

## 〔報告〕 アルメニア歴史博物館における考古金属資料の 保存修復ワークショップに伴う科学的調査

藤澤 明・有村 誠・邊牟木 尚美・山内 和也・Anelka GRIGORYAN\*

### 1. 背景

アルメニア共和国を含むコーカサスはアジアとヨーロッパの接点に位置し、西側の黒海と東側のカスピ海に挟まれた陸の回廊である(図1(a))。こうした地理的な条件から、コーカサスは古来より、アジアとヨーロッパの文化が交錯する十字路として、また東西交易路の要衝として、重要な位置を占めてきた<sup>1,2)</sup>。

コーカサスの歴史は極めて古い。アルメニア共和国では、初期人類の足跡に始まり、紀元前にさかのぼる青銅器・鉄器時代の豊かな金属器文化、中世の壮麗なアルメニア建築など、東西文化が混交した独特の文化が育まれてきた<sup>3)</sup>。アルメニア歴史博物館には、こうした文化を代表するアルメニア各地で発掘された貴重な考古資料が数多く収蔵されている<sup>4)</sup>。そのいずれも人類史やアジアとヨーロッパの文化交流を研究する上で第一級の資料である。しかし、アルメニア共和国が1991年に旧ソ連邦から独立した後、ロシア人専門家の協力を得ることが難しくなり、多くの資料は、発掘後に十分な保存修復や調査研究が行われないうちに収蔵されている。

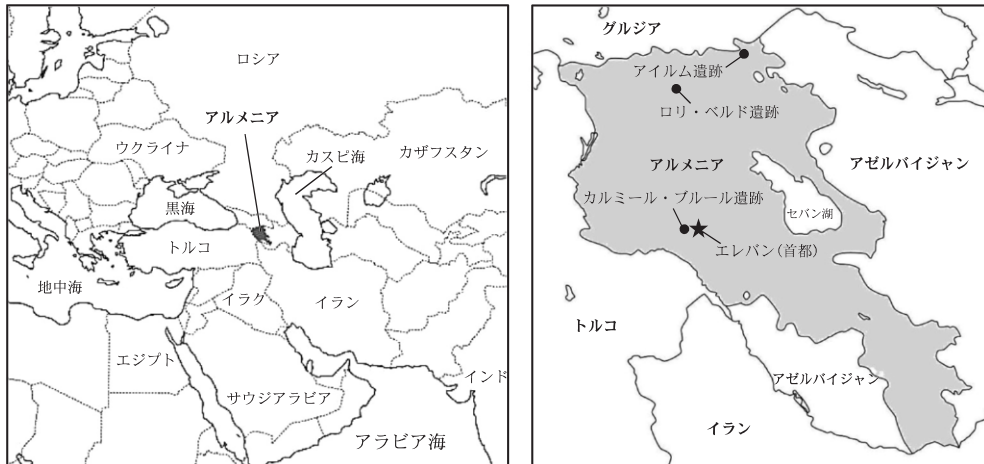
東京文化財研究所とアルメニア歴史博物館は、アルメニア人保存修復専門家の育成を目的として、2011年度より保存修復ワークショップを共同で開催している。ワークショップでは、アルメニア人保存修復専門家の人材育成や技術移転を図るために、アルメニア歴史博物館に収蔵されている考古金属資料を対象として、保存修復活動の一連の作業を日本人とアルメニア人が共同で行っている。本稿では、保存修復ワークショップ内で状態調査の一環として行われた予備的な科学的調査の結果について報告する。

### 2. 対象とした考古金属資料

対象とした資料は、アルメニア共和国に位置するカルミール・ブルール遺跡(Karmir Blur)、アイルム遺跡(Ayrum)、ロリ・ベルド遺跡(Lori Berd)から出土した鉄器時代に製作された銅製品である(図1(b))。資料の外観を図2に示し、それぞれの出土地と推定製作年代を表1に示す。資料の選定に際しては、ワークショップで実際に状態調査を実施するために、さまざまな保存状態にあることが選定の基準となった。また、器種による金属の使い分けがあることを想定し、武具、装飾品、利器といったさまざまな用途の製品を選ぶことも考慮した。

