



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：2112139P

BL番号：07

(様式第5号)

幕末期の三重津海軍所跡（佐賀市）および恵美須ヶ鼻造船所跡（萩市）の出土銅製品の組成比較：
日本の在来技術と外国技術の違い

Comparison of the Chemical Composition of Copper Products Excavated from the the Miezu Naval Facility site (Saga) and the Ebisugahana Shipyard site (Hagi): Difference between Japanese Indigenous Technology and Foreign Technology in the late Edo Period

田端 正明
Masaaki Tabata

佐賀大学理工学部
Faculty of Science and Engineering, Saga University

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

幕末期の三重津海軍所跡（佐賀市）から出土した銅製品の化学組成を九州シンクロトロン研究センター、BL07で蛍光X線分析法により求めた。三重津海軍所跡から出土した銅板の組成のうち、ビスマス(Bi)の含有量が多い試料(0.045%、0.063%)とそうでない試料(0.000%)があった。一方、同時期にオランダで建造された開陽丸の銅板全てにBiが検出された(平均値=0.045%)。当時の銅製品におけるBiの含有量を確認するために、幕末期に洋式帆船を建造していた恵美須ヶ鼻造船所（萩市）から出土した銅釘35点を同様に分析した。その遺跡の釘については、12点にBiが含まれていなかったが(0.000%)、他の釘には微量のBi(平均値=0.016%)が含まれていた。また、別子銅山で製作された銅製品にはBiは少なく(<0.01%以下)高純度の銅製錬が行われていた。従って、三重津海軍所から出土した銅製品は、外国船の修理時の銅板遺物と日本製銅板が混在していると考えられる。更に、恵美須ヶ鼻造船所で使用された銅釘は開陽丸よりもBiの含有量は少なかった。当時の日本製の銅製品には外国製よりもBiが少なかったと推定される。

The chemical compositions of copper products excavated from the Mietsu Naval Facility Site (Saga City) in the late Edo period were determined by X-ray fluorescence analysis at the Kyushu Synchrotron Research Center (Saga SL), BL07. Among the compositions of copper plates excavated from the Miezu Naval Facility Site, some samples had high bismuth (Bi) content (0.045 % and 0.063 %) and others did not (0.000 %). On the other hand, Bi was detected in all copper plates of the Kaiyo-maru, which was built in the Netherlands during the same period (average value = 0.045 %). To confirm the Bi content in copper products of the period, 35 copper nails excavated from the Emisugahana shipyard (Hagi), where Western-style sailing ships were built at the end of the Edo period, were analyzed in the same way. Regarding the nails from that site, 12 nails were Bi-free (0.000 %), while others contained trace amounts of Bi (average value = 0.016 %). In addition, copper products produced at the Besshi Copper Mine contained little Bi (<0.01%) and were smelted with high purity copper. Therefore, copper products excavated from the Mietsu Naval Facility Site are considered to be a mixture of copper plates used on foreign ships and Japanese copper plates. Furthermore, copper nails used at the Emisugahana Shipyard contained less Bi than those of the Kaiyo-maru. It is presumed that Japanese copper products at that time contained less Bi than foreign-made copper products.

2. 背景と目的

三重津海軍所跡（佐賀市川副町・諸富町）は安政5年（1858年）に佐賀藩が設置した藩船運用施設であり、そこではオランダから購入した蒸気船「電流丸」の修理や日本国内初の蒸気船「凌風丸」が建造された。同地の発掘調査の結果、日本最古の木枠構造乾式ドックであることが確認され、その跡地は平成27年7月6日、「明治日本の産業革命遺産—製鉄、製鋼、造船、石炭産業—」の構成資産の一つとして世界文化遺産に登録された。ドックの遺構跡からは、釘や鋸、座金等の金属製品のほか、金属の塊が付着した坩堝、羽口、鋳型、炉壁など多量の金属生産関連遺物が出土した。

出土した金属製品は、船の修理や建造の際に再利用されたため完全な形のもの数は少なく、小さな破片がほとんどである。したがって、遺物の外形から金属破片の本来の姿、用途を知ることは難しい。そのため、金属片の組成分析から出土遺物の材料と用途を明らかにするために、シンクロトロン光を用いた蛍光X線分析に取り組んできた。しかし、三重津海軍所では外国船の修理と国産の商用蒸気船の建造が行われたので、外国製と日本製の遺物が混合していることが明らかになってきた。そのため、幕末期に佐賀藩所有の電流丸と同じく、オランダ（西洋技術）で建造された開陽丸の海底遺物を北海道江差教育員会から借りた。そして、その遺物の組成をシンクロトロン蛍光X線分析法で決定した。分析結果から、真鍮製造技術における当時のオランダ（西洋）と日本（三重津海軍所）との違いが次第に明らかになってきた（図1、2）。

