



九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1304041P

BL番号：07

(様式第5号)

三重津海軍所跡(佐賀)において出土したルツボに付着した痕跡物質のシンクロトロン蛍光 X 線分析

English Synchrotron X-ray Fluorescence Analysis of Trace Materials Attached on Crucibles Found at Mietsu Naval Facility Site in in Saga, Japan

田端 正明
Masaaki TABATA

佐賀大学大学院工学系研究科
Faculty of Science and Engineering, Graduate School of Saga University

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

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から出土したルツボ、銅製品、磁器などの局所蛍光 X 線分析を佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター、BL07)で行った。ルツボに付着した数 mm の大きさの付着物の成分の分析から、純銅、真鍮、青銅が製造されたことが分かった。小型ルツボの付着物は青銅または真鍮が多く、大型転用ルツボの付着物は純銅であった。製造する銅製品によってルツボが使い分けられていた。銅製品(板、棒状、湯滴)では青銅が多く、純銅製は釘と1種銅板のみであった。大きな転用ルツボで溶解された純銅は、フナクイムシ付着防止のために船の喫水線以下に貼られた銅板製造に使われたと推定される。

(English) Relics (crucibles, copper products and porcelains) found at the Mietsu Naval Facility Site were analyzed by X-ray fluorescence method at BL07 in Kyushu Synchrotron Light Research Center, Saga, Japan. Traces of a few mm in size glued on small crucibles were mainly brass and bronze, but traces on the large crucibles were pure copper and the content of tin was low. Most of copper products were brass, and nails and sheets were pure copper. Therefore the large crucible was used to produce pure copper products and the small crucible was for the production of brass. It is assumed that the pure copper products was used to replace wound copper sheets with new ones at the bottom of ships.

2. 背景と目的

三重津海軍所跡(佐賀市川副・諸富町)は安政6年(1859年)に佐賀藩が設置した藩船運用施設で、オランダから購入した蒸気船「電流丸」や佐賀藩が製作した「凌風丸」等の修繕等が行なわれたと考えられる。佐賀市教育委員会が実施した発掘調査の結果(平成21~24年度)、日本最古の木造ドライドックであることが確認され、釘や鋸、座金等の金属製品のほか、坩堝、羽口、鋳型、炉壁のような多量の金属生産関連遺物が出土した。同跡地は平成25年3月には国史跡に指定された。更に、世界遺産暫定一覧表に追加登録された(平成21年1月)のを機に、「世界遺産登録」目指して佐賀市、佐賀県で調査が進められている。

本研究では、三重津海軍所跡からの種々の出土品、特に鉄製品や銅製品、ルツボの分析により、三重津海軍所で行われていた作業内容、鉄製品や銅製品の製造技術、原料の調達等を解明する。今までの分析結果、高純度の鉄や銅製品ほか真鍮、青銅及び磁器が使われてことが明らかになった。今度の測定では、ルツボに付着した痕跡物質の化学成分を分析する。ルツボの種類ごとに付着成分をまとめ、大型転用ルツボと小型ルツボの用途の違い、並びに出土銅製品の成分との比較により当時の造船所で

の作業内容と船の建造・修理技術を検討する。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

本研究の目的は数ミリの大きさにルツボに付着している痕跡の化学成分を同定して、付着物成分より坩堝の用途を推定することである。ルツボの内側に残っていた斑点や変色したルツボの部分を変光X線分析法で調べた。ルツボの形から推定された容積は20 mL, 70 mL, 150 mL, 300 mL, 2500 mLと多岐にわたる。ルツボの大きさと付着物の分析結果を比較し、ルツボの用途について検討した。

BL07で、励起エネルギー30 keV、シリコンドリフト検出器(SII Nano Technology USA Inc. Vortex-EM)を用いて変光X線分析を実施した。ビームサイズは1.4mm (W) x 0.5mm (H)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。

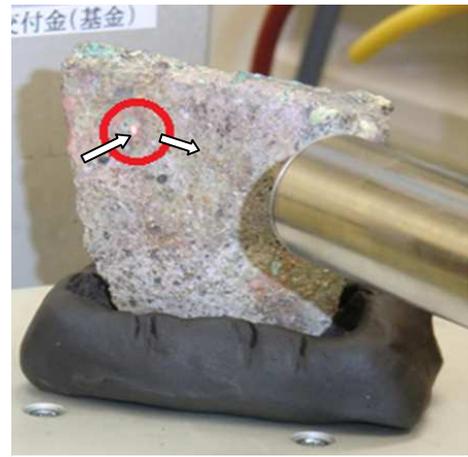


図 1. BL07 における坩堝付着物の変光X線分析測定。レーザー光があっている箇所が銅付着物。右側の筒は変光検出器

4. 実験結果と考察

付着物の変光X線スペクトルを図2に示す。付着物は銅以外に多量の亜鉛を含み、微量の鉛、銀、錫が検出された付着物がないルツボ本体には鉄、亜鉛のほか、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウムが含まれていた。付着物の分析から製造した銅製品の組成を推定するために、銅に対する含有元素の強度比を求めた。Fe/Cu, Zn/Cu, Pb/Cu, Sn/Cu であるした(図 3)。亜鉛含有量が 20-30%である緑の斑点は真鍮製品を製造したときの残渣と思われる。容量が小さなルツボには真鍮か青銅が付着していた。鋳型製作工具に使われた真鍮は容量の小さな坩堝に溶かして製造したと考えられる。一方、容量の大きな大型転用ルツボ(2500mL)には純銅が付着していた。涼風丸の建造には船底の喫水線以下には銅板が必要であった。「佐賀藩海軍史」には文久3年(1863年)3月に三重津と精錬方において行われた「蒸気船凌風」すなわち「御召浅行小蒸気船」の建造に関する評議が記録されている。そこでは、精錬方は銅板(百八十枚(長四尺、巾一尺三寸、厚二厘四毛))を調達するために、銅板・釘代として式百八拾両を見積もっている。涼風丸の銅板は購入した可能性が高いが、電

