

〔報告〕 アルメニア共和国ルチャシェン遺跡から出土した 考古金属資料の腐食状態に関する科学的調査

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、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¹⁻²⁾。このコーカサス中央に位置するアルメニア共和国では、紀元前にさかのぼる青銅器・鉄器時代に豊かな金属器文化が育まれてきたことが考古学的調査³⁾により明らかとなっている。アルメニア歴史博物館には、アルメニア各地で発掘された数多くの貴重な考古金属資料が収蔵されている⁴⁾。そのいずれも金属加工技術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、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ままに収蔵されている。

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、前報⁵⁾に続き保存修復作業にともない実施された科学的調査および日本において追加調査を行った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図1に示すルチャシェン遺跡(Lchashen)から出土した金属製品である。ルチャシェンはセヴァン湖のほとりにある同名の村近くに位置する遺跡である。青銅器時代の墓地や住居が多数発見された。中でも、後期青銅器時代(前15～14世紀)の墓からは、木製の四輪車、武具、装身具などが多数発見され、現在アルメニア歴史博物館でその多種多様な副葬品をみることができる。本稿で対象としたのは、この後期青銅器時代の資料である。資料の外観を図2に示す。これらはソ連邦時代に発掘され、当時の埋蔵状態については記録が残っていないため不明である。

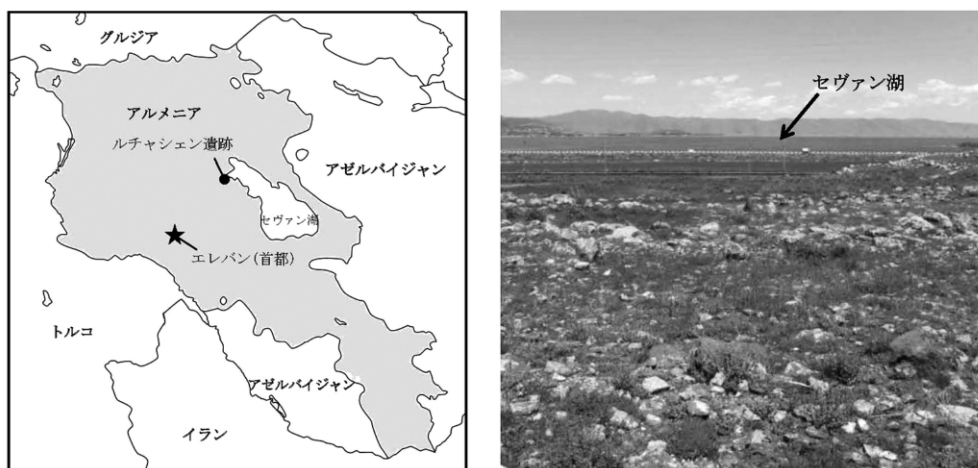
3. 科学的調査

3-1. 目的

ルチャシェン遺跡から発掘された資料の表面は、全体に黒色を呈し、一般的に観察される緑色系、青色系、赤色系の表面生成物は一部にしかみられない。さらに保存修復処置として実施された実体顕微鏡下でのクリーニング作業では、その表面生成物は硬いが脆い状態であることが観察された。これらの特徴は、資料が特殊な腐食を生じている可能性を示唆している。

