

(様式第5号)

幕末期の蒸気船開陽丸の真鍮製品遺物と 三重津海軍所跡の真鍮遺物の化学組成比較

Comparison of the Chemical Composition of Brass Excavated at Kaiyo-maru,
a steam ship (Esashi, Hokkaido) and at Mietsu Naval Facility site (Saga), a World Heritage, in
the late Tokugawa period, Japan

田端正明・福山雅貴

Masaaki Tabata¹・Masaki Fukuyama²

佐賀大学理工学部¹・佐賀大学理工学研究科²

¹Faculty of Science and Engineering at Saga University

²School of Faculty of Science and Engineering at Saga University

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

海底から引き上げられた幕末期の蒸気船開陽丸(北海道、江差町)の遺物(16点)と幕末期の三重津海軍所跡のドック25区の調査から出土した銅製品(18点)を、九州シンクロトロン光研究センター、BL07で蛍光X線分析を行った。30 keVで励起し、カリウム(K)~錫(Sn)までの各元素を検出し、それぞれ元素ごとの蛍光X線スペクトルの面積強度を得た。標準銅化合物を基準にして個々の元素の濃度を求めた。含有元素濃度を開陽丸海底遺物と三重津海軍所跡遺物の銅製品について比較した。その結果、①、開陽丸の真鍮製品は錫を含む遺物が多く、用途に合わせて金属の混合比を変えていた。一方、三重津では、錫よりも鉛を多く含む真鍮遺物であった。錫が多い真鍮製品は硬くなり、強度が必要な製品に適している。鉛は銅の融点を下げるので、真鍮の製作が容易となる。②、開陽丸の遺物には全てビスマス(Bi)が検出されたが、三重津の銅製品には検出されなかった。三重津海軍所は外国蒸気船の修理と日本国の蒸気船の修理・建造を行っていたので、出土遺物は両者が混合している可能性が高い。真鍮組成から外国製品と日本国製品の区別法について考察した。

(English)

Sixteen relics of the Kaiyo-Marun, which is a steamship in the late Edo period, were pulled up from the sea bottom at Esashi, Hokkaido, and 18 copper products were excavated at the dock 25 at the Mietsu Naval Facility site which worked in the late Edo period. These relics were analyzed by an X-ray fluorescence method at the BL 07 beamline at the Kyushu Synchrotron Research Center. Samples were irradiated by an X-ray activated at 30 keV and chemical elements potassium (K) to tin (Sn) were detected as X-ray fluorescence spectra. The concentration of each element was determined from the peak area of the X-ray fluorescence spectrum using nine standard copper compounds as reference. The concentrations of the elements were compared for copper relics from the Kaiyo-Marun and from those of the Mietsu Naval facility. The results of the study revealed the following. ①, Many of the brass products from the Kaiyo-Marun contained tin at different concentrations, suggesting that the mixing ratio of metals was changed according to the purpose of use. On the other hand, the Mietsu relics contained less tin. ②, Bismuth (Bi) was detected in all of the Kaiyo-Marun relics, but not in the copper products from Mietsu. ③, Concentration of tin was higher or equal to that of lead for the brasses of Kaiyo-Marun, but lead was higher than tin for the brasses of Mietsu Naval Facility site. The results were discussed in terms of methods to melt copper and to produce hard brasses in the Edo period. In addition, since the Mietsu Naval Facility site was engaged in repairing foreign steamships and building domestic steamships, we discussed methods to distinguish brasses made in western countries and those in Japan products based on the element composition of the excavated relics.

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。佐賀市教育委員会が実施した同地の発掘調査の結果（平成21～24年度）、日本最古の木枠構造乾式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、痕跡の金属が付着した埴塙、羽口、鋳型、炉壁など多量の金属生産関連遺物が出土した。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。

三重津海軍所跡から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はいくつか、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。そのために、金属片の組成成分の分析から出土遺物の材料組成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、遺物の材質の解明だけでは正確な遺物の用途解明は不可能であることが明らかになってきた。そこで、形状や用途が不明な幕末期の他の蒸気船の遺物の分析結果との比較・検証が必要であると考えた。そのために、幕末期に佐賀藩所有の電流丸と同じく、オランダ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。それを三重津海軍所跡の遺物と比較した。

