

Synchrotron X-ray Fluorescence Analysis of Relics Found at the Mietsu Naval Facility Site in Mid of 19th Century in Saga, Japan

Masaaki TABATA,¹ Kazushi SUMITANI,² Kotaro ISHIJI,² Tatu MAEDA³
and Mitsuru NAKANO³

¹ Saga University, ² Kyushu Synchrotron Light Research Center and ³ Board of Education, Saga

幕末・明治初期の三重津海軍所跡からの 発掘遺物のシンクロトロン蛍光X線分析

田端正明,¹ 隅谷和嗣,² 石地耕太郎,² 前田達男,³ 中野充³

¹佐賀大学、²九州シンクロトロン光研究センター、³佐賀市教育委員会世界遺産調査室

Keywords: X-ray fluorescence analysis, relics, copper products, crucibles, ceramics, coal, shipyard

Abstract

Saga World Heritage office excavated and investigated the Mietsu Naval Facility Site in Saga, Japan where a steamship Ryofu maru was constructed for the first time in Japan. Wooden remains is the oldest dry-dock in Japan, and the relics of copper products, crucibles, ceramics and coal were found that were used in the the Mietsu Naval Facility Site.

The materials found at the Mietsu Naval Facility Site were analyzed by X-ray fluorescence method at BL07 in Kyushu Synchrotron Light Research Center, Saga, Japan. Synchrotron beam was irradiated to different places of the same sample with a spot of 1 mm² with 30 keV for 20 min. Copper products were classified to three kinds: high purity of copper with trace other metals, copper products containing zinc or tin. The composition of metal copper attached to crucibles was compared with other copper products based on the ratio of Fe/Cu, Zn/Cu, Pb/Cu, Sn/Cu. Similarly, the composition of coals was determined and their origins were discussed by comparing the ratio of Fe, Rb, Sr, Y, Zr. Copper products were mainly bronze containing 20-% Zn) with a few percents of Sn. Some copper products were high purity with low Zn, Sn. Trace spots remained on crucibles contained Cu and Zn (20%) and Sn (less than 1%). Ceramics and crucibles contained mainly Zn, Fe. The composition of coals found at Mietsu was compared with coals collected at the site described in old literature.

要旨

佐賀市教育委員会文化振興課世界遺産調査室は佐賀市川副・諸富町で幕末から明治初期にかけて使われた三重津海軍所跡の発掘調査を行った。三重津海軍所跡は遺構として現存するものでは日本最古の木造ドライドックの遺構であることが確認され、そこから、銅製品、ルツボ、鉄滓、石炭、磁器などが発掘された。三重津海軍所跡からの出土品、特に銅製品及び銅付着ルツボ、石炭を放射光施設（佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター、BL07）で微量金属の蛍光 X 線分析を行なった。測定結果の解析によって当時の造船所での作業内容と船の建造、修理のための技術と石炭の搬入地等を検討した。銅製品や銅を溶かすために用いたルツボに付着した銅については、Fe/Cu, Zn/Cu, Pb/Cu, Sn/Cu から銅の純度や製品の違いを調べた。いくつかの出土品は高純度の銅製品であったが、主に Zn を含む真鍮であった。蒸気船に用いた石炭については、文献に記載してある産地から石炭を採取し、出土した石炭と Rb, Sr, Y, Zr の濃度比を比較した結果、かなりの類似性があった。

1. はじめに

佐賀市世界遺産調査室は佐賀市川副・諸富町で幕末から明治初期にかけて使われた三重津海軍所跡の発掘調査を行った。三重津海軍所跡は遺構が現存するものでは日本最古の木造ドライドックの遺構が確認され、そこから、銅製品、ルツボ、鉄滓、石炭、磁器などが発掘された。三重津海軍所跡は、日本独自の在来技術を用いた修船施設であり、日本が自力による急速な近

代化を成し遂げたことを証明する要素の一つであるとの理由で、幕末から明治にかけての様々な産業遺跡群「九州・山口の近代化産業遺産群」に加えられ、世界遺産暫定一覧表に追加登録された（平成 21 年 1 月）。佐賀藩は 1859 年に三重津海軍所を設置し、独自の海軍伝習を行った。佐賀藩海軍は、オランダから電流丸を購入し、後には幕府から「観光丸」の運用を委任され、次第に充実したものとなっていった。ついには、蒸気船「凌風丸」を完成させた。まさに、三重津は近代日本海軍の発祥の地である[1]。

