



# 九州シンクロトン光研究センター

課題番号：1103013Pi

(様式第2号)

## 高エネルギーX線を用いた蛍光X線分析法の開発と 佐賀の遺跡出土品の分析

**Studies on white X-ray fluorescence spectroscopy using synchrotron light and its application to the analysis of irons, bricks and coals found in heritages at Saga**

田端 正明

Masaaki Tabata

佐賀大学 工学系研究科

**Graduate school of Science and Engineering,  
Saga University**

### 1. 概要

幕末時に大砲製造のために作られた反射炉跡（多布施、築地）と軍港海軍所跡（三重津）から出土した鉄製品、レンガ、石炭を九州シンクロトン光研究センター（放射光施設）のB07で蛍光X線分析を行った。西洋から輸入した大砲製造技術や造船技術を参考にして在来の技術を基礎に試行錯誤しながらどのようにして製砲用の高純度の鉄の製造を成し遂げたかを解明するために出土品の組成分析を行った。

Irons, bricks and coals that were found in the areas of old reverberatory furnace (Tuiji and Tafuse) and old shipyard (Mietsu) in Saga were analyzed by X-ray fluorescence method at BL07 in the Saga Light Source, Saga, Japan to know how the science and technology of iron production and steamship construction being imported from Europe developed to own technology in Japan, where high quality iron which is suitable for cannon manufacture was produced repeatedly by trial and error.

### 2. 背景と研究目的：

幕末、佐賀藩は外国船の来航に危機感を強め他藩に先駆けてその防衛のために鉄製の砲を製造するために反射炉を建設した。また海軍力の強化を目指し、欧米からの様式船を輸入するとともに自ら蒸気船の建造を行った。そのため佐賀藩は類稀なスピードで科学技術の近代化を遂げた。このことが「九州・山口の近代化産業遺跡群」のひとつに取り上げられ、日本の「世界遺産暫定一覧表」に記載された。

佐賀県、佐賀市は4か所の遺跡（築地反射炉跡地、多布施反射炉跡地、精煉方遺跡、三重津海軍所）の発掘作業を進めているが、幕末の佐賀の近代化の根拠となる出土品の分析はまだ不十分である。従って、早急に、出土品の詳細な分析が必要である。BL07は超電導ウィグラーを光源とするビームラインであり、～35keVまでの高エネルギーX線の利用が可能である。これにより、BL11やBL15では測定が困難だったAg、Cd、In、SnなどのK線の観測が可能になり、より詳細な出土品の分析が可能である。

### 3. 実験内容（試料、実験方法の説明）

蛍光X線、3keV~30 keV (Ar~Sn)、試料温度：室温、大気圧下  
ビームサイズは 1.4mm (W) ×0.5mm (H)である。測定試料は、反射炉に使われたレンガ、出土した鉄滓・鉄塊、石炭である。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。反射炉に使われたレンガの表面に付着した黒い部分（鉄）の蛍光分析測定の様子を図1に示す。測定強度は表面形状によって変化するので、励起エネルギー(30 keV)によるコンプトン散乱強度が同じになるように相対強度に換算した。



図1. 反射炉から出土したレンガの表面に付着したノロ（左）と出土した鉄滓（右）の BL07 における蛍光X線分析測定（赤いレーザービームがあたっているところがX線照射箇所）。

### 4. 実験結果と考察

#### (1) 反射炉跡のレンガ

多布施反射炉跡(T113)のレンガは反射炉を支えるための強固な松の木の横木の近くで出土されたものである。一方、築地反射炉跡(TJH)から出土したレンガは、鉄滓などと一緒に出土したものであり、必ずしも反射炉の建物の跡からの出土でない。いずれのレンガも表層は黒ずんでおりレンガの内層に行くに従って、白から赤へと変色している。蛍光X線の測定は、表層の黒い部分、中層、下層の部分測定した。図2にその一例を示す。測定強度は表面形状によって変化するので、励起エネルギー(30 keV)によるコンプトン散乱強度が同じになるように相対強度に換算した。図2より表層での鉄の濃度は極めて高い。Fe 以外には K, Ca, Ti, Cr, Mn, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo が検出された。特に Rb, Sr, Zr が高い濃度で検出された。溶けた鉄がレンガ表面に付着している。築地反

