



Title	黒曜石水と層法の時間的適用範囲について
Author(s)	中沢, 祐一; Nakazawa, Yuichi
Citation	北海道大学考古学研究室研究紀要, 2, 55-63
Issue Date	2022-12-06
DOI	https://doi.org/10.14943/105608
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/87935
Type	departmental bulletin paper
File Information	04_2_nakazawa_P55_P63.pdf



黒曜石水和層法の時間的適用範囲について

中沢祐一

要旨: 黒曜石水和層法が適用可能な年代の上限と下限について、これまでの報告例の検討を通じて、現状と課題をまとめる。上限については、東アフリカの後期更新世 MSA の石器文化(プロスペクト・インダストリー)に属する黒曜石石器の測定例と、北米の中期更新世(チバニアン)に生成された露頭の黒曜石の測定例がある。下限については、北米西部カリフォルニア州で 71 年前に剥離されたことが歴史記録からわかっている黒曜石に水和層が残されていた例がある。これらから、上限は熱帯では 10 万年前、温帯では 100 万年前までは適用可能、下限は温帯では 100 年前以後まで適用可能と考えられる。上限にも影響すると考えられる、水和層が一定の厚さになるとはがれるという不明確な点については、水和にも共通する、黒曜石の元素と拡散する水の物理化学的反応によって生じる浸食などの可能性が示唆される。

I. 目的

黒曜石水和層法によって得られる年代値の範囲(以下、時間的適用範囲と呼称)は、明示されることがほとんどない。本稿は、時間的適用範囲がどの程度におよぶのかについて、関連するこれまでの研究をとりあげ、現状と課題を提示することを目的とする。また、風化や水和メカニズムといった派生する論点へも言及する。

II. 黒曜石水和層法における時間的適用範囲の問題

黒曜石水和層法は、放射性炭素年代測定法やカリウム-アルゴン法(K-Ar法)などの、一定の率で放射線を出しつつ崩壊する放射性元素の性質を利用する年代測定法とは原理が異なる。水和層の厚さの二乗が、黒曜石表面の露出時間と比例することが経験的に確かめられたため、水和層厚に基づき考古遺跡の年代を測定する方法として提示された(Friedman and Smith 1960)。黒曜石の表面が露出したのは、過去において黒曜石が割られた時点である。水和層の形成は石器が割られた時点から現在まで進行するため、考古学的には、黒曜石水和層年代は黒曜石で作られた石器が残された過去の遺跡の年代とみなされる。水和のメカニズムについては、黒曜石の表面に水分子(H₂O)が拡散し、それがガラス(SiO₂)に取り込まれて水和層ができると考えられている(Doremus 2000、Lanford *et al.* 1979、Leach 1977)。

黒曜石水和層法は温度依存型の年代測定法である。水和は黒曜石ガラスをとりまく温度が高いほど早く進み、低いほど遅い(Doremus 2001)。そのため、水和層が厚ければ古く、薄ければ新しいという関係は、遺跡内の環境条件がほとんど変わらないとみなされる特定の遺跡における相対評価としては成立するが、原理的には、黒曜石が残された遺跡の温度条件が水和の進行にどの程度影響するかを見積もらないと正確な年代値を算出できない。言い換えるなら、温度条件が一定な地理的範囲を特定し、その中で水和速度に変異がない

とみなされることで、時間的適用範囲が定まる性質をもつ。たとえば、住居内と外や洞窟奥と前庭部の違いといった遺跡内における温度差は、河川の流域に分布する遺跡群といった地形単位内における遺跡間の温度勾配よりも小さいとみなすことができる。温度条件の観点からは、黒曜石水和層法の時間的適用範囲は空間的な適用範囲に応じて変化する性質でもある。