カルミール・ブルール(「赤い丘」の意)は、首都エレバン近郊にあるウラルトゥ時代の城砦都市跡である。古代名をテイシェバイニ(Teishebaini)といい、ルサII世によって前7世紀前半に築かれた<sup>5)</sup>。ウラルトゥ帝国北部の辺境を治める拠点都市として、行政・経済・軍事の中心的役割を担った。前6世紀はじめに、スキタイをはじめとする諸部族によって攻められ、テイシェバイニは滅んだ。旧ソ連時代の発掘によって、貴金属、土器、粘土板文書など、さまざまな種類の考古資料が多数出土した。これらはウラルトゥ時代を研究する上で第一級の考古資料

\*アルメニア歴史博物館



(a) アルメニアの位置

(b) 対象とした考古金属資料が出土した遺跡の位置

図1 アルメニアの位置と遺跡の位置

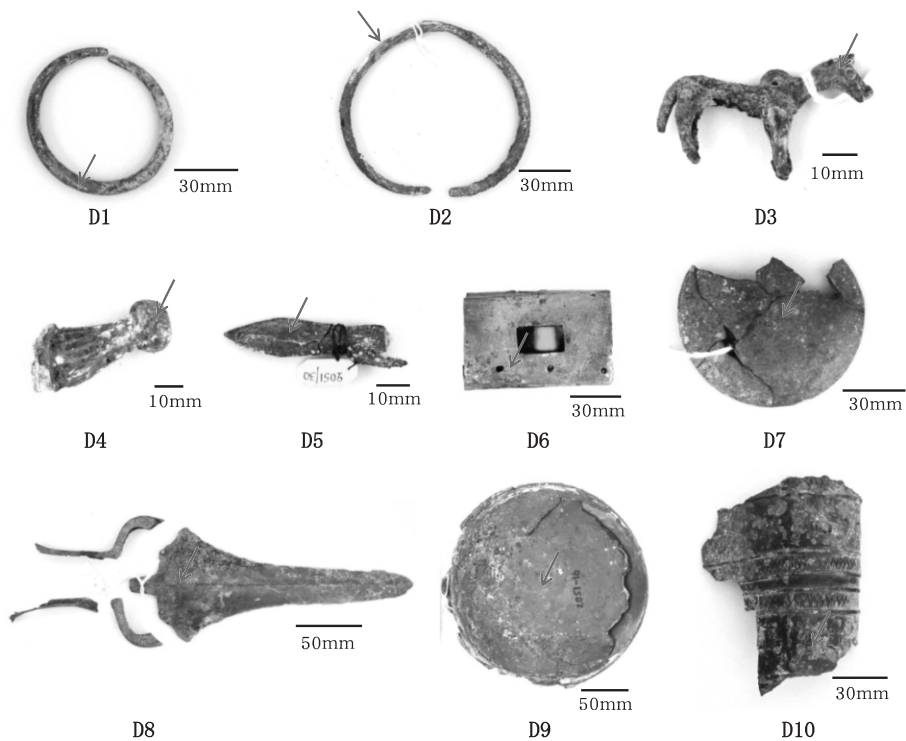


図2 資料の外観と分析位置 (矢印は分析位置を示す) (口絵参照)

となった。資料の一部はエルミタージュ美術館にも展示されているが、その多くはアルメニア歴史博物館に収蔵されている。本ワークショップでは、収蔵庫に保管されている公開されていない前7世紀のウラルトゥ時代の銅製品を扱った。

アイルムはアルメニア北部タヴシュ県にある遺跡である。本ワークショップで対象とする動

表 1 資料の出土地と推定製作年代

資料番号	形状	出土地（遺跡名）	推定製作年代
D1	プレスレット	カルミール・ブルール	前7世紀
D2	アームレット	カルミール・ブルール	前7世紀
D3	馬形の小像	アイルム	前5～4世紀
D4	道具の一部	カルミール・ブルール	前7世紀
D5	鎌	カルミール・ブルール	前7世紀
D6	家具の金具	カルミール・ブルール	前7世紀
D7	鎧の円形小札	ロリ・ベルド	前12世紀
D8	短剣	ロリ・ベルド	前12世紀
D9	ボウル	カルミール・ブルール	前7世紀
D10	矢筒	カルミール・ブルール	前7世紀