射炉跡(TJH)と多布施反射炉跡

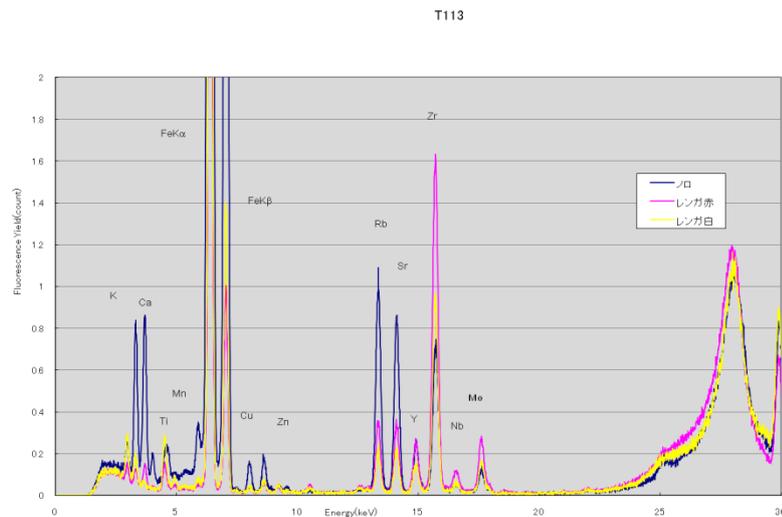


図2. 反射炉レンガのXRF

(T113)のノロ中の鉄の含有量を  $FeK\alpha$ 線強度として比較すると、多布施反射炉跡から出土したレンガの表面ノロの方が鉄の量は約10%ほど高かった。ノロ中の  $FeK\alpha$ 線強度を基準にして鉄以外に検出された元素の強度比を築地反射炉跡(TJH)および多布施反射炉跡(T113)について調べた。鉄以外の元素の含有割合は多くても2%程度ある。Zrの含有率は築地反射炉跡では2.2%、多布施跡では1.7%であった。また成分組成割合については両反射炉レンガについて大きな違いはなかった。築地反射炉も多布施反射炉も鉄の高純度製造過程は同じと考えられる。レンガの中層、下層に含まれている元素成分を比較すると、Zr, Rb, Sr, Cuが両反射炉跡とも他の元素と比べると高い値を示した。特にZrの含有値が高い。築地反射炉跡レンガ(TJH)では中層で鉄に対してZr 14%,下層でZr 41%と高濃度である。同様に、多布施反射炉レンガ(T113)では中層でZr 10%,下層でZr 28%である。いずれも下層のレンガ程Zrの含有量が高い。両反射炉で使われたレンガ中のZrの含有量の違いにも関わらずノロ中のZrの含有量は両レンガで大きな差が見られないのは、レンガからノロ中へのZrの溶解汚染は少なく、製造鉄の高純度化がなされていたと考えられる。

### (2) 鉄滓の分析

築地反射炉跡の鉄滓置き場から大きな鉄滓が出土した。そのうちの一つは層状になった鉄の塊が見られた(図1、右)。層状鉄であることから、反射炉由来の鉄でなく、こしき炉で製造された鉄と考えられる。塊を層状ごとに蛍光X線分析を行った。層ごとの鉄及び他の元素の含有量を比較した(図3)。中層での鉄の含有量が他の層と比べると少し低いが、鉄の含有量(相対蛍光強度)はレンガの表層ノロに比べてかなり高い。鉄中にはSn, Zr, Sr, Cu,

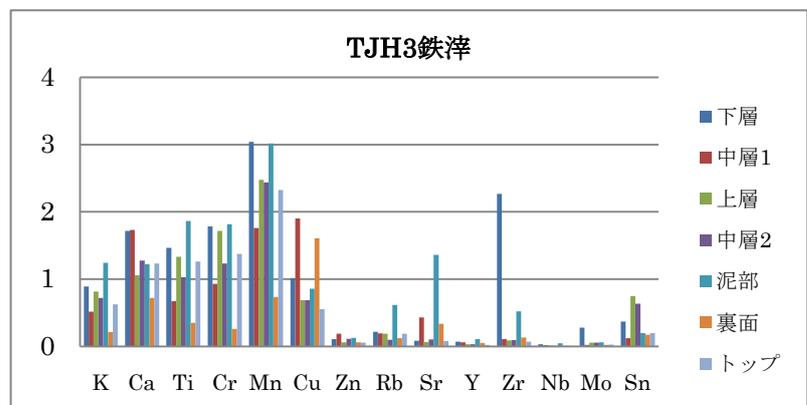


図3. 築地反射炉跡から出土した鉄滓中の鉄以外の主な元素

Mn, Cr, Ti,の含有割合が高い。鉄以外の成分の鉄に対する相対量は少ないが、その種類が多いことから反射炉由来の鉄とは考えにくい。また、Tiが鉄に対して0.2%程度あるので、砂鉄を原料として鉄が製造された可能性が高い。

