

沖縄県所在の陶芸作品に用いられている青色顔料の分析

早川泰弘¹⁾ 園原謙²⁾ 外間一先³⁾ 上江洲安亨⁴⁾

Analysis of blue-colored pigment used for ceramics existed in Okinawa prefecture

Yasuhiro HAYAKAWA, Ken SONOHARA, Kazuyuki HOKAMA, Yasuyuki UEZU

Abstract

The materials of twenty-two ceramics works existed in Okinawa prefecture were analyzed by X-ray fluorescence spectrometry. It can be found the blue-colored pigments which including mainly cobalt and arsenic from the ten ceramics works. Both elements are constituent of the blue-colored pigment called 'smalt'. Smalt is the colorant originating from the mineral of smaltite($(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_3\text{-X}$) which is mainly mined in central Asia. Smalt was found from the ceramics made in the Yuan Dynasty in China, however there is no record that it was used for the ceramics made in Okinawa. Recently, it is reported that smalt had been used for several Japanese paintings drawn in 18-19 century.

In the present analysis, it can be detected a small amount of manganese, iron, nickel, copper, zinc and a trace amount of bismuth together with cobalt and arsenic from blue-colored parts of ten ceramics works. These are the distinctive elements included in smalt. From the analytical results, the intensity ratio of arsenic/cobalt obtained from the ten ceramics works was to classify in the 3 types; ①arsenic/cobalt<1, ②arsenic/cobalt=1~5 and ③arsenic/cobalt>5. The classification is likely to be derived from the difference of the minerals. There is a possibility that cobaltite(CoAsS) or Erythrite($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) which has a different ratio of arsenic/cobalt from smaltite had been used. It may be shown that the differences of the intensity ratio of arsenic/cobalt indicate the time of imported the pigment or produced the works.

はじめに

沖縄県立博物館・美術館では、平成27年度より5か年計画で琉球王国文化遺産集積・再興事業（以下集積・再興事業とする）が進められている。この事業は、琉球王国時代や沖縄戦等で失った有形無形の文化遺産を現代に甦らせることが目的であり、染織・陶芸・漆芸・金工・木彫・石彫・絵画・三線の8分野について、現代の最高水準の手わざを用いて

50点以上の模造復元品を製作しようとするものである。復元に際しては、できる限り原資料と同じ材料・技法によって製作することが基本的な考え方であり、そのために復元候補作品に関する素材や装飾等の材料調査も実施された。これまでに陶芸・漆工・絵画・染織の復元候補作品のいくつかについて、蛍光X線分析等による材料調査が行われた。中でも陶芸作品については、沖縄の陶芸作品に用いら

¹⁾独立行政法人 国立文化財機構 東京文化財研究所 〒110-8713東京都台東区上野公園13-43 Tokyo National Research Institute for Cultural Properties 13-43 Ueno Park, Taito-ku, Tokyo 110-8713 JAPAN

²⁾³⁾ 沖縄県立博物館・美術館 〒900-0006 沖縄県那覇市おもろまち3-1-1 Okinawa Prefectural Museum & Art Museum, 3-1-1 Omoromachi, Naha, Okinawa 900-0006 Japan

⁴⁾一般財団法人 沖縄美ら島財団 〒903-0815 沖縄県那覇市首里金城町1-2 Okinawa Churashima Foundation 1-2 Kinjo-cho, Shuri, Naha City, Okinawa 903-0815 JAPAN

れている材料をより深く探ることを狙いとして、復元候補作品を中心に、関連作品も含め22点の調査が行われた。

これらの陶芸作品の中には、青色顔料の呉須・花紺青によって着色や文様が施されている作品が複数含まれている。通常、呉須の主成分はコバルトであり、含まれる不純物の種類や量によってその発色が異なることが知られている。沖縄において、呉須がいつから使われ始めたのかは正確にわかっていないが、コバルトが日本に初めて輸入されたのは慶応3（1867）年であり、沖縄で使われ始めたのはそれ以降、明治に入ってからであると考えられている¹⁾。今回調査した陶芸作品の多くも18～19世紀、あるいはそれ以降に作られたと考えられているものである。今回の調査では、作品に呉須・花紺青・赤絵等の技法が使用されているとされてきた作品の青色顔料部分の分析を行い、技法の違いが色材に由来するのか、あるいは、呉須と呼ばれる技法の中に色材の相違があるのかについても検討した。

今回の調査では、22点の陶芸作品の中から、青色顔料部分でコバルトとともにヒ素が特徴的に検出された作品が10例見出された。分析データを詳細に解析した結果、青色顔料としてスマルトが使用されていることを支持する結果が得られた。中国での陶磁器用青色顔料の変遷においては、スマルトが使われていた時期が存在することを確認することができ²⁾、中国あるいは日本の陶磁器の分析においてスマルトあるいはその組成に近い鉱物（コバルト華）を検出したとする報告もある³⁾⁴⁾⁵⁾。しかし、18～19世紀以降の沖縄における陶器製作において、この顔料が使われていたことを示す記録はまったく存在しない。本稿では、中国・日本における陶磁器用の青色顔料の変遷を概観したうえで、今回の沖縄県所在の陶芸作品調査において得られた分析結果を紹介する。

1. 陶磁器に用いられる青色顔料について

日本では、呉須と呼ばれる青色顔料によって絵付けされた陶磁器は「染付」（そめつけ）と呼ばれ、琉球において作られた作品は「琉球染付」とも呼ばれる。染付とは一般に、白色の胎土で成形した素地の上に青色顔料で文様を絵付けする陶磁器の装飾法のこ

と、あるいはその装飾が施された陶磁器そのものを指す。中国語では「青花」または「釉裏青」、英語では「blue and white」と呼ばれている。釉下彩技法の一種であり、青色顔料で絵付けした上に、透明な釉薬をかけてから1300℃前後の高温で還元焼成するのが普通である。同じような青色の顔料を使っている陶磁器であっても、低温釉を使った唐三彩などは染付には分類されない。