本研究では、三重津海軍所跡からの出土品、特に銅製品及び銅附着ルツボ、石炭を放射光施設（佐賀県立九州シンクロトン光研究センター、BL07）で微量金属の蛍光 X 線分析を行なった。測定結果の解析によって当時の造船所での作業内容と船の建造、修理のための技術と石炭の搬入地等を検討した。銅製品や銅を溶かすために用いたルツボに附着した銅については、Fe/Cu, Zn/Cu, Pb/Cu, Sn/Cu から銅の純度や製品の違いを調べた。蒸気船に用いた石炭については、Fe, Rb, Sr, Y, Zr の濃度比から産地を検討した。これらの結果より、三重津海軍所で行われた作業について考察した。

2. 測定

九州シンクロトン光研究センターBL07(5keV～35keV)で、シリコンドリフト検出器(SII Nano Technology USA Inc. Vortex-EM)を用いて蛍光分析を実施した。ビームサイズは 1.4mm (W) x 0.5mm (H)である。測定試料は、三重津海軍所跡で製造された銅製品や、銅を溶かしたルツボ、蒸気船に使われた石炭、及び鉄滓・鉄塊である。二つのレーザービームで試料への照射ビーム位置を決めた。測定強度は表面形状によって変化するので、入射光強度が同じになるように相対強度に換算した。銅製品の蛍光 X 線分析の様子を図 1 に示す。矢印の左側から照射 X 線が赤いスポットにあたり蛍光 X 線が放出され、右側の矢印の方向に進み検出器に達する。

3. 結果

3. 1 銅出土品

海軍所跡の発掘調査で種々の銅製品が出土した。船の船底の修理に用いたと思われる、ビスやビス受け、大きな銅製釘、銅板の破片である。一方、用途は不明であるが綺麗な銅製品や装飾に使われたとも思われるセラミックに銅の小さな玉を埋め込んだものもあった。これらの蛍光 X 線分析(XRF)を行った。XRF スペクトル測定と銅製品において検出された金属のうち鉄(Fe)、亜鉛(Zn)、鉛(Pb) 錫(Sn)の銅(Cu)に対する成分比を求めた(図 2,3)。

図 2 に示される出土した銅製品は銅以外に亜鉛、錫を含有する。図 3 から次のことが分かる。1) 図 1 示す銅製品は亜鉛の相対強度が高く(18.8%)、錫(1.5%)を含

有する真鍮製品である。鉛の含有量は少ない。同じように銅の塊も高い亜鉛濃度であった(16%)。錫も 3.6%含まれている。銅塊は断面が残されているので、銅を溶解し鑄型で成型した後に切除した残りと思われる

