

第2章 クラン・コー遺跡出土遺物の自然科学的調査および保存処理

奈良文化財研究所埋蔵文化財センター 田村朋美

1 ガラス小玉

カンボジア王国プノンペン近郊のコンボン・チュナン州に位置するクラン・コー遺跡の発掘調査において多数のガラス小玉が出土した。ガラス製遺物の生産地や流通ルートに関する研究を進めるにあたっては、製作技法や化学組成に関する情報が非常に重要である。今回、当遺跡出土ガラス玉類について、観察および分析化学的手法により製作技法、基礎ガラスの種類、着色因子に関する調査をおこなった。以下、その結果について報告する。

(1) 資料と方法

調査対象とした資料は、クラン・コー遺跡第三次発掘調査において出土したガラス小玉 118 点のうち、保存状態が比較的良好で淡青色不透明を呈するガラス小玉 8 点 (No.13,17,21,26,37,38,40,52)、風化が著しく淡黄白色を呈するガラス小玉 1 点 (No.5)、および淡青色不透明部分と風化により白色化した部分が縞状を呈するガラス小玉 1 点 (No.12) の計 10 点 (いずれも 1 号墓出土品) である。

これらのガラス小玉について実体顕微鏡観察をおこない、これらのガラス玉の製作技法を推定した。つぎに、保存状態が良好なくつかの個体についてアルキメデス法により比重を測定するとともに、蛍光 X 線分析法によりガラス小玉表面の非破壊分析をおこない、基礎ガラスの種類および着色因子を推定した。非破壊測定法では、風化や形状等の影響により資料本来の化学組成を知ることはできないものの、基礎ガラスの種類や着色要因を推定することは可能である。測定結果については、ガラス標準試料を用いて FP (Fundamental Parameters) 法によって規格化し、酸化物重量百分率で表示した。測定は、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EDAX 社製 EAGLE III) を用いて真空中でおこなった。X 線管球はモリブデン (Mo)、管電圧は 20 / 50 k V、管電流は 100 μ A、計数時間は 300 秒である。

(2) 結果

製作技法 孔と直交方向に筋状の蝕像が認められることや、巻き付け始めもしくは巻き付け終りの痕跡と考えられる突起の端面に認められることから、芯棒に軟化した紐状のガラスを 2 ~ 3 回巻きつけることによって製作されたものと考えられる (図 1)。風化が著しく全体が淡黄白色を呈する No.5 についても孔と直交方向にめぐる筋状の蝕像がわずかに認められることから、同じく巻き付け法によるものと推察される。

基礎ガラスの種類 蛍光 X 線分析の結果、風化の著しい資料 No.5 および No.12 を除くと、各資料の化学組成は、 $PbO:29.1\text{--}36.6\%$ 、 $K_2O:7.04\text{--}10.8\%$ 、 $SiO_2:49.3\text{--}51.6\%$ であることから、カリ鉛ガラスに属するものと考えられる。

やや風化の進んだ No.12 は、 PbO を 30.1%、 K_2O を 5.6% 含有することから、保存状態の良い上述の資料と同様にカリ鉛ガラスであると考えられる。風化の影響により K_2O の含有量がやや少ない値を示したものと推察される。カリ鉛ガラスは、風化によって表層部分の K_2O の含有量が著しく減少する傾向が知られている (肥塚 1997)。

本資料中もっとも風化の著しい No.5 については、 PbO を 20.3% 含有するいっぽう、 K_2O の含有量は極めて少ない値を示した。ただし、上述の理由から風化の影響により K_2O の含有量が著しく減少した可能性が考えられる。 K_2O を含まない二成分系の鉛ガラスである可能性も考えられるが、二成分系の鉛ガラスの場合、風化表面では PbO が著しく増加し、 SiO_2 成分が大きく減少する傾向が知られる。本資料は他の資料と比較しても、 PbO の含有量が少なく SiO_2 の含有量が多い値を示していることから、本来は K_2O を一定量含有していたカリ鉛ガラスであった可能性が高いと推察される。

