

# 首里城遺物の理化学的研究

窯業室 照屋善義・与座範弘・花城可英・宜野座俊夫

## 1. 緒 言

首里城正殿のシンボルの一つとして、赤瓦屋根大棟に対峙する龍頭棟飾りがある。

この龍頭の大きさは、高182cm・巾100cm・長さ312cmとかなり大きなものである。また、上層屋根棟先端（4カ所）には、鬼瓦（獅子）が設置されている。

1682年（康熙21年）「始めて国殿に五彩の彫壇を置く。国殿は改蓋するに瓦を以てするも未だ彫壇を設けて以て外飾となさず。宿藍田（平田典通）、憲令を奉じ遍く四境を巡りて五彩焼瓷の薬材を取り求め、竜頭彫壇等を製作し、始めて国殿に置き以て壯觀に備う」<sup>1)</sup>

琉球大学風樹館には、首里城遺物が収蔵されていて、そのなかに釉薬を施された遺物があり、その釉薬がどのような性質のものであるか、興味のあるものであった。

筆者らは、首里城古瓦等の理化学的研究<sup>2)</sup>に引き続き、首里城遺物について理化学的検討を行なった。

## 2. 試料と実験方法

### 2.1 試料の種類と特徴

試料の種類と特徴を表1に示す。写真1から写真4にはそれぞれの試料の形状を示す。

表1 試料の分類と特徴

| 試料No | 試料名 | 形状（長×幅×厚）           | 重量      | 特徴                                       |
|------|-----|---------------------|---------|--|
| 1    | 巻毛  | 17.5cm×14.3cm×6.8cm | 1600.8g | 淡褐色の胎土に淡緑色または釉溜りの釉が見えるが殆ど脱落している。         |
| 2    | 眼球  | 17.2cm×10.0cm×8.5cm | 144.4g  | 淡褐色の胎土に薄い淡緑色が見えるが殆ど脱落している。               |
| 3    | 貝状  | 16.7cm×18.5cm×9.7cm | 1768.0g | 灰黒色貝状をして、表面に彫刻紋がある。                      |
| 4    | 釉薬  | —                   | —       | 多くの貫入が観察でき容易に剥離する。緑色、青色、黄色、乳白色、赤色に分類できる。 |

これらの試料はいずれも不明陶片であるが、かなり以前の正殿の鬼瓦（獅子）の可能性がある。<sup>3)</sup>

試料の名称を巻毛と眼球としたのは、龍頭もしくは鬼瓦の陶片の可能性があることと、形状の点か

ら仮称「巻毛」及び「眼球」とした。貝状は形状からの名称である。

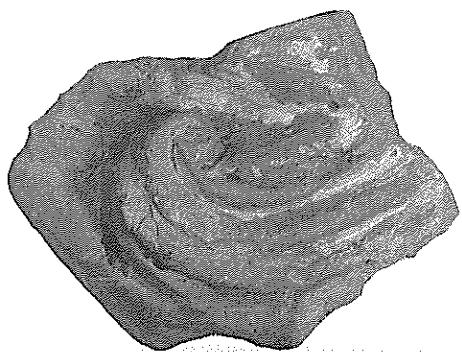


写真1 巾毛の写真



写真2 眼球の写真

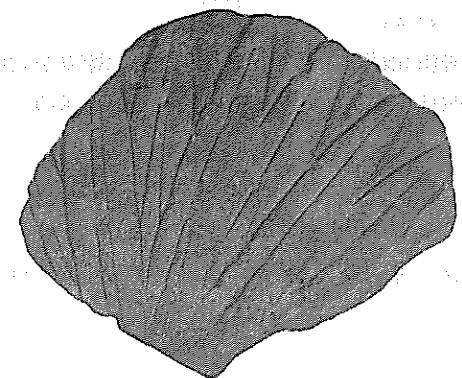


写真3 貝状

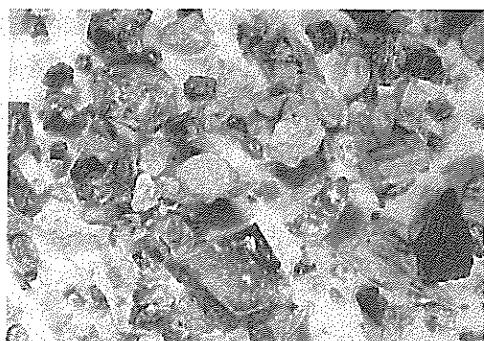


写真4 紬薬

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 顕微鏡観察

主に紬薬について、日本光学製実体顕微鏡（SMZ-2T）により観察を行なった。

### 2.2.2 化学組成

胎土の化学分析は、ダイヤモンドカッターで破片を切り出し、ディスク振動ミルで微粉碎したのち、ビードサンプラーで分析試料を調製し、理学電機ガイガーフレックスを用いて蛍光X線分析法により測定した。紬薬の化学分析は、20mgの紬薬試料を10%硝酸15mlで一担溶解し不溶残渣は沸化水素酸0.5ml添加し溶解した。処理溶液は70°Cで加熱したのち、冷却後定容とした。この試料について原子吸光法と炎光法により定量分析を行なった。

### 2.2.3 鉱物組織

胎土の化学分析用の粉末試料を理学電機X線回折装置を用いて測定した。

### 2.2.4 蛍光X線分析

紬薬の厚い部分をピンセットで搔き落し、微粉碎した。この微粉を予め蛍光X線用試料ホルダ板上に塗布した糊材の上にまぶし平滑な試料面とした。この試料について理学電気ガイガーフレックスを用いて蛍光X線による定性分析を行なった。なお測定はTiマスクしW管球を使用した。