物小像は鉄器時代（前5～4世紀）のものとして推定されている。

ロリ・ベルドはアルメニア北部ロリ県に位置する遺跡である。中世のロリ王国（10～12世紀）の首都がおかれていたところで、当時の城塞址が残る。発掘によって、中期・後期青銅器時代、青銅器時代や初期鉄器時代、ウラルトゥ時代の建物や墓が多数発見された<sup>6)</sup>。墓の建築様式や豊富な副葬品からは、同地域が青銅器時代以来、南コーカサスだけでなく、小アジアや西アジアといった周辺と関係があったことを窺わせる。本ワークショップでは、初期鉄器時代（前12世紀）の短刀と鎧の円形小札（こざね）を扱った。

### 3. 科学的調査

#### 3-1. 目的

鉄器時代の遺跡からは、数多くの銅製品が出土することから、この時代には広く銅合金が普及し使用されていたと考えられる。また、それらの資料は、武器、装飾品、利器など多岐に亘る。このようなさまざまな銅製品が普及する背景には、製作技術の向上や成熟が必要である。アルメニア歴史博物館にも多くの資料が保管されているが、科学的調査はほとんど行われていないため、当時の製作技術や使用された材料について不明な点が多い。

また、これらの出土資料を保存していくには、適切な保存修復処置が必要になる。それらの処置の必要性の有無や方法を検討するには、資料の素材や現在の状態を把握する必要がある。そこで、銅製品に使用されている地金組成を推測するとともに、進行性の腐食の有無を明らかにすることを目的として科学的調査を行った。

#### 3-2. 分析方法

分析はアルメニア歴史博物館内で実施された。観察には実体顕微鏡（アズワン ZTX-3C-C2）およびデジタル顕微鏡（3R Systems 3R-WM401PC）を使用した。その後、可搬型蛍光X線分析装置（Innov-X Systems DELTA PREMIUM DP-2000、以下XRF）を使用し、元素分析を行った。本分析計は非破壊かつ非接触で分析が可能であり、ハンドヘルドタイプであるので分析可能な資料の大きさに制約がない。分析モードは2 Beam Miningを使用し、ロジウム管球

の電圧を自動で40kVと15kVに切り替えて測定することにより塩素、硫黄、カルシウムなどの軽元素の分析も可能である。分析時間は90 [sec]とした。

### 3-3. 分析結果と考察

#### 3-3-1. 地金組成の推定

本分析は資料の表面から行っているため、分析結果には地金に含まれる元素だけでなく表面生成物や付着物に含まれる元素が同時に検出される。そこで、比較的表面生成物や付着物が少ない部分を分析した。それぞれの資料について3箇所以上を分析したが、それぞれの代表的な蛍光X線スペクトルを図3に示す。分析位置は図2の矢印で示す部分である。

(a) D1 (プレスレット)からは、銅 (以下Cu) を主元素としてほかに錫 (以下Sn), 鉛 (以下Pb), カルシウム (以下Ca), 塩素 (以下Cl), 珪素 (以下Si), 鉄 (以下Fe) が検出された。Ca, Cl, Si, Feは、付着している土壌成分と考えられる。合金成分としてはCu, Sn, Pbであり、これはPbを含む青銅である。また、本分析において、Pbの $L\alpha$ 線とAsの $K\alpha$ 線はエネルギー値が近く分離することが困難なため、微量なAsの存在に関しては議論できない。

(b) D2 (アームレット)からは、Cuを主元素として、Sn, Pb, Ca, Cl, S, Feが検出された。Ca, Cl, S, Feは土壌成分など外部由来の元素と考えられる。合金成分としてはCu, Sn, Pbであり、これはPbを含む青銅である。

(c) D3 (馬形の小像)からは、Cuを主元素として、亜鉛 (以下Zn), Cl, Feが検出された。Cl, Feは土壌成分と考えられる。合金成分としてはCuとZnであり、真鍮である。アナトリア地方においては、紀元前一千紀前半 (ウラルトゥ時代) からすでに真鍮が使用されていたとされている<sup>7)</sup>。しかながら、青銅と真鍮の使い分けや製錬方法についてはいまだ不明な点が多い。用途によるものか地域性によるものかは今後の検討課題である。