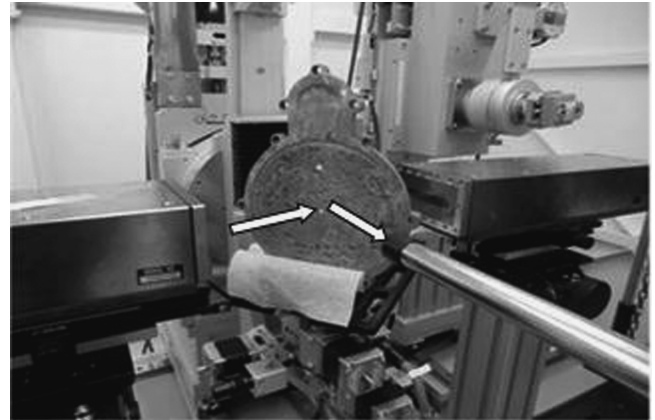


図 1. BL07 における蛍光 X 線分析測定

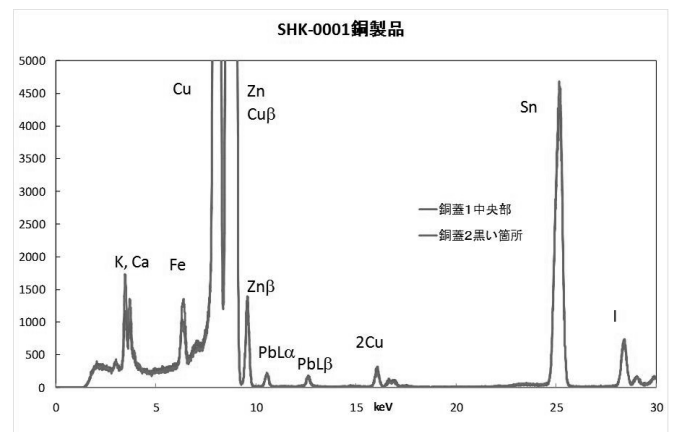


図 2. 上記出土銅製品の XRF

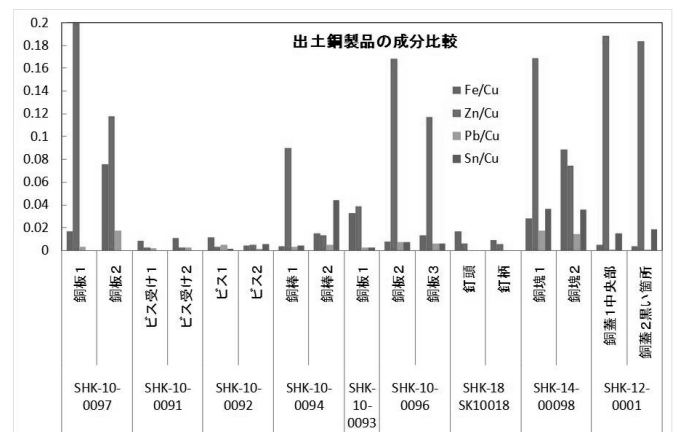


図 3. 出土銅製品の成分比

る。2) 銅板でも亜鉛の含有量が高い。10%以上の含有である。しかし、錫の含有量は低い。3) 一方、修理用と思われる銅製のビスやビス受け、釘の頭や柄などは、銅以外の成分の含有割合は少ない。高純度の銅製品である。船の修理用などに使う銅は高純度であり、それ以外の部品には真鍮が使われたと考えられる。白いセラミックに小さなボール状の銅を埋め込んだものが出土した(図4)。表面は緑または白色に変色しているが、蛍光 X 線分析してみると 20%の亜鉛を含む真鍮であった。鉄が 0.1%で錫と鉛の含有量は少なかった。磁器部分は銅と亜鉛が 0.1%以下含まれていた。装飾品かもしれない。

3. 2 ルツボ

3. 2. 1 銅付着ルツボ

金属生産の結果、大量に発生する廃棄物を投棄するために掘削されたと考えられる大型(長軸 8.0 m、短軸 7.0 m)の土杭を検出した。その場所からルツボが多数出土している。ルツボの内側には緑色の斑点が残っていたので、斑点や変色したルツボの部分で蛍光 X 線分析法で調べた(図 5)。銅の付着量に差はあるが、銅以外には亜鉛を含有している。亜鉛含有量が 20-30%であるので、緑の斑点は真鍮製品を製造したときの残渣と思われる。一方 SHK-10-0058 の斑点では錫の含有量が 51%と高い。青銅製造の痕跡かあるいは錫が濃縮して残っていたと思われる。SHK-10-0067 の付着物中の銅の含有量は少ない。その結果付着銅 1 では Zn/Cu の値が 1.6 を示した。これはルツボ中の亜鉛の濃度の影響である。

このように、ルツボ付着物は主に真鍮製品を製造した痕跡と思われる。しかし、一方では付着物は製造した銅製品の組成を示さず、付着銅の量が少なければルツボの成分が相対的に高くなる。更に、難溶性の錫化合物は銅を溶解し、鋳型に移した後にルツボに付着して残りやすくなると考えられる[2]。