通常、金属資料の表面生成物は、資料に含まれる金属成分と周辺環境成分が反応した結果、

*アルメニア歴史博物館



(a) ルチャシェン遺跡の位置

(b) ルチャシェン遺跡

図1 対象とした考古金属資料が出土した遺跡の概要

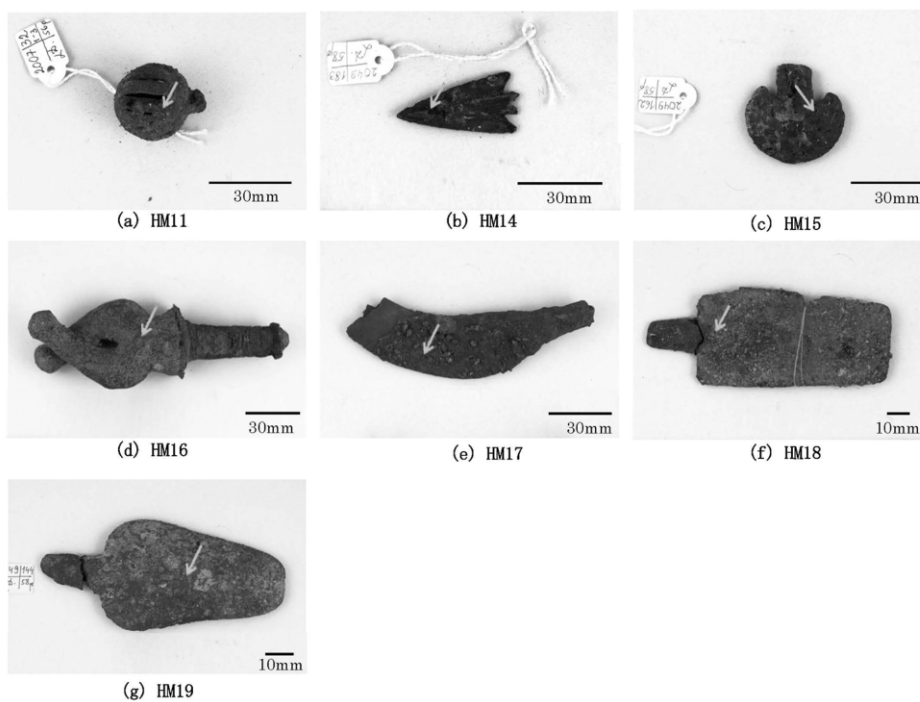


図2 保存修復処置前の資料の写真

形成される。つまり、表面生成物は、金属資料そのものと周辺環境に関する両方の情報を含んでいるといえる。このことからルチャシェン遺跡から発掘された資料は、特殊な腐食の原因として、埋蔵環境が特異であった可能性と、使用された材料が特異である可能性が考えられる。

そこで、ルチャシェン遺跡出土の資料の腐食状態を明らかにすることにより、埋蔵環境の推定および使用された合金種の同定を行うことを目的とする。

3-2. 分析方法

光学顕微鏡（オリンパス製 BX51）と走査型電子顕微鏡（SEM）（日立ハイテクノロジーズ製 S-3700N）を用い、試料の形態観察を行った。元素分析には、可搬型蛍光X線分析装置（XRF）（Innov-X Systems 製 DELTA PREMIUM DP-2000 2 Beam Mining モード90秒ロジウム管球）およびSEMに付属するエネルギー分散型X線分析計（EDS）（OXFORD 製 X-Max）を使用した。また、X線回折計（XRD）（PANalytical 製 X'Pert Pro）を用い、結晶構造の同定を行った。

3-3. 分析結果と考察

3-3-1. 保存修復処置前における資料表面の調査

保存修復処置を実施する前に状態調査の一環として表面分析を行った。分析位置は図2の矢印で示す部分である。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。得られたそれぞれの蛍光X線スペクトルを図3に示す。また、検出された元素を表1に示す。

いずれの資料からも主元素としてCuが検出されたことから、これらは銅もしくは銅合金であり、一部の資料から検出されたSnとPbは合金を構成する元素であると考えられる。その他に、Cl, Si, K, Ca, Fe, Sが検出される。Cl, Si, K, Ca, Feは土壤由来の成分であると考えられる。注目される点は、すべての資料からSの存在を示すピークが大きく検出された点である。そこで、引き続き行われた保存修復処置によって除去された表面生成物の科学的調査を行った。

3-3-2. 保存修復処置にともない除去された表面生成物の調査

3-3-1において調査を行った資料のうち、HM11, HM15, HM16, HM17, HM19については保存修復処置を実施した。この過程において、資料表面を厚く覆っている表面生成物の一部は、物理的に除去された。この時に得られた表面生成物を分析対象とした。得られた試料の写真を図4に示す。HM16S（Sは資料から除去された表面生成物の試料番号である）の試料は、資料表面をグラインダーで削った際に生じた粉末である。ほかの試料はメスやスクレイパーなどで表面から剥がされた小片である。

すべての試料は全体に黒色であり、硬く脆い。その剥離面側を光学顕微鏡で観察すると、図5(a)に示すように全体に黒色であるが、一部に緑色の生成物（白矢印）や砂と考えられる粒子が観察される。また、HM19では、図5(b)に示すように全体に赤褐色である部分が観察される。このように試料には黒色生成物だけでなく、複数の生成物が混在している。次に、EDSを用いて元素分析を行った結果を表2に示す。主元素はCuであり、HM11S, HM15S, HM17S, HM19SからはSnが検出される。これは地金に含まれていた合金成分だと考えられる。HM17SからはさらにAsも検出されており、合金成分に由来する元素であると考えられる。HM16SからはCu以外の合金成分は検出されない。また、3-3-1において示した表面分析の結果と同様に、すべての試料からSが多く検出される。銅鉱石として黄銅鉱(CuFeS_2)や輝銅鉱(Cu_2S)といった硫化物が使用されることが多くあり、精錬が不十分な場合、合金中に硫黄成分が残存することが知られているが、通常は痕跡量レベル⁶⁾である。しかし、本分析では6.6~20.9mass%ものSが検出されており、合金中の不純物であったとは考えにくい。よって、この硫黄成分は周辺環境に由来すると考える。

