線成長則」の成り立つことが理解できる。

しかし、今までの黒曜石の水和反応の研究において、「放物線成長則」に従わないケースも多数見つかったのである。選択的に溶出するアルカリは、初期的には確かに時間の平方根に比例して進行するけれども、反応

が進むとこの法則からずれるものがある。玄武岩のようにシリカ含有量の少ない岩石では、一層このことが明確になる。更にまた、水和反応中の試料表面は、アルカリが抜けてシリカリッチ層に変質するというような単純なものではなく、シラノール基 (Si-OH^-) の重合・解離・再重合が間断なく起こり、溶液の pH によって、時々刻々と変動していることも無視できないという。

そこで、アルカリの拡散プロセスに加えて、岩石やガラスの骨格をなすシリカのような難溶性成分の溶出も考慮して、この二つの異なるメカニズムをコンバインした実験式がいくつも提出されている。後者のプロセスは岩石(ガラス)自体の反応界面が一定速度で次第に後退するケースと考えるてもよい。このような二つのメカニズムを結びつけた、いわゆる diffusion combined model、あるいは diffusion coupled model と呼ばれる実験式は、単純な拡散則よりも実験事実をよりよく表現するといわれている。

一方、最近の「核燃料サイクル開発機構」(旧動燃)における千葉県房総半島での火山ガラスの研究では、地層中に取り込まれた少量の水が殆ど流動しない場合、土壌中のシリカで十分に飽和された形となり、そのためこの泥質岩層中に100万年間閉じ込められていた火山ガラスの表面に、殆ど表面変化層の形成されなかったケースのあることを報告している。岩石やガラスの変質表面層形成に、地下水の pH、地下水のシリカ溶解度が強く影響することを示すものとして注目されるが、発見事例が少なく、加速実験での確認も行われていないので、今後の追試が必要である。

ガラスの化学的耐久性の研究でも、今日なお検討課題が多く、必ずしもそのメカニズムは解明されていない。また地質学者の中では「長石」の水に対する溶解速度がよく研究されているが、ここでも黒曜石やガラス同様、その溶解メカニズムは未だ明快に説明されているとはいえないようである。

地中の火山ガラスに対する水の浸食問題は、実はナチュラル・アナログとも呼ばれて、核廃棄物ガラスの地層処分問題の安全評価と関連があり、現在、世界的に非常に注目されている課題である。

[参考文献]

- 1) R. B. Smith & L. J. Siegel: "Windows into the Earth—The Geologic Story of Yellowstone and

- Grand Teton National Parks—” Oxford University Press (2000)
- 2) I. Temizsoy, M. Kutkam & T. Saatci, (訳) 原田武子: “ アナトリア文明博物館 ”, アンカラ (1997)
- 3) ヨハン・ベックマン, (訳) 特許庁内技術史研究会: “ 西洋事物起源 (三) ”, 岩波書店 (2000)
- 4) 由水常雄: “ 鏡—虚構の空間— ” 鹿島出版会 (1978)
- 5) 狩野千秋: “ 中南米の古代都市文明 ”, 同成社 (1990)
- 6) 堤 隆 (八ヶ岳旧石器通信・主催者): 私信 (2002)
- 7) 相馬信吉 (青森県埋蔵文化財調査センター): 私信 (2002)
- 8) 松村 (白滝村教育委員会): 私信 (2002)
- 9) “ 特集: 旧石器考古学の可能性 ”: 科学, **72** [6], 岩波書店 (2002)
- 10) 岡村道雄: “ 石器の盛衰—歴史発掘①— ”, 講談社 (1998)
- 11) I. Friedman *et al.*: *Geological Society of America Bulletin*, **77**, 323 (1966); *Science*, **191**, 347-352 (1976)
- 12) P. H. LaMarche *et al.*: *J. Non-Cryst. Sol.*, **67**, 361 (1984)
- 13) A. F. White: *J. Non-Cryst. Sol.*, **67**, 225 (1984)
- 14) T. Laursen & W. A. Lanford: *Nature*, **276**, 153 (1978); W. A. Lanford: *Science*, **196**, 975-976 (1977)
- 15) B. C. Bunker *et al.*: *Phys. Chem. Glasses*, **29**, 106 (1988)
- 16) 千田 信 (編著): “ 地球化学反応速度と移動現象 ”, コロナ社 (1996)
- 17) 作花清夫ら (編): “ ガラスハンドブック ”, 朝倉書店 (1975)
- 18) 飯山敏道ら: “ 実験地球化学 ”, 東大出版会 (1994)
- 19) 坂野昇平ら: “ 岩石形成のダイナミクス ”, 東大出版会 (2000)
- 20) 松浦秀治ら (編): “ 考古学と年代測定学・地球科学 ”, 同成社 (1999)
- 21) 三ツ井誠一郎ら: 放射性廃棄物研究, **2**, 105 (1996)
- 22) G. Kamei *et al.*: *Applied Geochemistry*, **15**, 141 (2000)
- 23) 島崎英彦ら (編): “ 放射性廃棄物と地球科学—地層処分 の現状と課題— ”, 東大出版会 (1995)