

ハワイ島の火山ガラス

Volcano Glasses in Hawaii Island

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 072-626-9140 FAX 072-626-9140 E-mail/rterai@nifty.com

キーワード：火山（玄武岩）ガラス，表面変質速度，核廃棄物ガラスの地層処分，人工バリア，中空微小球・アロフェン

1 ペレの髪の毛

ペレ（Pele）は現在ハワイ島の西南，キラウエア・カルデラの西方にあるプー・オウ・オウ（Puu Oo）に住んでいる。今から 600 万年前にカウアイ島を作り上げ，オアフ島，マウイ島を経て，約 60 万年前にハワイ島に移り住んだらしい。そしてこの島の北西のコハラ（Kohala）から，マウナ・ケア（Mauna Kea），マウナ・ロア（Mauna Loa），キラウエア（Kilauea）と渡り歩き，今はプー・オウ・オウに鎮座している。ペレはハワイ諸島を作り上げた火の女神である。今なお活躍中で，ハワイ島の次の島，まだその全貌は海中にあるロイヒ（Loihi）という名の海底火山を準備しながら，平行して毎日プー・オウ・オウの熔岩を太平洋に流し込んでいる。時たま吹き上がる真っ赤な熔岩の中に，彼女の姿を垣間見たというふれ込みの写真が，キラウエア・ボルケーノ・ハウスの壁に貼られていた。

その彼女の「髪の毛」がハワイ火山観測所（Jagger Museum）に展示されている。図 1 はその展示物である。褐色の，まさに女神に相応しい綺麗な毛髪状繊維で，若干の結晶を含むが，殆どガラス質からなる熔岩の一種である。火山爆発の折，火山礫・火山灰に混じって方々で見つかるという。これと並んで「熔岩スポンジ」と呼ばれる展示物もある。これもガラスである。次第に固まりつつある熔岩が猛烈な火山ガスに吹きさらされ，その

骨格のしっかりした部分だけをスポンジ状態で残したもので，薫屑のような塊となって熔岩の尖端部分に付着していることが多い。また，もう一つ「ペレの涙」と呼ばれるガラス質熔岩がある。ペレの髪の毛に比べればかなり大粒であるが，これも殆どガラス質であることに変わりはない。



図 1 ペレの髪の毛（ハワイ火山観測所）

ハワイ島の熔岩は，大体玄武岩（basalt）質，つまりマグマの中でも最もシリカ成分の少ない，したがって非常に流動性に富む特徴をもつ。そのため噴出物は水平方向に流れ広がり，なだらかな楕状の山となる。広大なキラウエア・カルデラも同じ原理でできているので，何キロにも亘ってなだらかな熔岩「パホエホエ（Pahoehoe）

解説

学術名)」の原が続く。その熔岩の上を歩くと、薄氷やガラス板の上を歩くに似て、乾いたパリパリという音をたてながら、実に気持ちよく割れる。このパホエホエは多量的气体を含んでいたため非常に多孔質で、手でも簡単に割ることができる。またその表面はガラス光沢をもつ薄皮からなることが多く、更にその上にキラキラ輝く虹彩状の膜が付着している。これは高温での金属蒸着のせいであろう。図2はそのガス発泡の痕をもつガラス状パホエホエ熔岩の表面である。一般に火山噴火に際して、発泡ガラス状熔岩（玄武岩）が噴出する場合は、火口直下にマグマが接近していることを示しているという。



図2 ガラス状熔岩パホエホエ表面（キラウエア・カルデラ）

ハワイ島の熔岩にはもう一つアア（Aa：これも学術名）と呼ばれるゴツゴツした感じの岩がある。特に雨の少ない島の西側には、この黒褐色熔岩の大地が無限に近い広がりを見せている。これはパホエホエがかなり高温から急に冷却されて固まったのとは異なり、より低温にまで徐々に冷却されたものらしく、それだけ結晶化が進み、その表面も余り滑らかではない。但しどちらもその化学組成は殆ど同じで、シリカ（ SiO_2 ）50%程度の玄武岩組成に近い。シリカ以外には凡そ Al_2O_3 ：15%， $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ ：12%，アルカリ土類：15%，アルカリ5%などを含む。