本研究では、当時の日本の真鍮製造技術を確認するために、幕末期に日本の在来技術で二隻の洋式軍艦（帆船）丙辰丸と庚申丸を建造した恵美須ヶ鼻造船所跡（萩市）からの遺物を今回分析する。開陽丸遺物と恵美須ヶ鼻造船所跡の遺物の比較によって、オランダ（西洋）と日本の銅製品の製造技術の違いを明らかにする。さらに、三重津海軍所跡の銅製品遺物は日本製とオランダ製の混在と考えられるので、それらの識別法について検討する。

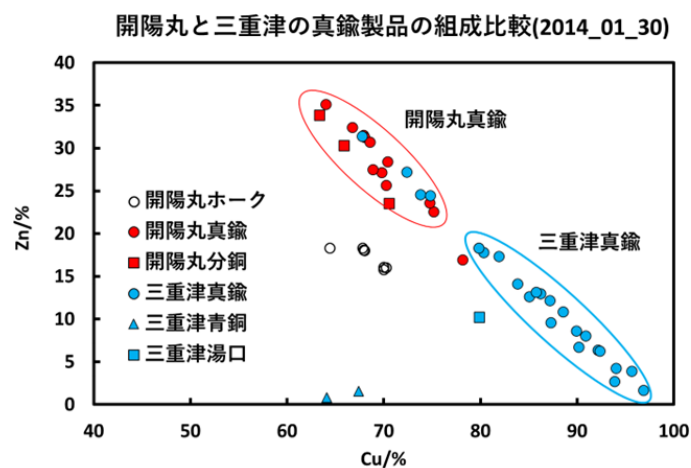


図1. 開陽丸と三重津海軍所跡からの出土真鍮製品の組成比較

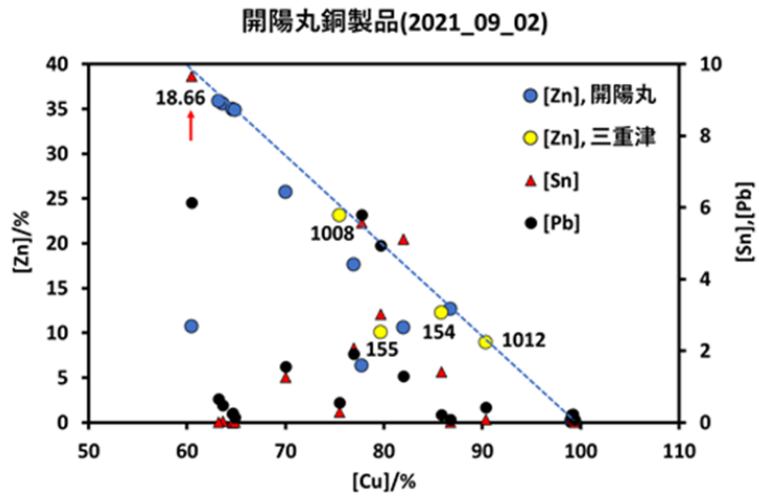


図 2. 開陽丸と三重津海軍所真鍮製品の錫(Sn)と鉛(Pb)の組成比較

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

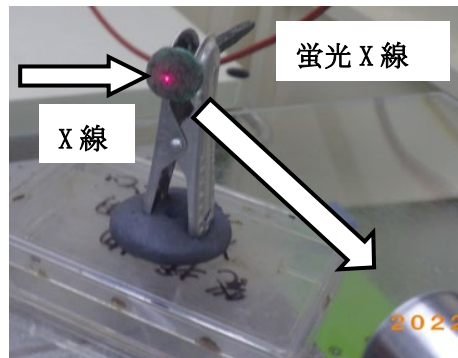


図 3. 測定方法

レーザー光を用いてX線の照射位置に試料の位置を合わせる (図 3)。蛍光強度に応じて検出器と測定試料との距離を調整する。出土した遺物は形状がはっきりしないものが多いので、測定点を変えながら測定した。