従って、本研究の目的は、①、形状が不明な出土物（例えば、銅板、釘）については、三重津海軍所と開陽丸との違い、即ち、日本とオランダ（欧州）との製品の製造法や技術の違いを明らかにする。②、形状が不明な遺物については、開陽丸の遺物の組成との比較によりその用途を推定する。更に、③、開陽丸の遺物と三重津海軍所出土遺物（破片）について、特徴的な含有元素を検出し、それを基準にして三重津海軍所の出土品を外国製品か国産品かを区別できるかを検討する。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

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た（図1）。蛍光強度に応じて検出器と測定試料との距離を調整した。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。測定試料を表1に、その一部を図2に示す。試料に含有されているカリウム（K）～錫（Sn）までの元素を測定した。分析試料は固体であり、不揮発性であり、腐食性はない。試料ごとに含有元素の種類と濃度は異なるので微量元素を含めてできるだけ多くの元素を測定した。得られた蛍光X線スペクトルから含有元素を決定し、各元素のスペクトルの分割とその積分蛍光強度を

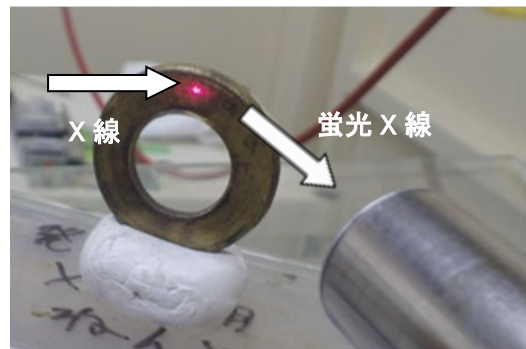


図1. 測定法

表1. 開陽丸測定試料一覧

| 資料一覧 | | |
|------|---------|----|
| No. | 資料名 | 個数 |
| 1 | ワッシャー | 1 |
| 2 | ワッシャー | 1 |
| 3 | ワッシャー | 1 |
| 4 | ワッシャー | 1 |
| 5 | ワッシャー | 1 |
| 6 | ワッシャー | 1 |
| 7 | ワッシャー | 1 |
| 8 | 容器の蓋 | 1 |
| 9 | 容器 | 1 |
| 10 | 鍵穴付き板 | 1 |
| 11※ | (用途不明品) | 1 |
| 12 | 温度計 | 1 |
| 13 | 温度計 | 1 |
| 14 | ランプ部品 | 2 |
| 15 | ランプ部品 | 1 |
| | | 16 |



図2. 開陽丸試料例

Origin-Pro 2020 解析ソフトを用いて算出した。同様の手法で標準真鍮に含まれる濃度既知の各元素の積分強度を検量として試料中の金属濃度を求めた。蛍光X線スペクトルの重なり（ $RbK\beta$ と $YK\alpha$ 、 $SrK\beta$ と $ZrK\alpha$ ）は既報に従って補正した。また、金属銅の分析では、CuのEscape peak(6.32 keV)を、その $FeK\alpha$ (6.40 keV) との重なりを標準銅で補正を行った。CuによるEscape peakのよる重なり面積比は0.00192であった。

