

# 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：1408082F

BL番号：07

(様式第5号)

幕末蒸気船開陽丸（北海道江差）の海底遺物および三重津海軍所跡ドライドック（佐賀）遺物の蛍光 X 線分析

Comparison of Chemical Composition of Kaiyo-maru Relics Found at Esashi, Hokkaido with Relics Found in Dry Dock of Mietsu Naval Facility Sites, Saga, Japan

田端 正明  
Masaaki Tabata

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

## 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

幕末佐賀の三重津海軍所でのドライドックでは蒸気船の船底の銅板張り替えが当時の重要な作業であった。しかし、遺跡からは銅製品の出土は限られており、これらの作業がどのように行われていたかを確証することは難しい。そのために、佐賀の電流丸と同時期にオランダで建造された開陽丸の海底遺物についてシンクロトロン光を用いる蛍光 X 分析を行い、三重津海軍所での作業の様子について検討した。

開陽丸の遺物のうち全 59 点の銅製品を重点的に調べた。銅板、釘、スプーン、ホーク、ランプ、装飾品などである。船底の張り替えに用いられた大きな銅板は予想通り「純銅」製であった。銅板を固定するために用いたとされる釘も純銅製が多かった。三重津で出土していないネジ釘やホークとスプーンはそれぞれ真鍮と洋白であった。それ以外は真鍮製が多かった。佐賀の三重津海軍所で出土した遺物の化学組成と比較し、幕末期の日本と西洋の銅製品の製造技術について考察した。

## (English)

It was an important work to replace damaged copper sheets with new ones in order to prevent from adhering of shipworm to the ship bottom wood in dry-dock at the Mietsu Naval Facility Site in mid of 19<sup>th</sup> century in Saga, Japan. A lot of copper relics were found there. As they are small pieces, it is difficult to clarify what kinds of work in the area and what kinds of copper material were used. Therefore we analyzed relics of Kiyomaru, which was constructed in 1865 in Nether land, went wrecked by a storm in 1868 at Esashi, Hakodate. By comparing analytical data for both the relics of Mietsu Naval Facility Site and Kiyomaru.

We analyzed 59 copper products in relics of the wrecked Kaiyo-maru: copper sheets, nails, spoons, forks, lamps and decorative materials. Large copper sheets and a lot of nails were made of pure copper as expected from the analysis of the copper relics found in the Mietsu Naval Facility Site. It has become clear that pure copper sheets and nails were used at ship bottom for control shipworm. Screwed nail and other some nails were made of brass, but nothing of screwed nail was found in the Mietsu Naval Facility Site. Zinc content in brasses found in the Mietsu Naval Facility Site was lower than that of Kaiyo-maru. Production and purification technique of copper materials in Japan was compared with Europe in mid-century of the 19th and discussed the reason.

## 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」や佐賀藩が建造した「凌風丸」等の修繕等が行なわれた。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、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。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」を目指して佐賀市、佐賀県で調査が進められている。しかし、完全な形の出土品は数少なく、破片がほとんどである。破片や破片に付着している数ミリの痕跡物の蛍光X線分析より遺物や遺物への付着物を決定し、破片の本来の姿、用途を考察してきた。だが、まだ不明のものも多数ある。

本研究では、幕末期に三重津海軍所に寄港していた電流丸と同じく、オランダで建造された開陽丸が座礁・沈没した遺物を北海道江差教育委員会から借り受け、開陽丸の遺物と佐賀の三重津海軍所跡の遺物を分析し、両遺物の化学組成分析を明らかにする。開陽丸の遺物には形状が明確なものが多く含まれているので、三重津海軍所跡出土品と比較し、類似物より佐賀の遺物の用途を明らかにする。開陽丸に積載していた遺物は、オランダ、イギリス、ヨーロッパで製造されたものと推定される。更に、三重津海軍所跡からは出土していない遺物も多数ある。一方、佐賀の三重津海軍所跡の遺物はオランダやヨーロッパ製の製品の他、船の修理のために三重津海軍所で製造したものも含まれる。両者の比較により、次のことを明らかにする。化学組成の類似物からは、①三重津海軍所での遺物の用途を明らかにする。②三重津海軍所で製造されたもので、開陽丸の遺物と同じ組成と考えられる製品は当時のヨーロッパとの同じ技術が日本で駆使されたことを証明できる。③化学組成が異なる遺物からは、日本とヨーロッパの技術の違いや、なぜ違うかを考察する。出土品の遺物の化学組成の類似性と違いから、西洋技術が日本の古来技術と融合し、次第に日本の技術として発展して行く過程を推察する