測定試料は図 4 に示す釘や鉸遺物であった。これらは、幕末期に恵美須ヶ鼻造船所で 2 隻の洋式帆船の建造に使われたものである。試料に含有されている K~Sn までの元素を大気中で測定する。分析試料は固体であり、不揮発性であり、腐食性なし。試料ごとに含有元素の種類と濃度は異なる。微量元素を含めてできるだけ多くの元素を測定する。蛍光 X 線スペクトルのピークの重なりは、OriginPro2021 を用いて、Gaussian 関数でスペクトルのフィットと分割を行う。それぞれの元素のピーク面積を求め、標準真鍮で作製した検量線から元素濃度を求めた。

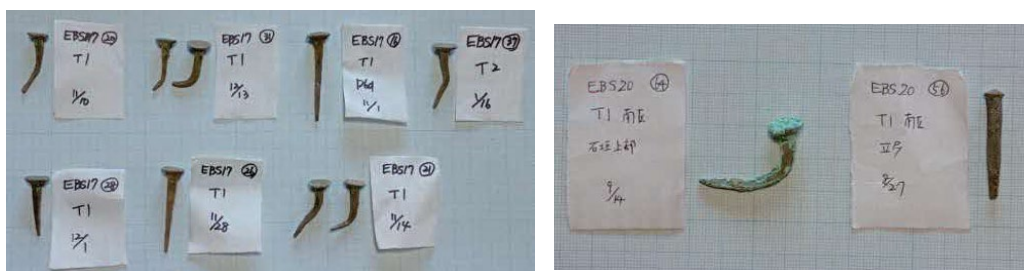


図 4. 測定試料例

4. 実験結果

4. 1 恵美須ヶ鼻造船所跡の釘の組成

35個の釘を図3に示すようにして蛍光X線スペクトルを測定した。

Fe (鉄)、Cu (銅)、As (ヒ素)、Pb (鉛)、Ag (銀)、錫 (Sn) が検出された (図 a)。Bi が最も多く検出された試料 (1047) の10~14 keVの領域を拡大図を図5bに示す。開陽丸の銅板の蛍光スペクトルと比較すると恵美須ヶ鼻に鼻に含まれているBiの相対的含有量は少ない (図6参照)。

測定したBiの含有量を鉛の濃度に対してプロットした (図7)。Biを含む釘と極わずかに含む釘があった。ほとんど0.04%以下であつが、誤差よりも多く含む釘があつた (10047)。

