

# 黒曜石の水和速度と化学組成の 関係について

渡辺 圭太・鈴木 正男



●キーワード：黒曜石 (obsidian), 水和層 (hydration layer), 水和速度 (hydration rate), 化学組成 (chemical composition), 促進水和実験 (accelerated hydration experiment)

## 1. はじめに

黒曜石は火山の噴火に伴って形成されるガラス質火山岩であり、日本の主な産地は北海道・関東・中部・九州などがあげられ、その産出地は限られている。均質で貝殻状断口を示す石材であることから石器などに加工しやすく、先史時代に当時の人々によって貴重な材料として広域にわたって運搬あるいは交易され、使用された。黒曜石は、産地によって化学組成が異なり、遺跡から出土した黒曜石の化学組成を分析して産地を推定することができる。また、石器製作時に打ち割られた新鮮な表面には、土の中に埋もれている間に表面から大気や地中の水分が吸収され、内部への水の拡散によって水和層が形成される (Gottsmann *et al.*, 2001; Schott, 1987)。従って水和速度を用いて遺跡の年代を求めることができる。

このように先史時代のヒトと物の交流・移動を復原できる優れた属性があることから、考古学あるいは文化財科学の主要な研究対象の一つになっている。

黒曜石水和層年代測定法とは、黒曜石表面に形成される水和層の厚さを測定し、水和速度を用いて年代を求める方法である。水和速度に影響を与える因子は外的因子 (効果水和温度・相対湿度・土壌の pH など) と内的因子 (化学組成) に分けることができる。内的因子である化学組成についてはこれまでいろいろ議論されてきた (Friedman *et al.*, 1960 1994; Jones *et al.*, 1997), しか

し、マグマに由来する水 (構造水,  $H_2O^{(+)}$ ) を除いては、あまり明確に影響を与える元素などが特定されていない。

本研究では、日本全国 31 ヶ所の露頭から採取した黒曜石について水和速度と成分元素の関係を見いだすことを目的とし、促進水和実験を行った。また、機器中性子放射化分析, 蛍光 X 線分析, 含水量測定による主要成分元素, 及び微量成分元素の含有量の測定を行った。

## 2. 実験

### 2.1 化学組成

本研究では、分析方法として機器中性子放射化分析, 蛍光 X 線分析, 含水量測定を用いて、主要成分元素及び微量成分元素の含有量の測定を行った。

#### 2.1.1 機器中性子放射化分析

機器中性子放射化分析は、種々の核種に熱中性子を照射すると核種により固有のエネルギーの  $\gamma$  線を放出すること (放射化) を利用した分析方法で、このエネルギーから核種を同定し、標準試料の  $\gamma$  線のカウンタ数と比較することにより各元素を定量する。標準試料として、米国商務省基準局から出されている黒曜石標準試料 NBS-278 を用いた。NBS-278 中に含まれない Eu, Nd, Ta, Tb, Zn, Zr の元素では、米国地質調査所標準試料及び原子吸光標準試料によって校正されたイースター島 Motu Iti 産の黒曜石を用いた (Ambiru *et al.*, 1999)。この 2 つの標準試料を用いることで、As, Ba,

Ce, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb, Zn, Zr の 23 元素について、黒曜石の機器中性子放射化分析を行った。

中性子の照射は、日本原子力研究所 (JAERI: Japan Atomic Energy Research Institute) 4 号炉 (JRR-4) にて、T パイプ、熱中性子束 (最大)  $5.3 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ 、速中性子束 (最大)  $1.3 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ 、カドミ比 3.8、照射時間 10 分間で行い、7 日間冷却した後、立教大学原子力研究所において  $\gamma$  線スペクトルを 1 時間計数した。試料と標準試料の  $\gamma$  線のカウンタ計数比、質量比、測定開始時間の差による変動を補正することにより各元素の含有量を算出した。

### 2.1.2 エネルギー分散型蛍光 X 線分析

試料にある範囲の波長の X 線 ( $0.1 \text{ \AA} - 20 \text{ \AA}$ ) を照射すると、この一次 X 線のエネルギーが原子の内殻電子を光電子として放出させるのに充分であれば、内殻電子がはじきだされて、空の軌道が生じ、そこにエネルギーレベルの高い外殻から電子が遷移してくることにより、両軌道のエネルギー差に相当するエネルギーをもった蛍光 X 線が放出される。各元素はそのエネルギーレベルに固有のエネルギーの X 線を放出するため、この蛍光 X 線のエネルギーを測定することにより、元素の種類、含有量がわかる (Mochizuki, 1996)。

測定は、SEIKO SEA-2010 エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置を用いた。測定条件は、電圧 50kV、電流  $3 \times 10^{-6} \text{ A}$ 、真空中で 600sec 測定、Li (Si) 検出器であり、同一試料に対し 3 回測定し、標準試料として地質調査所の JG-1a を用いて各元素の含有量を算出した。

### 2.1.3 含水量測定

カール・フィッシャー試薬と水は次のように反応する (Turek *et al.*, 1976; Westrich, 1987)。



クロノメトリーによるカール・フィッシャー滴定では、I と SO<sub>2</sub> を主成分とするピリジン、メタノール混合溶液に試料を加え、電気分解により陽極にヨウ素を発生させて水と反応させる。その際ヨウ素はファラデーの法則に基づき電気量に正比例して発生する。



一方、(1)からヨウ素 1 mol は水 1 mol と定量的に反応する。したがって水 1 mg は 10.71C に相当する。この原理を応用して電気分解に要したクーロン量から水分量を求めることができる。測定値は  $\mu\text{gH}_2\text{O}$  の単位で水分の絶対量として表されるので、濃度に換算するには下式を用いる。

$$\text{水分濃度}\% = \frac{\text{測定結果}(\mu\text{gH}_2\text{O})}{\text{試料採取量}(\text{g})} \quad (4)$$

含水量を測定するために黒曜石を十分に磨り潰した後、水分気化装置 (VA21 型) によって試料中の水分を気化させ、デジタル微量水分測定装置 (CA-02 型) により、試料中の含水量を計算した。

## 2.2 水和速度測定

黒曜石の水和層の厚さ  $L$  と経過した年代  $t$  との間には経験的に(A)の関係が成り立つ。

$$L^2 = k \cdot t \quad (A)$$

また、水和速度  $k$  と効果水和温度  $T$  との間にはアレニウス式(B)の関係が成り立つことが知られている (Friedman & Smith, 1960; Friedman & Long, 1976)。

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (B)$$

ここで、 $L$ : 水和層の厚さ ( $\mu\text{m}$ )、 $k$ : 水和速度 ( $\mu\text{m}^2/1000\text{a}$ )、 $t$ : 年代 (1000a)、 $A$ : 定数、 $E_a$ : 活性化エネルギー (J/mol)、 $R$ : 気体定数 (J/K · mol)、 $T$ : 効果水和温度 (K) である。

したがって、黒曜石の  $E_a$ 、 $A$  および、効果水和温度  $T$  がわかれば、水和速度  $k$  を算出でき、測定した水和層の厚さ  $L$  と算出した水和速度  $k$  から黒曜石の剥離面形成年代を算出することができる (Ambrose, 2001; Friedman *et al.*, 1997; Stevenson *et al.*, 1996, 1998)。

促進水和実験は、黒曜石促進水和実験リアクターを用いて高温で短期間に水和層を人工的に作り、そのときの水和速度と反応温度の関係から関数を導き、効果水和温度での水和速度を推定する方法である。黒曜石は十分に研磨した後、テフロン糸でリアクター内の中空に吊し、蒸気温  $104^\circ\text{C}$  ( $2.65/^\circ\text{K}$ )、 $126^\circ\text{C}$  ( $2.51/^\circ\text{K}$ )、 $152^\circ\text{C}$  ( $2.35/^\circ\text{K}$ ) で水和させた。一定期間反応させた後、黒曜石を取り出し、後に説明する薄片法で水和層厚を測定