次に、表面生成物内において、このSがどのような化合物を形成しているのか確認するため

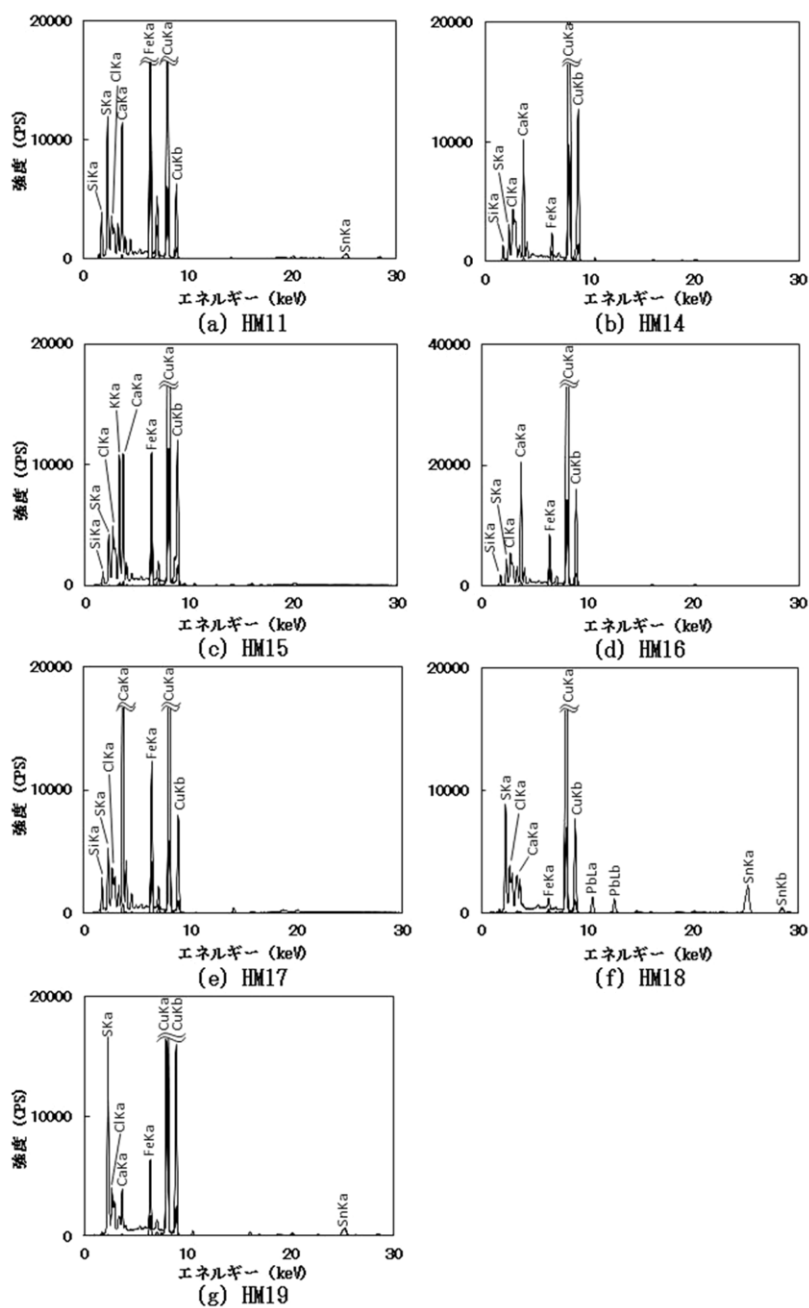


図3 保存修復処置前の XRF による分析結果 (スペクトル図)

表1 XRFにより資料表面から検出された元素

資料番号	検出された元素
HM11	Cu, Sn, Si, S, Cl, Ca, Fe
HM14	Cu, Si, S, Cl, Ca, Fe
HM15	Cu, Si, S, Cl, K, Ca, Fe
HM16	Cu, Si, S, Cl, Ca, Fe
HM17	Cu, Si, S, Cl, Ca, Fe
HM18	Cu, Sn, Pb, S, Cl, Ca, Fe
HM19	Cu, Sn, S, Cl, Ca, Fe