呉須は、天然に産する青緑色を帯びた黒色の粘土、呉須土(asbolite)に由来するものである。呉須土の主成分は酸化コバルトで、鉄やマンガンなどの酸化物が不純物として含まれ、これが多いとその発色が青紫色から暗青色になると言われている。呉須土の産地は主として中国であり、唐代の遺跡からこの材料を用いた青花磁器片等が出土している。このことから、唐代にはすでに青花の技法が確立されていたと考えられるが、宋代になると青磁が主流となり青花はあまり発展せず、事実上、元代の景德鎮窯で盛んに作られるようになるまで（1330年代以降）、青花が大きく広まることはない。

中国では青花のための青色顔料は時代や地域によって異なっていることがこれまでの研究で明らかにされている⁶⁾⁷⁾。中国で青花が作られるようになる以前に、ペルシャを中心とした中央アジア・イスラム文化圏でコバルトを主体とする青色顔料が使われていたこともわかっている。中国ではイスラム文化圏の国を「回國」と呼んでいたため、イスラム圏から中国にもたらされた青色顔料は「回青」または「回回青」と呼ばれていた。唐代になると、中国国内でも青色顔料が入手できるようになり、「硫鉛藍」あるいは「方硫鉛藍」と呼ばれる藍石が河北省や甘粛省で採掘されている。「鉛」はコバルトのことであり、「硫鉛藍」とは硫コバルト藍(linnaeite, Co_3S_4)のことである。一方、呉須(asbolite)は浙江省あたりで採掘され、「浙青」あるいは「浙料」と呼ばれていた。元代になると、中央アジアから「蘇麻離青」あるいは「蘇渤泥青」と呼ばれる青色顔料がもたらされるが、これがスマルトのことである。スマルトとは砒コバルト藍またはスマルト藍(smaltite, $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_{3-x}$)（砒化コバルト）のことで、景德鎮などで重宝され、明代の初めまで盛んに使われている。明代前期に洪武帝による海禁策によりスマルトの輸

入ができなくなると、再び中国産の呉須が使われるようになり、浙江省で産する「平等青」あるいは「石子青」と呼ばれる呉須が使われるようになる。これら中国国産の呉須は「土青」とも呼ばれ、中央アジアからの輸入顔料「回青」と区別されている。

一般に、コバルト鉱はマンガンを含まない砒素鉱か、マンガン成分がコバルトの2～3倍以上含まれる鉱石に大別することができる。中央アジア産の「回青」は前者、中国産の「土青」は後者に属するものである。ヒ素を含むものは純粋な濃い青色を呈するが同時に鉄分が多いため黒い斑点を生じやすい。一方、マンガンを含むコバルト顔料は発色に紫色や赤色が混じる傾向があることが特徴である。

沖縄の陶磁器について目を向けると、今帰仁城址、勝連城址から元様式の青花磁器片が見つかった⁸⁾。元代後期に景德鎮窯等で作られ、海外に向けて輸出されたものが沖縄にもたらされたものである。14世紀になると、三山時代は中国との交易の中で大量の陶磁器を輸入するようになるが、琉球で独自に製陶が行われるのは16世紀後半からで、施釉陶器が作られ出したのは17世紀後半以降であると考えられている⁹⁾。呉須がいつから使われ始めたのかは正確に判っていないが、18世紀初めには中国呉須「土青」を輸入して使用していたと考えられる。ヒ素を含んだコバルト鉱「回青」が18～19世紀に琉球に輸入されていたのかどうかは判らないが、19世紀中頃になって使われ始める「合成呉須」にはヒ素は含まれない。「合成呉須」とは、酸化コバルトCoOとカオリナイトを主成分とし、マンガン、ニッケル含有率を調整したFe₂O₃-CoO-NiO-Mn₂O₃-カオリナイト系から成る材料である。

一方で、宮城の論考¹⁾には「壺屋でコバルトが不足したことがあった。そんなとき具志頭村内からグシチャンクルーといわれる、いわば天然コバルトが採取された。沖縄では呉須のことを別名「花紺青」とも呼んでいる。…」という記載がある。この「花紺青」は、日本画の顔料名であり、まさに「スマルト」を指す用語である。沖縄の陶器に使われた「花紺青」が、中央アジア産の青色顔料「回青」と同一の化合物「スマルト」である可能性を示す記述として特記されるべきものである。

上述したように、スマルトは天然の砒コバルト

鉱またはスマルト鉱 (smaltite, (Co,Ni)As_{3-x}) に由来するものであるが、天然では輝コバルト鉱 (cobaltite, CoAsS) あるいはコバルト華 (Erythrite, Co₃(AsO₄)₂・8H₂O) 等も随伴鉱物として産出する。これらの鉱石には通常、鉄やニッケル等が含まれている。具志頭村で採取された「花紺青」がいずれの鉱石であるかは分からないが、日本国内でも戦前から戦中にかけてコバルト鉱石が採掘された記録が残されている。長登 (山口) は奈良時代から銅山として知られているが、輝コバルト鉱や砒コバルト鉱、コバルト華等が小規模ではあるが産出していた。金ヶ峠 (山口)、堂ヶ谷 (奈良)、大勝 (和歌山)、三陽 (和歌山)、鳳来 (山梨)、千代ヶ原 (岩手) 等の鉱山からも少量ではあるがコバルト鉱石が産出した記録が残されている¹⁰⁾。

スマルトはそれ自身でももちろん青色顔料として使うことができるが、絵画顔料として使う際にはケイ酸カリガラスにコバルト鉱石を加えてコバルトガラスとし、それを粉末状にして使うことが多い¹¹⁾。絵画顔料としての使用は16～17世紀にヨーロッパで西洋画 (油彩画) に使われたのが始まりと考えられており、日本でも17世紀中頃 (寛永期) に製作された板絵の天井画¹²⁾や、17世紀後半の板絵の絵馬¹³⁾に使われていることが報告されている。18-19世紀に描かれたと考えられる洛中洛外図¹⁴⁾、19世紀初めに伊能忠敬によって製作された伊能図 (徳島大学所蔵)¹⁵⁾や、武雄鍋島家の領主・鍋島茂義 (1800-1862) が所有した絵画顔料「皆春齋御絵具」¹⁶⁾の中にもスマルトが含まれているとする報告もある。19世紀中頃に人工群青 (ウルトラマリン) の合成法が発明され安価に作られるようになると、絵画顔料としてのスマルトは西洋でも日本でもほとんど使われなくなる。