4. 実験結果と考察

4. 1 出土遺物（銅製品）の組成

開陽丸及び三重津海軍書跡の出土遺物の分析結果をそれぞれ表2、3に示す。

表2. 開陽丸出土遺物(銅製品)の成分組成

| | [Cu] | [Zn] | [Fe] | [As] | [Pb] | [Bi] | [Ag] | [Sn] |
|----------------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| 984_SHK_開_0211 | 63.641 | 35.573 | 0.064 | 0.087 | 0.478 | 0.086 | 0.035 | 0.035 |
| 985_SHK_開_0212 | 76.930 | 17.624 | 0.763 | 0.392 | 1.919 | 0.250 | 0.049 | 2.072 |
| 986_SHK_開_0213 | 70.024 | 25.698 | 0.928 | 0.205 | 1.569 | 0.251 | 0.055 | 1.271 |
| 987_SHK_開_0214 | 77.727 | 6.384 | 0.635 | 2.808 | 5.801 | 0.963 | 0.101 | 5.581 |
| 988_SHK_開_0215 | 99.026 | 0.166 | 0.104 | 0.163 | 0.223 | 0.068 | 0.083 | 0.167 |
| 989_SHK_開_0216 | 63.217 | 35.853 | 0.095 | 0.046 | 0.668 | 0.075 | 0.027 | 0.020 |
| 990_SHK_開_0217 | 81.993 | 10.603 | 0.489 | 0.294 | 1.296 | 0.164 | 0.041 | 5.121 |
| 991_SHK_開_0218 | 99.224 | 0.166 | 0.131 | 0.164 | 0.146 | 0.096 | 0.048 | 0.026 |
| 992_SHK_開_0219 | 99.198 | 0.166 | 0.085 | 0.099 | 0.237 | 0.049 | 0.073 | 0.092 |
| 993_SHK_開_0220 | 60.438 | 10.704 | 0.840 | 2.048 | 6.142 | 0.950 | 0.218 | 18.660 |
| 994_SHK_開_0221 | 86.761 | 12.692 | 0.066 | 0.244 | 0.087 | 0.096 | 0.041 | 0.013 |
| 995_SHK_開_0222 | 99.375 | 0.166 | 0.066 | 0.228 | 0.085 | 0.035 | 0.032 | 0.012 |
| 997_SHK_開_0224 | 64.634 | 34.953 | 0.105 | -0.005 | 0.263 | 0.021 | 0.029 | 0.000 |
| 998_SHK_開_0225 | 64.593 | 35.005 | 0.130 | -0.005 | 0.243 | -0.001 | 0.026 | 0.009 |
| 999_SHK_開_0226 | 64.889 | 34.866 | 0.039 | 0.026 | 0.148 | -0.001 | 0.026 | 0.007 |

a 単位は質量パーセント

表3. 三重津海軍書跡出土遺物(銅製品)の成分組成

| | [Cu] | [Zn] | [Fe] | [Pb] | [Ag] | [Sn] |
|------------------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| 1000_SHK_25_0374 | 99.429 | 0.000 | 0.163 | 0.343 | 0.032 | 0.033 |
| 1001_SHK_25_0375 | 99.344 | 0.000 | 0.552 | 0.070 | 0.016 | 0.017 |
| 1002_SHK_25_0376 | 99.710 | 0.000 | -0.028 | 0.287 | 0.015 | 0.016 |
| 1003_SHK_25_0377 | 99.411 | 0.000 | 0.158 | 0.294 | 0.066 | 0.070 |
| 1004_SHK_25_0378 | 99.132 | 0.000 | 0.100 | 0.634 | 0.066 | 0.069 |
| 1005_SHK_25_0392 | 99.745 | 0.000 | -0.027 | 0.261 | 0.010 | 0.011 |
| 1006_SHK_25_0393 | 99.605 | 0.000 | -0.007 | 0.370 | 0.016 | 0.016 |
| 1007_SHK_25_0394 | 99.303 | 0.000 | 0.074 | 0.612 | 0.007 | 0.002 |
| 1008_SHK_25_0395 | 75.464 | 23.144 | 0.255 | 0.559 | 0.282 | 0.296 |
| 1009_SHK_25_0396 | 0.015 | 0.000 | 99.877 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 1010_SHK_25_0397 | 97.181 | 0.000 | 2.372 | 0.431 | 0.009 | 0.006 |
| 1011_SHK_25_0398 | 99.502 | 0.000 | 0.134 | 0.345 | 0.012 | 0.007 |
| 1012_SHK_25_0399 | 90.333 | 8.944 | 0.125 | 0.418 | 0.088 | 0.092 |
| 1013_SHK_25_0400 | 99.814 | 0.000 | 0.010 | 0.161 | 0.011 | 0.004 |
| 1014_SHK_25_0401 | 0.485 | 0.000 | 99.515 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 1015_SHK_25_0435 | 99.894 | 0.000 | -0.028 | 0.115 | 0.013 | 0.006 |
| 1016_SHK_25_0436 | 99.880 | 0.000 | -0.026 | 0.112 | 0.016 | 0.005 |
| 1017_SHK_25_0437 | 99.675 | 0.000 | -0.019 | 0.271 | 0.035 | 0.037 |