着色要因 本来の色調を確認することができない No.5 を除くと、いずれも淡青色不透明を呈する。これらは着色に関与する成分として Fe_2O_3 を 0.14-0.29%、 CuO を 0.43-0.81% 含有することから、これらの成分によって淡青色を呈するものと考えられる。ただし、 Fe_2O_3 は基礎ガラスの原料となる石英砂などにも由来する可能性があるため、着色材として意図的に添加されたものであるかどうかは不明である。 ZnO を 0.1% 前後含有するという特徴を有する。着色剤として添加された銅原料に由来すると考えられる。

いっぽう不透明感をもたらす要因については特定することができなかった。ただし、一般的な透明のカリ鉛ガラ

スの場合、CaOの含有量がほぼ1%以下であるのに対して、本資料は2-4%前後含有していることから、カルシウムが不透明感に関係している可能性が考えられる。

No.5については他の資料に比べてFe₂O₃含有量がやや多く、CuO含有量がやや少ない値を示した。このうち、Fe₂O₃に関しては鉄分の多い環境で埋蔵されていた場合、風化成生物中に鉄分が多く吸着する傾向があることが指摘されている。カンボジアの土壌は主に鉄やアルミニウムなどの風化残留物を主体とすることから、No.5のFe₂O₃の含有量は本来の値よりも多い高い値を示した可能性が高いと考えられる。いっぽう、CuOに関しては、風化表面で含有量がやや増加する傾向は指摘されているものの、大きく変動することはないことから、本来の値においても少ないものと推察される。また、同様に比較的風化により含有量が変動しにくいと考えられるCaOも少ない値を示している。これらのことから、No.5の本来の色調は他のガラス小玉と異なる可能性が残された。

(3) 考察

クラン・コー遺跡出土ガラス小玉は、巻き付け法によって製作されたカリ鉛ガラスであることが明らかとなった。カリ鉛ガラスは、少なくとも宋代の中国では存在していたことが知られている(安1984)。

カンボジアを含む東南アジア地域では引き伸ばし法で製作された“Indo-Pacific Beads”と呼ばれるガラス小玉が紀元前3世紀頃～17世紀まで流通する。これらのほとんどがアルカリケイ酸塩ガラスである。いっぽう、巻き付け法によるガラス小玉は“Chinese Coil Beads”と呼ばれ、12世紀頃より中国から大量に流入したと言われる(Francis 2002)。今回、クラン・コー遺跡で出土したガラス小玉が中国との関係性の強い巻き付け法によるカリ鉛ガラスであったことは、当該期の交流関係を示す重要な知見である。

いっぽう、中国産のカリ鉛ガラスは日本列島にも流入するが、12世紀頃には国産のカリ鉛ガラスが存在したことが明らかとなっている。当遺跡出土のガラス小玉についても生産地の解明が今後の課題となろう。当該期に東南アジアで流通したガラス小玉の分析事例は少なく、貴重なデータを提示できたものとする。

<参考文献>

安家瑤 1984「中国早期玻璃器皿」『考古学報』1984年第4期

肥塚隆保 1997『日本で出土した古代ガラスの歴史の変遷に関する科学的研究』博士学位論文

Francis, P. 2002. Asia's Maritime Bead Trade. University of Hawaii Press.