2. 蛍光X線分析による材料調査

今回の調査では、ハンドヘルド蛍光X線分析装置を用い、沖縄県内所在の22点の陶芸作品の材料調査を行った。各作品について3～8か所を下記の条件で分析した。

分析装置：ハンドヘルド蛍光X線分析装置SI TURBO-SD (BRUKER AXS)

X線管球：Pd
管電圧・管電流：40kV・17 μ A
X線照射径： ϕ 7mm
分析時間：60秒
分析雰囲気：大気
装置ヘッド～資料間距離：約10mm

調査はすべて非破壊・非接触の状態で行った。分析装置先端に取り付けられている小型CCDカメラによって分析位置を確認しながら、X線を作品に照射し、装置に戻ってきたX線を計数した。蛍光X線分析は元素の種類と存在量を計測することができるが、化合物の形態を知ることはできない。また、蛍光X線分析では0.1～1mm程度の深さまで（構成元素によって分析深さは異なる）の分析が行われるため、釉下彩作品については表面の透明釉、その下の彩色材料、そして胎土まですべての元素情報が総合されて検出されることになる。同じ元素や化合物であっても、その層の厚みが異なると検出されるX線強度は異なることになる。

さらに、今回の分析条件において検出できるのは原子番号19のカリウムより重い元素に限られ、それより軽い元素、例えば有機化合物の構成元素である水素、酸素、窒素、あるいは無機元素でもナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素などは検出できていない。分析データの解釈を行う際には、これらの点に注意が必要である。

本稿では、青色部分からコバルトとヒ素が検出された10作品について分析結果を報告する。以下に、作品ごとに最も特徴的な結果を示した部分の蛍光X線スペクトルと蛍光X線強度を示した。蛍光X線強度は、各元素から発する蛍光X線の中で最大ピークの計数率（1秒間あたりのX線の検出個数、cps）を示している。この数値は含有率（濃度）を示すものではない。含有率（濃度）を求めるためには、分析部分の組成が均一である（積層構造でない）という仮定の下、元素（検出ピーク）によって異なる検出感度を補正することが必要である。

3. 分析結果

（1）呉須絵山水丁字風炉 （沖縄県立博物館・美術館蔵）（図1）

白色の胎土に、青色の山水文様が描かれ、部分的に緑色の着色も見られる。本作品は集積・再興事業の復元対象候補である。白色、青色、緑色部分について、計8か所の分析を行った。青色部分からはヒ素が大きく検出される結果が得られた。青色が濃い部分ほどヒ素検出量が大きい傾向がある。ヒ素検出量が最も大きく得られた青色部分（No.4）の蛍光X線分析結果を図2に示す。検出量はコバルトよりはるかに大きく、同時に少量のマンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛などの遷移金属元素が検出されることが特徴である。青色部分のヒ素/コバルト検出量比は2.7～3.9程度である。カリウム、カルシウム、チタン、ルビジウム、ストロンチウム、ジルコニウムは白色胎土あるいは表面釉薬に由来するものである。一方、緑色部分からヒ素、コバルトはほとんど検出されず、銅と亜鉛が大きく検出される結果が得られた。銅－亜鉛合金（銅/亜鉛検出量比＝1.8～2.2）を材料とした着色材料が用いられていると推定される。

（2）呉須絵山水急須 （沖縄県立博物館・美術館蔵）（図3）

白色の胎土に、青色と薄茶色によって山水文様が描かれ、部分的に緑色の着色も見られる。白色、暗青色、薄茶色、緑色部分について、計7か所の分析を行った。暗青色部分からはヒ素が大きく検出される結果が得られた。青色が濃い部分ほどヒ素検出量が大きい傾向がある。ヒ素検出量が最も大きく得られた青色部分（No.2）の蛍光X線分析結果を図4に示す。コバルト検出量は小さく、マンガン、鉄検出量が大きい。青色部分のヒ素/コバルト検出量（cps）比は0.9～1.7程度である。少量のニッケル、銅、亜鉛などの遷移金属元素も同時に検出されている。微量のビスマスも検出されている。カリウム、カルシウム、チタン、ルビジウム、ストロンチウム、ジルコニウムは白色胎土あるいは表面釉薬に由来するものである。一方、緑色部分からヒ素、コバルトはほとんど検出されず、銅と亜鉛が大きく検出される結果が得られた。銅－亜鉛合金（銅/亜鉛検出量比＝1.8～2.2）を材料とした着色材料が用いられている可能性がある。薄茶色部分からは鉄だけが特徴的に大きく検出された。鉄分による黄色の着色が行われていると考えられる。

本作品ではすべての分析箇所から少量の鉛が検出された。表面に存在している鉛を含んだ透明釉薬に由来していると思われる。

(3) 線彫魚文皿

(沖縄県立博物館・美術館蔵)(図5)

白色の胎土に、青色によって魚と波文様が皿に大きく描かれている。青色の濃度はさほど濃くない。白色、青色について、計4か所の分析を行った。青色部分からはヒ素が大きく検出される結果が得られた。ヒ素検出量が最も大きく得られた青色部分(No.2)の蛍光X線分析結果を図6に示す。コバルト検出量は小さく、鉄検出量が大い。青色部分のヒ素／コバルト検出量(cps)比は2.2程度である。少量のマンガン、ニッケル、銅、亜鉛などの遷移金属元素も同時に検出されている。微量のビスマスも検出されている。カリウム、カルシウム、チタン、ルビジウム、ストロンチウム、ジルコニウムは白色胎土あるいは表面釉薬に由来するものである。

すべての分析箇所から検出されている少量の鉛は、表面に存在している鉛を含んだ透明釉薬に由来していると思われる。

(4) 線彫雲龍文呉須差手焙

(沖縄県立博物館・美術館蔵)(図7)