(d) D4 (道具の一部)からは、Cuを主元素として、Sn, Pb, Ca, Cl, Feが検出された。Ca, Cl, Feは土壌成分と考えられる。合金成分としてはCu, Sn, Pbであり、これはPbを含む青銅である。

(e) D5 (鏃)からは、Cuを主元素として、Sn, Pb, S, Ca, Cl, Feが検出された。S, Ca, Cl, Feは土壌成分など外部由来の元素と考えられる。合金成分としてはCu, Sn, Pbであり、これはPbを含む青銅である。

(f) D6 (家具の金具)からは、Cuを主元素として、Sn, Pb, Cl, Mn, Feが検出された。Cl, Feは土壌成分と考えられる。Mnの由来は不明であり今後の検討課題である。合金成分としてはCu, Sn, Pbであり、これはPbを含む青銅である。

(g) D7 (鎧の円形小札)からは、Cu, Sn, Pb, Cl, Feが検出された。Cl, Feは土壌成分と考えられる。合金成分としてはCu, Sn, Pbであり、これはPbを含む青銅である。

(h) D8 (短剣)からは、Cu, Sn, Pb, Cl, Si, Feが検出された。Cl, Si, Feは土壌成分と考えられる。合金成分としてはCu, Sn, Pbであり、これはPbを含む青銅である。また、Cuに対するSnの蛍光X線強度比から、D7とD8は、他の青銅製品に比べ特に多くのSnを含んでいると推測される。これらが武具類であることと関係している可能性がある。

(i) D9 (ボウル)からは、Cu, Sn, Zn, Cl, Ca, Feが検出された。Cl, Ca, Feは土壌成分と考えられる。合金成分としてはCu, Sn, Znであり、これはCu-Sn-Zn合金であると考えられる。

(j) D10 (矢筒)からは、Cu, Sn, Zn, Pb, Cl, S, Feが検出された。Cl, S, Feは土壌成分と考えられる。合金成分としてはCu, Sn, Zn, Pbであり、これはPbを含むCu-Sn-Zn合金