## 3. 実験内容(試料、実験方法、解析方法の説明)

本研究は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)を用いて蛍光X線分析を実施した。出土した遺物の測定箇所をあらかじめティッシュペーパーできれいにし、シンクロトロン光を照射した。同一遺物でも測定箇所を変えた。ビームサイズは1.0mm(W) x 1.0mm(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(図1)。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。濃度既知の標準真鍮4個について、銅および微量元素、亜鉛、錫、鉛、鉄、ニッケルの含有量をもとめ、この分析結果をもとに試料中の微量成分含有割合の補正を行った。



図1. 開陽丸の船底に使われたと思われる大きな銅板の分析。赤いスポットに左側からX線が照射され、円筒の検出器で蛍光X線がカウントされる。

## 4. 結果と考察

### 4. 1 銅板の組成

幕末期の蒸気船は木造であったので、フナクイムシからの船の損傷を防ぐために船の喫水線以下は銅板が張り付けられていた。三重津海軍所のドックでも船底の銅板張り替えが重要な作業となっていた。しかし、銅板が使われたとの記述はあるが、銅板の化学組成については明確な文献の記録がない。銅板にも、純銅、真鍮、青銅が考えられる。フナクイムシの防御のためであるならば、錫を含有した青銅が適していると考えられる。しかし、重いので船底保護材料には適さない。三重津海軍所で蒸気船の建造が計画された『松落葉巻三』(1858年)には、銅板釘代二百八十両が精錬方に要求されている記録がある。また、二次資料であるが、『佐賀藩海軍史』(1917、秀島)には文久3年(1861)に凌風丸建造のために銅板180枚、長四尺、巾一尺三寸、厚さ二厘四毛が請求されている。1212x39.3mm<sup>2</sup>の銅板である。同程度の銅板は開陽丸遺物にある。しかし、その遺物は大きすぎてシンクロトロン施設での測定は不可能であるが、その破片で測定可能な銅板3枚を選び分析を行った。その結果を図2に示す。

測定した開陽丸の3枚の銅板は99%以上が銅であった。亜鉛、錫、鉛の含有率は0.1%以下であった。

また、三重津海軍所で出土した銅板も同様に純銅であり、微量成分の存在割合もほぼ同じであった(図2参照)。三重津海軍所で出土した銅板は長さ44mm、巾21mm、厚さ1mmの小さな破片であるので、外見から船底修理に使われた銅板であると断定できないが、開陽丸の大きな銅板の組成とほぼ同じ組成であるので、三重津海軍所での船底銅板張り替えに使われたのは純銅であると考えて間違いない。江戸時代の日本での銅の精製方法が悪く多量の銀が残っていたので、外国からの買い付けが殺到した。しかし、本銅板の純度はいずれも~99.3%であるので、当時の日本の銅精製の技術は優れていたと言える。日本の開陽丸の方が、AsとCaが少し多い。これは海洋からの汚染かもしれない。