白色の胎土に、青色によって龍と雲の文様が大きく描かれている。本作品は集積・再興事業の復元対象候補である。白色、青色について、計4か所の分析を行った。青色部分からはヒ素が大きく検出される結果が得られた。青色が濃い部分ほどヒ素検出量が大い傾向がある。ヒ素検出量が最も大きく得られた青色部分(No.1)の蛍光X線スペクトルを図8に示す。コバルト検出量はヒ素とほぼ同程度であり鉄検出量が大い。青色部分のヒ素／コバルト検出量(cps)比は0.67～0.95程度である。少量のマンガン、ニッケル、銅、亜鉛等の遷移金属元素も同時に検出されている。微量のビスマスも検出されている。カリウム、カルシウム、チタン、ルビジウム、ストロンチウム、ジルコニウムは白色胎土あるいは表面釉薬に由来するものである。他作品よりもジルコニウム検出量がやや大い傾向にある。表面の透明釉薬がかかっている部分からは少量の鉛が検出されている。

(5) 花紺青丁字風炉

(沖縄県立博物館・美術館蔵)(図9)

風炉全体に濃青色の顔料がかかっている。底面に記銘があるように花紺青とされている作品である。蓋と身で1か所ずつと底面の胎土部1か所の計3か所の分析を行った。青色部分からはヒ素が大きく検出される結果が得られた。ヒ素検出量が最も大きく得られた青色部分(No.1)の蛍光X線分析結果を図10に示す。蓋と身で青色の濃さに違いがあり、ヒ素／コバルト検出量(cps)比も異なる。蓋では2.5程度、身では0.97程度である。少量のマンガン、ニッケル、銅、亜鉛などの遷移金属元素も同時に検出されているが、蓋と身で2倍程度検出量が異なる。白色胎土に由来すると思われるカリウム、カルシウム、チタン、ルビジウム、ストロンチウム、ジルコニウムも検出されているが、やはり蓋と身では検出量が2倍程度異なる。表面の透明釉薬がかかっている部分からは少量の鉛が検出されている。

(6) 赤絵魚文皿

(沖縄県立博物館・美術館蔵)(図11)

白色の胎土に、赤色の鱗と緑色の鰭の魚、そして青色・緑色・黄色線が組み合わされた波が描かれる。胎土およびそれぞれの色について、計6か所の分析を行った。青色部分から大きく検出されたのは鉛と亜鉛である。コバルトとヒ素も同時に検出されるが、それぞれ亜鉛の1/4、1/20程度の検出量である。青色部分のヒ素／コバルト検出量(cps)比は0.20程度である。緑色部分では青色部分と鉛検出量はほとんど変わらないが、亜鉛とコバルト検出量は1/3～1/4に低減する。赤色部分では青色部分に比べて鉛・亜鉛検出量ともに1/2～1/3に低下する一方、鉄検出量が5倍程度増加する。黄色部分では鉛・亜鉛検出量がさらに1/2程度低減するが、カルシウム検出量が2倍に増加する。青色部分(No.2)の蛍光X線分析結果を図12に示す。コバルトとヒ素が青色の発色にどの程度寄与しているのか判断できない。本作品では彩色部分から鉛と亜鉛が大きく検出されることが特徴であり、彩色顔料に鉛が含まれている可能性が高い。

(7) 呉須線彫牡丹文酒注

(沖縄美ら島財団所蔵)(図13)

白色の胎土に、青色によって牡丹文様が描かれている。白色、青色、胎土について、計5か所の分析

を行った。青色部分からはヒ素とコバルトが検出されたが、検出量は大きくない。ヒ素検出量が最も大きく得られた青色部分 (No.4) の蛍光X線分析結果を図14に示す。大きく検出されているのはカルシウム、ストロンチウムと鉄である。カルシウム、ストロンチウム検出量は他作品と比べても大きい。ストロンチウム検出量は他作品と比べても大きい。青色部分のヒ素／コバルト検出量 (cps) 比は0.78～1.0程度である。少量のマンガン、ニッケル、銅、亜鉛などの遷移金属元素も同時に検出されている。表面の透明釉薬がかかっている部分からは微量の鉛が検出されている。

(8) 紫泥手付急須 (個人蔵) (図15)

紫泥で成形した急須に青色の釉薬をかけ、草葉の文様部分に白色や薄緑色も確認できる。青色の釉薬は、これまで花紺青とされ伝来していたようである。胎土、青色、白色、緑色について、計5か所の分析を行った。青色は暗い発色であり、青色部分からは大量の鉛が検出される。青色の釉薬に鉛が含有されていると推測される。少量のヒ素とコバルトも検出されるが、検出量は鉛の1/10～1/20程度である。青色部分のヒ素／コバルト検出量 (cps) 比は2.8～4.2程度である。ヒ素検出量が最も大きく得られた青色部分 (No.5) の蛍光X線分析結果を図16に示すが、大きく検出されている2本のピークはいずれも鉛の蛍光X線である。微量のマンガン、ニッケル、銅、亜鉛などの遷移金属元素も同時に検出されている。微量のビスマスも検出されている。白色部分ではカルシウム検出量が、緑色部分では銅検出量が大きくなる。胎土の紫泥部分では鉄とマンガンの検出量が大きい。

(9) 紫泥仏花器 (大) (個人蔵) (図17)

紫泥で成形した仏花器の表面に、梅と竹の文様が薄白色と青色で描かれている。胎土、青色、白色各1か所、計3か所の分析を行った。青色は暗い発色であり、青色部分からは大量の鉛が検出される。青色の釉薬に鉛が含有されていると推測される。少量のヒ素とコバルトも検出されるが、検出量は鉛の1/10～1/50程度である。青色部分のヒ素／コバルト検出量 (cps) 比は7.2程度である。青色部分 (No.2) の蛍光X線分析結果を図18に示すが、大きく検出されている2本のピークはいずれも鉛の蛍光X線である。

ある。胎土の紫泥部分では鉄とマンガンの検出量が大きい。

(10) 紫泥仏花器 (上部欠損) (個人蔵) (図19)

紫泥で成形した仏花器の表面に、梅と竹の文様が薄白色と青色で描かれている。胎土、青色、白色各1か所、計3か所の分析を行った。青色は暗い発色であり、青色部分からは大量の鉛が検出される。青色の釉薬に鉛が含有されていると推測される。少量のヒ素とコバルトも検出されるが、検出量は鉛の1/10程度である。青色部分のヒ素／コバルト検出量 (cps) 比は10.5程度である。青色部分 (No.2) の蛍光X線分析結果を図20に示すが、大きく検出されている2本のピークはいずれも鉛の蛍光X線である。胎土の紫泥部分では鉄とマンガンの検出量が大きい。