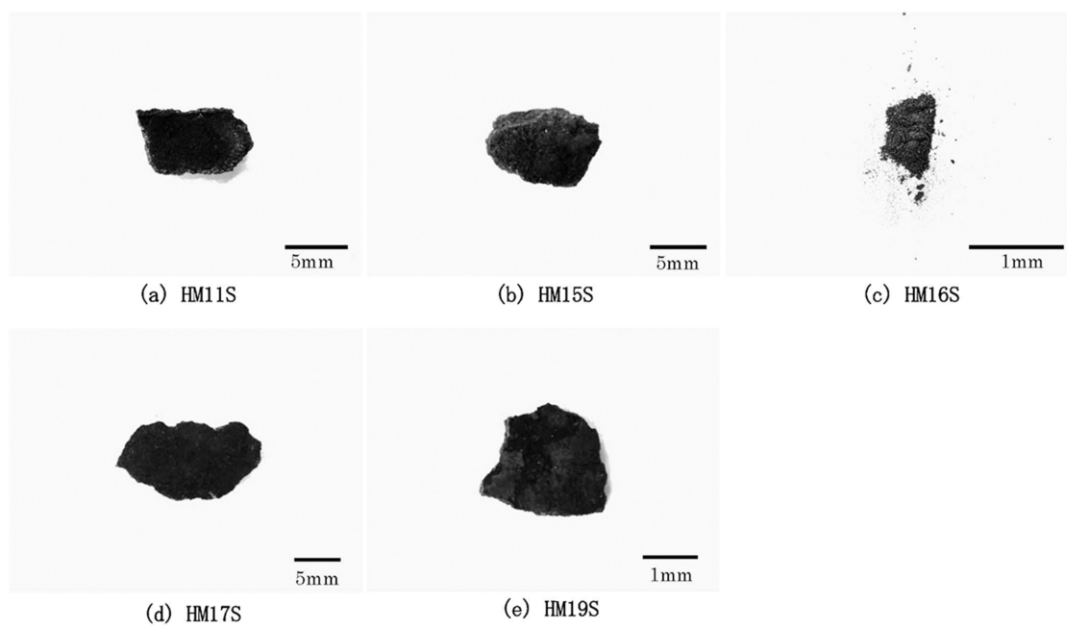


図4 分析に供した試料の形状

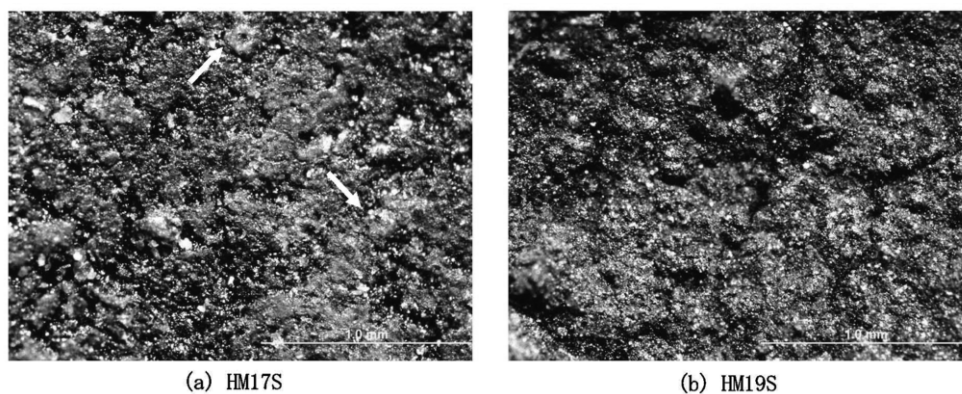


図5 試料の剥離面の光学顕微鏡像

表2 表面生成物の EDS による元素分析結果 (mass%)

資料番号	検出された元素										
	Cu	S	Sn	As	Fe	Ca	Si	Al	Mg	Cl	K
HM11S	45.7	15.4	23.3	—	7.1	0.3	4.1	1.5	2.6	—	—
HM15S	66.8	17.7	2.7	—	2.6	2.3	3.8	1.5	1.0	—	1.6
HM16S	72.3	20.9	—	—	0.6	1.1	2.6	1.2	0.6	—	0.7
HM17S	63.7	13.9	4.1	2.3	4.1	4.0	4.1	1.8	1.1	0.9	—
HM19S	77.2	6.6	11.4	—	0.9	1.3	—	—	1.4	—	2.2

に、結晶構造の同定を行った。試料のX線回折スペクトルを図6に示す。すべての試料から硫化銅が検出され、同定された化合物は化学量論的には硫化銅(I) (Cu_2S) か、それに類似するものである。この硫化銅(I)は鉄灰色から黒色の結晶であり、この化合物を主とすることから、これらの試料は黒色を呈する。剝離面において観察された緑色物質や赤色物質に相当する化合物は検出されなかった。存在量が検出限界以下であるか微結晶もしくは非結晶の状態が存在していると考えられる。

また、資料 HM11 のクリーニングにおいて除去された表面生成物 HM11S の断面観察を行った。試料は鈴のリップの表面を覆っていた部分であり、形状から剝離面と表面の区別が容易である。その観察位置を図7(a)に示す。試料はエポキシ樹脂に包埋し、湿式研磨にて鏡面に仕上げたのち、炭素蒸着を行った。この断面の反射電子組成像を図7(b)に示す。図7(b)において上部がクリーニング前の表面部であり、下部が剝離部である。

この表面生成物の厚さは500~900 μm であり非常に厚い。また、全体に亀裂が観察され脆性な化合物であることを示している。この断面試料には明暗が異なる複数の層が存在している。反射電子組成像では、明るい部分ほど含まれる原子の質量数が大きく、密度が高いことを示している。試料全体の広い部分で白色部分が観察され、密度が高い化合物が分布している(領域1)。表面側には明灰色の層が長手方向に帯状に存在している(領域2)。もっとも剝離面側には多くの空孔を含む暗灰色の層(領域4)が分布しており、その直上には白色部と明灰色部分が混在した領域(領域3)が観察される。