3. 2. 2 ルツボの組成

銅が付着していたルツボの銅以外の箇所での蛍光 X 線分析を行った。いわゆるルツボのセラミック素材(陶土)を調べた。図 6 に示すように亜鉛が多い。次は銅、鉄である。ルツボが赤く変色している箇所は鉄が多かった。酸化鉄である。白色部には高濃度の錫が多かった。その箇所は銅も高濃度であったので、銅製造時に付着したものと考えられる。耐火物であるので、Sr, Y, Sn が微量元素として含まれていた。Y が一番少なく、Sr と Zr の濃度比は $Sr \geq Zr$ または $Sr \geq Zr$ であり、ルツボに依存した。しかし、Zr/Y の比はほぼ一定であり、Sr/Y の比がルツボによって大きく変化した。ルツボの耐火温度を上げるためにはアルミナ Al_2O_3 を加え珪酸を少なくする。従って、Sr 含有量の変化はルツボの耐火性を上げるために素材が変化した

ためと考えられる。Zr と Y の存在割合は一般的な陶土では一定と考えられる。

3. 3. 磁器碗(染付碗)



図 4. 白い磁器に銅が埋め込まれた製品

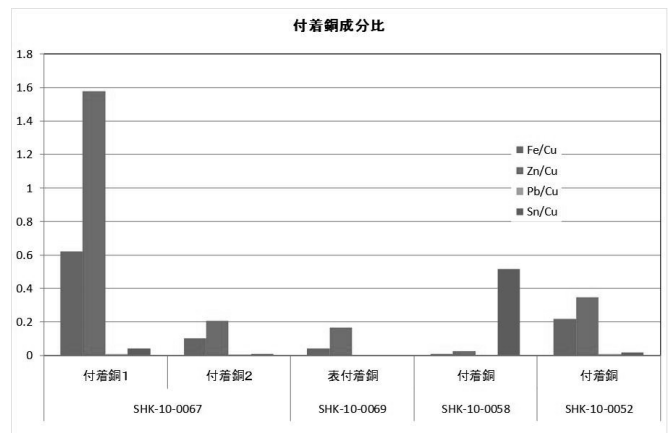


図 5. ルツボ付着銅の成分比較

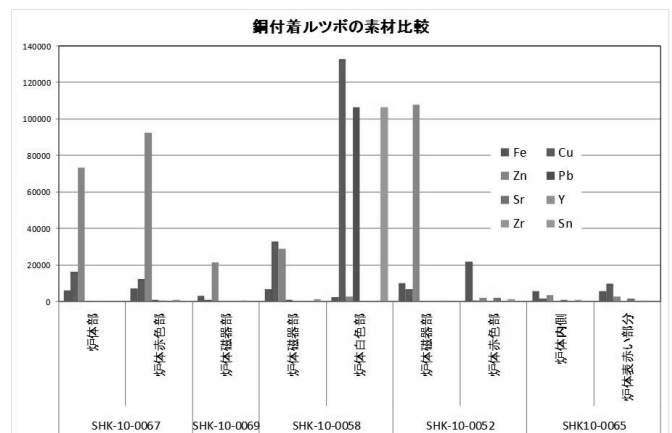


図 6. ルツボ素材の比較

三重津海軍所跡からは特注品と考えられている文字名を有する磁器（染付碗）が多数出土した。海軍所で艦載食器等に使われていたものと考えられる。その一つを蛍光分析した。佐賀藩が 1858 年に「船手稽古所」を設置し、佐賀藩独自の海軍伝習（三重津海軍所）を行った名残りの「船」という文字がはっきりと分かる。「船」という文字のほか、磁器の表面、及び欠けた断面について調べた（図 7,8）。碗のそれぞれの箇所における主な化学成分(Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Sr, Y, Zr)の含有量を図 8 に示す。碗の文字は Mn, Fe, Co の含有量が高い。佐賀では江戸時代から磁器生産が盛んであるので、焼き物の絵付け、磁器の組成については、有田の手法が使われたと考えられる。青絵の「船」という文字は呉須である。青い着色は Co による。磁器の部分には鉄の含有量が高い。鉄が多くなると磁器の部分は少し灰色を帯びる。真っ白でないのもそれほど高級な磁器でないと考えられる。碗の欠けた箇所は鉄の含有量が他の元素に比べて多い。碗の表面は釉薬を使うので、磁器の本来の素地よりも Fe の含有量が少なくなっている。磁器の素材を示す Sr, Y, Zr の割合は $Sr > Zr > Y$ の一般的な土の成分となっている。但し、先に述べたように、白い磁器であるので Fe の含有量は他のルツボなどと比べて少ない。