黒曜石水和層法の時間的適用範囲については様々な記載がある。年代測定の概説書では、「千年程度～数万年程度」(兼岡 1998:156)とされる。ジオアーケオロジーの概説書(Rapp and Hill 1998:163)には、おおよそ200年前から10万年以上前まで適用可能と記載されている。また古気候学の概説書(Bradley 1999: 113)は、北米の大陸氷河(モレーン)の研究例(Pierce *et al.* 1976)から10万年以上前の年代(114,500年前と179,000年前)が出されたことを紹介している。黒曜石水和層法の第一人者である近堂祐弘は、当該法の時間的適用範囲を「約 10^2 ～ 10^6 年BP」とし、とくに日本列島における適用範囲を「約 8×10^2 ～ 3×10^4 」とする(近堂 1999: 110)。すなわち、100年前～100万年前、日本列島では800年前～3万年前と限定している。後者の日本列島における適用範囲は、中世(中世アイヌ文化期)から後期旧石器時代のはじまり頃までであり、日本列島で黒曜石を用いた石器が使われた下限と上限とおおむね一致する。

一方で、時間的適用範囲は水和層そのものの形成限界に依存する面も指摘されている。「水和層は歪みの影響を受けるため、40から60ミクロンの厚さに達するとはがれる傾向にあり、新たな表面から水和が進行する」(Friedman and Smith 1960: 487)とされる。この言明はその後も踏襲されている(Michels and Tsong 1980など)。しかし、実際にははがれてから再形成された水和層とはがれた痕跡の関係が写真などで示されているわけではなく、そもそも水和層が一定の厚さまで発達するとはがれるという現象がいかなる条件で成立するのかわからない。

時間的適用範囲の観点から問題となるのは、観察された水和層はその黒曜石が割られた時点からはがれずに形成され続けたのかどうか、という点にある。つまり、はがれたとすれば、はがれた下から露出した新鮮な黒曜石ガラスの面へ再び水和層ができて始めることになるため、計測した厚さがどの経過時間を測定しているのかが問題となる。もし残された水和層が、その形成以前に一度以上はがれた後に再形成されたのであれば、推測される年代は水和層が最後にはがれた時点から再び水和が進行した経過時間を示すことになり、本来の遺跡の年代よりも新しい年代値を示すことになる。このことは黒曜石水和層法が適用できる時間的上限に関わるため、水和層が一定の厚さに達すると自然にはがれるといった言説の真偽が問われる。

以下では、これまで様々な黒曜石から計測された水和層の厚さから、時間的な上限と下限がどのくらいとなるのかについて具体的な研究例をみている。

III. 上限について

上で述べたように、年代測定法の観点から重要な点は、仮に水和層が特定の厚さで剥落するのならば、時間経過の上限は黒曜石に水和層が形成される最大の厚さによって規定されることにある。測定年代の信頼性を高めるには、その厚さが世界の黒曜石で一定であるのか、あるいは産出地や黒曜石が残された温度条件などの影響を受けて変化するのか、についてある程度の見通しを得られることが望ましい。

(1) 考古学的検討例: 東アフリカのMSA

上限をめぐる課題を示す好例として、更新世の東アフリカ(ケニアのナイバシヤ・ナクル盆地)から収集された黒曜石石器の水和層年代の報告を検討したい(Michels *et al.* 1983)。この報告は、更新世の黒曜石石器の水