2 玄武岩の島・ハワイ島

ハワイ島の熔岩が殆ど玄武岩質であることは、次のように説明される。

地球深部の80%を占めるマントルは、大体橄欖岩組成（peridotite：マグネシウム・鉄・ケイ酸塩の橄欖石を主体に、アルカリ・アルカリ土類・アルミナを含む輝石などのケイ酸塩）からなる。このマントルには、南太平洋のほぼ中心に「ホットマントル・プルーム（火

柱）」という上昇対流が存在していて、年間数センチの速度でゆっくりと地表に向かって動いている。そして地表に近づくほど次第に圧力が減少するため、マントルの尖端で部分融解（減圧溶解）が始まる。その折、先ず1000~1200℃程度の溶融状の玄武岩質マグマを派生する。そして地殻直下のマグマ溜りを経て、海洋プレートの湧き出し口（ホットスポット）から噴出し、海底火山や島を作る。この時に噴出する熔岩が殆ど玄武岩組成なのである。特に噴出時に何かの理由で急冷されると、溶融ケイ酸塩構造、つまりガラス構造が温存される。海底や火口周辺に玄武岩ガラス（basaltic glass）が生成するのもこの理由による。しかし、熔岩がマグマ溜りに長く止まると、更に結晶分化してシリカ成分の多い安山岩やデサイト（石英玄武岩）、流紋岩（黒曜石）などに化する。

余談ながら、最近の火星探査機「ローバ」の一号機「スピリット」は、火星表面を覆う岩石の「アンディロック」表面を研磨してX線分析し、やはり玄武岩組成（橄欖岩、輝石、磁鉄鉱を含む）からなることを確認している。火星の内部も地球のマントルに似たケイ酸塩鉱物から成り立ち、その派生マグマが直接噴出して、表面の玄武岩となったことを伺わせる。

3 玄武岩ガラスの海水浸食データ

海水と直接接触している玄武岩ガラスは、その表面に水との反応によって変質層を形成する。ハワイの噴出玄武岩ガラスを採取して、その表面の変質速度を測定したデータがある。図3はそれを示している。

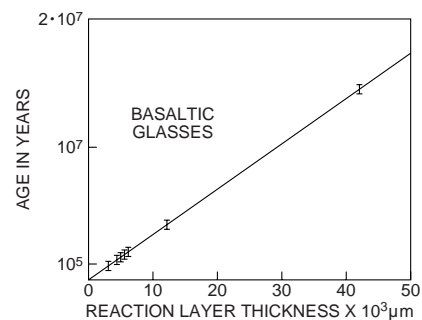


図3 玄武岩ガラスの表面変化層の厚さと経過時間（年代）の関係¹⁰⁾

海水温度はほぼ0~5℃と推定され、このデータには1400万年前の海底火山・玄武岩ガラスも含まれている。ガラス表面に形成された水和層は、次第にその厚さを増

加させながら、海水との複雑な相互作用を経て、粘土鉱物の一種であるスメクタイト (smectite) やパラゴナイト (palagonite) などへと変化するものと思われる。しかもその進行状況は、図から明らかなように、時間 (年代) に対して直線的に推移する。

この関係は単純な比例式で表わされる。

$$x = k_1 \cdot t \quad (1)$$

ここで x は表面変化層の厚さ、 t は時間である。

玄武岩ガラスについて得られたその他の研究例でも、やはり式 (1) の成立が確認されている。しかし、黒曜石などのその他の火山ガラスの場合には、むしろ式 (1) は成立せず、以前 Friedman らの黒曜石 (天然ガラス) の水和反応の研究で触れたように、「放物線成長則」、つまり

$$x = k_2 \cdot \sqrt{t} \quad (2)$$

あるいは式 (1) と式 (2) の中間的な様相を示すことが多い。

4 ガラスと水との反応メカニズム

玄武岩ガラスとその他の火山ガラスとのこの挙動の違いは、ガラスと水との反応メカニズムの差によって説明される。

普通のガラスが水に曝された場合、水溶液側からヒドロニウムイオン ($[\text{H}_3\text{O}]^+$) がガラス組織に貫入し、ガラス側からアルカリイオンが水中に出て行く、いわゆるイオン交換 (相互拡散) プロセスが始まる。勿論ヒドロニウムイオンの拡散速度の方がアルカリイオンの拡散速度より桁違いに遅く、これが反応全体を律速する。つまり、この段階では「放物線成長則」、すなわち式 (2) が成り立つ。