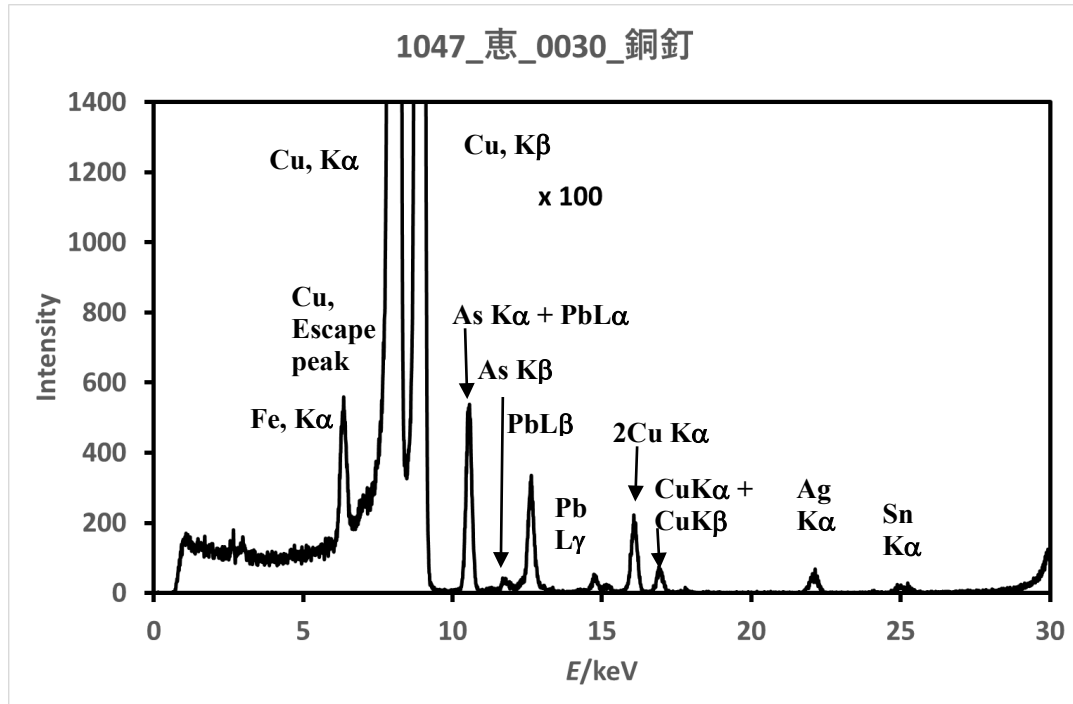


図 5a. 試料 (釘) の蛍光 X 線スペクトル

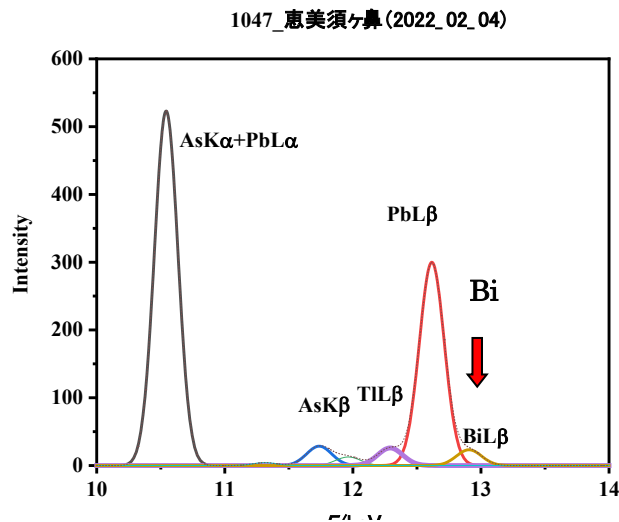


図 5b. 試料 (釘) の10~14keV領域の拡大蛍光 X 線スペクトル

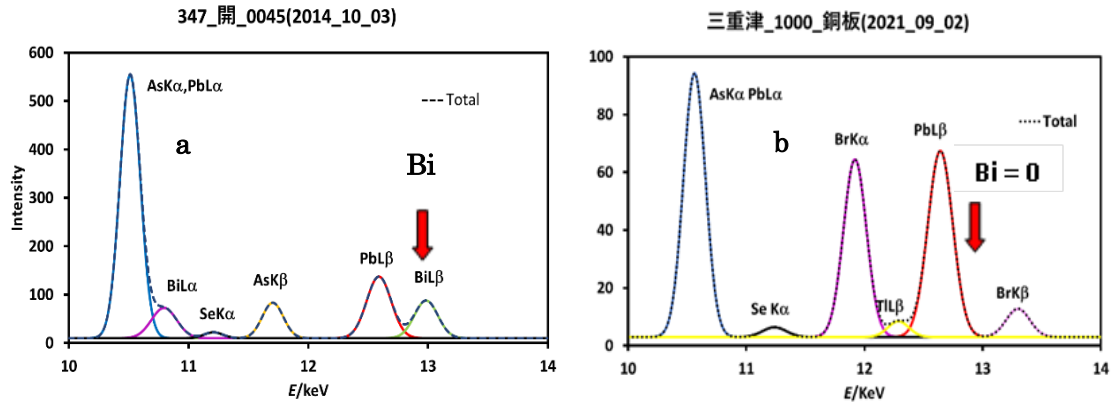


図 6. 開陽丸(a)及び三重津海軍所跡の銅板(b)