これらの部分を拡大した反射電子組成像を図8に、EDSによるそれぞれの代表的な分析結果を表3に示す。

領域1は亀裂を多く含むが白色であることから密度が高く単一相である。CuとSを含有することから硫化銅であると考えられる。

領域2は全体に明灰色であるが、内部に白色部や黒色部を含み複数の相から成っている。この領域の分析結果より、CuとSのほかに、Fe、Al、Siを含む。白色部は領域1と同様に硫化銅であり、明灰色部はCuよりも原子番号が小さいFeを多く含む部分である。黒色部はさらに原子番号が小さいAl、Siである。これらの元素は土壤中に多く含まれることから、腐食の過程において土壌成分が取り込まれた結果であると考えられる。

領域3は、領域1よりも明るい白色部分、白色部、明灰色部が混在している。この領域は、CuとSのほかに、SnとFeを含む。SnはCuよりも原子番号が大きいため、もっとも明るい部分に含まれる。明灰色部は同様にFeを多く含む部分である。

領域4は疎な領域であり多くの空孔が観察される。この領域は、CuとSのほかに、Sn、Si、Mg、Pを含む。とくにSnとMgの濃度が高いことが特徴である。しかしながら、この領域は

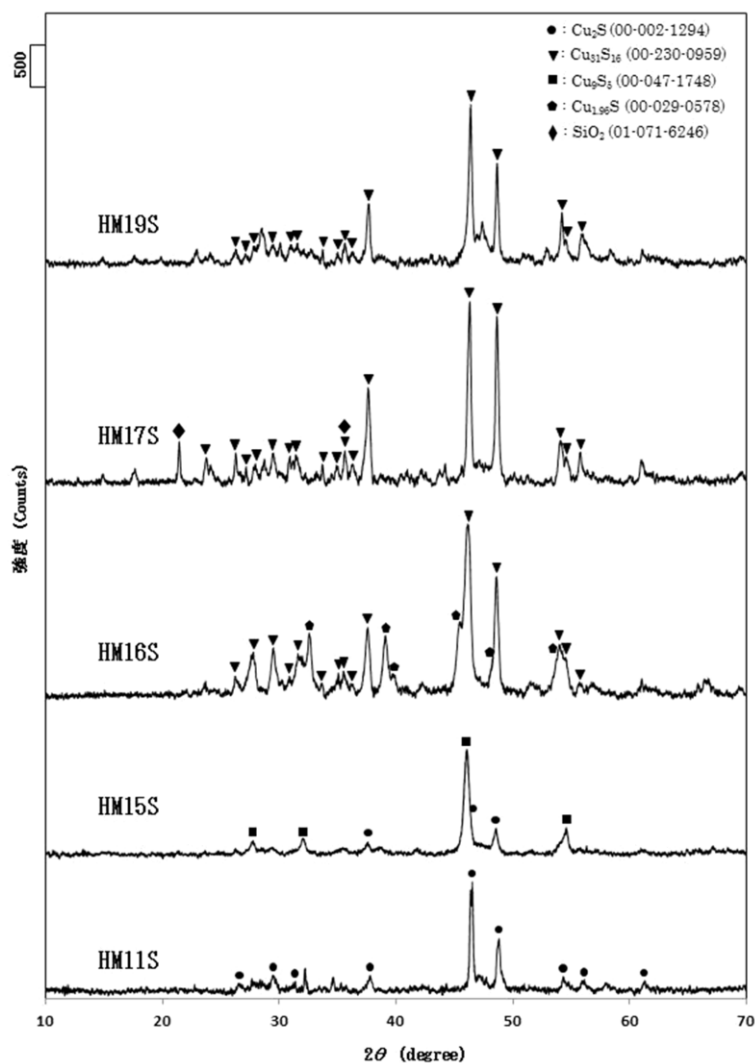
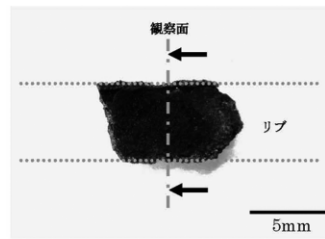