こうしてガラス表面に形成されたアルカリ・プアな水和層は、シラノール (Si-OH) やアルミノ・ケイ酸・活性錯合体 ($[(\text{H}_3\text{O})-\text{AlSi}_3\text{O}_8-(\text{H}_3\text{O})]^+$) の離合集散 (重合・解離・再重合)、あるいは 2 価、3 価イオンの吸着・離脱などを繰り返しながら、ガラス-水の反応界面を次第に後退させ、その結果、変化層自体の厚さを増加させて行く。この反応界面後退速度が時間に対してリニア、つまり 0 次反応として進行する。

したがって、ガラスと水の反応全体は、比較的初期の「拡散過程」とその後の「反応界面後退過程」の重畳し

たものとして表現することができる。すなわち coupled diffusion-corrosion mechanism (あるいは diffusion combined model, または diffusion coupled model) である。このモデルを表わす数式として、いろいろな形や誘導が提案されているが、最も単純な見かけの式は先の式 (1) と式 (2) とを足し合せたもの、つまり

$$x = k_2 \cdot \sqrt{t} + k_1 \cdot t \quad (3)$$

この式は、単純ガラス ($\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$) の反応において、実験的に成立することが確かめられている。また複雑な成分のガラスに対しても、基本的に成り立つことが知られている。アルカリなどの離脱は比較的初期に見られ、その後にアルミナやシリカの溶出が見られることになる (活性錯合層の解体)。こうして、主としてアルカリの挙動を示す成分は第一項によって支配され、シリカの挙動を示す成分に対しては第二項によって支配されることになる。ガラスに含まれる各成分の特徴に従って、その比例常数 k_i にそれぞれの特性数値 (荷重) を代入すれば、全体としてのガラスの水への浸出挙動を表わせるようになる。勿論、周辺事情、組成、温度、pH、溶解度、共存イオンなどの要因が複雑に k_i に影響を及ぼすことは自明のことであろう。

したがってシリカ含有量の多い黒曜石組成のガラスにおいては、温度の低い場合には、数万年に及ぶかなりの長期間、第一項の支配的な過程が続き、シリカ含有量の少ない玄武岩ガラスの場合には、第一項の支配する期間が比較的短く、その反応期間の殆どが第二項の支配を受けることによると解釈できる。侵蝕の周辺条件が同じであっても、黒曜石と玄武岩ガラスの間には、シリカ含有量に 20% 以上の差が存在するからである。

5 玄武岩ガラスの表面変質速度

ところで、図 3 から求められるガラスの表面変化速度は ($3\mu\text{m}/10^3\text{year}$) と計算される。この数値は玄武岩質の火山ガラスについて求められた他の実測数値とも比較的よく一致している。例えば、アイスランド火山の海底でのデータによれば、比較的浅いところで ($3\sim 20\mu\text{m}/10^3\text{year}$) が、深海では ($0.1\mu\text{m}/10^3\text{year}$) という数値が得られている。

また、海中ではなく、陸上のデータにおいても、玄武岩ガラスに関する測定データが存在する。特に注目されるのは富士山周辺や伊豆・三宅島の火山灰地における研究例で、ここでは温度、気象、地下水などの周辺条件が

解説

十分把握されているので、変質過程の厳密な追跡が可能であるという。そして 280 年から 2800 年の火山堆積物中の玄武岩ガラスについて、地下水との接触による表面の変質が ($2\sim 3\mu\text{m}/10^3\text{year}$) の速度で進行するという結果が得られている。

これらの数値は、実はナチュラルアナログ研究 (Natural Analogue Study) として、核廃棄物ガラスの地層処分の安全評価に利用されている。

6 核廃棄物ガラスの地層処分とナチュラルアナログ研究

わが国の原子力開発計画では、原発の使用済み燃料から未使用ウランやプルトニウムを再処理によって取り出し、もう一度燃料として利用するという方針に従って進められている。その折発生する「高レベル放射性廃棄物」はガラスとして固化し、安全な地層に埋設処分することになっている。そのため既に「原子力発電環境整備機構」の発足が国会承認を受け (2001 年)、地層処分に向けた動きが始まっている。

実際の地層処分に当たっては、このガラス固化体をステンレス容器 (厚さ 5 または 10mm) に入れ、これを炭素鋼からなるオーバーパック材 (厚さ 190mm) で包み、更に透水性の少ない粘土・ベントナイト緩衝材 (厚さ 0.7m) に埋め込んで、地中 1000 m 程度の、安定な岩盤中に格納・埋設する。これを人工バリア (図 4) と呼ぶ。このように処分された核廃棄物ガラスは、果たして万年を越える長期間、人間社会から完全に危険な核種を隔離するのに成功するであろうか。そのことを確認するためには、まずガラスの健全性を調べる必要がある。