和層年代を測定した数少ない例であろう。とくに多層の開地遺跡であるプロスペクト・ファーム遺跡の例が注目される。プロスペクト・ファーム遺跡は、ケニヤ南部にあり首都ナイロビから北西へ 100km ほど離れた山間部に位置する。1963-64 年にバーバラ・アンソニーらによって3地点が発掘調査されており、とくに地点Iと地点IIでは、深さ 14m に及ぶ堆積物が 36 層に分層され、6つの遺物層が区分されている。遺物層の内訳は、上層から牧畜が伝播した頃の層(3000-2500 年 BP)、その下に LSA (Later Stone Age)の層、さらに MSA (Middle Stone Age)相当のプロスペクト・インダストリーに属する4つの層となる。このうち MSA の遺物は、南アフリカで確認されるスティールベイ型尖頭器(Still Bay points)^{註1}と対比される「東アフリカのスティールベイ型尖頭器」によって特徴づけられる(Van Baelen *et al.* 2019: 402)。黒曜石が多用されており、マイケルズらによって水和層の観察・計測・年代測定が体系的に実施された(Michels *et al.* 1983)。プロスペクト・インダストリーは下層から順にフェイズ1~4の4つの文化層が区分され、それぞれから回収された黒曜石石器の水和層が検討されている。計測値をみると、フェイズ4(6層)から得られた黒曜石石器の 29 ± 0.07 ミクロンという計測値が最も厚い。この厚さをもつ黒曜石は「ケニヤ B」とされる比較的水和速度の速い黒曜石であり、促進水和実験^{註2}で得られた水和速度を用いると、 $53,533 \pm 255$ 年前の年代値が得られている。より古層であるフェイズ1および2から出土した黒曜石の水和層も検討されたが、孔食(pitting)や腐食(etching)によって大部分の表面が浸食された状態にあり、計測値からは明らかに若すぎる年代が得られたとされる。これらの黒曜石は「ケニヤ A」と呼ばれ、「ケニヤ B」に比べて水和速度が遅い。この「ケニヤ A」はナイバシヤ・ナクル盆地の他の遺跡でも利用されており、50,000 年くらい経過したと推定される黒曜石にはこうした表面の浸食にともなう水和層の消失が生じているという。「ケニヤ A」の 50,000 年前の水和層厚は、論文(Michels *et al.* 1983)を参照すると、11 ミクロンくらいである。同じく、フェイズ3(9層)から出土した「ケニヤ A」の黒曜石石器の水和層厚は 17.64~16.62 ミクロンにまとまるグループがあるが、推定される年代は 119,646~106,279 年前と1万年以上の開きがある(表1)。

このマイケルズらによる黒曜石水和層年代値は、プロスペクト・ファーム遺跡に関する近年の再調査でも年

表1 プロスペクト・ファーム遺跡8~9層(フェイズ3)より出土した黒曜石石器の水和層厚と年代

(出典: Michels *et al.* 1983/表 3)

層位	サンプル番号	黒曜石グループ	水和層年代	水和層厚 (ミクロン)
9	13311	A	$119,646 \pm 1668$	17.64 ± 0.12
9	13310	A	$106,297 \pm 3163$	16.62 ± 0.25
9	13309	A	$108,630 \pm 2917$	16.81 ± 0.22
9	13308	A	$107,201 \pm 3430$	16.7 ± 0.26
8・9	13307	A	$51,308 \pm 4260$	11.55 ± 0.26
8	13306	A	$47,816 \pm 1295$	11.15 ± 0.15
8	13333	A	$46,538 \pm 1707$	11.00 ± 0.20
8	13305	A	$48,160 \pm 1649$	11.19 ± 0.19
8	13304	A	$53,100 \pm 4145$	11.75 ± 0.45
8	13302	A	$51,843 \pm 4096$	11.61 ± 0.45
8	13301	B	$48,887 \pm 769$	28.09 ± 0.22
8	13300	A	$50,777 \pm 3322$	11.49 ± 0.37

代の参照枠とされており、フェイズ3が6万年間以上におよぶ可能性や、まだ年代が不明なフェイズ1・2が後期更新世の初頭までさかのぼることがあらためて指摘されている (Van Baelen *et al.* 2019)。もしプロスペクト・インダストリーが後期更新世の初頭の12万年前から5万年前まで続いたとすると、それが南アフリカを中心とするMSAの展開とどのように関連するのか、いわゆる現生人類的行動の観点からはどのように理解されるのかといった論点に関わるだろう。また、東アフリカのスティールベイ型尖頭器の時期的評価は、その出現の背景にあつたであろう広域におよぶ文化伝達や人類集団の移動の解明にもつながるため、水和速度を的確に見積もるための黒曜石産出地の把握が必要である。現在のところ、化学組成からみるとプロスペクト・ファーム遺跡(地点I)からは16種類の黒曜石の産地が確認されているが (Van Baelen *et al.* 2019)、マイケルズらによって「ケニヤA」と「ケニヤB」とされた黒曜石が16種類のどれに該当するのかは不明である。