図6 試料のX線回折スペクトル

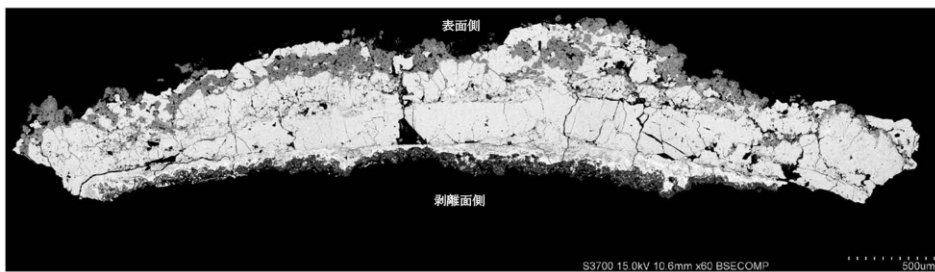
暗灰色であり、Snは金属状態ではなく、硫化銅よりも密度が低い酸化物などの状態で存在していると考えられる。Si, Mg, Pは埋蔵環境に由来する元素である。

領域3および4から検出されたSnは資料の合金成分であり、使用された材料はCu-Sn合金（青銅）であると考えられる。

以上から、表面生成物の剥離面側にSnが存在していることが明らかとなった。表面生成物の剥離面側でSn濃度が高いのは、Cuが選択腐食した結果だと考えられる。表面生成物は主として硫化銅であることから、Sを多く含む環境において腐食したと考えられる。周辺に存在するSがCuと選択的に反応すると、まずCuとSからなる化合物を生成する。一方で、地金部の表面ではCuの脱成分腐食が生じ、結果的にSnの濃度が高くなる。この選択腐食により、表面生成物の剥離面側にSnの偏在が生じると考えられる。しかしながら、標準状態における化学的反応性を示す標準生成ギブズエネルギーは、硫化銅 (Cu_2S) では $-86.2 \text{ [kJmol}^{-1}]$ であるのに

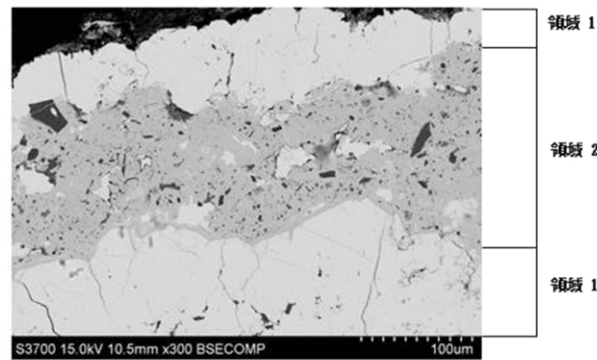


(a) HM11Sの断面観察位置

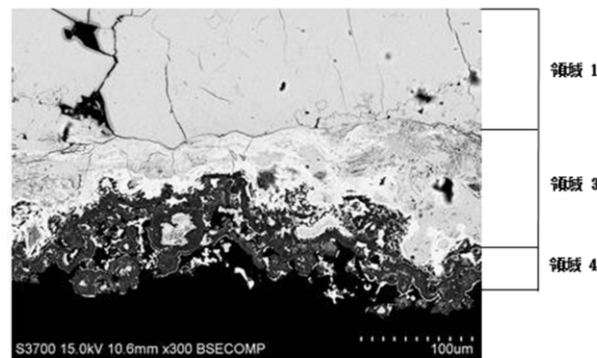


(b) HM11Sの断面の反射電子組成像

図7 断面観察位置と反射電子組成像



(a) 表面側



(b) 剥離面側

図8 各領域の反射電子組成像

表3 各領域のEDSによる元素分析結果 (mass%)

分析位置	検出された元素							
	Cu	Sn	S	Fe	Al	Si	Mg	P
領域 1	79.7	—	20.3	—	—	—	—	—
領域 2	42.2	—	31.7	23.9	0.9	1.4	—	—
領域 3	65.4	9.8	22.5	2.4	—	—	—	—
領域 4	22.2	56.0	5.3	—	—	2.3	13.3	0.9