No.	色調	比重	重量濃度 (wt%)																備考	
			Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	PbO	Rb ₂ O	SrO	ZrO ₂		SnO ₂
5	白色不透明	3.4	0.39	0.38	4.52	71.2	1.42	0.07	0.63	0.10	·	0.59	0.19	0.03	20.3	·	0.03	0.09	tr	風化により白色化
12	淡青色不透明・白色不透明縞状	3.4	0.89	0.34	1.16	58.6	0.28	5.60	2.38	0.02	·	0.14	0.43	0.08	30.1	·	0.05	·	tr	風化により縞状に白色化
13	淡青色不透明	3.4	2.31	0.27	0.92	51.6	·	10.3	3.88	0.02	·	0.27	0.79	0.14	29.2	·	0.12	0.15	tr	
17	淡青色不透明	3.4	2.64	0.35	0.57	49.3	·	7.04	2.64	0.02	·	0.14	0.48	0.09	36.6	·	0.09	0.04	tr	
21	淡青色不透明	3.4	2.22	0.22	0.75	50.5	·	10.5	3.92	0.01	·	0.28	0.80	0.13	30.4	·	0.05	0.19	tr	
26	淡青色不透明	3.3	2.13	0.14	0.66	50.9	·	10.6	3.94	0.03	·	0.29	0.79	0.11	30.0	·	0.05	0.37	tr	
37	淡青色不透明	3.3	1.96	·	0.54	51.3	·	10.8	4.22	0.03	·	0.28	0.80	0.09	29.9	·	0.04	0.12	tr	
38	淡青色不透明	3.4	1.81	·	0.52	50.4	·	10.6	3.96	0.03	·	0.26	0.81	0.13	31.2	·	0.04	0.23	tr	
40	淡青色不透明	3.4	2.17	·	0.58	51.0	·	10.6	4.03	0.02	·	0.27	0.79	0.12	30.2	0.01	0.04	0.20	tr	
52	淡青色不透明	3.4	3.14	0.27	0.73	50.6	·	10.6	4.09	0.03	·	0.26	0.80	0.12	29.1	·	0.08	0.16	tr	

tr: 定量限界以下

-: 検出限界以下

表1 1号墓出土ガラス小玉の蛍光X線分析結果

No.	色調	比重	重量濃度 (wt%)																備考	
			Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	PbO	Rb ₂ O	SrO	ZrO ₂		SnO ₂
1	黄色不透明	3.9	0.34	0.13	0.51	43.3	·	2.36	1.72	0.02	·	0.33	0.09	·	50.7	0.02	0.14	0.30	0.12	白色半透明部分 黄色不透明部分
			0.64	0.24	1.36	60.7	·	2.30	1.16	0.02	·	0.58	0.06	·	32.2	·	0.07	0.39	0.34	
2	黄色不透明	3.8	0.62	0.31	0.76	44.2	·	3.84	0.68	0.01	·	0.28	0.04	·	39.6	·	0.11	0.33	9.26	
3	黄色不透明	3.8	0.54	0.11	0.71	40.0	·	3.82	0.10	0.01	·	0.37	0.17	·	51.5	·	0.18	0.46	2.07	
4	黄色不透明	3.9	0.16	0.15	1.04	41.7	·	3.73	0.09	0.01	·	0.38	0.19	·	50.7	·	0.07	0.16	1.67	
5	淡青色不透明	3.4	2.27	0.15	0.63	45.2	·	6.40	2.77	0.01	0.17	1.20	1.59	·	39.4	·	0.06	0.22	tr	
6	淡青色不透明	3.4	1.31	·	0.64	47.6	·	5.87	2.65	0.01	·	0.30	1.38	·	39.9	·	0.17	0.26	tr	
7	赤褐色透明	3.7	0.26	·	0.56	46.3	·	5.60	0.31	0.01	·	0.24	0.35	·	46.0	·	0.17	0.21	tr	