a 単位は質量パーセント

開陽丸の遺物には Cu, Zn, Fe, As, Pb, Bi, Ag, Sn が検出され、純銅製品よりも真鍮製品が多かった。一方、三重津海軍所跡の出土遺物には、Cu, Zn, Fe, Pb, Ag, Sn が検出されたが、純銅製品が多かった。両遺物とも銅製品であるが、図3の蛍光 X 線スペクトルに示されるように、開陽丸の遺物には全て Bi とヒ素 (As) が検出された。しかし、三重津海軍所跡の遺物には Bi、As は検出されなかった。更に、三重津海軍所跡の遺物には試料によっては臭素 (Br) が検出された。海水の影響と考えられる。

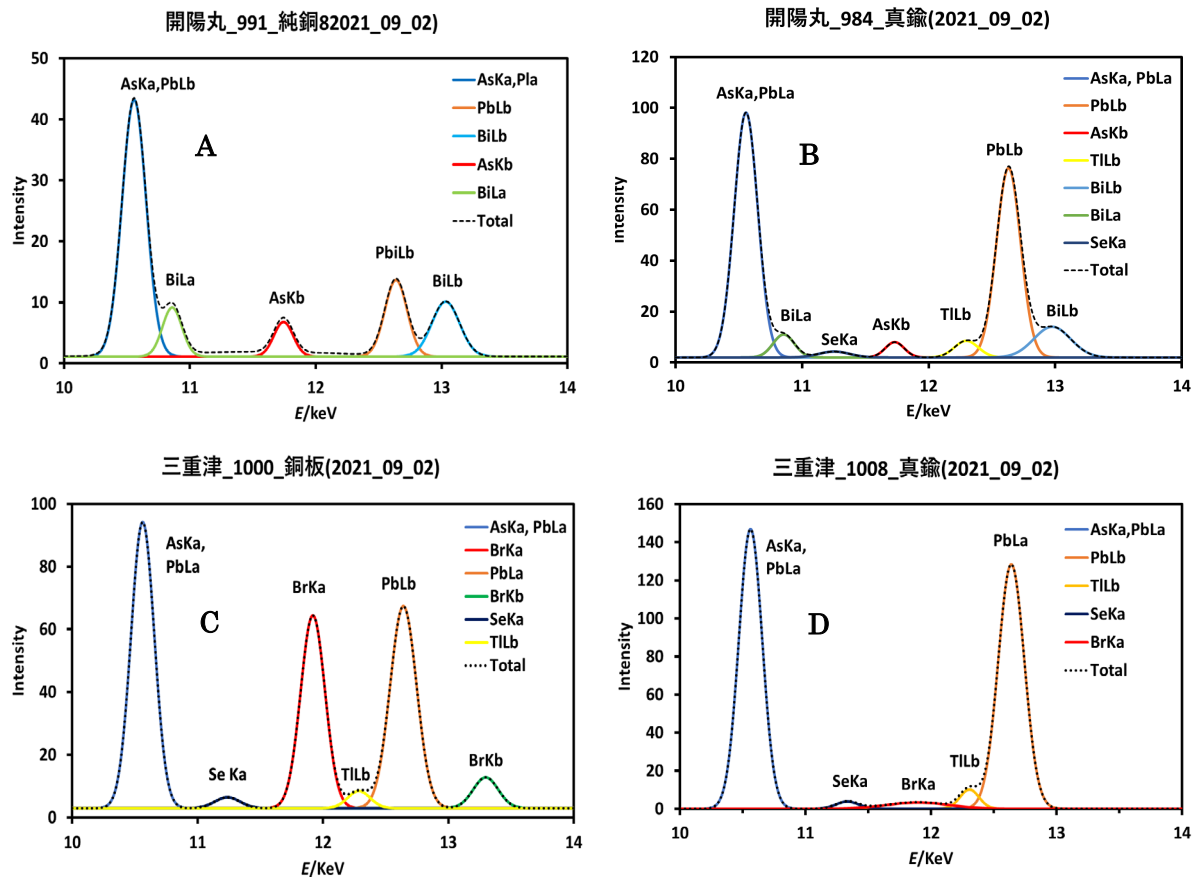


図 3. 10keV～14keV における出土遺物の蛍光 X 線スペクトル. A、開陽丸純銅製品;B、開陽丸真鍮製品;C、三重津純銅製品;D、三重津真鍮製品.