さて、浸食されたといえども、「ケニヤA」の黒曜石石器には水和層が部分的に残っていることが指摘されており、その厚さが50~60ミクロンになるといふ観察所見もある。すなわち、東アフリカの「ケニヤA」とされる黒曜石では、水和層が11~60ミクロンくらいまで厚くなると、表面が腐食され、剥落が進行したこともありえる。表面の浸食は、「ケニヤA」という黒曜石に特有であることはマイケルズらも示唆するが、論文の中では表面の浸食がなぜどのように生じるのかは明らかになっていない。黒曜石がおかれた環境を反映している可能性も考えられる。実際、東アフリカの中期から後期更新世の黒曜石には砂塵などによる物理的風化がみられるという (Friedman and Smith 1960)。しかし、プロスペクト・ファーム遺跡の場合、同じ層から回収された元素組成の異なる「ケニヤB」には「ケニヤA」表面にみられた浸食はないようである。したがって、「ケニヤA」の黒曜石に含まれる元素のうち、「ケニヤB」と比率が異なる元素が表面の浸食に影響した可能性が考えられる。論文で示された主要元素の重量%からは、「ケニヤA」の黒曜石は「ケニヤB」に比べて、アルミニウム (Al_2O_3) が少なく (A: 7.85 wt%, B: 12.17 wt%)、鉄 (Fe_2O_3) が多い (A: 8.09 wt%, B: 2.06 wt%) という傾向がわかる。

この研究報告以前に、フリードマンとロング (Friedman and Long 1976) は黒曜石の促進水和実験研究から、カルシウム (CaO) やマグネシウム (MgO) の多さが水和速度を遅くする可能性を指摘している。一方、日本列島の中部・伊豆箱根地方の黒曜石の水和層分析から、アルミニウム (Al_2O_3) に比べてカリウム (K_2O) の比率が高い黒曜石は水和の進行が速いという点が指摘されている (Suzuki 1971)。また、発光分析装置を用いて表面から深さ方向への元素の量を計量したところ、カミナルフユ遺跡 (グアテマラ) の黒曜石石器に形成された2ミクロンの水和層には内部の黒曜石ガラスよりもカルシウムとマグネシウムが多く含まれていることが確認され、ガラス内部からこれらのアルカリ土類金属がしみだしていることが指摘された (Michels and Tsong 1980, Tsong *et al.* 1978)。別の観察でも、外から供給される水素イオンとガラス内部のカリウムイオンが交換されることが示されている (Jezek and Noble 1978, Lanford *et al.* 1979 など)。

このように、黒曜石ガラスと水の反応は実在する。だが、どの元素がどの程度動くかに関しては、進行条件や程度が複雑であり、水和メカニズムの解明も黒曜石水和層法の課題である。実際に「ケニヤA」の黒曜石表面で観察された浸食は、水和層の形成とどの程度関係するのか、という新たな疑問も生じるが、水和そのものが黒曜石ガラスの化学的変化であることは疑いない。検討例が少ないものの、更新世の考古遺跡の年代測定に際しては、時間的適用の下限が定められる必要があり、ガラスの浸食とともに水和層が剥落することへの説明は避けられない。御堂島正の実験研究 (御堂島 2015, 2016) にあるように、東アフリカに限らず、水和層形成を含めた黒曜石表面の化学的風化に関する基礎研究が必要となるだろう。