し、水和層厚と反応時間から(A)式に基づき各温度での水和速度を求め、求めた水和速度と反応温度との関係から(B)式に基づき活性化エネルギー $E_a$ 、定数 $A$ を算出し、効果水和温度に対応する水和速度を決定した。

### 2.3 水和層厚測定

#### 薄片法

薄片法は、黒曜石の剥離面に直行して切り出した小片を樹脂に埋包した後に研磨する。鉸物用スライドグラスに貼り付け、切削、研磨を行い約200 $\mu\text{m}$ 程度の薄片にし、試料面を鏡面に研磨した。これを光学顕微鏡で透過光観察し( $\times 1000$ )、水和層の厚さを測定した。

## 3. 試料

本研究は、北海道の7露頭、長野県の12露頭、神津島の2露頭、箱根の4露頭、島根県の1露頭、佐賀県の2露頭、長崎県の3露頭から採取した黒曜石、合計31点について機器中性子放射化分析、蛍光X線分析、含水量測定、促進水和実験を行った。

各試料の原産地を表1に示した。

## 4. 結果

### 4.1 機器中性子放射化分析

黒曜石の機器中性子放射化分析で定量された微量成分、23元素(As, Ba, Ce, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb, Zn, Zr)の測定結果を表2に示した。単位は、Fe, Naは%, その他の元素はppmである。

表1 各試料の原産地

Table 1 Geologic sources of obsidian samples

No.	原産地	No.	原産地	No.	原産地
1	置戸1	12	和田峠I	23	箱根II
2	置戸2	13	和田峠II	24	関東 箱根III
3	置戸3	14	新和田トンネル西	25	箱根IV
4	北海道 置戸4	15	長野県 新和田トンネル西上	26	佐賀県 淀姫
5	置戸5	16	星ヶ台	27	古里
6	置戸6	17	星ヶ塔	28	島根県 隠岐
7	白滝	18	冷山	29	星鹿半島I
8	男女倉I	19	麦草峠	30	長崎県 星鹿半島II
9	長野県 男女倉II	20	神津島I	31	針尾島
10	男女倉III	21	関東 神津島II		
11	男女倉IV	22	箱根I		

### 4.2 蛍光X線分析

黒曜石の蛍光X線分析による主成分元素の平均値と標準偏差を表3に示した。

地質調査所のJG-1aを標準試料として6種(Al, Si, K, Ca, Ti, Fe)の含有量を得た。蛍光X線分析においては慣習として酸化物の形( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )で示した。

同一試料に対し3回測定し、そのバラツキの程度を標準偏差として示した。

測定元素の比率で表しているの単位はwt%となっている。

### 4.3 含水量測定

デジタル微量水分測定装置で測定した含水量( $\text{H}_2\text{O}^{(-)} + \text{H}_2\text{O}^{(+)}$ )、また別に測定した $\text{H}_2\text{O}^{(-)}$ を表4に示した。 $\text{H}_2\text{O}$ は全含水量を示し、 $\text{H}_2\text{O}^{(-)}$ は付着水、 $\text{H}_2\text{O}^{(+)}$ は構造水を示している。 $\text{H}_2\text{O}^{(+)}$ は $\text{H}_2\text{O}$ と $\text{H}_2\text{O}^{(-)}$ の差から算出した。

黒曜石試料の固形部分の重量に対する水の重量比を百分率で示した。

どの黒曜石も含水量は1%程度だが、地域及び原産地によって差があり、全体平均は0.79%、北海道産は少なく0.62%、長野県産の黒曜石含水量は他に比べて多く0.94%、という結果が得られた。

### 4.4 促進水和実験

促進水和実験を行ったときの各反応温度における水和層厚の測定結果を付表1に示した。なお、各試料の水和層は5回測定を行い、平均を取ったものを測定値とした。測定した水和層厚の二乗値と反応時間をプロットすると図1のようになる。

(A)式より、これらの直線の傾きから各反応温度における水和速度が求められる。各反応温度における水和速度を算出したものが表5である。

反応温度と水和速度の関係を図2に示した。

(B)式より、傾きが $-E_a/R$ 、切片が $\ln A$ を示し、これらから活性化エネルギー( $E_a$ )、定数(A)を求めることができる。算出結果を表6に示した。

表2 機器中性子放射化分析の結果 (ppm, ただし Fe, Na は%)  
 Table 2 Results of INAA (ppm, except for Fe and Na : %)