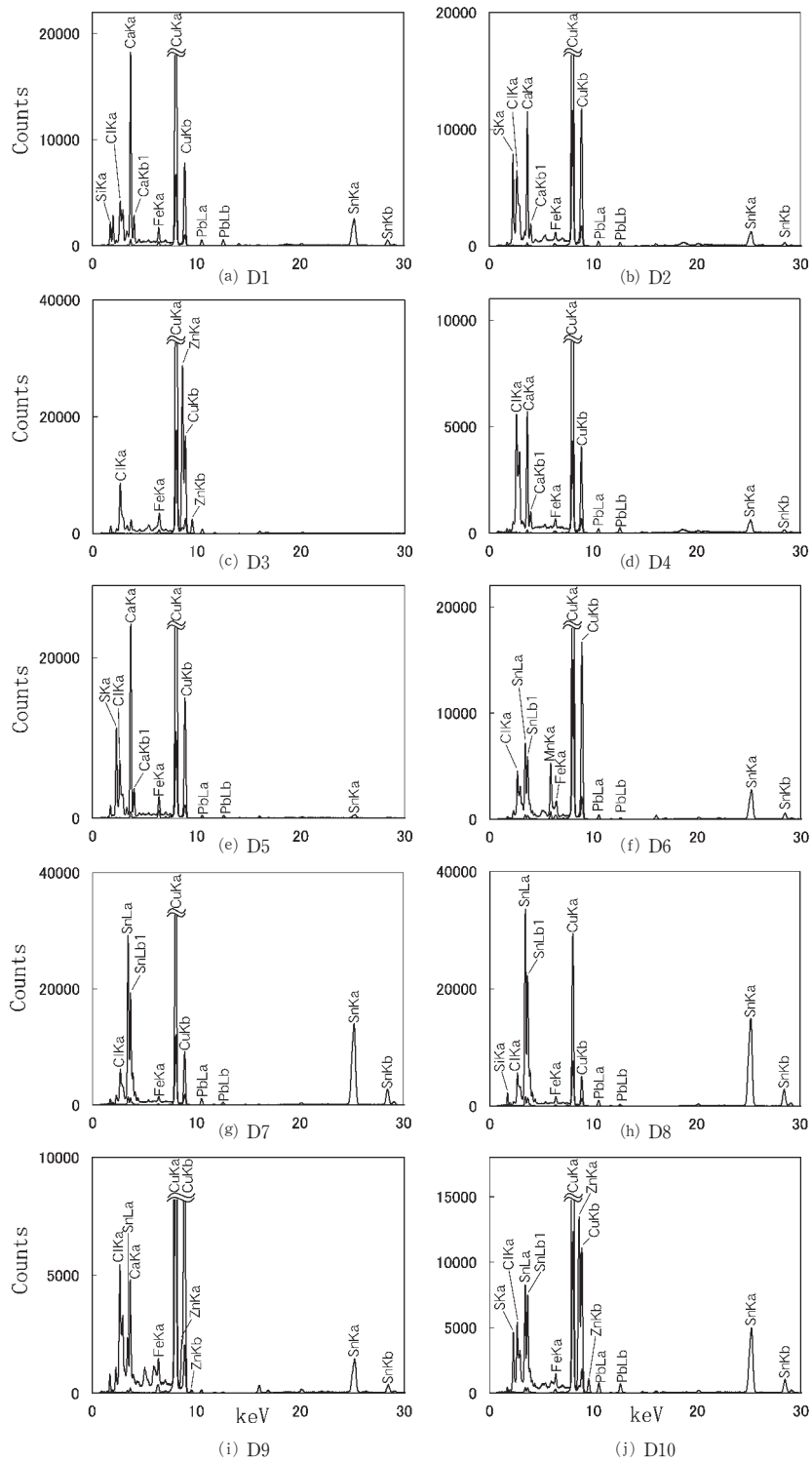


図3 蛍光X線分析結果 (スペクトル図)



であると考えられる。D9とD10には、CuにSnとZnを含む合金が使用されていることが分かったが、この合金が意図されて設計されたものかどうかは不明である。当該地域の青銅器には、硫化亜鉛を含む銅鉱石が使用されており、青銅にZnを含むことが知られている<sup>8)</sup>。しかし、Znの沸点は約906°C<sup>9)</sup>と低くCuの還元中に気化するため、通常は微量(<1.0%)であり、本分析装置で十分に検出できる量ではない。金属の利点の一つに、再利用が可能なことが挙げられる。不要となった金属製品や破損した金属製品を再度溶解し別の製品を製作することは容易である。本時代において青銅と真鍮の併用が認められることから、これらを素材として再利用した可能性が考えられる。

Caが検出された資料はすべてカルミール・ブルール遺跡から出土している。特にこの遺跡の土壤にCaが多く含まれていると考えられる。また、カルミール・ブルール遺跡出土のD6とD10では、Caが検出されない。この2点の資料は、以前に保存修復処置が実施されており、表面がすでにクリーニングされている。これにより検出されないと考えられる。

すべての資料を分析した結果、使用されている地金はD1, D2, D4, D5, D6, D7, D8は青銅, D3は真鍮, D9, D10はCu-Sn-Zn合金の3種類に分類される。これまでにこれらの資料については科学的調査が行われていないため、アルメニア歴史博物館ではこれらをすべて青銅製と考えてきた。しかし本調査により、青銅だけではなく複数の合金種が使用されていることが明らかとなった。また、青銅だけでなく複数の合金種を作り出す鉄器時代の成熟した金属加工技術の一端を窺い知ることができた。

### 3-3-2. 腐食状態

Cuの腐食にはハロゲンイオンの存在が大きく影響することが知られており、特にClイオンは自己触媒反応により進行性の腐食を引き起こす<sup>10)</sup>。Clは海水だけでなく土壤中にも多く存在し、土中から発掘された資料の多くに付着している。そこで、本分析においては特にClの存在に着目した。