tr: 定量限界以下

-: 検出限界以下

表2 表採資料の蛍光X線分析結果

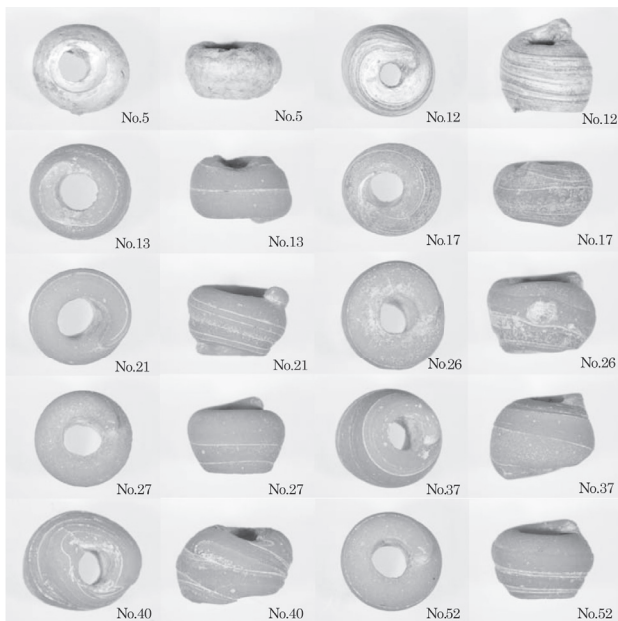


図1 1号墓出土ガラス小玉の顕微鏡写真

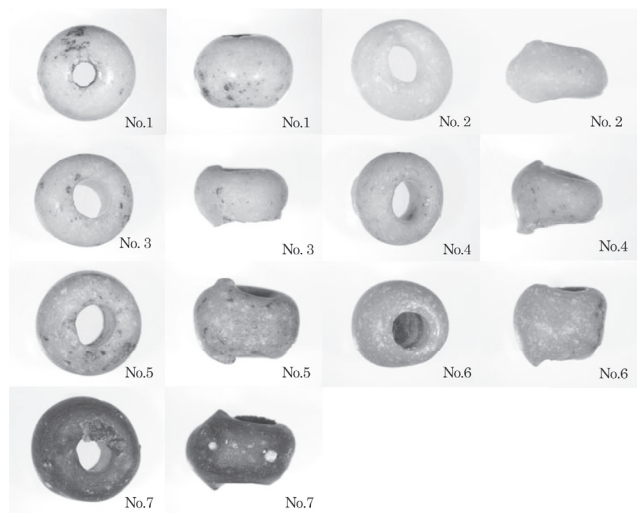


図2 表採資料の顕微鏡写真

<付 論>

今回、クラン・コー遺跡周辺で採集されたガラス小玉についても調査をおこなった。以下にその概要を述べる。

調査した資料は、黄色不透明を呈するガラス小玉4点 (No. 1～4)、淡青色不透明を呈するガラス小玉2点 (No. 5～6)、赤褐色透明を呈するガラス小玉1点 (No. 7) である。

製作技法はいずれも巻き付け法であると考えられる。ただし、No. 1以外は芯棒に軟化したガラス紐を1～2回巻き付けて成形され、表面の研磨はなされないのに対し、No. 1は少なくとも複数回巻き付けて成形され、表面を研磨して仕上げられている (図2)。

基礎ガラスの種類はいずれもカリ鉛ガラスであると推察される。ただし、保存状態が良好であるにもかかわらず、一般的なカリ鉛ガラスと比較すると K_2O 含有量が少ない傾向を示し、やや特異な組成を示すと言える。

黄色不透明を呈するガラス小玉 No.1-4 からは Sn が顕著に検出されたことや、No.2 についてラマン分光分析を実施したところ、 $PbSnO_3$ の特徴を示すスペクトルが得られたことから、着色因子は人工黄色顔料 $PbSnO_3$ であると考えられる。このような着色技法は Indo-Pacific Beads に紀元前から適用されている技法である。中国や日本で流通するカリ鉛ガラスにこのような着色技法を適用した例は知られていない。生産地の解明が課題となろう。

淡青色不透明を呈するガラス小玉 No.5、No.6 は銅イオンによって淡青色を呈するものと考えられる。ただし、上述の1号墓出土品と異なり Zn は検出されなかった。着色材として利用された銅原料が異なる可能性がある。また、これらのガラス小玉も CaO を2%前後含有する。カルシウム成分が不透明感に関与している可能性が考えられる。

赤褐色透明を呈するガラス小玉 No.7 は着色に関与する成分は極めて少ないものの、 CuO を0.35%含有する。金属銅コロイドによる着色の可能性はある。

これらのガラス小玉は上述の出土品と製作技法や基礎ガラスの種類は同じであるものの、大きさや形態、着色材の選択など異なる点も多い。製作された時期や場所、もしくはその両方が異なる可能性が考えられる。