No.	As	Ba	Ce	Cr	Cs	Eu	Fe	Hf	La	Lu	Na	Nd	Rb	Sb	Sc	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn	Zr
1	3.45	1247	44.1	1.90	7.21	0.354	0.76	3.31	23.2	0.456	2.40	17.3	139	0.545	3.42	3.13	0.443	0.549	12.8	3.51	2.63	41.7	76.4
2	3.13	1234	44.6	2.77	7.21	0.521	0.75	3.15	22.8	0.481	2.28	5.66	144	0.535	3.57	3.19	0.493	0.578	13.2	3.44	2.67	41.1	146
3	3.34	1216	45.2	2.29	7.36	0.282	0.72	3.26	22.1	0.442	2.07	14.8	137	0.510	3.56	3.05	0.614	0.451	12.8	3.49	2.68	38.7	46.6
4	3.05	1213	44.5	1.25	6.78	0.325	0.77	3.38	21.0	0.463	1.89	21.7	139	0.519	3.48	2.92	0.535	0.448	12.7	3.31	2.43	36.0	151
5	3.21	1204	43.8	2.23	7.33	0.412	0.78	3.64	21.0	0.433	1.79	20.3	143	0.504	3.54	3.00	0.595	0.471	13.5	3.48	2.58	30.4	79.3
6	3.27	1201	43.6	2.07	7.05	0.283	0.80	3.43	21.3	0.466	1.74	22.8	140	0.487	3.50	2.94	0.434	0.525	13.3	3.11	2.56	52.7	15.0
7	3.41	1063	45.8	1.86	10.2	0.200	0.85	3.07	19.2	0.477	1.58	23.4	163	0.535	2.86	3.41	0.503	0.565	12.4	3.01	2.91	43.3	58.7
8	4.04	353	50.1	2.95	10.4	0.478	0.635	4.78	20.8	0.460	1.41	29.5	167	0.677	2.93	3.77	0.742	0.532	17.9	4.14	2.48	26.2	187
9	3.68	643	52.3	2.31	8.54	0.879	0.851	5.63	20.8	0.456	1.49	22.2	152	0.647	3.28	3.85	0.844	0.584	15.4	3.41	2.41	52.3	74.0
10	3.65	450	51.7	2.48	9.43	0.717	0.631	5.00	19.7	0.419	1.33	24.9	157	0.637	2.88	3.65	0.702	0.630	16.2	3.56	2.41	37.5	77.5
11	4.11	338	51.3	1.85	10.8	0.514	0.616	4.35	18.9	0.447	1.14	27.4	170	0.697	3.04	3.62	0.954	0.508	18.6	3.98	2.50	56.7	165
12	5.66	67.9	49.9	3.07	21.6	0.267	0.499	5.01	16.3	0.777	1.18	34.5	267	1.25	4.95	4.78	1.66	0.873	28.3	7.21	4.32	48.5	104
13	6.09	40.1	49.8	3.20	22.2	0.193	0.475	4.87	15.1	0.783	1.09	24.2	276	1.26	4.94	4.74	1.57	1.13	28.8	6.84	4.33	51.2	145
14	8.85	129	51.9	3.64	19.9	0.363	0.547	4.94	21.5	0.761	2.51	30.8	238	1.29	5.67	5.84	1.52	0.967	26.0	8.55	4.11	33.0	105
15	8.16	134	48.5	3.13	18.1	0.353	0.641	5.07	20.3	0.698	2.33	25.7	218	1.16	4.84	5.33	1.34	0.862	23.8	7.93	3.89	34.5	141
16	4.47	517	37.1	2.41	7.84	0.644	0.445	3.88	14.2	0.441	2.33	18.7	137	0.616	2.73	4.28	0.655	0.711	11.1	3.82	2.56	28.2	72.1
17	4.40	479	37.6	2.51	8.04	0.579	0.450	3.82	14.3	0.426	2.17	21.3	141	0.598	2.74	4.13	0.713	0.745	10.8	3.63	2.54	27.5	107
18	4.53	997	46.1	2.27	5.88	0.589	0.617	3.99	23.2	0.285	2.71	18.4	101	0.519	1.91	3.41	0.580	0.427	9.05	2.50	1.57	37.1	81.9
19	4.19	934	43.3	1.65	5.71	0.597	0.585	3.61	21.6	0.272	2.42	22.5	97.0	0.501	1.82	3.14	0.484	0.374	8.53	2.27	1.44	28.9	117
20	2.28	757	37.8	2.82	2.35	0.554	0.513	2.74	18.8	0.439	2.57	19.7	64.3	0.273	2.94	3.05	0.703	0.664	4.78	1.51	2.70	22.2	59.9
21	2.32	771	37.4	2.84	2.67	0.499	0.642	2.57	18.1	0.442	2.36	18.0	64.9	0.294	3.24	2.97	0.615	0.606	4.98	1.67	2.77	25.6	58.4
22	4.57	651	23.8	3.61	2.38	0.779	1.14	5.09	9.32	0.533	2.36	16.6	26.6	0.512	6.69	3.19	0.129	0.732	2.01	0.612	3.36	44.9	154
23	3.52	633	29.1	3.17	2.77	0.581	1.66	3.91	13.9	0.317	1.98	10.9	55.9	0.449	6.26	2.42	0.321	0.356	4.83	1.41	1.87	41.7	106
24	5.65	627	25.3	4.46	2.42	1.15	1.53	5.47	9.06	0.597	2.15	21.6	28.8	0.637	10.8	3.81	0.242	1.05	1.99	0.686	4.03	72.1	151
25	6.13	643	19.4	3.98	2.39	1.10	1.73	4.42	6.94	0.624	2.03	22.5	17.0	0.662	12.9	3.66	0.0326	0.945	1.22	0.367	4.18	82.8	75.9
26	4.39	276	39.5	1.91	11.6	0.228	0.701	2.87	19.3	0.337	1.48	18.9	172	0.662	1.69	2.69	2.19	0.604	15.3	3.95	1.91	37.5	65.0
27	3.46	671	56.5	2.38	6.31	0.475	0.994	4.66	29.5	0.288	1.54	20.4	126	0.639	1.46	2.62	1.94	0.431	15.5	2.76	1.45	37.9	95.9
28	3.38	60.2	148	3.55	1.76	0.142	1.45	11.5	65.5	0.484	1.51	62.5	197	0.421	3.12	6.89	3.60	1.13	25.3	3.23	2.88	62.0	294
29	3.52	575	57.0	1.94	8.01	0.304	0.915	3.82	27.8	0.274	1.29	23.8	142	0.704	1.55	2.51	1.80	0.408	16.2	2.84	1.47	35.3	111
30	3.41	498	55.7	2.13	8.15	0.274	0.855	3.75	26.2	0.280	1.15	19.6	143	0.703	1.51	2.43	1.87	0.482	16.3	2.87	1.45	40.1	121
31	4.77	783	57.8	1.88	7.01	0.415	0.827	3.65	31.6	0.304	2.02	19.6	137	0.795	1.40	2.85	1.86	0.395	16.8	3.16	1.42	38.2	82.8

表3 蛍光X線分析の結果 -平均値と標準偏差- (wt%)  
 Table 3 Results of EDXRF -average  $\pm$  1 standard deviation- (wt%)

No.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	13.8 $\pm$ 0.1	81.0 $\pm$ 0.1	3.53 $\pm$ 0.07	0.717 $\pm$ 0.007	0.105 $\pm$ 0.005	0.874 $\pm$ 0.009
2	13.6 $\pm$ 0.1	81.2 $\pm$ 0.1	3.54 $\pm$ 0.04	0.698 $\pm$ 0.003	0.101 $\pm$ 0.002	0.846 $\pm$ 0.001
3	13.9 $\pm$ 0.1	81.0 $\pm$ 0.1	3.51 $\pm$ 0.04	0.709 $\pm$ 0.013	0.0985 $\pm$ 0.0042	0.827 $\pm$ 0.002
4	13.4 $\pm$ 0.1	81.3 $\pm$ 0.1	3.69 $\pm$ 0.01	0.703 $\pm$ 0.008	0.105 $\pm$ 0.001	0.829 $\pm$ 0.009
5	13.7 $\pm$ 0.1	80.9 $\pm$ 0.2	3.70 $\pm$ 0.06	0.727 $\pm$ 0.021	0.107 $\pm$ 0.005	0.839 $\pm$ 0.016
6	14.0 $\pm$ 0.0	81.0 $\pm$ 0.2	3.48 $\pm$ 0.13	0.692 $\pm$ 0.025	0.102 $\pm$ 0.007	0.812 $\pm$ 0.007
7	14.0 $\pm$ 0.1	80.3 $\pm$ 0.2	4.35 $\pm$ 0.03	0.434 $\pm$ 0.013	0.0487 $\pm$ 0.0050	0.905 $\pm$ 0.016
8	13.7 $\pm$ 0.2	80.6 $\pm$ 0.2	4.37 $\pm$ 0.04	0.542 $\pm$ 0.024	0.096 $\pm$ 0.001	0.708 $\pm$ 0.021
9	13.7 $\pm$ 0.1	80.6 $\pm$ 0.2	4.17 $\pm$ 0.03	0.632 $\pm$ 0.027	0.128 $\pm$ 0.006	0.824 $\pm$ 0.041
10	13.8 $\pm$ 0.1	80.5 $\pm$ 0.1	4.38 $\pm$ 0.06	0.532 $\pm$ 0.018	0.0982 $\pm$ 0.0033	0.687 $\pm$ 0.008
11	13.6 $\pm$ 0.1	80.8 $\pm$ 0.1	4.36 $\pm$ 0.02	0.507 $\pm$ 0.011	0.0925 $\pm$ 0.0019	0.672 $\pm$ 0.006
12	14.0 $\pm$ 0.2	80.8 $\pm$ 0.2	4.04 $\pm$ 0.06	0.490 $\pm$ 0.079	0.0465 $\pm$ 0.0032	0.579 $\pm$ 0.002
13	13.9 $\pm$ 0.1	81.0 $\pm$ 0.2	4.21 $\pm$ 0.10	0.382 $\pm$ 0.005	0.0398 $\pm$ 0.0020	0.531 $\pm$ 0.003
14	13.9 $\pm$ 0.1	80.9 $\pm$ 0.1	4.05 $\pm$ 0.10	0.514 $\pm$ 0.070	0.058 $\pm$ 0.010	0.619 $\pm$ 0.044
15	14.3 $\pm$ 0.2	80.1 $\pm$ 0.1	4.29 $\pm$ 0.03	0.544 $\pm$ 0.056	0.0663 $\pm$ 0.0150	0.685 $\pm$ 0.043
16	13.7 $\pm$ 0.1	81.3 $\pm$ 0.1	4.08 $\pm$ 0.04	0.385 $\pm$ 0.007	0.0649 $\pm$ 0.0026	0.492 $\pm$ 0.007
17	13.8 $\pm$ 0.1	81.2 $\pm$ 0.1	4.09 $\pm$ 0.03	0.390 $\pm$ 0.015	0.0695 $\pm$ 0.0003	0.508 $\pm$ 0.003
18	13.3 $\pm$ 0.3	81.5 $\pm$ 0.3	3.66 $\pm$ 0.05	0.648 $\pm$ 0.063	0.127 $\pm$ 0.002	0.755 $\pm$ 0.008
19	13.5 $\pm$ 0.2	81.3 $\pm$ 0.2	3.69 $\pm$ 0.02	0.606 $\pm$ 0.016	0.118 $\pm$ 0.004	0.707 $\pm$ 0.001
20	13.7 $\pm$ 0.4	82.2 $\pm$ 0.6	2.84 $\pm$ 0.15	0.575 $\pm$ 0.020	0.0871 $\pm$ 0.0030	0.585 $\pm$ 0.023
21	14.0 $\pm$ 0.1	81.6 $\pm$ 0.1	3.11 $\pm$ 0.07	0.612 $\pm$ 0.015	0.0837 $\pm$ 0.0021	0.577 $\pm$ 0.006
22	13.7 $\pm$ 0.2	81.9 $\pm$ 0.3	1.54 $\pm$ 0.03	1.41 $\pm$ 0.10	0.157 $\pm$ 0.052	1.29 $\pm$ 0.03
23	15.3 $\pm$ 0.5	78.7 $\pm$ 0.7	2.11 $\pm$ 0.12	1.48 $\pm$ 0.19	0.176 $\pm$ 0.010	1.24 $\pm$ 0.06
24	14.1 $\pm$ 0.1	80.8 $\pm$ 0.2	1.47 $\pm$ 0.02	1.69 $\pm$ 0.04	0.150 $\pm$ 0.003	1.72 $\pm$ 0.03
25	13.8 $\pm$ 0.2	81.2 $\pm$ 0.3	1.14 $\pm$ 0.01	1.71 $\pm$ 0.12	0.219 $\pm$ 0.003	1.95 $\pm$ 0.01
26	14.0 $\pm$ 0.3	80.4 $\pm$ 0.1	4.05 $\pm$ 0.10	0.554 $\pm$ 0.029	0.0330 $\pm$ 0.0142	0.930 $\pm$ 0.128
27	14.6 $\pm$ 0.1	79.6 $\pm$ 0.1	3.73 $\pm$ 0.02	0.774 $\pm$ 0.013	0.0619 $\pm$ 0.0061	1.19 $\pm$ 0.02
28	14.9 $\pm$ 0.1	77.5 $\pm$ 0.1	5.17 $\pm$ 0.04	0.570 $\pm$ 0.018	0.138 $\pm$ 0.003	1.64 $\pm$ 0.01
29	14.3 $\pm$ 0.1	80.2 $\pm$ 0.1	3.86 $\pm$ 0.07	0.650 $\pm$ 0.022	0.0586 $\pm$ 0.0035	0.986 $\pm$ 0.013
30	14.3 $\pm$ 0.1	80.1 $\pm$ 0.1	3.93 $\pm$ 0.03	0.630 $\pm$ 0.011	0.0516 $\pm$ 0.0027	0.972 $\pm$ 0.028
31	14.3 $\pm$ 0.1	80.4 $\pm$ 0.1	3.83 $\pm$ 0.02	0.576 $\pm$ 0.017	0.0477 $\pm$ 0.0031	0.917 $\pm$ 0.017