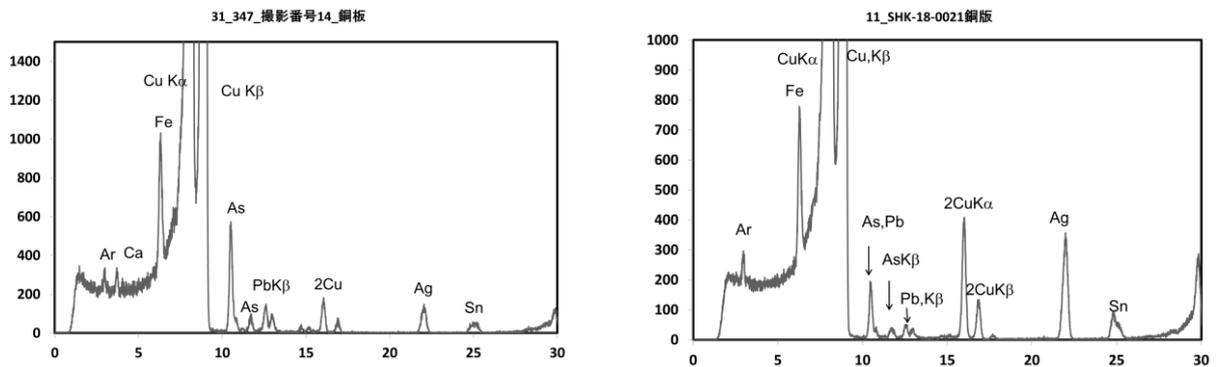


図2. 開陽丸遺物の銅板(左)と三重津海軍所出土銅板(右)銅板の蛍光X線スペクトル。

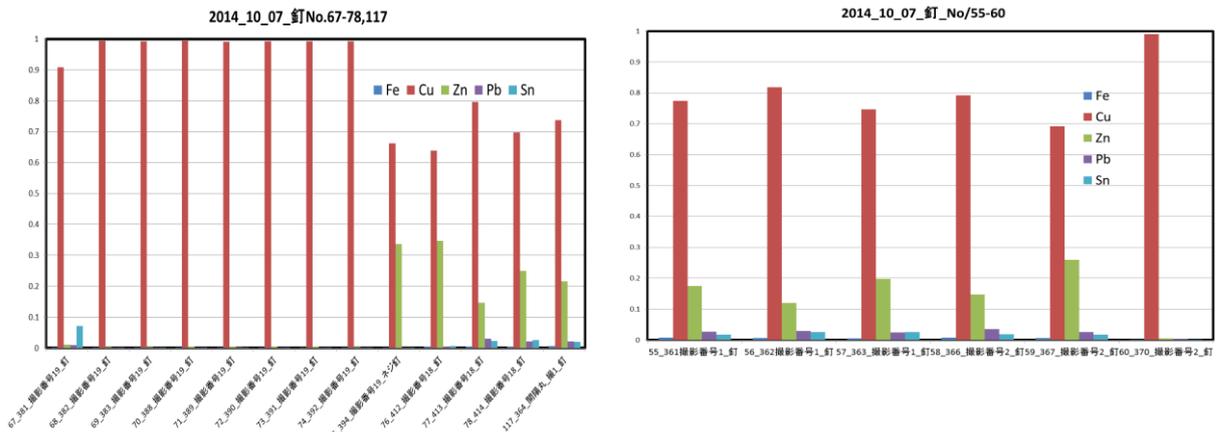


図3. 海洋丸遺物釘の成分組成。殆ど純銅であり他は真鍮。

#### 4.2 釘の組成

開陽丸の遺物から41本の釘を任意に抽出し分析した。殆どが純銅製であり、いくつかは真鍮製であった。測定結果を図3に示す。真鍮は約20~30%の亜鉛を含むものが多かった。三重津海軍所で出土した釘は限られていたが、純銅製の釘が多かった(図4)。このことから、純銅製の釘は純銅製の銅板を船底に取り付けるために使われたものと考えられる。分析結果から見ると当然と思えるが、海水中で銅板の酸化還元電位差による腐食を少なくするために、銅板には鉄釘でなく銅製の釘が使われた。

開陽丸の遺物で、2本の大きな釘が出土した。銅の含有率は94%であるが、錫を4%、亜鉛を0.4%含有していた。錫を含む釘は硬いので、大きな木材の固定のために使われたと考えられる。同様に67\_381\_撮影番号\_19釘も錫を7%含有し、銅板固定に使われた釘に比べて細長く、厚い木材の板を固定するためと考えられる。三重津海軍所からの出土した釘には錫含有の釘はなかった。しかし、錫を含む銅製の大きな塊が出土した(Cu 82%, Zn 4.6%, Pb 4.9%, Sn 2.8%)。これは溶解した銅を鋳型に流した後上部を切り取った湯口であり用途は不明であるが、開陽丸の遺物から想定すると、大きな釘を製造した後の塊と考えられる。