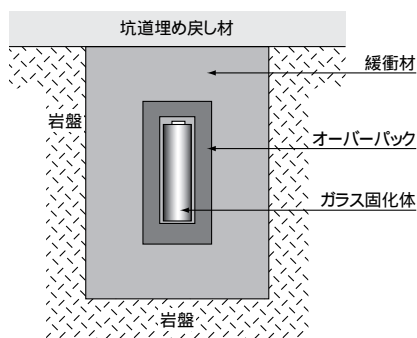


図 4 核廃棄物ガラス・人工バリアの概念図¹⁵⁾

人工のガラスでは、最も古いエジプトのガラスでもせいぜい 5000 年の歴史しかもたない。したがって、核廃

棄物ガラスの長期安全性を予測するためには、地球上に存在する古い年代の天然ガラスを利用するしかない。これがナチュラルアナログといわれる手法である。先年発表された核燃料サイクル開発機構の「わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性」では、地層処分される核廃棄物含有ガラス固化体の溶出速度のレファレンス・ケースとして、「 $1\times 10^{-3}\text{gm}^{-2}\text{d}^{-1}$ 」(温度 60°C) という数値が採用されている。これを室温付近の温度に外挿補正すれば、約 ($14\mu\text{m}/10^3\text{year}$) のオーダーになり、玄武岩ガラスのナチュラルアナログ研究で得られた数値よりもやや高めに設定されていることが分かる。一方、玄武岩ガラスも核廃棄物ガラスも、そのシリカ含有量は約 50wt.% であり、両者を比較する実験室研究において、ほぼ同じ浸出挙動を示すことが確かめられている。

しかし、この地層処分の安全評価に対して、批判グループから鋭い異見が提出されている。核燃料サイクル開発機構の算定では地層中で 7 万年はもつというガラス固化体が、たった 270 年しかもたないと逆試算して、警鐘を鳴らしているのである。その差の最も大きな原因は、ガラス固化体の想定温度にある。放射能崩壊熱のためにかなりの高温状態にあるガラス固化体は、1000 年経過すれば 60°C 以下に冷えるが、100 年ではまだ 90°C という高温状態を持続する。仮にガラスを包むオーバーパック材が 100 年で壊れるとなると、ここで地下水に接触するガラスは予想以上の速さで水に溶け出すことになるからである。

地層処分問題は、原発増設問題、核燃料サイクル問題とともに、わが国の原子力開発計画の中心課題に浮上ってきている。

7 火山ガラスから派生するナノ材料アロフェン

ところで、図 3 から明らかなように、玄武岩ガラスの風化過程で生ずる表面変化層は、かなり安定であり、水と接触していても極めて長期間、火山ガラス表面に残存していることが示されている。この層の組成はシリカとアルミナと水に富んだ鉱物からなるが、その初期生成物には「微細非晶質・アロフェン (allophane) $1\sim 2\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 」が含まれているはずである。このアロフェンの出現には、シリカ含有量の少ない玄武岩ガラスと大量の水の存在が必要であり、更に時間が経過すると、スメクタイト、パラゴナイト、あるいは

ハロサイト（カオリナイト，モンモリロナイト）など，その粘土化が一層進行する場合がある．

実はこの火山ガラスの風化作用によって最初に派生する粘土鉱物，微細非晶質構造をもつアロフェンが，最近注目されているのである．二次生成物とはいえ，このアロフェンも火山ガラスの一種として分類することができる．これは，図5に示すように，ナノテクノロジーの分野での注目材料であるフラーレンに似た中空微小球構造をもつ．但しフラーレンに比べると，そのサイズは一桁大きいのが，その性能は極めて有望であるという．

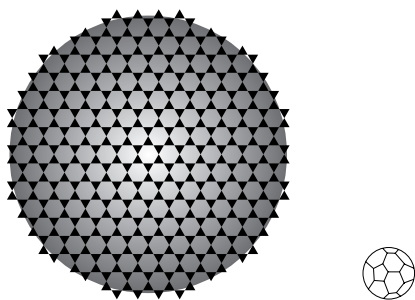


図5 中空微小球アロフェンとフラーレン（C60）のイメージ図¹⁷⁾．大球がアロフェン（直径4~5nm）で表面に水の出入りする孔がある．小球が直径0.7nmのフラーレン．