表4 含水量測定の結果 (%)  
 Table 4 Results of water content measurements (%)

No.	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sup>(-)</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>(+)</sup>	No.	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sup>(-)</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>(+)</sup>	No.	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sup>(-)</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>(+)</sup>
1	0.55	4.05 $\times$ 10 <sup>-4</sup>	0.55	12	1.04	1.23 $\times$ 10 <sup>-3</sup>	1.04	23	0.64	1.86 $\times$ 10 <sup>-3</sup>	0.64
2	0.46	4.57 $\times$ 10 <sup>-4</sup>	0.46	13	1.15	1.17 $\times$ 10 <sup>-3</sup>	1.15	24	0.72	9.36 $\times$ 10 <sup>-4</sup>	0.72
3	0.51	5.18 $\times$ 10 <sup>-3</sup>	0.50	14	1.33	1.63 $\times$ 10 <sup>-3</sup>	1.33	25	0.72	1.09 $\times$ 10 <sup>-3</sup>	0.72
4	0.44	5.76 $\times$ 10 <sup>-4</sup>	0.44	15	1.22	1.33 $\times$ 10 <sup>-3</sup>	1.22	26	0.66	1.43 $\times$ 10 <sup>-3</sup>	0.66
5	0.50	7.50 $\times$ 10 <sup>-4</sup>	0.50	16	0.80	1.01 $\times$ 10 <sup>-3</sup>	0.80	27	0.77	6.74 $\times$ 10 <sup>-4</sup>	0.77
6	0.55	9.22 $\times$ 10 <sup>-4</sup>	0.55	17	1.19	1.27 $\times$ 10 <sup>-3</sup>	1.19	28	0.62	9.38 $\times$ 10 <sup>-4</sup>	0.62
7	0.86	1.41 $\times$ 10 <sup>-4</sup>	0.86	18	0.76	1.70 $\times$ 10 <sup>-3</sup>	0.76	29	0.70	5.53 $\times$ 10 <sup>-4</sup>	0.70
8	0.86	2.58 $\times$ 10 <sup>-3</sup>	0.86	19	0.93	1.80 $\times$ 10 <sup>-3</sup>	0.93	30	0.83	2.45 $\times$ 10 <sup>-3</sup>	0.83
9	0.61	8.83 $\times$ 10 <sup>-4</sup>	0.61	20	0.85	1.75 $\times$ 10 <sup>-3</sup>	0.85	31	0.86	3.04 $\times$ 10 <sup>-4</sup>	0.86
10	0.84	1.35 $\times$ 10 <sup>-3</sup>	0.84	21	0.93	2.29 $\times$ 10 <sup>-3</sup>	0.93				
11	0.59	9.42 $\times$ 10 <sup>-4</sup>	0.59	22	0.59	6.66 $\times$ 10 <sup>-4</sup>	0.59				

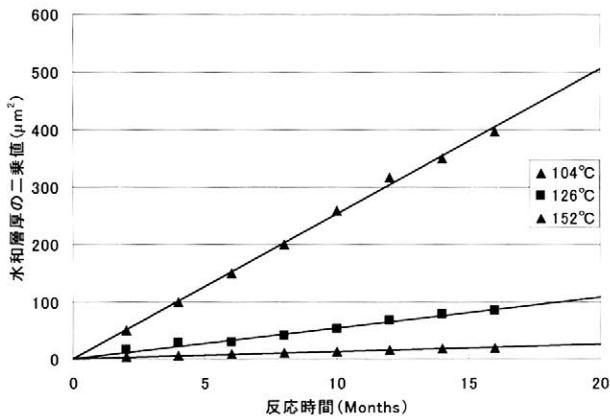


図1 反応時間と水和層厚の二乗値の関係  
横軸に時間 (months), 縦軸に水和層厚 ( $\mu\text{m}$ ) の二乗値をとり、時間ともなう水和層厚の変化を示した。  
Fig.1 Relationship between lengths of time in months (abscissa) and the square values of hydration rim thickness (ordinate)

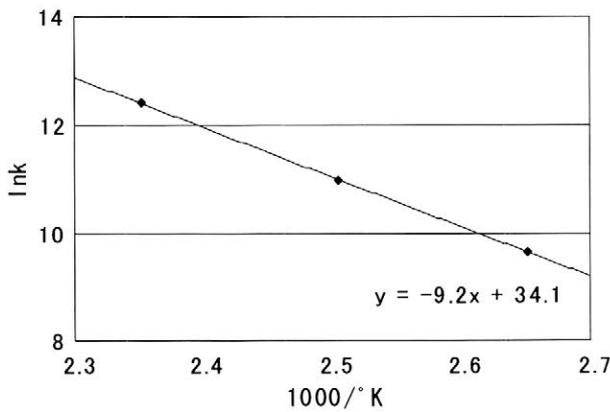


図2 反応温度と水和速度の関係  
横軸に  $1000/^\circ\text{K}$ , 縦軸に水和速度 ( $\mu\text{m}^2/1000\text{a}$ ) の自然対数をとった。  
Fig.2 Relationship between elevated temperatures in thousands, reverse Kelvin (abscissa) and hydration rates (ordinate)