4. 2 開陽丸と三重津の出土遺物中の微量元素の相互比較

錫 (Sn) を含む真鍮製品は力学強度を増すので、Sn の含有量が多い製品は強度が必要な器具として使われたと予想される。また、鉛は銅の融点を下げるために真鍮の製造が容易となる。図 4 には開陽丸の銅製品について、Cu、Zn、Sn、Pb (鉛) の濃度関係を示す。図の点線は錫や鉛を含まない真鍮製品であり、上下のデータは同一試料の組成を表す。青い点線は、錫と鉛を含まない、銅と亜鉛からなる真鍮製品であり、点線からずれている真鍮製品は錫と鉛を含んでいる。図の左上の試料 (試料番号、984, 989, 997, 998, 999) はワッシャーとネジ釘である。ネジ釘は削りやすいように錫の含有量は少なく、亜鉛の含有量が多い。ワッシャー (試料番号、993) は、錫が多く (18.66%)、鉛も多い (6.14%)。硬い真鍮を製造するには、錫を加えるがその分、亜鉛の含有量が少なくなる。そのために銅の溶解が困難となるので、融点を下げるために鉛を混合したと推定される。開陽丸の製品は錫の含有量が鉛より多いか同程度である。一方、三重津海軍所跡からの出土品は鉛が錫より多い。従って、三重津で出土した試料 155 は、湯口で鉛が錫より多いので三重津での製品の残部であると考えられる。しかし、三重津で出土した蓋状の製品 (154) は錫が鉛より多いので、外国船の製品と推定される。機関部に使用されたと推定される。

先に、三重津海軍所跡からの真鍮製品は開陽丸よりも亜鉛の含有量が少ないことを報告した (図 5)。このことを次のように考えた。①、銅が溶解する温度で亜鉛が蒸発してしまうので、高濃度の亜鉛を含む真鍮製品の製造は三重津 (日本国内) では困難であった。②、三重津海軍所跡からは、銅、錫、鉛が付着した坩堝が多数出土した。金属溶解に使用された坩堝は開架で加熱されているので、真鍮製造過程では亜鉛が容易に蒸発しやすい状態であった。これに加えて、本研究によって亜鉛の濃度が低い真鍮製品の原因として、更に、③、銅の溶解を促進するために鉛を添加したために、その分亜鉛含有量が減少したと考えられる。

開陽丸銅製品(2021_09_02)

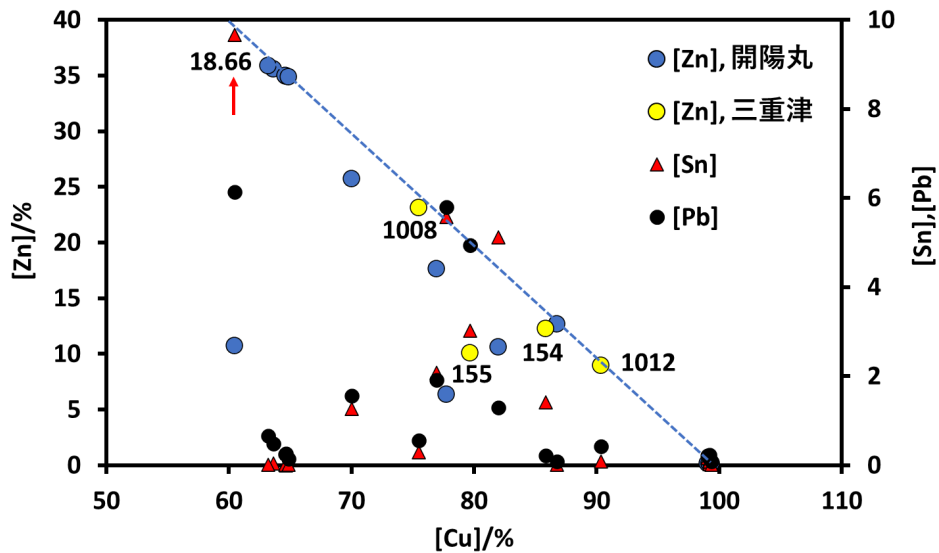


図 4. 開陽丸と三重津海軍所出土遺物の組成(Cu、Zn、Sn、Pb)比較

開陽丸と三重津の真鍮製品の組成比較(2014_01_30)