(2) 地質学的検討例: 北米の黒曜石産出地

黒曜石水和層法は考古遺跡の年代測定のみならず、地質学的な調査課題についても適用されている。火山の噴火や氷河の拡張といった地質的イベントの年代測定に利用されてきた(Friedman 1968、Friedman and Peterson 1971、Pierce *et al.* 1976 など)。北米では、年代が既知の火山噴火のイベントと水和層年代の系統的対比を実施した例がある(Friedman and Obradovich 1981)。水和層年代は、噴火によって生成された黒曜石に残された水和層厚と促進水和実験から推定した効果水和温度^{註3}を用いて算出している。ユタ州ミネラル山脈の検討例では、おおよそ中期更新世(チバニアン)に相当する84万~24万年前(K-Ar年代)の流紋岩質マグマから生成された黒曜石のうち、4つの露頭(ワイルドホースキャニオン、ベイリーリッジ、ベアースキンバット、サウスツインフラットマウンテン)が検討された。水和層厚の最大値は22-41ミクロンである(表2)。これらの露頭における水和速度を算出するに際して、効果水和温度が推定されている。まず、現在のミネラル山脈の温度を6°Cと推定し、黒曜石が生成されてから75%の期間は氷期で、残りの25%の期間を間氷期であるとみなした。そして、前者の平均気温を4°C、後者が現在と同じ6°Cと推定することで、効果水和温度を5°Cとした。この温度条件における水和速度が1000年あたり $1.5\mu^2$ と推定できることから、水和層年代を算出している。推定された水和層年代値と黒曜石のK-Ar年代値はよく対応し、水和層年代が100万年前を越える古さと推定された露頭もある(表2)。

放射性元素の崩壊原理を利用したK-Ar法との対比によって、温度依存型の黒曜石水和層法の信頼性が確かめられたといえる。また、効果水和温度に基づく水和速度の推定は、促進水和実験によって黒曜石の化学組成(SiO₂、CaO、MgO、H₂Oなど)の違いを考慮した効果水和温度ごとの水和速度の補正がなされており(Friedman and Long 1976)、それが利用されている。効果水和温度は今日きわめて精緻に推定されるようになったが(中沢 2015、Rogers 2007 など)、考古遺跡の年代測定に際して、含水量を除いては、化学組成の違いによる水和速度の変化についての評価はほとんどみられなくなった。遺跡出土の黒曜石の産地同定がルーティン化され、個別遺跡の黒曜石石器について元素組成データが蓄積されている現在、黒曜石の化学組成の違いが水和速度へ及ぼす影響はあらためて着目される。

表2 ユタ州ミネラル山脈の黒曜石露頭の年代測定値(出典:Friedman and Obradovich 1981/表5)

黒曜石露頭	水和層最大厚 (μ) ^a	水和層年代(×10 ³ 年前) ^b
ワイルドホースキャニオン	41	1100
ベイリーリッジ	40	1100
ベアースキンバット	31	640
サウスツインフラットマウンテン	22	320

a 水和層の厚さは四捨五入し1μ単位とした
 b 水和速度は1000年あたり $1.5\mu^2$ を用いた

IV. 下限について

適用年代の下限については、上記の概説書などでは1000年から100年程度と開きがある。しかし上限と異なり、下限については明確な数値が示されている。黒曜石水和層法の利用が活発に進められてきた北米西部カリフォルニア州にその好例がある。トマス・オリガー(Origer 1989)が実施した、北米最後のネイティブ・アメリカンと呼ばれたインが製作した黒曜石石器の水和層年代測定である。インは1911年にカリフォルニアに迷い込んできたヤヒ族(ヤナ語族)の男性ネイティブ・アメリカンであり、1916年に死去するまでクローバー博士らの庇護を受け、カリフォルニア大学バークレー校の人類学博物館内に居住した。石器製作も行っており、「鎌のた

めの小さな破片を得るのには、黒曜石の塊を直接槌石でたたく。(中略)作業中にきらきら輝くガラス片を四方八方に飛ばすので、危険な段階であり、この部分が終るとイシはほっとした」(クローバー1970:253)と回顧されるように、イシは実用的な石器づくりの技術を習得していた。