## 5. 考察

### 5.1 促進水和実験

得られた  $E_a$ ,  $A$  から効果水和温度 (EHT) を  $12.0^\circ\text{C}$  として計算すると、水和速度は表7のようになった。

箱根Ⅲ, 箱根Ⅳ, 隠岐の黒曜石については、16ヶ月と長期にわたり促進水和実験を行ったにもかかわらず、水和層が確認できなかった、あるいは識別できなかったため、水和速度を算出することができなかった。また、実験を進めるにつれ、高温での促進水和実験において黒曜石試料表面の消失 (エロージョン) が見られた。そのため正確な水和層厚が測定できない可能性があり、今後

表5 各反応温度の水和速度 ( $\mu\text{m}^2/1000\text{a}$ )

Table 5 Hydration rates of elevated temperatures ( $\mu\text{m}^2/1000\text{a}$ )

No.	104°C	126°C	152°C	No.	104°C	126°C	152°C
1	1.57	5.93	24.6	17	2.00	7.49	28.5
2	1.60	6.55	26.1	18	1.65	6.91	23.2
3	1.62	6.83	30.7	19	1.95	8.57	27.9
4	1.74	6.94	31.3	20	1.75	4.20	23.9
5	1.48	5.39	24.2	21	1.71	6.23	26.9
6	1.53	5.33	30.0	22	1.42	7.67	29.0
7	1.92	4.82	28.9	23	1.58	4.21	27.9
8	1.96	9.39	40.9	24	-	-	-
9	1.80	6.91	33.4	25	-	-	-
10	1.51	6.87	26.5	26	1.73	5.62	27.7
11	1.69	6.58	35.3	27	2.05	6.43	27.7
12	1.95	10.6	34.2	28	-	-	-
13	1.95	8.17	48.3	29	1.81	7.69	35.5
14	1.63	7.67	30.6	30	2.06	6.79	28.4
15	1.95	8.89	44.4	31	1.97	5.06	28.8
16	1.81	8.69	43.6				

表6 算出された  $-E_a/R$ ,  $\ln A$ ,  $E_a$ ,  $A$  の値 ( $E_a$ : J/mol,  $R$ : J/K·mol)

Table 6 Calculated  $-E_a/R$ ,  $\ln A$ ,  $E_a$ ,  $A$  ( $E_a$ : J/mol,  $R$ : J/K·mol)

No.	$-E_a/R$	$\ln A$	$E_a$	$A$	No.	$-E_a/R$	$\ln A$	$E_a$	$A$
1	9.20	33.7	76.45	$4.32 \times 10^4$	17	8.85	32.7	73.54	$1.59 \times 10^4$
2	9.33	34.2	77.53	$7.13 \times 10^4$	18	8.83	32.3	73.38	$1.07 \times 10^4$
3	9.81	35.7	81.52	$3.19 \times 10^5$	19	9.02	33.3	74.96	$2.90 \times 10^4$
4	9.66	35.3	80.27	$2.14 \times 10^5$	20	8.77	32.4	72.88	$1.18 \times 10^4$
5	9.35	34.2	77.70	$7.13 \times 10^4$	21	9.42	34.7	78.28	$1.17 \times 10^5$
6	9.96	36.5	82.77	$7.11 \times 10^5$	22	10.2	37.0	84.76	$1.17 \times 10^6$
7	9.07	33.2	75.37	$2.62 \times 10^4$	23	9.69	35.1	80.52	$1.75 \times 10^5$
8	10.1	37.3	83.93	$1.58 \times 10^5$	24	-	-	-	-
9	9.76	35.9	81.11	$3.90 \times 10^5$	25	-	-	-	-
10	9.58	35.5	79.61	$2.61 \times 10^5$	26	9.39	34.1	78.03	$6.45 \times 10^4$
11	10.1	37.0	83.93	$1.17 \times 10^6$	27	8.72	31.7	72.46	$5.85 \times 10^3$
12	9.55	35.4	79.36	$2.37 \times 10^5$	28	-	-	-	-
13	10.7	39.4	88.92	$1.29 \times 10^7$	29	9.95	36.3	82.68	$5.82 \times 10^6$
14	9.72	36.0	80.77	$4.31 \times 10^5$	30	8.96	32.6	74.46	$1.44 \times 10^4$
15	10.4	38.1	86.42	$3.52 \times 10^6$	31	8.97	32.6	74.54	$1.44 \times 10^4$
16	10.6	39.0	88.09	$8.66 \times 10^6$					

は、低温での促進水和実験を行い、より正確な水和速度を求めていかなければならない。

今回は水和層の測定を光学的顕微鏡下で行った。しかし、顕微鏡下での観察は、水和層と新鮮な内部との間の屈折率の違いによって生じるベッケ線 (Becke's line)

表7 各露頭黒曜石の水和速度 ( $\mu\text{m}^2/1000\text{a}$ )

Table 7 Hydration rates of geologic source obsidians ( $\mu\text{m}^2/1000\text{a}$ )

原産地	水和速度	原産地	水和速度	原産地	水和速度
壱戸1	4.21	男女倉IV	4.86	神津島II	5.28
壱戸2	4.39	和田峠I	6.75	箱根I	3.42
壱戸3	3.66	和田峠II	6.53	箱根II	3.06
壱戸4	4.15	新和田トンネル西	6.77	淀姫	3.22
壱戸5	4.10	新和田トンネル西上	5.09	古里	3.06
壱戸6	4.81	星ヶ台	6.21	星鹿半島I	4.08
白滝	4.02	星ヶ塔	5.28	星鹿半島II	3.25
男女倉I	6.55	冷山	3.80	針尾島	3.14
男女倉II	5.32	麦草峠	5.30		
男女倉III	6.71	神津島I	5.18		

表8 水和速度と各元素の相関係数

右肩に「\*\*」がついたものは1%の水準で有意な相関があることを示しており、「\*」は5%の水準で有意な相関があることを示している。

Table 8 Relationship between hydration rates and chemical constituents of obsidians

\*\*Significant at 1% level, \*significant at 5% level.

元素	k - x	k - ln x	元素	k - x	k - ln x
As	0.379*	0.339	Ta	0.004	0.082
Ba	-0.468**	-0.542**	Tb	0.109	0.255
Ce	0.032	0.073	Th	0.448*	0.359*
Cr	0.140	0.202	U	0.546**	0.497**
Cs	0.466**	0.260	Yb	0.144	0.292
Eu	0.039	0.058	Zn	0.003	-0.044
Fe	-0.257	-0.396*	Zr	0.025	0.061
Hf	0.048	0.121	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.177	-0.179
La	-0.060	-0.100	SiO <sub>2</sub>	0.055	0.053
Lu	0.191	0.322	K <sub>2</sub> O	0.154	0.240
Na	-0.071	-0.108	CaO	-0.371*	-0.445*
Nd	0.121	0.247	TiO <sub>2</sub>	-0.119	-0.093
Rb	0.464**	0.390*	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.337	-0.470**
Sb	0.431*	0.345	H <sub>2</sub> O	0.533**	0.505**
Sc	0.190	0.183	H <sub>2</sub> O <sup>(-)</sup>	0.054	0.240
Sm	0.133	0.281	H <sub>2</sub> O <sup>(+)</sup>	0.533**	0.505**

を光学的に観察するもので、実際にH<sub>2</sub>Oが水和層中にどのように浸透しているかを見るのが出来ない(Fujimoto, 1993; Anovitz *et al.*, 1999)。従って、SIMSによる水和層のプロファイルを求め、水和層を決定することが望ましい。