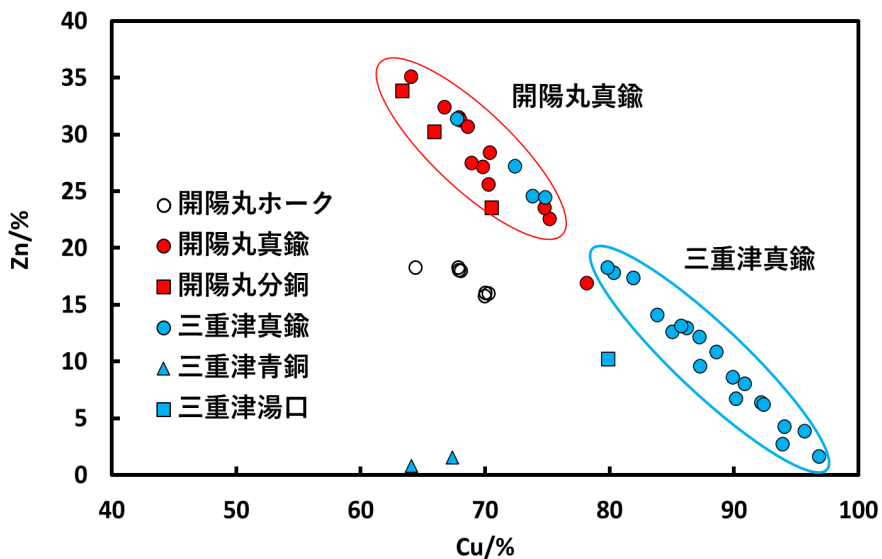


図 5. 開陽丸と三重津海軍所跡出土真鍮製品の組成比較

5. まとめ

開陽丸の出土遺物をシンクロトロン蛍光 X 線分析し、その組成を決定した。その組成を、開陽丸と三重津海軍所跡出土品について比較しその違いについて検討した。次のことが明らかになった。① 開陽丸遺物には Bi が検出されたが三重津には検出されなかった。②、開陽丸では錫の含有量が鉛より多いか同じ程度であるが、三重津の製品には鉛が錫より多かった。③、亜鉛含有量が少ない真鍮製品は硬い製品をつくための錫の混合と銅の融点を下げるための鉛が混合されていた。三重津では、開架坩堝で銅製品を製作していたので亜鉛は蒸発してしまい、亜鉛が少なくなった。さらに、銅の溶解を促進するために鉛を添加していた。

三重津海軍所跡の遺物は、外国船遺物と三重津で製作された遺物が混合している。しかし、ビスマ

スの含有や鉛と錫の混合割合からそれらが区別できることが明らかになった。詳細には、更に多くの試料を測定して精度を高める必要がある。

5. 今後の課題

真鍮製品の組成が開陽丸と三重津と違う要因が明らかになってきた。この違いは西欧と日本の当時の真鍮製造技術の違いで有ることが明らかになったが、更なる遺物の分析と真鍮製作技術に関する文献調査が必要となる。

6. 参考文献

- [1] 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.
- [2] 原祐一、小泉好延、伊藤博之、寺島孝一（1999）「東京大学本郷構内遺跡（旧加賀藩邸）から出土したキセルの材質分析」、日本文化財科学会第 16 回大会研究発表要旨、日本文化財科学会、pp.118-119.
- [3] 原祐一（2000）「近世の金属遺物」『加賀殿探訪』.
- [4] 中島久信（2006）「歴史 - 亜鉛（1） -、日本の亜鉛需給状況の歴史と変遷」、金属資源レポート、pp.145-154.

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、坩堝、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、坩堝、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] Masaaki Tabata, Naoto Yagi, Jun Nishimoto, and Abdul Ghaffar, Estimation of places of porcelains of unknown origins excavated at the Mietsu Naval Facility site based on differences in solubility of trace metals during the elutriation process. Journal of Archeological Science: Reports.

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）

シンクロトン蛍光 X 線分析、開陽丸、三重津海軍所、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。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）