#### 4.3 その他の遺物

開陽丸の遺物には、装飾品の遺物や、部屋に取り付けられたランプ、“ライオンの顔”のドアノッカー、ドア把手などがあった。それらは、全て真鍮であった。主な組成は以下のとおりである。

装飾品 1(Cu 70%, Zn 28%, Pb 1%)、装飾品 2 (Cu 75%, Zn 23%, Pb 2.1%)である。装飾品の内側に鉛が詰めてあった。机やテーブルの上に置く装飾品と推定される。ランプ類の分析結果を表 1 に示す。Cu は 68~75%である。一方 Zn は 24~32%であり含有量が高い。ドアノッカーの亜鉛の含有量も同じ濃度である。開陽丸の出土品にはスプーンとホークがあった。それらは洋白であることが分かった。Cu(68~70%)、Zn(16~18%)、Ni(13~19%)であった。

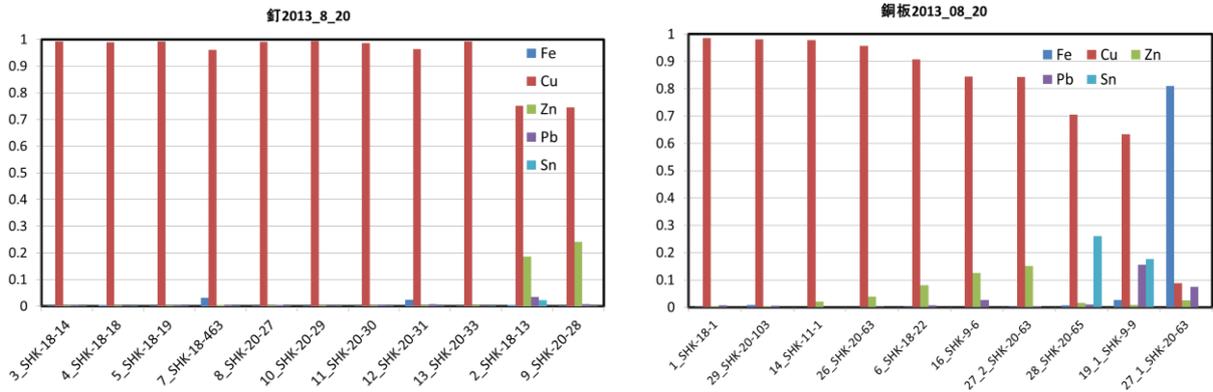


図 4. 三重津海軍所跡出土釘（左）と銅板（右）の成分組成。釘は純銅製が多いが、銅板は純銅、真鍮、青銅が混在。

表 1. 真鍮製品の含有成分割合 (%)

	ランプ部品 (フタ)	ランプ部品	ランプ部品 (笠)	鍵	把手状金具	把手状金具 (把手部)
Fe	0.1	0.2	0.2	0.9	0.1	0.3
Cu	67.9	66.7	68.0	70.3	74.8	68.9
Zn	31.5	32.4	31.3	25.7	23.6	27.5
Pb	0.5	0.6	0.3	2.1	1.1	0.9
Sn	0.0	0.0	0.1	1.1	0.4	2.4

#### 4. 5 まとめ

佐賀藩が購入・所有していた電流丸はオランダで建造されたものであるが、同時期にオランダで建造された開陽丸が戊辰戦争に参戦中、停泊中暴風雨で遭難し(1868年、11月)、戦後海底遺物として引き上げられ(1974~1984年)、江差(北海道)市の開陽丸青少年センターに保管・展示されている。開陽丸の遺物は原型をとどめているものが多いので、その遺物と三重津海軍所の遺物の化学成分を比較することにより、佐賀に三重津海軍所の出土品の用途の推定が可能と考えた。さらに、開陽丸は同時の西洋技術を使ったものであるが、三重津海軍所の遺物は、西洋技術を学びながら日本独自の技術を形成されたものと考えられる。両遺物の化学成分の分析より、三重津海軍所での作業内容の確立と西洋技術の当時の日本の技術の比較を行った。本研究の結果次のことが明らかになった。