4. 考察

(1) 日本絵画に使われているスマルトの分析結果

日本では17世紀中頃以降の絵画から、コバルトとヒ素を主成分として含む青色顔料が見つかる。それらの蛍光X線分析結果を前節3で示した分析結果と比較してみる。各元素の検出強度比は装置や分析条件によって異なるため、今回の沖縄県所在の陶磁器の調査で用いたものと同じ装置・条件で分析したものだけを以下に提示する。

図21は寛永期に製作された板絵の天井画の青色部分の分析結果である¹²⁾。ヒ素が大きく検出されており、青色部分のヒ素／コバルト検出量 (cps) 比は9.8～11.8程度である。鉄、ニッケル、銅、亜鉛などの遷移金属元素が微量検出されている。鉛は白色あるいは赤色顔料として使われている材料が同時に検出されたものである。

図22は伊能忠敬によって製作された伊能図 (徳島大学所蔵) の灰青色部分の分析結果である¹⁵⁾。これもヒ素検出量が大きく、ヒ素／コバルト検出量 (cps) 比は9.8～12.8程度である。鉄、ニッケル、銅、亜鉛などの遷移金属元素が同時に検出されている。微量のビスマスが検出されていることも特徴である。

図23は18～19世紀に描かれたと考えられる洛中洛外図の灰青色部分の分析結果である¹⁴⁾。図21、22とは異なり、ヒ素とコバルトが大きく検出され

ており、ヒ素／コバルト検出量（cps）比は1.75程度である。鉄、ニッケル、銅、亜鉛などの遷移金属元素が同時に検出されている。微量のビスマスも検出されている。

図24は、武雄鍋島家の領主・鍋島茂義（1800-1862）が所有した絵画顔料「皆春齋御絵具」中の「花紺青」と記載されている青色顔料の分析結果である¹⁶⁾。6資料を分析したところ、いずれもヒ素が大きく検出されたが、ヒ素／コバルト検出量（cps）比は6.2～17.5と資料によって大きく異なる結果となった。いずれの資料からも鉄、ニッケル、銅、亜鉛などの遷移金属元素が少量検出され、ビスマスが検出される資料もあった。

（2）ヒ素／コバルト検出量の比による分類

前節3で示した沖縄県内所在の陶芸作品の分析結果と、前節4（1）で示した日本絵画の分析結果について、各作品のヒ素／コバルト検出量の比を表1に示した。ヒ素／コバルト検出量比が1より大きい、すなわちヒ素検出量がコバルト検出量よりも多い作品（分類①）と、逆にヒ素／コバルト検出量比が1より小さい、すなわちコバルト検出量のほうが多い作品（分類②）の2タイプに分類できることがわかる。さらに、前者（ヒ素／コバルト検出量比が1より大きい分類①）については、その比の値が1～5程度のもの（分類①-1）と、5以上のもの（分類①-2）に分けることができそうである。

参考資料として示した日本絵画におけるスマルト（花紺青）の分析例では、ヒ素／コバルト検出量比が5以上を示すもの（分類①-2）が多いことがわかる。今回の沖縄県内所在の陶芸作品の調査において、①-2に分類されたのは紫泥仏花器2作品だけで、いわゆる染付作品からは1例も見出されていない。今回の調査では分類①-1が5作品、分類②が4作品見出された。染付作品とされた(1)(2)(3)が①-1で、(4)(7)が②と分類が別れ、花紺青とされた(5)に①-1と②が検出され、(8)が①-1となり、技法と青色顔料の材質の検出比が必ずしも一致しないという結果となった。

ヒ素／コバルト検出量比に基づくこの分類は、青色顔料として用いられている鉱石の違いに由来している可能性がある。一般にスマルトの原料として

は、第1節で示したように、主としてスマルト鉱（smaltite, $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_3\text{S}_4$ ）を考えるが、それ以外に輝コバルト鉱（cobaltite, CoAsS ）あるいはコバルト華（Erythrite, $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ）を考えることもできる。スマルト鉱はその組成式からもわかるように、産地（鉱石）によってヒ素・コバルト含有率が異なるのが普通であり、ヒ素含有率の高いものが使われているのが分類①に、ヒ素含有率の低いものが使われているのが分類②に属していると考えられる。一方、これらのコバルト鉱石にはマンガン、鉄、ニッケルなどの遷移金属が混入することもよく知られており、今回の調査ではほとんどの作品からマンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛などが検出されていることは、スマルト鉱に代表されるコバルト鉱石が用いられていることを示す証拠になる。今回の調査では、多くの作品から微量のビスマスも検出されたが、参考資料の日本画顔料のスマルトからもビスマスが検出されており、スマルトの特徴を示す指標の一つと考えることもできる。

ヒ素／コバルト検出量比に基づく分類は、使われ

表1 沖縄県所在の陶芸作品の
ヒ素／コバルト検出量の比

作品名	ヒ素/コバルト検出量比	分類
【沖縄県内所在の陶芸作品】		
(1)呉須絵山水丁字風炉	2.7～3.9	①-1
(2)呉須絵山水急須	0.9～1.7	①-1
(3)線彫魚文皿	2.2	①-1
(4)線彫雲龍文呉須差手焙	0.67～0.95	②
(5)花紺青丁字風炉	蓋は2.5、身は0.97	①-1、②
(6)赤絵魚文皿	0.2	②
(7)呉須線彫牡丹文酒注	0.78～1.0	②
(8)紫泥手付急須	2.8～4.2	①-1
(9)紫泥仏花器（大）	7.2	①-2
(10)紫泥仏花器（上部欠損）	10.5	①-2
【参考資料（日本絵画）】		
作品名	ヒ素/コバルト検出量比	分類
(11)板絵の天井画	9.8～11.8	①-2
(12)伊能図（徳島大学所蔵）	9.8～12.8	①-2
(13)洛中洛外図	1.8	①-1
(14)皆春齋御絵具	6.2～17.5	①-2

ている鉱石の違いを示すと同時に、これらの鉱石が輸入によって沖縄にもたらされているのならば、その輸入時期、さらにはその材料を用いた作品の製作年代を示す指標になり得る可能性を含んでいる。この点については、さらなる分析データの蓄積と文献資料などによるスマルト輸入の履歴などを関連させた研究が今後展開されることを期待したい。