## 5.2 水和速度と化学組成の関係

算出した水和速度と得られた個々の成分元素との回帰分析を行い、単相関係数を計算し、表8に示した。回帰分析では水和速度を目的変数とし、各元素を説明変数とした。説明変数となる各元素は、そのままのデータを用いたもの(k-x)と、自然対数をとったもの(k-lnx)との2通りで計算をした(Snedecor, 1962)。

右肩に「\*\*」がついたものは1%の水準で有意な相関があることを示しており、「\*」は5%の水準で有意な相関があることを示している。

Ba, U, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sup>(-)</sup>については生のデータ、対数をとったもの共に1%の水準で水和速度と有意な相関がある。Rbは生のデータ、Feの酸化物は対数をとった方が高い相関が見られた。As, Fe, Sb, Th, CaO酸化物については5%の水準で有意な相関が見られた。

黒曜石の主成分元素であるCa, Feに5%水準で有意な相関が認められたが、これまで多くの研究者が追求して発見できなかったことであるため、さらに慎重に検証していく必要がある。微量成分では、As, Ba, Cs, Rb, Sb, Th, Uが相関があるとでた。Ba, Sbについては、機器中性子放射化分析により得られた結果の計数誤差が大きいのことが分かっているので、慎重に検討する必要がある。

## 6. まとめ

実験期間を16ヵ月としてかなり長時間にわたり促進水和実験を行うことで、より正確な黒曜石の水和速度を決定することができた。しかし高温においては表面消失が起こり得るため、今後は低温で促進水和実験を行った方がよいと考えられる。

これまでは、測定方法の限界から、主成分が中心になっており、微量成分について触れられることはほとんどなかったが、主・微量成分中から、いくつかの水和速度を左右する内部因子の候補を見いだすことができた。水和速度に影響を与える因子としての化学組成を今回は元素のレベルで考えたが、今後は分子といった大きなまとまりを考え、晶子・微晶・斑晶の水和速度に対する影響を考慮していかなければならない。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり、機器中性子放射化分析の補助・説明をして頂いた戸村健児先生、蛍光 X 線装置の使用

法をご指導して頂いた沼津高等専門学校の望月明彦教授、含水量測定のご指導をして頂いた国立科学博物館分館の千葉とき子氏に感謝の意を表します。

## 引用・参考文献

- Ambiru, M., Enomoto, Y., Kumagai, M., Ohtake, N., Stevenson, C. M. and Suzuki, M. 1999 Analytical Date of Nagano Geologic Obsidian by INAA. Institute for Atomic Energy Rikkyo University, pp. 1-32
- Ambrose, W. R. 2001 Obsidian Hydration Dating. *Handbook of Archaeological Sciences*, pp. 81-91
- Anovitz, L. M., Elam, J. M., Riciputi, L. R. and Cole, D. R. 1999 The failure of obsidian hydration dating : source, implication, and new directions. *Journal of Archaeological Science* 26, pp. 735-752
- Friedman, I. and Long, W. 1976 Hydration rate of obsidian. *Science* 191, pp. 347-352
- Friedman, I. and Smith, R. 1960 A new dating method using obsidian : Part I, The development of the method. *American Antiquity* 25, pp. 476-522
- Friedman, I., Trembour, W. and Hughes, R. E. 1997 Obsidian Hydration Dating. *Chronometric Dating in Archaeology*, New York : Plenum Press., pp. 297-321
- Friedman, I., Trembour, F. W., Smith, F. L. and Smith, G. I. 1994 Is obsidian hydration dating affected by relative humidity? *Quaternary Research* 41, pp. 185-190
- Fujimoto, K., Fukutani, K., Tsunoda, M., Yamashita, H. and Kobayashi, K. 1993 Hydrogen depth profiling using  $^1\text{H}$  ( $^{15}\text{N}$ ,  $\alpha$   $\gamma$ )  $^{12}\text{C}$  resonant nuclear reaction on water-treated olivine surfaces and characterization of hydrogen species. *Geochemical Journal* 27, pp. 155-162
- Gottsmann, J. and Dingwell, D. B. 2001 Cooling dynamics of spatter-fed phonolite obsidian flows on Tenerife, Canary Islands. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 105, pp. 323-342
- Jones, M., Sheppard, P. J. and Sutton, D. G. 1997 Soil temperature and obsidian hydration Dating : a clarification of variables affecting accuracy. *Journal of Archaeological Science* 24, pp. 505-516
- Mazer, J. J., Stevenson, C. M., Ebert, W. L. and Bates, J. K. 1991 The experimental hydration of obsidian as a function of relative humidity and temperature. *American Antiquity* 56, pp. 504-513
- Mochizuki, A. 1996 Identification of Sources of Obsidian Found in Chuubu and Kanto Districts by X-Ray Fluorescence Analysis. *Advances in X-ray Chemical Analysis Japan* 28, pp. 157-168
- Schott, J. and Petit, J. C. 1987 New Evidence for the Mechanisms of Dissolution of Silicate Minerals. *Aquatic Surface Chemistry*, pp. 293-315
- Snedecor, G. W. (畑村又好, 奥野忠一, 津村善郎 共訳) 1962 スネデカー 統計的方法 改訂版, pp. 149-177
- Stevenson, C. M., Mazer, J. J. and Scheetz, B. E. 1998 Laboratory obsidian hydration rate : theory, method and application. In S. Shackley, (ED) *Method and Theory in Volcanic Glass Studies*, London : Plenum Press, pp. 181-204
- Stevenson, C. M., Sheppard, P. J., Sutton, D. G. and Ambrose, W. 1996 Advances in the hydration dating of New Zealand Obsidian. *Journal of Archaeological Science* 23, pp. 233-242
- Suzuki, M. and Tomura, K. 1983 Basic data for identifying the geologic source of archaeological ob-

sidian by activation analysis and discriminant analysis. *St. Paul's Review of Science* 4, pp. 99-110

Turek, A., Riddle, C., Cozens, B. J. and Tetley, N. W. 1976 Determination of chemical water in rock analysis by Karl Fischer titration. *Chemical Geology*, 17, pp. 261-267

Westrich, H. R. 1987 Determination of water in volcanic glasses by Karl-Fischer titration. *Chemical Geology*, 63, pp. 335-340

(2006年7月11日受付, 2006年8月30日受理)

付表 1-1 水和層厚 2 ヶ月日から 8 ヶ月日 ( $\mu\text{m}$ )

Appendix 1-1: A table of hydration rim thickness from two months to eight months ( $\mu\text{m}$ )