3. 4 石炭

三重津海軍所には幕府の「観光丸」はじめ佐賀藩海軍がオランダから購入した「電流丸」や佐賀藩みずから完成させた「凌風丸」等の蒸気船が出港していたので、燃料として石炭が使われた。石炭は発掘遺構から多数出土した。三重津海軍所跡の石炭は、佐賀藩の反射炉跡地などから出土したものと違うことを先の論文で触れたが[3]、その後の調査結果、反射炉跡地からの出土した石炭は黒鉛であったので、木炭が鉄の製造過程で変化したことが分かった。本研究では、三重津海軍所跡からの石炭試料をいくつか測定し、更に、古文書には「佐賀藩では蒸気船運用のため多久領内の炭坑（佐賀県武雄市北方周辺）で石炭の調達を行った」との記録があるので[4]、北方町周辺の石炭層から試料を採取し、出土した石炭の組成と比較した（図 9）。

石炭には Fe の含有量が一番高い。しかし、Rb/Y, Sr/Y, Zr/Y の割合を比較すると次のことが分かる。① 三重津海軍所跡 SHK-14 トレンチから出土した石炭と北方町周辺の熊副（クマソエ）裏山から採取した石炭とはそれらの元素組成割合が非常に類似している。Rb/Y < Zr/Y < Sr/Y, である。Rb の割合が少なく、Sr が一番多い。② SHK-13 木組護岸出土石炭は Rb/Y と Sr/Y の割合がほぼ同じで、Zr/Y が少し高い。これは、浦田遺跡から採取した石炭の Rb/Y, Sr/Y と似ているが、浦田遺跡採取石炭の方が Zr/Y が 2 倍ぐらい高い。SHK-13 木組護岸出土石炭は浦田遺跡石炭と類似して