5. まとめ

沖縄県立博物館・美術館で進められている琉球王国文化遺産集積・再興事業の一環として行われた沖縄県内所在の陶芸作品の材料調査において、青色顔料部分でコバルトとともにヒ素が特徴的に検出された作品が10例見出された。本稿ではその分析結果を報告するとともに、日本絵画で使われているスマルト（花紺青）の分析結果を併せて紹介した。今回の調査結果は、琉球王国時代に製作された陶器にスマルトが使われていることを示すデータとして位置づけることができる。また、今回調査した陶芸作品は、ヒ素／コバルト検出量比によって3種類に分類することができ、それは青色顔料として用いられている鉱石の違いに由来している可能性がある。ヒ素／コバルト検出量比に基づく分類は、使われている鉱石の違いを示すと同時に、これらの鉱石が沖縄に輸入された時期、さらにはその材料を用いた作品の製作時期を示す指標になり得る可能性を含んでいる。

今回の調査で分析できた陶芸作品は22点だけであり、適用した分析方法は蛍光X線分析法だけである。今後、多くの陶芸作品の調査が進むとともに、X線回折分析法や他の構造解析手法によって青色顔料の化学成分組成やその微細構造などが解明されることが期待される。これらの調査が行われ、沖縄県内の多数の陶芸作品が分析されれば、沖縄の陶芸作品におけるスマルト顔料の利用実態が明らかになると思われる。

参考文献

1)宮城篤正：琉球の呉須絵—いわゆる琉球染付について—、沖縄県立博物館紀要、第4号、p 31-43 (1978)

2)佐川美術館「中国染付コバルトブルーの世界」(2003)

3)芝崎靖雄、金岡繁人、堀尾正和、渡村信治、延谷宏治、金丸文一：瀬戸産”呉須”（磁器染付用顔料）、窯業協会誌、92、p 195-199 (1984)

4)太田公典：染付・呉須絵の発色原因物質の解明と再現顔料・新規顔料の開発、2014年度前期成果公開無償利用事業成果報告書、愛知県立芸術大学 (2014)

5)張大石：東アジア産青花白磁の釉層における組成と色に関する研究、東京芸術大学学位論文 (2015)

6)兪期天：陶磁器における絵付と形体の展開—染付技法を中心に—、愛知県立芸術大学学位論文 (2014)

7)沖縄県立埋蔵文化財センター「重要文化財公開首里城京の内跡出土品展—青花の文様で観る—」(2007)

8)沖縄県今帰仁村教育委員会「今帰仁城址発掘調査報告Ⅲ」(2008)

9)沖縄県立博物館・美術館×那覇市立壺屋焼物博物館合同企画展「琉球陶器の来た道」(2011)

10)山口大学工学部学術資料展示館

11)桑原利秀、安藤徳夫：「顔料及び絵具」、共立出版 (1956)

12)早川泰弘：祐天寺天井画の蛍光X線分析結果、東京文化財研究所 (2015)

13)下山進、野田裕子：低レベル放射性同位体を用いる簡易携帯型蛍光X線分析装置及び無機着色剤の非破壊分析への応用、分析化学49、p 1015-1021 (2000)

14)早川泰弘：洛中洛外図屏風（東京芸術大学保存修復日本画研究室所蔵）の蛍光X線分析結果、東京文化財研究所 (2015)

15)吉田直人、早川泰弘、村岡ゆかり：徳島大学附属図書館所蔵伊能図に使われた彩色材料の科学的調査、平成26・27年度伊能図検証プロジェクト成果報告書、徳島大学附属図書館 (2016)

16)加藤将彦、丹沢穰、平井昭司、早川泰弘、三浦定俊：武雄鍋島家所蔵皆春齋絵具の材質分析、保存科学、46、p 61-74 (2007)

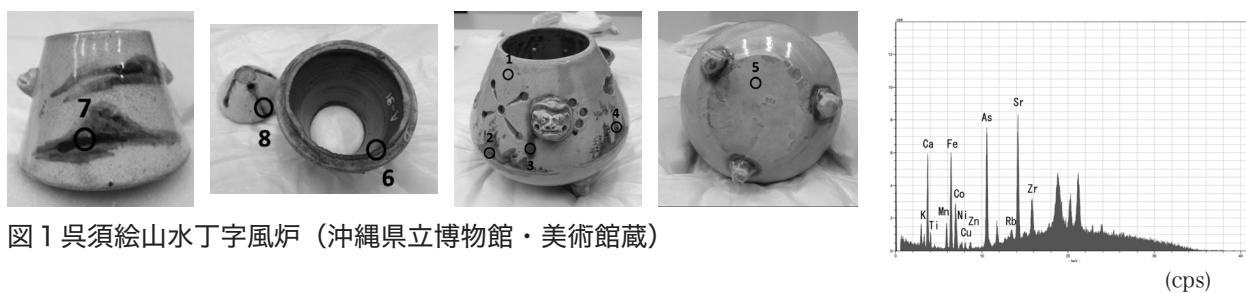


図1 呉須絵山水丁字風炉（沖縄県立博物館・美術館蔵）

K	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Zr
14.0	40.8	1.7	12.1	48.2	20.5	1.8	2.6	3.4	78.9	10.9	82.7	15.7