顕微鏡観察の結果、D4, D9については明緑色の腐食生成物が確認される(図4)。ブロンズ病が発生している場合、CuCl (nantokite) やCuCl<sub>2</sub>·3Cu(OH)<sub>2</sub> (atacamite, paratacamite) といったClを含む腐食生成物が生成することが知られており<sup>11)</sup>、それらは明緑から灰緑色の結晶である。そこで、これらの明緑色の腐食生成物の元素分析を行った。得られた蛍光X線スペクトルを図5に示す。どちらからもClに由来する大きなピークが検出された。博物館内で使用

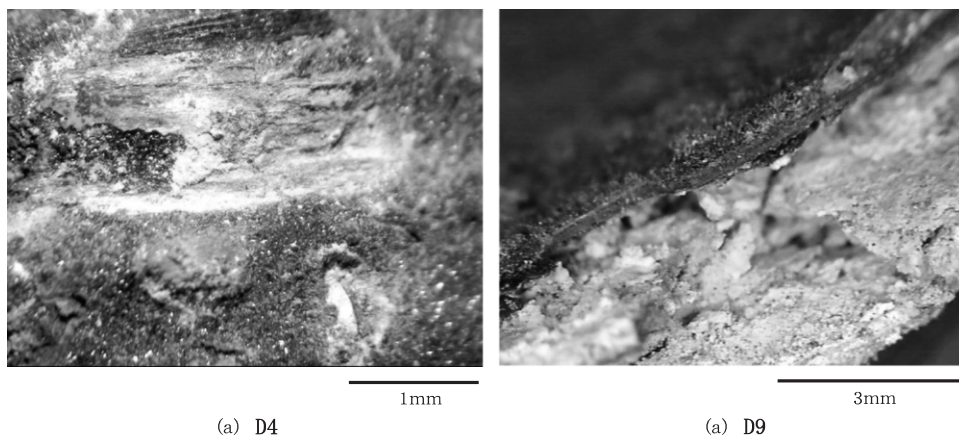


図4 腐食部の光学顕微鏡像(口絵参照)

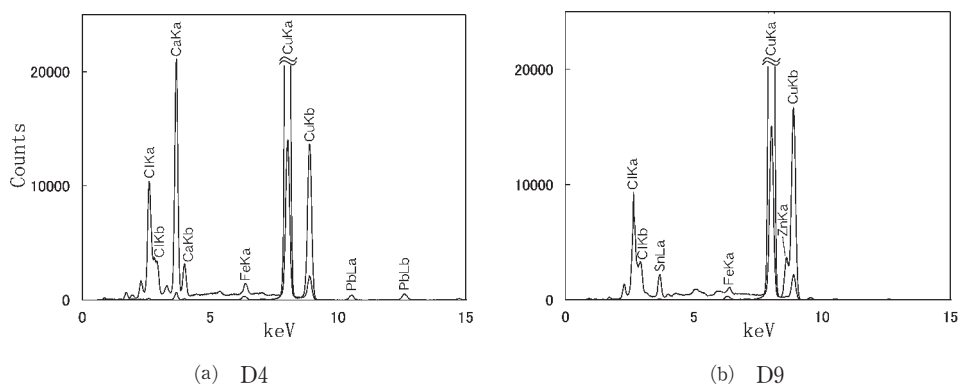


図5 腐食部の蛍光X線分析結果（スペクトル図）

できる分析機器は限られているため、結晶構造を同定することはできなかったが、腐食生成物の色およびClを多く含むことから、これらの資料については進行性のブロンズ病が発生している可能性が高い。

#### 4. まとめ

アルメニア歴史博物館において、状態調査を目的とした保存修復ワークショップの一環として、予備的な科学的調査を実施した。対象とした資料は、アルメニア共和国に位置する遺跡から出土した鉄器時代に製作された10点の銅製品である。可搬型蛍光X線分析装置による分析の結果、使用されている材料は青銅、真鍮、Cu-Sn-Zn合金の3種類に分類される。これまでにこれらの資料については科学的調査が行われていないため、アルメニア歴史博物館ではこれらをすべて青銅製と考えてきた。しかし本調査により、青銅だけではなく複数の合金種が使用されていることが明らかとなった。また、一部の資料からは明緑色の腐食生成物が確認され、Clが多く検出された。このことからブロンズ病が進行している可能性がある。