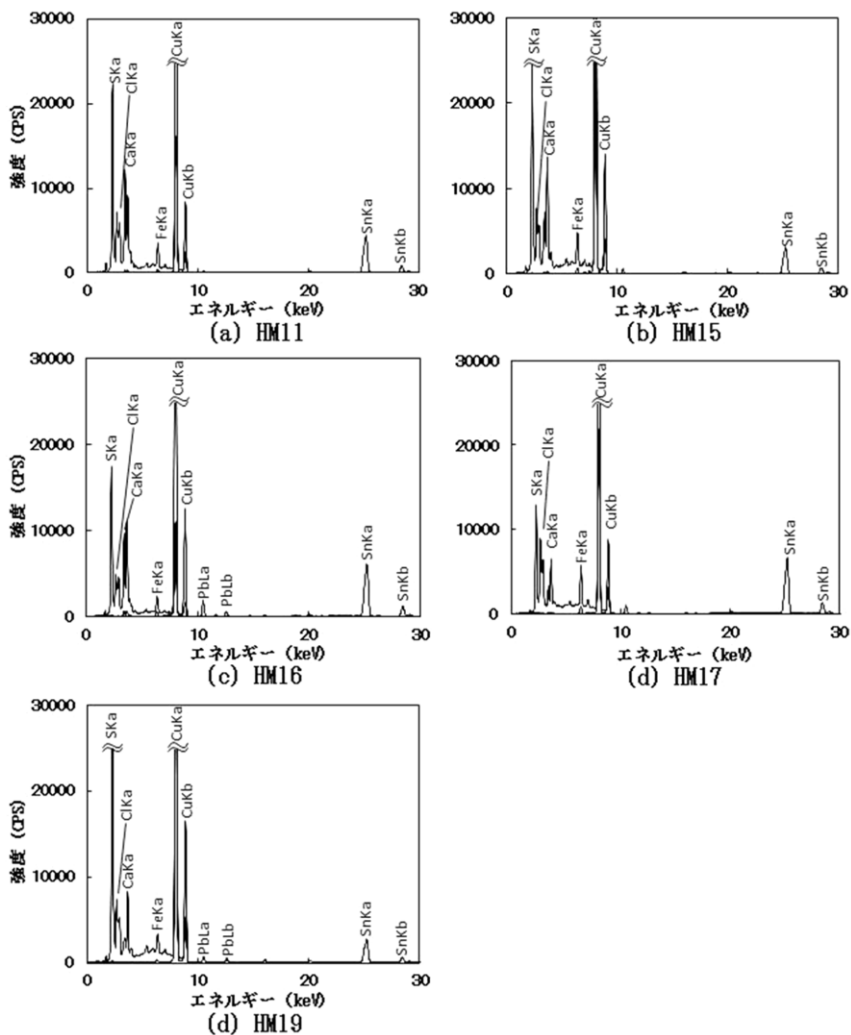


図9 保存修復処置後のXRFによる分析結果(スペクトル図)

対し、硫化錫 (SnS) は $-98.3 \text{ [kJmol}^{-1}\text{]}$ であり⁷⁾、S 単体は Cu よりも Sn と化合しやすい性質がある。このことから腐食環境が高温状態であるなど標準状態ではなかったこと、または、S を含む硫化ガスや硫酸塩などの化合物と Cu が反応した可能性が考えられる。

一般的に自然界において S が多く存在する場所は火山活動が活発な地域であり、火山ガスとして硫化水素や亜硫酸ガスが放出され、温泉には「湯の花」として硫黄が多く存在する。ルチャシェン遺跡出土の資料はこれらのガスや火山性生成物の影響を受ける場所に埋蔵されていた可能性が考えられる。ルチャシェン遺跡のあるセヴァン湖の南側と東側には活火山があり、歴史時代に噴火したとされている⁸⁻⁹⁾。しかし、ルチャシェン遺跡の土壌分析を行ったが硫黄成分は検出されず、また、これまでにルチャシェン遺跡においては火山活動の痕跡は見つかっていない。よって、この硫化銅を主とする化合物の生成に火山活動が影響を与えた可能性は低いと考えられる。

また、一般的に銅合金が硫化銅を生成する原因としては、嫌気的環境における硫酸塩還元菌による微生物腐食が知られている。水底の泥中から発見された銅合金製資料において、硫化銅からなる厚い表面層が報告されている¹⁰⁾。硫酸塩還元菌は、嫌気的環境で有機物を分解し、そこで得た電子を用いて硫酸塩を還元する。硫酸塩は硫化物イオンにまで還元され、硫化水素として発生する¹¹⁾。現在のルチャシェン遺跡はセヴァン湖のほとりの地表にある。しかし、地質学的調査により、これまでにセヴァン湖の水位は大きく変動してきたことが分かっており、1940年頃から現在までに約18m 低下している¹²⁾。この急激な水位の低下以前はこの遺跡は湖底に位置しており、水没中に埋蔵環境が嫌気的環境になり、硫酸塩還元菌により発生した硫化水素が資料中の Cu と反応し、硫化銅を生成した可能性が考えられる。

3-3-3. 保存修復処置後における資料表面の調査

表面生成物内に元素の偏在が確認されたことから、3-3-1項目で示した表面分析の結果では、合金種を同定することは困難であることが明らかとなった。そこで、クリーニング処置により、多くの表面生成物を除去した後、再度分析を行うことにより、使用された合金種の推定を行った。蛍光X線分析を行ったのは、保存修復処置を実施した HM11, HM15, HM16, HM17, HM19である。得られた蛍光X線スペクトルを図9に示す。すべての資料から Cu と Sn が検出された。よって、使用された材料は青銅である。また、HM16および HM19からは Pb が検出され、鉛を含む。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、Pb が存在する場合、微量な As の存在に関しては議論できない。3-3-1において HM15, HM16, HM17については Sn が検出されていない。これは、表面生成物が厚く、表面生成物の下層に存在する Sn からの蛍光X線を検出できなかったためであると考えられる。その他に、S, Cl, Ca, Fe が検出された。分析を行った資料は、残存している金属部が少ない、もしくは金属部が残存していない保存状態であり、クリーニング処置後においても資料表面は腐食生成物で覆われている。このため、腐食にともない外部から取り込まれた元素が検出されていると考えられる。