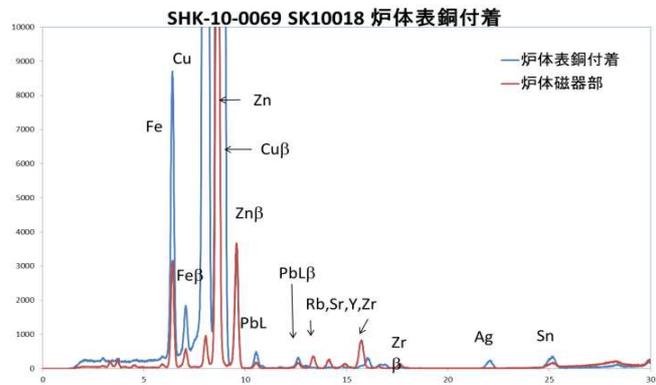


図 2. 上記出土銅製品の XRF, 付着物には銅が多い、付着していない箇所は亜鉛が多い。

は純銅が付着していた。涼風丸の建造には船底の喫水線以下には銅板が必要であった。「佐賀藩海軍史」には文久3年(1863年)3月に三重津と精錬方において行われた「蒸気船凌風」すなわち「御召浅行小蒸気船」の建造に関する評議が記録されている。そこでは、精錬方は銅板(百八十枚(長四尺、巾一尺三寸、厚二厘四毛))を調達するために、銅板・釘代として式百八拾両を見積もっている。涼風丸の銅板は購入した可能性が高いが、電

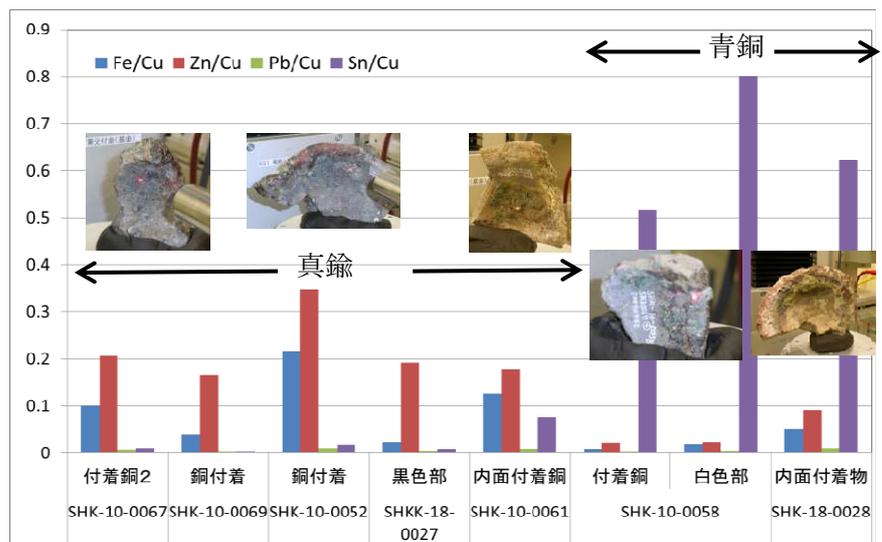


図 3. 小型坩堝の付着物組成

流丸の銅板張り替えが三重津で行われているので、大きな大型転用ルツボは船渠の銅板張り替え用の銅製品の溶解に使われた可能性が高い。

以上の結果より、ルツボの大きさと付着物の組成を比較すると、容量が小さなルツボには真鍮か青銅が付着していた。一方、容量の大きな大型転用ルツボ(2500mL)には純銅が付着していた。容量の小さいルツボは真鍮や青銅製の小さな製品の製造に使われ、大きな大型転用ルツボは多量の銅を必要とする船渠の銅製品の溶解に使われた可能性が高い。錫の含有量が 51%と高い付着物のあるルツボもあった(試料 147)。青銅製造の痕跡かあるいは難溶性の錫化合物が残ったためとも思われる。更に、付着銅の量が少ないときは分析結果にルツボの成分の影響が表れ、製造した銅製品の組成を示さないこともある。(試料 149)の付着物では 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。

5. 今後の課題

局所領域を非破壊で測定するというシンクロトロン光の特徴を生かした蛍光 X 線分析を行うことができた。含有割合を濃度として表したかったが、試料と同じようなものの標準物質が手に入らないことと、シンクロトロン光の蛍光 X 線スペクトルの重なる分割ができないので、含有割合を相対強度で表した。付着物の定性的表現にならざるを得なかった。しかし、誤差は数パーセント位である。

6. 参考文献

- 1) 佐賀市教育委員会、佐賀市重要産業遺跡関係調査報告書第 1 集「幕末佐賀藩三重津海軍所跡」2012
- 2) 佐賀市教育委員会、佐賀市重要産業遺跡関係調査報告書第 3 集「幕末佐賀藩三重津海軍所跡」2013

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- 1) 佐賀市教育委員会、佐賀市重要産業遺跡関係調査報告書第 5 集「幕末佐賀藩三重津海軍所跡」2014、掲載予定。
- 2) 田端正明、基調報告「シンクロトロン、三重津海軍所跡に挑む」(7月13日、2013)、報告書発刊予定 2014。

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

局所分析、蛍光 X 線分析、発掘遺物

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2013年度実施課題は2015年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期： 2014 年 10月)