本報告は、文化庁の委託事業である「文化遺産国際協力拠点交流事業(アルメニアおよびコーカサス諸国等における文化遺産保護に関する拠点交流事業)」の一環として、2011年度よりアルメニア文化省と東京文化財研究所の合意書に基づき、行われている事業での活動の成果である。

#### 参考文献

- 1) Burney, C., Lang, D. M. : “The Peoples of the Hills,” (1971) Weidenfeld and Nicolson London
- 2) Lang, D. M. : “Armenia Cradle of Civilization,” (1978) George Allen & Unwin London
- 3) Meller, H., Avetisyan, P. : “Archaeology in Armenia,” (2011) Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie Sachsen-Anhalt
- 4) Sintès, C., Grigorian, A. : “Splendeurs de l’Arménie antique- au pied du mont Ararat,” (2007) Musée de l’Arles et de la Provence antiques Paris
- 5) ボリス・ポリソヴィッチ・ピオトロフスキー（加藤九祚訳）：『埋もれた古代王国の謎 幻の国ウラルトゥを探る』, (1981) 岩波書店
- 6) Devedjian, S. : “Lori Berd II (Bronze Moyen),” (2006) Editions “Guitoutiun” de l’ANS RA

Erevan

- 7) Niece, S. L., Hook, D., Craddock, P. : “Metals and Mines - Studies in Archaeometallurgy,” pp.123-135 (2007), Archetype Books London
- 8) Ingo, G. M., Çilingiroğlu, A., Faraldi, F., Riccucci, C., Casaletto, M., Erdem, A., Batmaz, A. : The bronze shields found at the Ayanis fortress (Van region, Turkey) : manufacturing techniques and corrosion phenomena, *Applied Physics A*, **100**, 793-800 (2010)
- 9) 金属学会編：『金属データブック』, pp.11 (2004), 丸善
- 10) Leidheiser, H. : “The Corrosion of Copper, Tin, and Their Alloys,” pp.98-100 (1971), John Wiley and Sons
- 11) 沢田正昭：『文化財保存科学ノート』, pp.117 (1997), 近未来社

キーワード：アルメニア (Armenia)；青銅 (bronze)；真鍮 (brass)；  
蛍光X線分析 (X-ray fluorescence analysis)；ウラルトゥ (Urartu)



## Scientific Research in the Workshop on Conservation of Archeological Metal Objects at the History Museum of Armenia

Akira FUJISAWA, Makoto ARIMURA, Naomi HEMUKI  
Kazuya YAMAUCHI and Anelka GRIGORYAN\*

The National Research Institute for Cultural Properties, Tokyo and the History Museum of Armenia have been jointly conducting capacity development workshops on conservation of archeological metal objects which are part of the collection of the History Museum of Armenia. This paper reports the results of scientific research on the conservation of archeological metal objects in the workshop.

Objects of preliminary scientific research were 10 copperware of the Iron Age which were excavated in Karmir Blur, Ayrum and Lori Berd sites in Armenia. Metal production technology was matured in the Iron Age of Armenia, and copperware was spread and used widely. However, production technologies and materials used are still unknown because scientific research is hardly conducted on collections in the History Museum. Furthermore, appropriate conservation treatments are required to preserve these objects. In order to consider the necessity of treatments and its methods, the current condition and materials of the objects must be grasped properly. Therefore, the scientific research was conducted for the purpose of clarifying metal compositions of objects and existence of progressive corrosion. All analyses were carried out in the History Museum using an optical microscope and an X-rays fluorescence analyzer.

The results of XRF analysis showed that a variety of metals were used in the Iron Age, e.g. brass, bronze and Cu-Sn-Zn alloy. The Cu-Sn-Zn alloy could be a recycled material which was made by re-melting bronze and brass objects. Moreover, a light green corrosion products were observed on some objects under an optical microscope, and highly-concentrated chlorine was detected. From these results, it is possible that a bronze disease has occurred.

---

\*The History Museum of Armenia