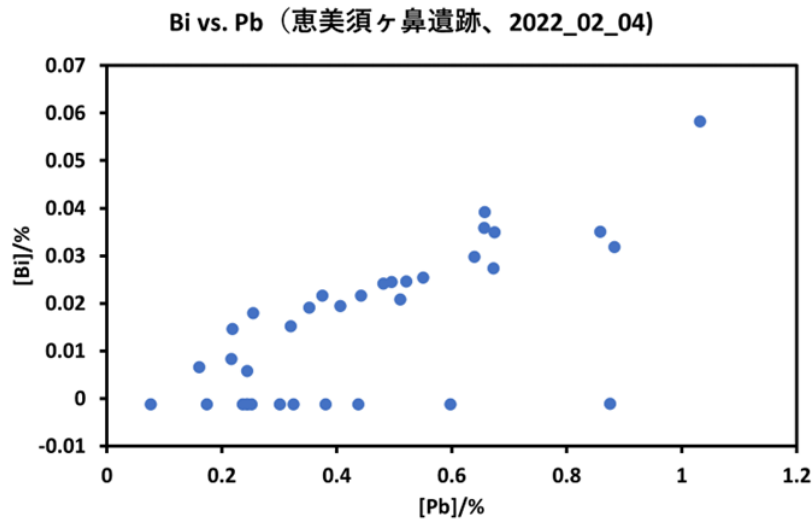


図 7. 恵美須ヶ鼻造船所跡から出土した Bi と Pb の濃度

恵美須ヶ鼻造船所跡から出土した釘には Bi の含有量は少なかった。測定試料 35 点のうち 12 点の試料には Bi は含まれていなかった。しかし、Bi の含有量は少ないけれど、Pb の濃度とともに増大する試料もあった。即ち、Bi は Pb の不純物として混入しやすいことを示している。

4. 2 考察

測定した恵美須ヶ鼻造船所跡の釘の組成を分析した。上述のように、相対的に Bi の含有量は少なかった。恵美須ヶ鼻造船所では洋式帆船 2 隻（丙辰丸丸と庚申丸）を 1856 年～1860 年の間に建造した。造船所の稼働期間は三重津海軍所とほぼ同じ時期（1858 年～1872 年）である。恵美須ヶ鼻造船所では外国船の修理の記録はなく和船のみを建造していたので、当時の国内の銅板や釘を使ったと推定される。表 2 は別子銅山で製造された銅を 99%以上荒銅や粗銅の組成を示す。この銅は更に精製された棹銅が作られ海外に輸出された。全ての銅の純度は 99%以上である。

表-1 別子および住友銅製品の化学分析／%

	Fe	As	Pb	Bi	Ag	Sn
元禄 4 年製別子 初床尻銅	0.02	0.01	0.03	< 0.01	-	0.01
三光銅山床尻銅	2.50	0.30	< 0.01	< 0.01	-	< 0.01
住友家伝来丁銅 01	0.002	0.012	0.12	0.0021	0.0098	0.002
住友家伝来丸銅 02	< 0.01	0.04	0.22	< 0.01	-	< 0.01

表 1 から明らかなように、別子銅山で精錬される銅には Bi は 0.01 % 以下である。開陽丸で使われた銅板及び三重津海軍所で出土した銅板の分析値を表 2 に示す。表 2 から、開陽丸の全ての銅板には微量だけど Bi が含まれている。一方、三重津海軍所跡では、Bi が含まれる銅板と含まれない銅板ある。

表 1 と 2 を比較すると、別子銅山で作られる銅製品には Bi の含有量は少なく国内で広く流通していた。一方、開陽丸の全ての銅板には Bi が含まれた。従って、三重津海軍所跡で出土した Bi を含まない銅板は日本製で Bi が多い銅板はとオランダ製（外国製）である。即ち、三重津海軍所では外国製と日本製の銅板が混在していた。恵美須ヶ鼻で出土した銅釘の生産地は不明であるが、12 個の銅釘には Bi は含まれていなかった（0.000 %）。即ち、別子銅山で作られた銅製品と同じ組成である。残りの銅釘には微量だけど Bi が含まれていた（平均値 = 0.016 %）。恵美須ヶ鼻造船所の銅釘は開陽丸の銅板よりも少ない Bi の含有量であるので、恵美須ヶ鼻で使った銅釘についても高精度に精製された銅であったと考えられる。

表 2. 開陽丸及び三重津海軍所跡から出土して銅板の組成

	Cu	Fe	As	Pb	Bi	Ag	Sn
347 撮影番号 14 銅板 (開陽丸)	99.506	0.053%	0.069	0.219	0.095	0.046	0.011
348 撮影番号 15 銅板 (開陽丸)	99.763	0.051	0.022	0.064	0.015	0.078	0.007
349 撮影番号 15 銅板 (開陽丸)	99.612	0.139	0.018	0.118	0.018	0.086	0.010
350 撮影番号 15 銅板 (開陽丸)	99.612	0.074	0.053	0.156	0.052	0.047	0.006
1000 SHK-25-0374 (三重津海軍所跡)	99.429	0.163	—	0.343	0.000	0.032	0.033
158 SHK-180021 (三重津海軍所跡)	99.246	0.263	0.219	0.088	0.045	0.133	0.007
1 SHK-18-001 (三重津海軍所跡)	98.976	0.339	—	0.623	0.000	0.044	0.017
981-2-SHK-27-00531- (三重津海軍所跡)	98.928	0.292	0.268	0.176	0.063	0.039	0.233