イシが石器を製作した際に飛び散った剥片も博物館に保管されており、オリガーはそのうち 42 点について 1000 倍の偏光顕微鏡下で水和層の観察を行った。この観察を実施したのが 1986 年であること、製作時が 1915 年とされることから、水和層が 71 年間という短期間で形成されているかどうかが問題となった。観察の結果、すべての資料に 1 ミクロン未満の厚さの水和層が確認された。蛍光 X 線を用いた元素分析による産地推定では、イシが利用した黒曜石はナパヴァレー産などのカリフォルニア北部の複数産出地の黒曜石だった。またイシが割ったナパヴァレー産の黒曜石には、平均 0.72μ の水和層が残されていた。石器を保管していたカリフォルニア大学ローウィー人類学博物館(現フィービーハースト人類学博物館)の収蔵庫の管理温度に基づき、効果水和温度は 19.4°C と推定された。ナパヴァレーの黒曜石は 16.1°C の効果水和温度下で、 153.4 の水和速度であるため、 19.4°C に合わせて水和速度を 10%速く補正した。この補正水和速度を 0.72μ の厚さに対して用いて水和層年代を推定したところ、58 年前となった。この年代は明らかに新しすぎるため、補正值を 4-6%とするのが適切であると結論づけられた。

オリガーの研究は、分析資料に固有な水和速度を経験的に導いたという成果のみならず、温帯環境では水和層が 100 年未満でも形成されることを明らかにした。さらに、黒曜石を素材に作られた近現代の遺物の年代測定に対しても黒曜石水和層法が有効となることを示唆する。

V. まとめと課題

上限と下限に関わる研究とその課題点をみてきた。上限については、東アフリカや北米など気候環境が異なる地域でそれぞれの土地の黒曜石について経験的な観察データが得られており、水和層の発達速度の推定が遺跡における温度履歴という気候因子に大きく影響されることがあらためて確認できる。同時に、黒曜石そのものの化学組成が水和速度へ与える影響も示唆され、一定の期間を経ると、東アフリカの例のように黒曜石の種類によっては水和を消失させるような風化(表面の化学的浸食)の影響がみられることも注意される。このことが示唆するのは、遺跡から回収される黒曜石石器の来歴によっては水和層の形成のされ方が異なる場合があることである。これは黒曜石水和層法の原理(時間の関数によって水和層が厚くなる)が誤っているということではなく、温度変化など個別の遺跡の埋没環境や利用された黒曜石そのものの性質が水和の進行もしくは消失に影響することを示していると考えられる。たとえば、水和は林野火災などの高温下で消失することや(Benson 2002, Loyd 2002, Solomon 2002, Steffen 2005 など)、熱を受けた黒曜石のベッケ線(水和層とガラスの光学的境界)は不明瞭となること(Friedman and Smith 1960)が観察されている。また、高温多湿下では、使用済み核燃料を固結させるガラスさえも浸食されることが実験的に確認されている(Narayanasamy *et al.* 2021)。地熱のある土地に埋もれた遺跡や過去に火災が生じた痕跡のある遺跡・遺構から出土した黒曜石などは、とくに浸食の影響を考慮する必要があるため、計測した水和層の厚さそのものの信頼性は必ずしも担保されないだろう。黒曜石のサンプル抽出についても同様であり、遺跡形成過程を考慮した黒曜石水和層法の適用が有効である(中沢 2015, Nakazawa 2016)。冒頭で提起した、水和層が一定の厚さに達すると自然にはがれるということの真偽はいまだにはっきりしないが、特徴的な化学組成や黒曜石がおかれた環境によっては、はがれることもありえなくはないと思われる。

一方の下限については、20°C未満の常温であっても100年近くおかれ続けければ、水和層が形成されるといふことが注意される。石器は耐久性が高いものの、他の材質の考古資料と同様にひとたび掘りだされたならば、表面をとりまく環境は変わる。発掘された年代記録を保持しつつ、温湿度管理された施設で管理し続けることが重要である。近現代の製作物もやがて時間がたてば考古資料へと変わる。水和層が温度を中心とする周辺環境を反映することを考えるならば、現代の黒曜石製品(ペンダントや指輪の象嵌など)さえも近未来においては20世紀後半から21世紀にかけての気温条件を検証する素材となりえる。