No.	2Months			4Months			6Months			8Months		
	104°C	126°C	152°C	104°C	126°C	152°C	104°C	126°C	152°C	104°C	126°C	152°C
1	1.38±0.11	2.29±0.08	5.18±0.11	2.31±0.08	3.85±0.09	7.89±0.09	2.99±0.10	4.86±0.11	9.70±0.26	3.30±0.04	5.51±0.09	11.9±0.04
2	1.98±0.07	3.12±0.15	6.62±0.07	2.43±0.10	5.00±0.06	8.14±0.06	2.73±0.20	5.24±0.05	11.4 ±0.13	3.19±0.05	6.35±0.05	13.0±0.10
3	1.48±0.09	1.89±0.09	6.83±0.46	2.46±0.08	3.11±0.06	8.83±0.06	2.88±0.13	4.57±0.05	11.8 ±0.12	3.25±0.04	6.02±0.08	13.9±0.05
4	1.94±0.04	3.13±0.03	5.45±0.05	2.60±0.11	3.99±0.10	7.39±0.10	2.83±0.10	4.87±0.08	10.9 ±0.08	3.36±0.06	7.15±0.07	12.7±0.13
5	1.58±0.11	2.51±0.10	5.50±0.22	2.21±0.04	3.19±0.04	8.78±0.04	2.90±0.05	4.63±0.11	9.28±0.09	3.28±0.08	5.93±0.10	11.3±0.06
6	1.87±0.04	2.10±0.05	6.26±0.10	2.27±0.07	3.78±0.18	9.62±0.18	2.64±0.03	4.60±0.11	10.0 ±0.07	3.08±0.06	5.70±0.19	13.1±0.08
7	1.60±0.06	2.55±0.12	5.52±0.09	2.57±0.08	3.97±0.05	8.86±0.05	3.03±0.10	5.22±0.07	11.5 ±0.14	3.37±0.07	5.79±0.20	13.5±0.06
8	1.79±0.06	2.91±0.04	7.18±0.15	2.37±0.10	4.73±0.17	12.4±0.17	2.91±0.08	6.33±0.13	15.4 ±0.09	3.35±0.05	8.29±0.13	17.0±0.09
9	1.68±0.02	2.86±0.11	6.31±0.09	2.51±0.06	5.04±0.08	11.6±0.08	2.92±0.05	5.57±0.08	13.8 ±0.10	3.27±0.07	6.11±0.04	14.8±0.18
10	1.78±0.04	3.05±0.04	6.11±0.02	2.16±0.05	4.88±0.06	8.69±0.06	2.77±0.09	5.64±0.07	10.7 ±0.16	3.28±0.05	6.56±0.15	13.0±0.08
11	1.27±0.07	2.35±0.05	6.58±0.03	2.30±0.06	4.54±0.09	8.76±0.09	2.94±0.09	6.15±0.06	12.0 ±0.08	3.26±0.06	7.08±0.04	13.7±0.11
12	1.95±0.13	2.77±0.08	7.56±0.07	2.36±0.07	3.43±0.09	10.8±0.09	3.21±0.06	5.86±0.08	13.5 ±0.13	3.84±0.09	7.32±0.06	14.1±0.11
13	1.41±0.07	2.72±0.13	6.40±0.06	2.18±0.03	4.33±0.14	12.7±0.14	2.66±0.07	6.23±0.08	15.3 ±0.06	3.08±0.09	7.77±0.15	18.6±0.10
14	1.36±0.08	2.09±0.09	7.01±0.05	2.06±0.09	3.73±0.08	9.26±0.08	2.25±0.04	5.57±0.09	11.8 ±0.12	2.84±0.08	7.62±0.18	13.0±0.05
15	1.67±0.05	3.28±0.08	8.21±0.05	2.45±0.10	6.00±0.07	11.3±0.07	3.02±0.04	6.64±0.10	14.9 ±0.09	3.38±0.13	7.27±0.09	17.5±0.09
16	1.77±0.05	2.59±0.06	5.98±0.02	2.27±0.05	4.73±0.10	10.1±0.10	2.67±0.11	6.14±0.05	14.7 ±0.12	3.33±0.07	7.72±0.20	18.3±0.10
17	1.53±0.07	3.03±0.09	5.64±0.08	2.31±0.05	4.25±0.06	8.18±0.06	2.87±0.04	5.31±0.11	10.8 ±0.08	3.47±0.15	6.84±0.08	13.4±0.11
18	1.40±0.05	2.49±0.05	6.76±0.38	2.15±0.03	5.06±0.06	8.15±0.06	2.57±0.07	5.41±0.06	9.18±0.08	3.28±0.09	5.75±0.12	11.9±0.04
19	1.81±0.08	2.34±0.09	5.95±0.07	2.37±0.08	4.58±0.06	7.14±0.06	3.16±0.09	5.73±0.12	10.0 ±0.06	3.76±0.07	7.13±0.07	12.9±0.08
20	1.52±0.11	2.52±0.01	6.33±0.16	2.28±0.03	3.63±0.14	9.38±0.14	2.79±0.08	4.24±0.06	11.7 ±0.32	3.24±0.12	5.01±0.08	12.2±0.07
21	1.78±0.10	2.30±0.11	5.33±0.16	2.16±0.04	3.40±0.42	8.59±0.42	2.72±0.14	5.41±0.10	9.34±0.12	3.13±0.13	6.67±0.18	12.9±0.08
22	1.86±0.09	2.79±0.13	6.13±0.02	2.31±0.06	3.58±0.12	8.69±0.12	2.54±0.11	4.92±0.15	10.0 ±0.09	3.04±0.14	5.55±0.14	13.5±0.17
23	1.54±0.08	2.65±0.18	4.46±0.17	2.25±0.03	2.77±0.06	8.13±0.06	2.55±0.06	4.56±0.08	10.7 ±0.11	2.99±0.06	5.01±0.06	11.6±0.06
24	1.39±0.04	2.77±0.05	5.02±0.06	2.30±0.07	3.55±0.05	7.42±0.05	2.51±0.07	4.40±0.13	9.69±0.12	3.20±0.08	5.96±0.13	13.6±0.18
25	1.15±0.07	1.30±0.06	2.84±0.08	1.80±0.03	2.87±0.19	N.D.	2.18±0.06	3.33±0.07	7.35±0.08	N.D.	3.79±0.05	N.D.
26	2.05±0.04	3.12±0.05	5.32±0.09	2.32±0.06	3.65±0.21	7.63±0.21	2.78±0.07	5.17±0.08	10.6 ±0.09	3.20±0.08	5.99±0.19	12.6±0.09
27	1.16±0.06	1.22±0.02	5.25±0.26	1.96±0.06	2.78±0.05	8.06±0.05	2.25±0.09	4.31±0.13	10.2 ±0.14	3.15±0.06	5.00±0.08	13.7±0.08
28	0.98±0.08	1.29±0.05	3.18±0.12	1.28±0.04	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
29	1.47±0.04	2.18±0.06	6.78±0.09	2.27±0.06	3.94±0.10	8.24±0.10	2.65±0.09	4.40±0.12	11.6 ±0.45	3.15±0.10	6.07±0.09	14.9±0.10
30	1.55±0.10	2.34±0.10	6.84±0.06	2.28±0.06	3.17±0.08	8.92±0.08	2.80±0.06	3.91±0.11	10.9 ±0.10	3.64±0.16	5.92±0.08	N.D.
31	1.39±0.07	2.59±0.05	6.84±0.05	2.79±0.11	3.21±0.14	8.76±0.14	2.95±0.07	3.99±0.08	10.3 ±0.35	3.64±0.06	5.29±0.04	12.2±0.07
32	1.83±0.05	4.14±0.00	8.09±0.07	2.59±0.09	5.72±0.03	11.1±0.06	N.D.	N.D.	N.D.	3.28±0.02	N.D.	N.D.
33	1.78±0.08	4.25±0.10	8.26±0.17	2.66±0.07	5.93±0.17	11.9±0.17	N.D.	N.D.	N.D.	3.22±0.08	N.D.	16.5±0.23
34	1.73±0.08	4.00±0.05	7.93±0.59	2.45±0.05	5.77±0.13	11.1±0.13	N.D.	N.D.	N.D.	3.23±0.06	7.18±0.10	N.D.
35	1.84±0.10	4.47±0.07	8.80±0.13	2.74±0.05	5.99±0.10	12.3±0.10	N.D.	N.D.	N.D.	3.22±0.06	N.D.	16.5±0.23

(N.D.: 非観測)

付表1-2 水和層厚10ヶ月目日から16ヶ月目日 (mm)  
 Appendix 1-2 : A table of hydration rim thickness from ten months to 16 months (mm)