##### ①船底銅板張り替え

三重津海軍所での船底張替えには、純銅製の銅板と純銅製の釘を用いた。純銅製の銅板の化学組成は、三重津のものも、開陽丸のものもほとんど同じであった。江戸初期~中期の日本での銅の精製技術は乏しく銀が残っていたので、外国人は積極的に日本の銅製の銭を購入した。しかし、幕末では銅の精製法は高い技術に達していると考えられる。

##### ②真鍮製銅製品

真鍮製の小さな銅板や釘が三重津海軍所から出土した。釘以外は出土品の用途はほとんど不明である。開陽丸の遺物では、ランプ、ドアノッカー、装飾品など用途が明らかなものが多かった。三重津海軍所からの真鍮出土品中の亜鉛の濃度は10%~20%であるが、開陽丸の遺物は20%以上~30%亜鉛を含んでいた。七三黄銅である。亜鉛の含有量が多いほど融点は下がり硬くなる。装飾品を作るには適している。亜鉛の沸点(907°C)は銅の融点(1,085°C)より低いので亜鉛が蒸発しやすい。当時の日本では、高い亜鉛を含む真鍮の製造技術は西洋より遅れたと考えられる。開陽丸の真鍮の釘は、ランプや装飾品を固定するために使われたと考えられる。また、ネジ釘が開陽丸の遺物にはあったが、

三重津海軍所の出土品にはなかった。幕末日本ではネジを切るための旋盤技術がまだ普及していなかったと考えられる。

## 5. 今後の課題

シンクロトン施設での蛍光 X 線分析測定では、微小領域での分析が可能であるので、出土遺物の非破壊分析法として適している。現在 30keV で励起して大気中で測定しているが、出土遺物の軟 X 線領域の元素の分析（例えば、S, P, Cl）ができれば、遺物の性質と特徴の解明に有用と考える。軟 X 線測定装置の試料室の改良と試料の測定位置の調整が可能となれば、ヘリウム置換や真空中いずれの方法でも良い。

## 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
3. 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
4. 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 7 集「幕末佐賀藩三重津海軍所跡」2015

## 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,<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、<sup>2</sup>九州シンクロトン光研究センター、<sup>3</sup>佐賀市教育委員会世界遺産調査室))  
19 世紀半ばの佐賀の反射炉跡および海軍訓練所跡における発掘遺物の蛍光 X 線分析  
Proceedings of the first International Symposium on History of Indigenous Knowledge, ISHIK 2011, p.36-41 (ISBN 978-4-9905392-1-7).
2. 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、<sup>2</sup>九州シンクロトン光研究センター、<sup>3</sup>佐賀市教育委員会世界遺産調査室))  
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ン蛍光 X 線分析  
Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Symposium on History of Indigenous Knowledge, ISHIK 2012, p.152-156 (ISBN 978-4-9906649-0-9).
3. 田端正明、シンクロトン、三重津海軍所跡に挑む  
出土遺物の局所微量分析—化学分析から見えてきた海軍所での作業の様子—“三重津海軍所跡国史跡指定記念シンポジウム記録集、平成 25 年 7 月 13 日
4. 田端正明,<sup>1\*</sup> 前田達男,<sup>2</sup> 中野充,<sup>2</sup> 隅谷和嗣<sup>3</sup> (1佐賀大学、<sup>2</sup>佐賀市教育委員会世界遺産調査室、<sup>3</sup>九州シンクロトン光研究センター)  
三重津海軍所跡からの発掘遺物の局所分析—銅製品、埴塙—  
Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Symposium on History of Indigenous Knowledge, ISHIK 2014, p.132-137 (ISBN 978-4-9906649-2-3).

## 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）

X-ray fluorescence, relics, copper products

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（2014 年度実施課題は 2016 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（印刷物の提出）（報告時期：2017 年 3 月）