図2 呉須絵山水丁字風炉（沖縄県立博物館・美術館蔵）の青色部分の分析結果

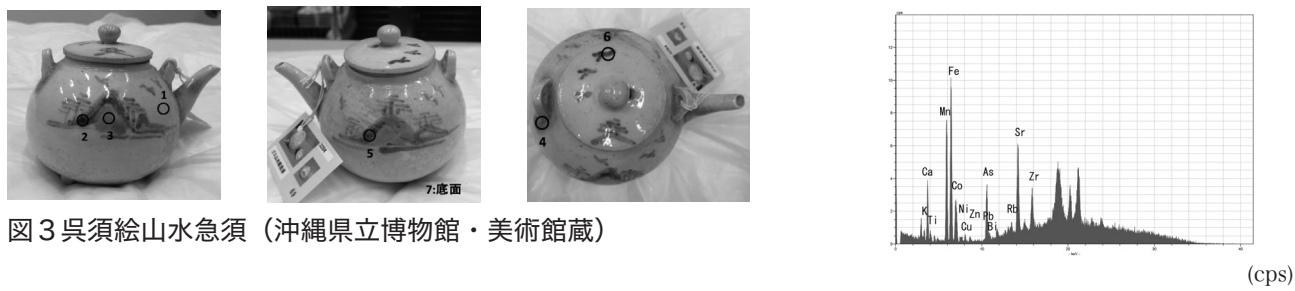


図3 呉須絵山水急須（沖縄県立博物館・美術館蔵）

K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Zr	Pb	Bi
2.2	26.2	2.9	0.3	63.5	75.6	16.9	1.9	3.1	2.7	29.1	6.8	64.2	16.4	3.7	5.0

図4 呉須絵山水急須（沖縄県立博物館・美術館蔵）の青色部分の分析結果

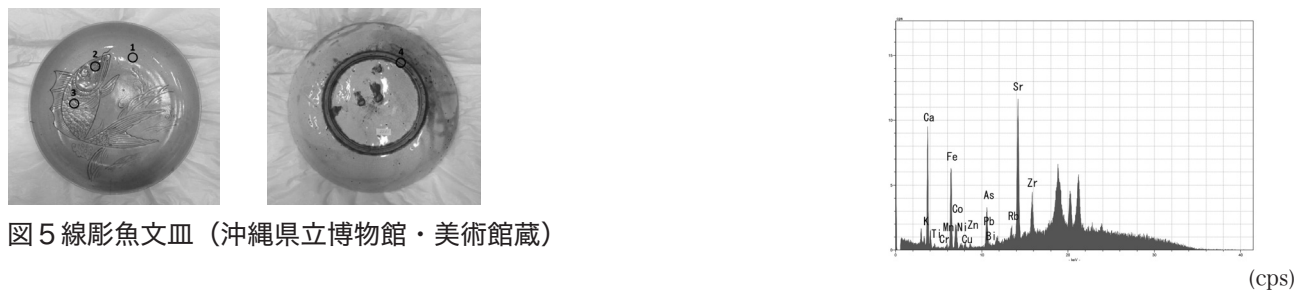


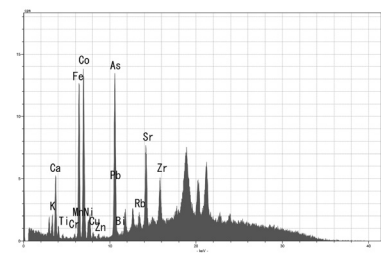
図5 線彫魚文皿（沖縄県立博物館・美術館蔵）

K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Zr	Pb	Bi
2.4	62.6	2.2	1.0	2.4	54.3	11.9	2.0	3.4	2.6	25.6	9.9	124.9	15.8	4.9	2.2

図6 線彫魚文皿（沖縄県立博物館・美術館蔵）の青色部分の分析結果



図7 線彫雲龍文呉須差手焙（沖縄県立博物館・美術館蔵）



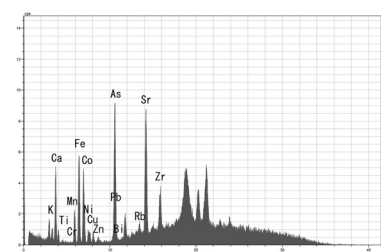
(cps)

K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Zr	Pb	Bi
8.0	38.7	2.4	1.1	2.4	108.0	104.2	8.7	3.2	2.9	98.7	11.8	75.6	27.9	33.7	4.0

図8 線彫雲龍文呉須差手焙（沖縄県立博物館・美術館蔵）の青色部分の分析結果



図9 花紺青丁字風炉（沖縄県立博物館・美術館蔵）



(cps)

K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Zr	Pb	Bi
3.2	33.6	1.7	0.3	16.3	47.1	33.6	4.5	5.0	3.1	84.5	7.4	93.4	14.0	5.0	2.1

図10 花紺青丁字風炉（沖縄県立博物館・美術館蔵）の青色部分の分析結果

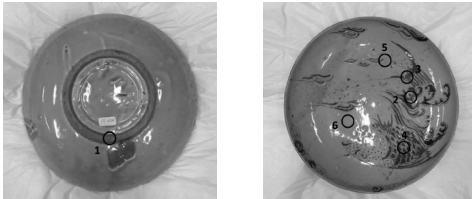
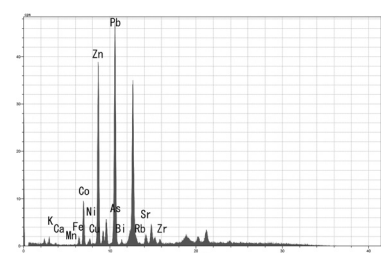


図11 赤絵魚文皿（沖縄県立博物館・美術館蔵）



(cps)

K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Zr	Pb	Bi
	2.5	0.9	0.8	0.5	13.5	79.7	2.4	0.8	358.4	16.6	0.6	24.6	4.6	477.6	13.5

図12 赤絵魚文皿（沖縄県立博物館・美術館蔵）の青色部分の分析結果

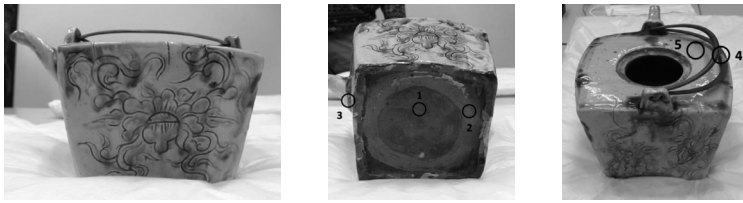
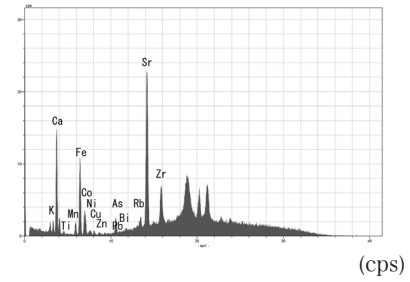