アロフェンは，例えば鹿沼土などの保水性のよい土壌にも多く含まれていることが知られている．このアロフェンよりもやや結晶化の進んだ準非晶質構造をもつ「イモゴライト（imogolite）」と呼ばれる中空管状の粘土鉱物も，同じような生成過程を経て作り出される．いずれも保水性や吸着性に優れ，この両者を含有する土壌は，園芸用土壌としての用途以外に，セラミック材料として焼成され，建材などに活用されている．例えば商品名「火山灰ロック」や「エコカラット」はその一例である．特に後者はシックハウス症候群の原因物質となるホルムアルデヒドなどを低減化する能力が大きく，「ホルムアルデヒド低減建材」としての認定を（財）日本建築センターから得ている．更にトイレ臭，タバコ臭，ペット臭，生ゴミの腐敗臭にも優れた吸着性を示すという．

一方，フラーレンは，ナノチューブの特性を生かし，超硬材料，医薬品二次電池，水素貯蔵材料，半導体素子，導電性材料など多くの用途が研究開発されつつあり，ナノテクノロジーの希望の星といわれている．

今後，このフラーレンと同じように，アロフェンの高純度化のための分離・抽出技術が開発されるか，あるいはこの構造を設計・合成する技術が進み，純粋成分とし

てのアロフェンを有効に利用する技術が進展すれば，環境親和性物質としての特徴に加えて，将来のナノテクノロジーの優れた要素材料となる可能性があるように思われる．

[参考文献]

- 1) Robert & Barbara Decker: "Volcano Watching", Hawaii National History Association, (1997)
- 2) W.A.Duffiel: "Chasing Lava", Mountain Press Pub. Co. (2003)
- 3) 近藤純夫: ハワイ・ブック, 平凡社 (2001)
- 4) 兼岡一郎・井田喜明 (編) 「火山とマグマ」 東京大学出版会 (2002)
- 5) 西村裕二郎ほか: 基礎地球科学, 朝倉書店 (2002)
- 6) 飯山敏道ほか: 実験地球化学, 東京大学出版会 (1994)
- 7) 宇宙開発事業団・HP: 「火星・赤い星」 (2004)
- 8) 千田信 (編): 地球化学反応速度と移動現象, コロナ社 (1996)
- 9) A.F.White: Weathering characteristics of natural glass and influences on associated water chemistry, *J.Non-Cryst.Sol.*, **67**, 225 (1984)
- 10) G.Malow, W.Lutze & R.C.Ewing: Alteration effects and leach rates of basalt glasses: implications for the long-term stability of nuclear waste form borosilicate glasses, *J.Non-Cryst.Sol.*, **67**, 305 (1984).
- 11) 湯佐泰久ほか: 廃棄物ガラスの長期浸出挙動に関するナチュラアナログ研究, 原子力学会誌 **33** [9] 890 (1991).
- 12) ツツ井誠一郎・山中裕: 廃棄物ガラスと火山ガラスの溶解挙動比較試験, 動燃, PNC TN8410 95-192 (1995).
- 13) 寺井良平: 天然ガラス・黒曜石の崖と鏡と水和速度, マテリアルインテグレーション **15** [11] 72 (2002).
- 14) M.A.Rana & R.W.Douglas: The reaction between glass and water. *Phys.Chem.Glasses* **2**, 179 and 196 (1961).
- 15) 核燃料リサイクル開発機構: わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性, (1999).
- 16) 地層処分問題研究グループ: 「高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性」批判, 原子力資料情報室 (2000); 高レベル放射性廃棄物の地層処分はできるか I, 科学 **70** [12] 1064, 岩波書店 (2000); 高レベル放射性廃棄物は地層処分できるか II, 科学 **71** [3] 264, 岩波書店 (2001).
- 17) 地質ニュース: 地球表面に産する微細非晶質物質に関する特集号, No.496 (1995).
- 18) 多賀光彦・那須淑子: 地球化学と環境 (第2版), 三共出版 (1998).
- 19) 逸見彰男: アロフェンの化学特性と構造に関する研究, 日本土壌肥科学雑誌 **70** [3] 251 (1999).