### (3) 石炭の分析

三重津海軍所では、蒸気船の出入がありボイラーの製造も実施されていたので、石炭の出土は予想された。石炭の元素濃度を図4に示す。測定地点において石炭1より石炭2の方が鉄の含有量は4分の1程である。しかし、ZrはFeよりも多くふくまれており、それぞれの石炭中のFeに対して、石炭1ではZrは1.25倍、Srは0.43倍、石炭2ではZrは6.47倍、Srは2.25倍の高濃度であった。このようにFeの濃度よりもZrが高濃度であることは珍しく築地反射炉跡の石炭中のZrとSrのFeに対する存在割合は測定点、石炭

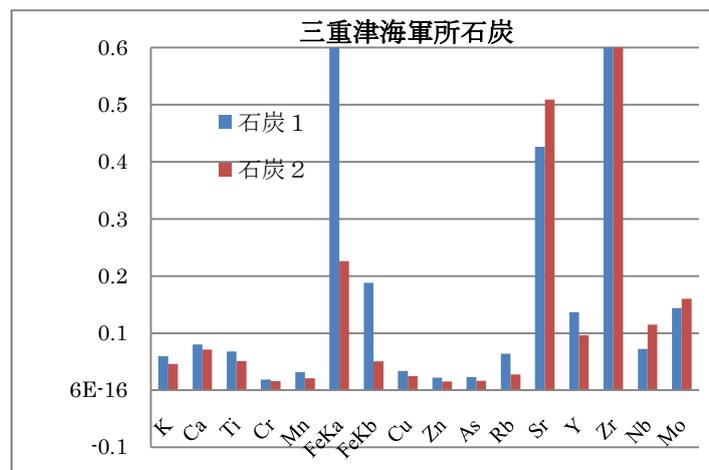


図4. 三重津海軍所跡から出土した石炭中の主な元素

1と石炭2について、それぞれ、0.12(石炭1), 0.13(石炭2)と0.35(石炭1), 0.33(石炭2)であ

った。また、多布施反射炉では 0.012(石炭 1), 0.036 (石炭 2)、0.022 (石炭 1) ,0.18(石炭 2) であった。石炭の Fe, Sr, Zr の組成は出土試料ごとにかなり異なった。石炭組成に違いから石炭の産地由来が分かると考えられる。

#### 5. 今後の課題：

幕末、佐賀藩は大砲製造のために高純度の鉄を反射炉で製造していたが、反射炉跡から製砲用の鉄の出土品はまだ確定されていない。今回初めて、反射炉跡の発掘調査出土品をシンクロトン施設で蛍光 X 線分析を行った。高純度の鉄が製造されていることは明らかになった。しかも、築地反射炉の鉄は錫を含む鉄滓であり、多布施反射炉跡の鉄滓は錫を含有しないが、製砲用の鉄とは断言するまでに至らなかった。

鉄を多量に含む試料の分析では鉄のバックグラウンドへの影響が少ない 10keV 以上の高エネルギー側での測定が重要となる。30keV まででは、As, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Sn が測定されたので、これらの元素の組成割合の比較によって、鉄製造の原料違いが分かると考える。発掘出土品の分析には検量線法が使えないので、照射光のコプトン散乱強度を基準とした。しかし、このピークはブロードでピーク位置も測定によって変化する。

#### 6. 論文発表状況・特許状況

2011 年北京で開催される在来知歴史国際シンポジウムで発表の予定（田端正明,<sup>1\*</sup> 隅谷和嗣,<sup>2</sup> 石地耕太郎,<sup>2</sup> 前田 達男,<sup>3</sup> 中野 充<sup>3</sup>、(1 佐賀大学、2 九州シンクロトン光研究センター、3 佐賀市教育委員会世界遺産調査室))

#### 7. 参考文献

「幕末における佐賀藩士鑄造の大砲とその復元」  
佐賀県立博物館調査研究所 第 5 集、1979.

#### 8. キーワード（試料及び実験方法を特定する用語を 2～3）

・蛍光 X 線

物質を X 線で照射したときに原子の内殻軌道の電子を励起放出し、この空準位に高い準位の電子が移るときに放射される特性 X 線のこと。

#### 9. 謝辞

本測定においては九州シンクロトン光研究センターの隅谷和嗣副主任研究員と石地耕太郎研究員の指導のもとで実施した。厚くお礼申し上げます。