図13 呉須線彫牡丹文酒注（沖縄美ら島財団所蔵）

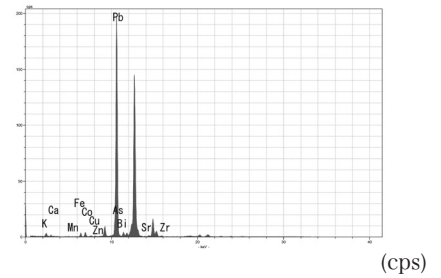


K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Zr	Pb	Bi
7.2	107.4	4.1	0.8	12.9	84.5	20.3	3.0	4.3	3.6	16.0	14.7	262.0	23.2	5.1	0.9

図14 呉須線彫牡丹文酒注（沖縄美ら島財団所蔵）の青色部分の分析結果



図15 紫泥手付急須（個人蔵）

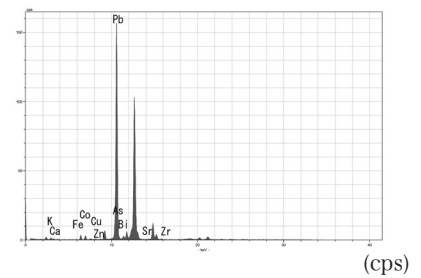


K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Zr	Pb	Bi
	0.3	1.3	0.4	0.6	26.0	30.8	2.6	2.6	0.7	103.0		4.0	4.7	1988.0	56.3

図16 紫泥手付急須（個人蔵）の青色部分の分析結果



図17 紫泥仏花器（大）（個人蔵）

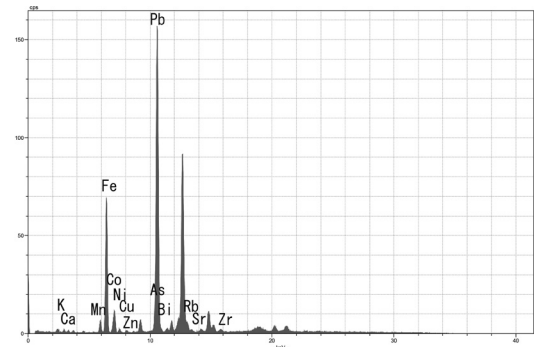


K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Zr	Pb	Bi
	1.4	1.3	1.1	1.6	27.2	22.7	3.9	2.8	1.6	162.9	0.0	3.0	2.3	1481.9	43.3

図18 紫泥仏花器（大）（個人蔵）の青色部分の分析結果



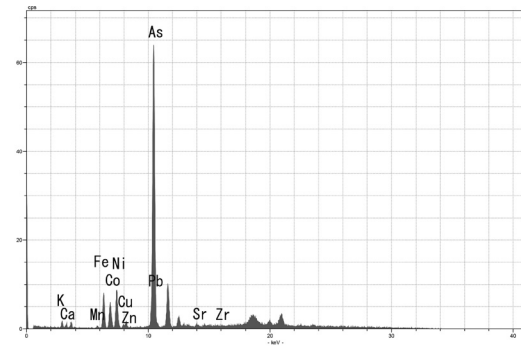
図19紫泥仏花器（上部欠損）（個人蔵）



(cps)

K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Zr	Pb	Bi
2.2	7.9	6.2	0.6	47.8	591.4	19.0	14.3	7.9	4.9	198.8	5.3	14.1	13.4	1437.3	50.8

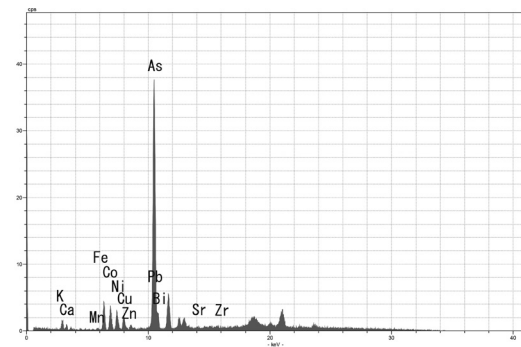
図20紫泥仏花器（上部欠損）（個人蔵）の青色部分の分析結果



(cps)

Ca	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
8.8	65.7	53.7	79.6	9.8	1.3	634.3	6.2	25.8

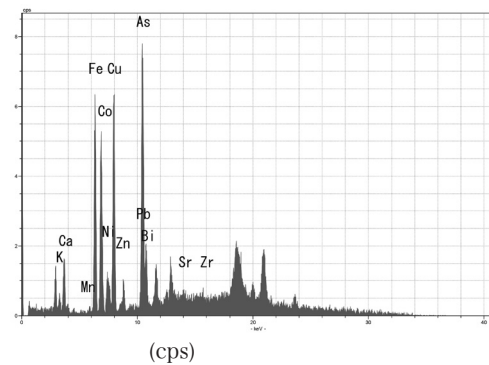
図21寛永期に製作された板絵（祐天寺蔵）の天井画の青色部分の分析結果



(cps)

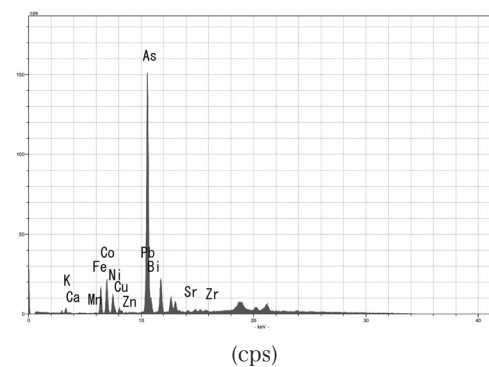
K	Ca	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Bi
1.7	1.9		33.5	29.0	23.7	18.7	7.0	369.9	17.2	14.5

図22伊能図（徳島大学所蔵）の灰青色部分の分析結果



K	Ca	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Bi
0.1	12.9	52.5	46.9	10.8	56.3	3.2	82.1		10.7

図23 洛中洛外図屏風（東京芸術大学保存修復日本画研究室所蔵）の灰青色部分の分析結果



K	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Bi
21.2	2.6	3.3	136.3	175.3	96.4	25.2	3.9	1357.2	169.7	111.0

図24 「皆春齋御絵具」の青色顔料の分析結果