2 金属製品

クラン・コー遺跡の発掘調査において鉄製小刀2点、青銅製と考えられる耳飾2点の合計4点の金属製品が出土している。地中から出土した金属製品は急激な環境変化により、発掘後に腐食が進行することがある。そこで、出土した金属製品は、乾燥状態で酸素に触れないように一時保管し、材質や状態に応じて更なる腐食が進行しないように適切な保存処理を施す必要がある。今回、クラン・コー遺跡出土金属製品について保存処理を実施した。以下、内容について報告する。

(1) 保存処理前調査

出土遺物を適切に保存処理するには、その材質や構造を調査し、現状を正確に把握する必要がある。今回、クラン・コー遺跡出土金属製品の保存処理に先立って、顕微鏡観察およびX線透過撮影を利用した内部構造調査、蛍光X線分析法による非破壊材質調査を実施した。ただし、本調査で実施した蛍光X線分析法は非破壊法であり、得られる知見は資料の腐食表面に関するものである。そのため、測定結果は資料に含まれる各成分の本来の含有量を示すものではない。

顕微鏡観察およびX線透過撮影の結果、小刀および耳飾のいずれにも進行性の腐食を示唆する腐食生成物は認められなかった。ただし、小刀の刃先部分や耳飾の表層部分は各所にX線の吸収が小さい箇所が存在し、脆弱化しているものと推察される(図3)。このことから強化処置を施すべきと判断した。なお、耳飾は断面円形の棒状の芯棒に紐状の金属を巻き付けて製作したように見える。

蛍光X線分析の結果、小刀2点からは主成分の鉄(Fe)以外に、珪素(Si)、チタン(Ti)が検出されたが、これらは表面に付着した土壌成分と考えられる(図4)。筒状金具部分についても同様の結果であった。

耳飾については、主成分は銅(Cu)である。ただし、錫(Sn)はほとんど検出されず、かわりに亜鉛(Zn)が検出された。また、芯部分と表面部分で検出される成分にわずかに違いが認められた。表面部分では微量の鉛(Pb)およびビスマス(Bi)が検出されたのに対し、芯部分では検出されなかった(図5)。

(2) 保存処理

① 小刀

観察の結果、安定な腐食生成物に覆われており、ハロゲン化物に起因する新たな腐食が進行する可能性は低いと考えられたため、安定な腐食生成物の層を破壊しないよう最低限のクリーニングとして、筆、竹串、メス、グラインダーなどを用いて表面に付着した土粒子を除去した。クリーニングが完了した後、強化処置として20%濃度のアクリルエマルジョン Paraloid NAD-10 を3回減圧含浸した。

② 耳飾

小刀と同様に、耳飾も表面が安定な腐食生成物に覆われており、新たな腐食が進行する可能性は低いと考えられたため、安定な腐食生成物の層を破壊しないよう最低限のクリーニングを実施した。銅および銅合金は鉄と比較して柔らかく傷がつきやすいため、クリーニングにグラインダーは使用しなかった。

銅および銅合金の新たな腐食を防止する方法としては、BTA(Benzotriazol)を用いた安定化処理が有効である。この方法は、内部に残存する新鮮な金属部分とBTAを反応させて安定な層を作ることによって腐食の進行を防止する方法である。今回は、クリーニング完了後にBTA 2%エチルアルコール溶液に24時間減圧含浸し、安定化を図った。

最後に強化処置として、5%濃度のアクリル樹脂 Paraloid B72 (アセトン・トルエン溶液)を2回減圧含浸した。

(3) 保管

金属製品は理想的には低湿度で酸素に触れないような環境下で保管することが望ましい。今回は特殊な不透過性フィルムで作られた袋に脱酸素剤を入れることにより相対湿度10%以下、酸素濃度0.1%以下を維持できるシステムを採用した。