最後に、黒曜石水和層法の時間的適用範囲についてまとめるならば、上限は(黒曜石の化学組成が水和速度へ与える影響が一定である場合)熱帯では10万年前、温帯では100万年前までは適用可能、下限は温帯では100年前以後まで適用可能、と言えらる。

注

- (1) スティールベイ型尖頭器は、MSAに特徴的な木葉形に両面調整された尖頭器。
- (2) 促進水和実験は、黒曜石を高温高湿下におき、水和の進行を速めることによって形成された水和層厚を計測し、その黒曜石の水和速度を推定する方法。
- (3) 効果水和温度とは、水和速度を算出する際に用いる温度であり、対象とする黒曜石が残された遺跡固有の温度。近年は気象データを用いて近似する(Rogers 2007)。

引用・参考文献

- 兼岡一郎 1998『年代測定概論』東京大学出版会・東京
- クローバー, シオドーラ(行方昭夫訳) 1970『イシー—北米最後の野生インディアン—』岩波書店・東京
- 近堂祐弘 1999「⑧黒曜石水和層法」松浦秀治・上杉陽・藁科哲男編『考古学と年代測定学・地球科学』所収:110-120、同成社・東京
- 中沢祐一 2015「黒曜石水和層法における温度因子の重要性」『論集忍路子』Ⅳ:1-16
- 御堂島正 2015「黒曜岩製石器に形成された使用痕跡の化学的表面変化—アルカリによる侵食実験—」『旧石器研究』11: 49-64
- 御堂島正 2016「黒曜岩製石器に形成された使用痕跡の化学的表面変化(2)—酸による侵食実験—」『旧石器研究』12:47-59
- Benson, A. 2002. Meadow Canyon prescribed burn: effects of fire on obsidian hydration bands. In: Loyd, J.M., Origer, T.M., Fredrickson, D.A. (Eds.), *The Effects of Fire and Heat on Obsidian*: 95-112. Sonoma State University: Rohnert Park, California.
- Bradley, R.S. 1999. *Paleoclimatology: Reconstructing Climates of the Quaternary*, Second Edition. 613p. Elsevier Academic Press: Amsterdam.
- Doremus, R.H. 2000. Diffusion of water in rhyolite glass: diffusion-reaction model. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 261: 101-107
- Doremus, R.H. 2001. *Diffusion of Reactive Molecules in Solids and Melts*. 308p. John Wiley & Sons: New York.
- Friedman, I. 1968. Hydration rind dates rhyolite flows. *Science* 159: 878-880
- Friedman, I., W.D. Long 1976. Hydration rate of obsidian. *Science* 191: 347-352
- Friedman, I., J. Obradovich 1981. Obsidian hydration dating of volcanic events. *Quaternary Research* 16: 37-47