5. 今後の課題

別子銅山で製作された銅製品の化学組成が近年（2017 年）に報告されたが、日本のほかの銅山（足尾銅山、日立鉱山など）で製作された銅製品の分析値が明らかになると、銅板の化学組成の比較から出土遺物を日本製と外国製とにより正確に比較できる。

6. 参考文献

- [1] 佐賀市教育委員会：幕末佐賀藩三重津海軍所跡、佐賀市重要産業遺跡関係調査報告書第 1 集、2012.
- [2] 加藤秀俊・川添登・小松左京：日本近代造船所起源、一造船所一、季刊大林、No. 47、pp. 58、2000、大林組.
- [3] 佐賀市教育委員会：幕末佐賀藩三重津海軍所跡II－18 区の調査一、佐賀市重要産業遺跡関係調査報告書第 3 集、2013.
- [4] 佐賀市教育委員会：幕末佐賀藩三重津海軍所跡IV－20 区の調査一、佐賀市重要産業遺跡関係調査報告書第 5 集、2015.
- [5] 江差町教育委員会：開陽丸－海底遺跡の発掘調査I－、1982.
- [6] 江差町教育委員会：開陽丸－海底遺跡の発掘調査II－、1990.
- [7] 江差町教育委員会：よみがえる幕末の軍艦開陽丸展、海底に探る日本史、1978.
- [8] 別子銅製錬技術研究会 □ 近世住友の銅製錬技術、分析データ一覧、泉屋博古 館、2017.

[9] 高橋純一、銅製錬技術の歴史と今後の技術展開、まてりあ、58巻、10号、pp.548-551、2019.

[10] 阿部幸紀、滝口浩之、世界の銅製錬技術情報、金属資源レポート、547、2017.

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] 田端正明：三重津海軍所跡出土品の蛍光 X 線分析、佐賀市教育委員会編、幕末佐賀藩三重津海軍所跡、佐賀市重要産業遺跡関係調査報告書第1集、pp. 183-185、2012.
- [2] 田端正明：発掘遺物のシンクロトン蛍光 X 線分析—銅製品、埴塙、炉壁—、佐賀市教育委員会編、幕末佐賀藩三重津海軍所跡、佐賀市重要産業遺跡関係調査報告書第5集、pp. 218-223、2015.
- [3] 田端正明：佐賀反射炉跡出土遺物の分析、幕末佐賀藩の科学技術 (上)、pp. 39-42、2016、岩田書院.
- [4] 田端正明：佐賀藩三重津海軍所跡出土品の化学分析、—銅製品、埴塙、炉壁—、幕末佐賀藩の科学技術 (下)、pp. 289-302、2016、岩田書院.
- [5] Masaaki TABATA : Comparison of Chemical Composition of Relics of Kaiyo maru Found at Esashi,Hokkaido with those Found in Dry Dock of the Mietsu Naval Facility Site, Saga, Japan, Proceedings of the 9th International Symposium on History of Indigenous Knowledge (ISHIK 2019) 17 - 22 August 2019 Hohhot, China, pp. 103-116.
- [6] 田端正明：江戸幕府の軍艦開陽丸で使われた真鍮製品のシンクロトン蛍光 X 線分析、九州シンクロトン光研究センター県有ビームライン利用報告書 (2021)、課題番号：2021140P.
- [7] Masaaki Tabata, Masaki Fukuyama, Mitsunori Yada, Fumiyuki Toshimitsu
On-site Detection of Asbestos at the Surface of Building Materials Wasted at Disaster Sites by Staining Waste Management, Accepted, December 26, 2021
- [8] 田端正明、
水簸工程における元素移送にもとづく出土磁器の産地推定
考古学ジャーナル、2021、754、27-29.

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)

銅製品、蛍光 X 線分析、開陽丸、三重津海軍所跡、恵美須ヶ鼻造船所跡

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。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末 (2021年3月31日) 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： 2024 年 3 月)