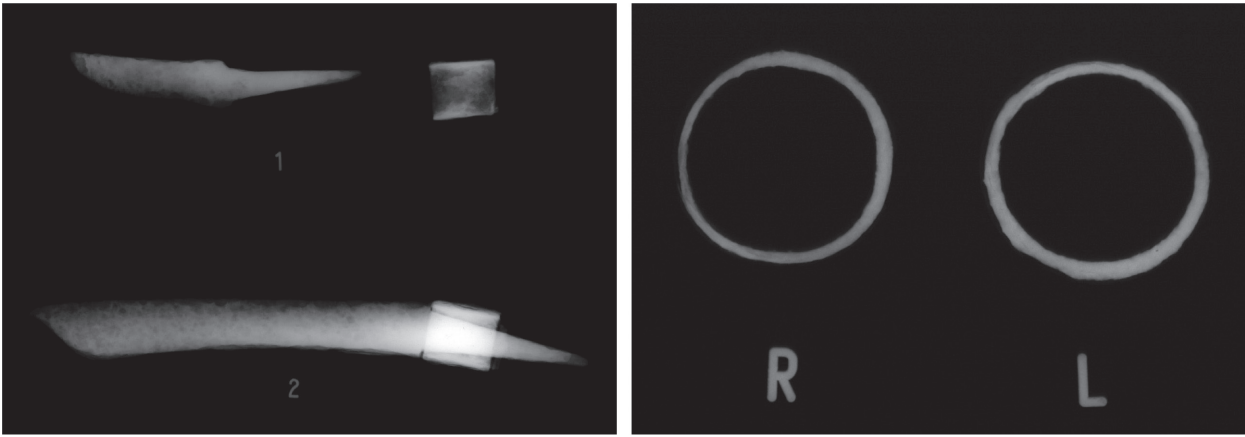


図3 1号墓出土遺物 X線透過画像（左：小刀、右：耳飾り）

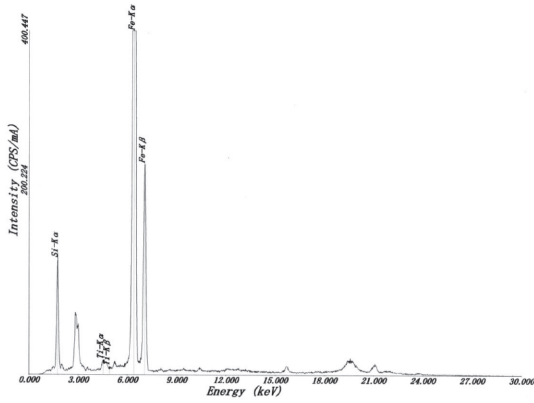


図4 小刀の蛍光X線スペクトル

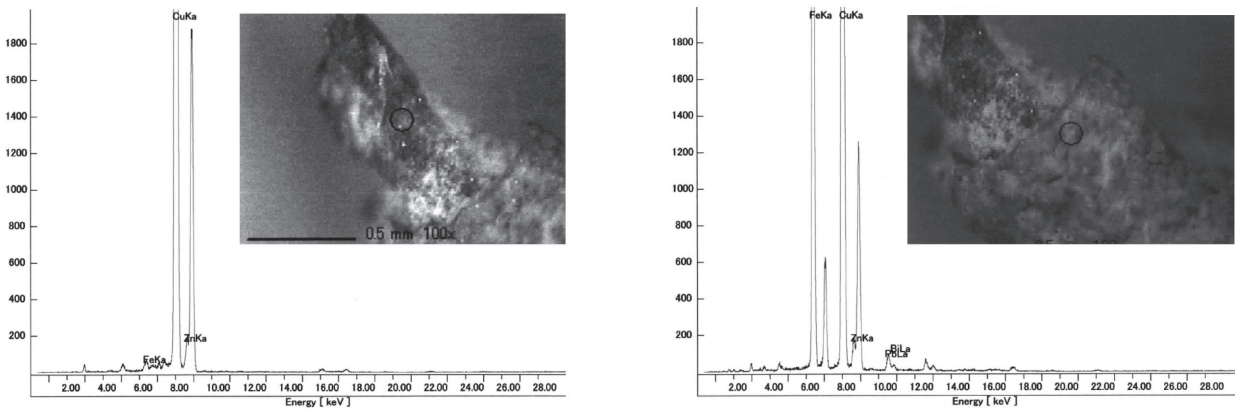


図5 耳飾りの蛍光X線スペクトル（左：芯部分、右：表層部分）