No.	10Months			12Months			14Months			16Months		
	104°C	126°C	152°C	104°C	126°C	152°C	104°C	126°C	152°C	104°C	126°C	152°C
1	3.65±0.05	7.28±0.09	13.7±0.21	4.00±0.05	8.20±0.07	N.D.	4.24±0.10	8.85±0.10	17.3±0.05	4.49±0.05	8.45±0.07	18.9±0.13
2	3.65±0.07	8.01±0.12	14.0±0.08	4.04±0.07	8.43±0.12	15.5±0.08	4.30±0.05	8.83±0.07	17.7±0.07	4.61±0.06	8.88±0.06	19.5±0.09
3	3.73±0.09	7.97±0.08	15.2±0.11	4.05±0.10	8.46±0.14	17.3±0.05	4.50±0.09	9.26±0.10	19.0±0.09	4.48±0.10	9.64±0.14	21.0±0.09
4	3.84±0.09	7.54±0.09	16.0±0.18	4.14±0.11	8.50±0.12	N.D.	4.41±0.12	9.34±0.13	19.6±0.04	4.91±0.06	9.44±0.06	21.4±0.14
5	3.77±0.11	6.50±0.06	14.3±0.06	4.10±0.07	7.86±0.08	N.D.	4.17±0.09	7.97±0.04	16.6±0.11	4.02±0.05	N.D.	19.0±0.81
6	3.41±0.12	6.68±0.17	16.5±0.09	3.86±0.06	7.34±0.14	18.2±0.04	4.18±0.05	8.20±0.05	N.D.	4.71±0.07	N.D.	N.D.
7	4.05±0.10	6.56±0.15	14.6±0.11	4.28±0.07	7.16±0.07	16.5±0.11	4.82±0.09	7.68±0.14	18.5±0.06	5.14±0.05	7.50±0.05	20.7±0.07
8	3.92±0.04	9.43±0.10	18.0±0.12	4.35±0.07	9.86±0.08	19.4±0.13	5.00±0.09	10.2±0.08	21.7±0.13	5.22±0.08	11.1±0.07	23.8±0.09
9	3.88±0.06	7.90±0.14	16.2±0.09	4.21±0.04	8.36±0.10	17.2±0.10	4.73±0.13	9.09±0.06	19.4±0.06	4.89±0.05	N.D.	22.1±0.10
10	3.61±0.04	7.62±0.11	15.6±0.10	4.02±0.06	8.17±0.10	N.D.	4.16±0.04	8.34±0.14	N.D.	4.33±0.06	10.2±0.08	N.D.
11	3.76±0.13	7.82±0.13	16.3±0.07	4.14±0.11	8.83±0.09	19.1±0.12	4.43±0.13	8.96±0.10	21.4±0.10	4.79±0.04	8.22±0.05	22.0±0.03
12	3.84±0.09	9.78±0.07	16.7±0.11	4.25±0.08	10.8±0.15	17.9±0.07	4.99±0.08	11.4±0.08	19.5±0.06	5.03±0.05	12.1±0.05	22.4±0.09
13	3.70±0.07	8.39±0.10	19.1±0.12	4.32±0.06	9.20±0.14	22.1±0.06	4.93±0.09	9.60±0.07	25.3±0.09	5.50±0.05	N.D.	24.3±0.07
14	3.46±0.03	8.11±0.13	15.5±0.13	4.00±0.04	9.03±0.15	17.1±0.07	4.54±0.09	9.75±0.08	20.2±0.11	4.97±0.06	9.78±0.10	N.D.
15	3.93±0.07	8.70±0.14	N.D.	4.24±0.05	9.21±0.11	N.D.	4.88±0.07	10.1±0.11	N.D.	5.29±0.06	11.2±0.12	N.D.
16	3.81±0.07	8.94±0.06	19.3±0.14	4.20±0.11	8.90±0.17	21.7±0.20	4.64±0.10	9.51±0.08	22.4±0.08	5.09±0.06	11.4±0.11	23.4±0.08
17	4.07±0.05	7.77±0.10	14.3±0.07	4.45±0.09	8.59±0.15	16.6±0.10	5.01±0.06	9.32±0.10	N.D.	5.19±0.07	10.5±0.06	20.8±0.08
18	3.89±0.09	7.37±0.06	13.3±0.07	4.21±0.05	8.29±0.06	16.5±0.11	4.38±0.06	9.66±0.11	N.D.	4.60±0.03	7.11±0.40	N.D.
19	4.11±0.04	8.81±0.12	14.3±0.07	4.33±0.09	8.96±0.05	16.6±0.10	4.78±0.09	10.6±0.27	18.6±0.10	5.06±0.05	8.52±0.15	20.3±0.09
20	3.97±0.05	5.70±0.12	N.D.	4.20±0.06	6.43±0.13	N.D.	4.63±0.14	7.40±0.12	16.6±0.08	4.77±0.09	N.D.	N.D.
21	3.81±0.09	7.60±0.12	15.6±0.04	4.24±0.11	8.28±0.12	15.8±0.08	4.50±0.12	9.35±0.08	17.6±0.12	4.82±0.09	8.00±0.07	19.8±0.11
22	3.36±0.09	7.81±0.10	15.1±0.13	3.80±0.13	8.72±0.15	16.3±0.13	4.04±0.08	9.43±0.06	19.0±0.09	4.42±0.04	11.2±0.08	20.5±0.13
23	3.32±0.07	5.47±0.09	13.9±0.08	3.94±0.06	6.36±0.06	16.7±0.08	4.39±0.08	7.44±0.12	18.3±0.09	4.82±0.06	7.65±0.08	20.8±0.10
24	3.49±0.09	8.42±0.09	15.9±0.04	3.83±0.09	9.14±0.09	N.D.	4.28±0.07	N.D.	N.D.	4.59±0.09	N.D.	N.D.
25	N.D.	N.D.	N.D.	2.55±0.08	N.D.	N.D.	2.85±0.09	N.D.	N.D.	3.11±0.08	N.D.	N.D.
26	3.66±0.08	6.84±0.08	15.3±0.11	4.23±0.08	7.50±0.15	17.9±0.10	4.55±0.08	8.29±0.12	N.D.	4.88±0.06	N.D.	N.D.
27	4.08±0.06	6.52±0.08	14.9±0.13	4.88±0.12	7.58±0.13	17.7±0.10	5.21±0.06	8.16±0.09	N.D.	5.21±0.04	11.1±0.22	N.D.
28	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
29	3.93±0.03	7.84±0.17	16.2±0.09	4.15±0.06	8.86±0.11	18.9±0.12	4.42±0.11	9.66±0.12	21.3±0.10	5.28±0.05	10.8±0.10	22.3±0.10
30	4.18±0.08	7.03±0.06	14.8±0.16	4.74±0.13	8.89±0.06	N.D.	5.03±0.11	9.65±0.14	18.0±0.08	5.14±0.05	N.D.	20.2±0.07
31	4.06±0.05	6.53±0.10	N.D.	4.37±0.14	7.18±0.08	16.3±0.07	4.81±0.11	8.20±0.09	N.D.	5.19±0.09	N.D.	21.1±0.15
32	3.52±0.24	7.85±0.04	16.93±0.12	3.83±0.09	8.26±0.12	17.8±0.09	4.60±0.07	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
33	3.49±0.09	7.75±0.07	17.13±0.11	3.69±0.03	8.31±0.05	17.6±0.04	4.23±0.03	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
34	3.51±0.04	8.37±0.06	16.99±0.09	3.91±0.08	8.46±0.08	17.6±0.05	4.65±0.10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
35	3.64±0.06	7.56±0.09	17.25±0.09	3.65±0.12	8.12±0.07	18.0±0.06	4.28±0.07	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

(N.D. : 非観測)

# A Relationship between Hydration Rate and Chemical Composition of Obsidian

---

**Keita WATANABE, Masao SUZUKI**

Rikkyo University 34-1 Nishi-Ikebukuro 3-chome, Toshima-ku, Tokyo, 171-8501, JAPAN

---

We examined the relationship between chemical composition and hydration rates of 31 geologic source obsidians from Japan, by INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis) and EDXRF (Energy Dispersive X-ray Fluorescence) for chemical constituents, and by accelerated hydration experiments for creating artificial hydration layers at elevated temperatures at 152, 126, and 104 degrees Celsius for eight two-month terms, a total of 16 months using hydration reactors. As a result, we couldn't find statistically significant correlation between chemical constituents and hydration rates, except for structural and total water contents of obsidians, as previously reported elsewhere.