4. まとめ

アルメニア共和国ルチャシェン遺跡から発掘された資料の表面は、全体に黒色を呈し、その表面生成物は硬く脆い状態であることが観察された。これらの特徴は、使用された材料が特異的である可能性と、埋蔵環境が特異的であった可能性が考えられる。そこで、ルチャシェン遺跡出土の資料の腐食状態を明らかにすることにより、埋蔵環境の推定および使用された合金種

の同定を行うことを目的として科学的調査を行った。その結果、資料の表面生成物はSを多く含み、硫化銅(I) (Cu_2S) か、それに類似する化合物である。また、表面生成物の剥離面側のみSnが偏在していることが明らかとなった。これは、CuがSと選択腐食した結果であると考えられる。この腐食の原因は、嫌気的環境下において硫酸塩還元菌により発生した硫化水素と反応した可能性が考えられる。また、資料に使用されている材料は青銅であり、本時代において一般的に使用されている素材である。

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。

本稿執筆に当たりアルメニア国立科学アカデミー地質学研究所 Petros Tozalakyan 氏および Khachatur Meliksetian 氏にご助言いただきました。記して感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Burney, C., Lang, D. M.: The Peoples of the Hills, Weidenfeld and Nicolson London (1971)
- 2) Lang, D. M.: Armenia Cradle of Civilization, George Allen & Unwin London (1978)
- 3) Meller, H., Avetisyan, P.: Archaeology in Armenia, Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie Sachsen-Anhalt (2011)
- 4) Sintès, C., Grigorian, A.: Splendeurs de l'Arménie antique- au pied du mont Ararat, Musée de l'Arles et de la Provence antiques Paris (2007)
- 5) 藤澤明, 有村誠, 邊牟木尚美, 山内和也: 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, 保存科学, **52**, 81-89 (2013)
- 6) 崔禎恩, 北田正弘: 高麗時代に制作された青銅鏡の微細構造, 日本金属学会誌, **73**(5), 381-386 (2009)
- 7) 日本化学会編: 化学便覧 基礎編II, 丸善, 291-299 (2004)
- 8) Karakhanian, A., Abgaryan, Y.: Evidence of historical seismicity and volcanism in the Armenian Highland, Annals of Geophysics, **47**, 793-810 (2004)
- 9) Karakhanian, A., Djrbashian, R., Trifonov, V., Philip, H., Arakelian, S., Avagian, A.: Holocene-historical volcanism and active faults as natural risk factors for Armenia and adjacent countries, journal of volcanology and geothermal research, **113**, 319-344 (2002)
- 10) Shalev, S., Kahanov, Y., Doherty, C.: Nails from a 2,400 year old shipwreck: A study of copper in a marine archaeological environment, JOM, **51**(2), 14-17 (1999)
- 11) Winston Revie, R.: Uhlig's Corrosion Handbook, John Wiley & Sons, Inc., 349-351 (2000)
- 12) Tozalakyan, P., Karakhanyan, A., Arakelyan, S., Bodoyan, A., Paronyan, R., Melkonyan, D.: Influence of geotectonics, geochemistry and anthropogenic impacts on Sevan lake, Georisk Scientific Research Company Final Report Yerevan (2002)

キーワード: アルメニア (Armenia); 青銅 (Bronze); 保存修復 (Conservation); 微生物腐食 (Microbial corrosion); 選択腐食 (Selective corrosion); ルチャシェン (Lchashen)

Scientific Research of Archeological Metal Objects from Lchashen Site in 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 in the conservation work of archeological metal objects in Armenia and those of additional research in Japan following the previous report.

Objects studied are copper alloy ware excavated at Lchashen site in Armenia. These were produced during the Late Bronze Age (BC. 15-BC. 14) and show black overall. The surface products are observed to be hard and fragile. These features indicate the possibilities that the buried environment was not ordinary or that the materials used were particular. So scientific research was conducted for the purpose of inferring the corrosion process of these objects and clarifying their metal compositions.

Optical microscope and scanning electron microscope (SEM) were used for observation. For elemental analysis, handheld x-ray fluorescence analyzer (XRF) and energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) attached to SEM were used. In addition, the crystal structure was identified by X-ray diffractometer (XRD).

As a result, it was found that the surface products of the objects include sulfur in great amount and that these are copper sulfide (I) (Cu_2S) or a similar compound. Moreover, it was revealed that tin is unevenly distributed on the stripped side of the surface products. This means that copper did selective corrosion to sulfur. It can be considered that this was caused by a reaction to hydrogen sulfide generated by sulfate-reducing bacterium under an anaerobic environment. It was also found that the material of the objects is bronze generally used in this period.

*History Museum of Armenia