- Friedman, I., N. Peterson 1971. Obsidian hydration dating applied to dating of basaltic volcanic activity. *Science* 172: 1028
- Friedman, I., R.L. Smith 1960. A new dating method using obsidian I. The development of the method. *American Antiquity* 25(4): 476-522
- Jezek, P.A., D.C. Noble 1978. Natural hydration and ion exchange of obsidian: an electron microprobe study. *American Mineralogist* 63: 266-273.
- Lanford, W.A., Lamarche, P., Laursen, T., R. Groleau 1979. Hydration of soda-lime glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 33: 249-266.
- Leach, B.F. 1977. New perspectives on dating obsidian artefacts in New Zealand. *New Zealand Journal of Science* 20, 123-138.
- Loyd, J.M., 2002. Rehydration of burnt obsidian. In: Loyd, J.M., Origer, T.M., Fredrickson, D.A. (Eds.), *The Effects of Fire and Heat on Obsidian*, Sonoma State University, Rohnert Park, California, pp. 135-140.
- Michels, J.W., Tsong, I.S.T. 1980. Obsidian hydration dating : a coming of age. *Advances in Archaeological Method and Theory* 3 : 405-444.
- Michels, J.W., Tsong, I.S.T., Nelson, C.M. 1983. Obsidian dating and East African archaeology. *Science* 219: 361-366.
- Nakazawa, Y. 2016. The significance of obsidian hydration dating in assessing the integrity of Holocene midden, Hokkaido, northern Japan. *Quaternary International* 397: 474-483.
- Narayanasamy, S. Jollivet, P. Sessegolo, L., Angeli, F., A. Abdelouas 2021. Influence of temperature and relative humidity on vapor hydration of an AVM nuclear waste glass. *Journal of Nuclear Materials* 543: 152571.
- Origer, T.M. 1989. Hydration analysis of obsidian flakes produced by Ishi during the historic period. In: *Contributions of the University of California Archaeological Research Facility* 48, pp. 69-77.
- Pierce, K.L., Obradovich, J.D., I. Friedman 1976. Obsidian hydration dating and correlation of Bull Lake and Pinedale Glaciations near west Yellowstone, Montana. *Geological Society of America Bulletin* 87: 703-710.
- Rapp, G., C.L. Hill 1998. *Geoarchaeology: The Earth-Science Approach to Archaeological Interpretation*. 288p. Yale University Press: New Haven and London.
- Rogers, A.K. 2007. Effective hydration temperature of obsidian: a diffusion theory analysis of time-dependent hydration rates. *Journal of Archaeological Science* 34, 656-665.
- Solomon, M. 2002. Fire and glass: effects of prescribed burning on obsidian hydration bands. In: Loyd, J.M., Origer, T.M., D.A. Fredrickson (Eds.), *The Effects of Fire and Heat on Obsidian*, Sonoma State University, Rohnert Park, California, pp. 69-94.
- Steffen, A., 2005. *The Dome Fire Obsidian Study: Investigating the Interaction of Heat, Hydration, and Glass Geochemistry*. 386p. Unpublished Ph.D. dissertation. University of New Mexico, Albuquerque.
- Suzuki, M. 1971. Chronology of prehistoric human activity in Kanto, Japan, Part I: framework for reconstructing prehistoric human activity in obsidian. *Journal of the Faculty of Science University of Tokyo Section V Anthropology* IV-1: 241-317.
- Tsong, I.S.T., Houser, C.A., Yusef, N.A., Messier, R.F., W.B. White 1978. Obsidian hydration profiles measured by sputter-induced optical emission. *Science* 201, 339-341.
- Van Baelen, A. Wilshaw, A., Griffith, P., Noens, G., Maïllo-Fernández, J-M., Foley, R.A., M.M. Lahr 2019. Prospect farm and the Middle and Later Stone age occupation of Mt. Eburru (Central Rift, Kenya) in an East African context. *African Archaeological Review* 36(3): 397-417.

On the datable limits of obsidian hydration dating

NAKAZAWA Yuichi

Abstract: The present paper presents current knowledge and issues regarding the datable limits of obsidian hydration dating (OHD) through a review of reported case studies. The upper limit is implied from the application of OHD to the artifacts from the Upper Pleistocene cultural complex of MSA (i.e., Prospect Industry) in East Africa, and the geological study of North American obsidian outcrops created during the Middle Pleistocene (i.e., Chibanian). The lower limit is defined by the obsidian flakes with historically known chipped date of 71 years ago in California, the American West. These studies suggest that OHD can date up to 0.1Ma in tropical environment and 1Ma in temperate setting, while it can give a date younger than 100 years ago. With respect to the ambiguous question as to whether hydration rims can be spalled off at certain thickness, some effects of erosion induced by physicochemical reaction between molecules in obsidian and diffused water that may be also operated in hydration process.