いるが、完全一致は見られない。①の類似性より、SHK-14 トレンチの石炭は熊副裏山採取石炭と良く似ている。一方 SHK-13 木組護岸出土石炭は浦田遺跡の



図 7. 出土した磁器碗。赤いスポットはレーザー光線の位置。X線はもっと小さいスポットである。

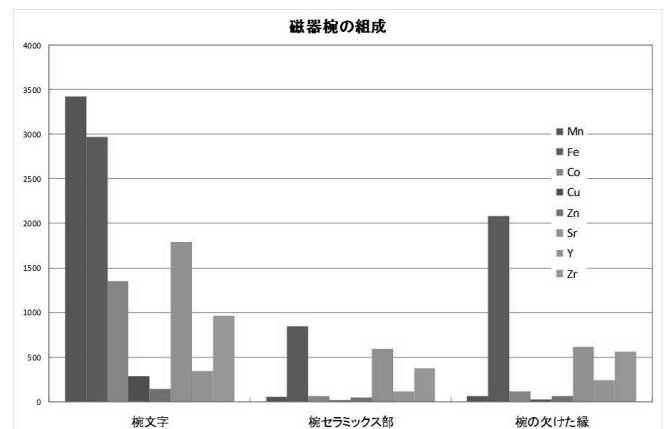


図 8. 磁器碗 (SHK-18-158) の組成比較

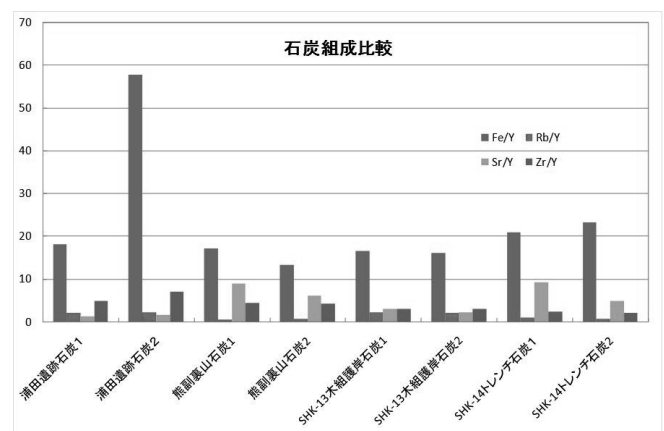


図 9. 石炭の Y に対する組成比

石炭と類似している。従って、古文書に記述してある石炭が使われた可能性が高いと考えられる。

4. まとめ

本研究では、世界遺産候補として登録されている、佐賀の三重津海軍所跡地から出土した、銅製品、ルツボ、磁器、鉄滓および石炭について蛍光分析を行った。30keV の照射エネルギーで測定したので、Ar(2.957 keV)から Sn(25.271 keV) までの元素が測定可能であった。特に高エネルギー側の元素を高感度で測定できた。その結果、銅製品の考察には欠かせない Sn の検出や、粘土微量成分である Sr, Y, Zr について考察が可能となった。更にビームサイズが 1 mm² 以下であるので、ルツボに付着した微量の痕跡の銅や焼き物に書かれた文字を周りの成分に影響されことなく分析することが出来た。その結果、次のことが明らかになった。

- ①銅製品は真鍮が多かった(10-30%Zn 含有)。それらには 4%程度の Sn がふくまれていた。
- ②ビスやビス受け、釘は純度が高く、Fe, Zn, Sn の含有量も少なかった。
- ③銅製品を作るときに用いられたルツボには銅の痕跡があった。それらは同様に Zn が 20%が検出された。真鍮製品を製造するときの溶解に使われたと考えられる。いくつかの銅付着部には高濃度の Sn が検出された。これらは Cu の 50-80%の Sn がふくまれており、Zn の含有量も少ないので、銅製品の付着遺物でなく、Sn 化合物だけが残渣として安定に残ったと考えられる。
- ④ルツボには Zn が多い。次は Cu, Fe である。ルツボが赤く変色している箇所は酸化鉄である。白色部には高濃度の Sn が多かった。その箇所は銅も高濃度であったので、銅製造時に付着したものと考えられる。耐火ルツボであるので、Sr, Y, Sn が微量元素として含まれており、Y が一番少なく、Sr と Zr の濃度比は同じか、少し差がありルツボに依存した。
- ⑤磁器碗には呉須を用いた「船」の文字があり、素地は Fe が少し含まれている白磁であった。
- ⑥出土した石炭は、古文書に書いてあるように佐賀県武雄市北方町周辺のものを使った可能性が極めて高い。

以上のように三重津海軍所では、主に真鍮を用い、ビスや釘は高純度の銅を用いて製造していたことが分かった。ルツボに残された金属の痕跡も真鍮が多く含まれていた。海軍所を特徴づける文字銘入磁器の陶土や釉薬の成分を明らかにすることが出来、蒸気船の石炭は佐賀の炭坑から供給されていた可能性が高いことが分かった。

幕末の佐賀の三重津海軍所跡では、外国から取り入れ学んだ蒸気船の技術を日本の在来技術と融合させて、在来技術と佐賀の技術を駆使して、造船や船の修理を行った。また、蒸気船の燃料には地元の石炭が用いら

れた[5]。まさに、外国の技術と融合した在来技術の著しい躍進の 때가、佐賀の三重津海軍所で始まったと考える。窯業と石炭はその後佐賀の重要産業として発達した。

謝辞

武雄市北方町での石炭サンプル採取は、原田保則氏（武雄市教育委員会）および樋渡拓也氏（武雄市子ども部）の同行のもとで実施した。

文献

- [1] 川副義敦、佐賀藩、現代書館、2010.
- [2] 伊藤幸司、“ルツボに残る金属成分の解釈”日本文化財学会第 26 回大会発表ポスター縮小版、2009.
- [3] International Symposium on History of Indigenous Knowledge ISHIK 2011, p.36-41 (ISBN 978-49905392-1-7).
- [4] 村上隆、「金・銀・銅の日本史」、岩波新書、2011.
- [5] 多久家文書「役所日記」、多久市立郷土資料館所蔵、安政 2 年(1858) 10 月 9 日.