### 2.2.5 EPMA分析

2 mm程度の釉薬試料について、X線マイクロアナライザ（島津製作所、EPM-810 V型）により釉薬の分析を行なった。

### 3. 結果及び観察

#### 3.1 顕微鏡観察

釉薬は胎土中にくい込むように付着している。ほとんど貫入が発生し、簡単に掻き落すことができる。この釉をさらに顕微鏡で観察すると、緑色、青色、黄色、乳白色、辰砂色部に区分できる。

#### 3.2 胎土の化学組成

表2に試料胎土の化学組成を示す。

表2 試料の化学組成

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO   | MgO   | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | Ig.Loss |
|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|-------|------------------|-------------------|---------|
| 卷毛 | 65.9%            | 23.8%                          | 2.92%                          | 1.04%            | 0.61% | 0.75% | 3.58%            | - %               | 1.37%   |
| 眼球 | 65.6             | 24.6                           | 2.50                           | 1.08             | 0.38  | 0.66  | 3.60             | -                 | 1.63    |
| 貝状 | 71.1             | 13.9                           | 3.28                           | 0.63             | 2.76  | 0.64  | 2.68             | 1.48              | 3.50    |

卷毛と眼球の化学組成は、SiO<sub>2</sub> 66%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 24%、その他10%となっており、同じ種類の陶片と考えられる。

化学組成の結果は、使用原料がカオリンとセリサイトを含み、比較的鉄分の少ない白色系の粘土であることを示唆している。

従って、首里城古瓦等の化学組成<sup>4)</sup>とも大きな違いがあり、瓦素地の化学組成ダイヤグラムの領域からもはずれる結果を示している。

一方、貝状試料の化学組成は、SiO<sub>2</sub> 分が高く、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分が低い。この結果は、粘土分に乏しい凝灰質のものと推定される。

#### 3.3 胎土の鉱物組成

図1から図3に胎土の粉末X線回折の結果を示す。

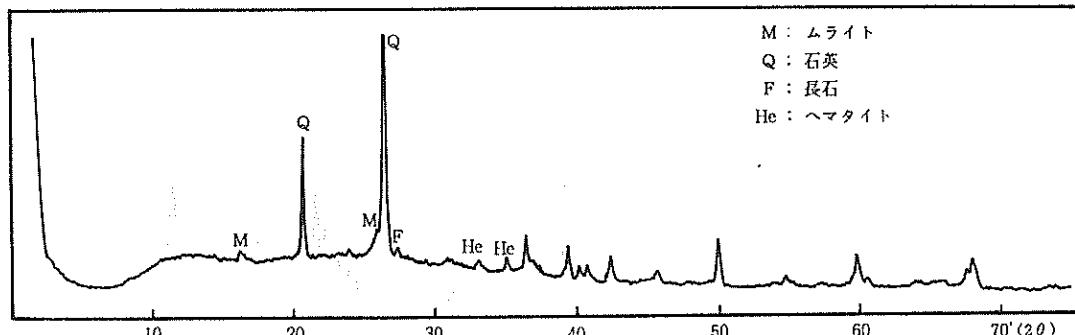


図1 卷毛のX線回析図

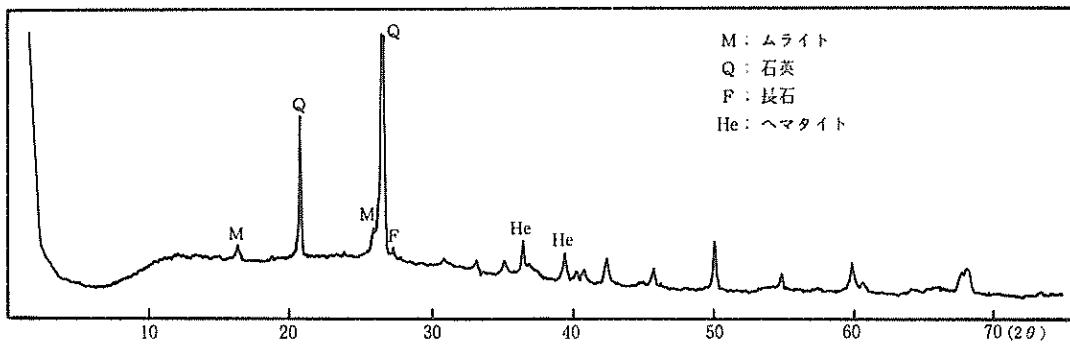


図2 眼球のX線回析図

巻毛と眼球のX線回析図は、化学組成で同一組成を示したように、同一パターンを示している。両胎土中には、ムライト、石英、長石、ヘマタイトの鉱物種が確認できる。

ムライトは、カオリナイトなどの粘土鉱物を1,000°C~1,200°Cの焼成に伴って晶出<sup>6)</sup>する鉱物である。また、胎土中には石英、ムライトのほか微斜長石のピークが若干残留していることから、この試料の焼成温度は、およそ1,100°C<sup>6)</sup>と推定される。

貝状試料は、X線的にも非晶質の傾向を示し、長石に加えて僅かに石英が確認できる程度である。従ってこの試料は、黒色凝灰岩そのものなのか、または凝灰質のもの（例 具志頭白土、粟国島の白クチャ）を焼いたものであるのか、判別することは困難である。

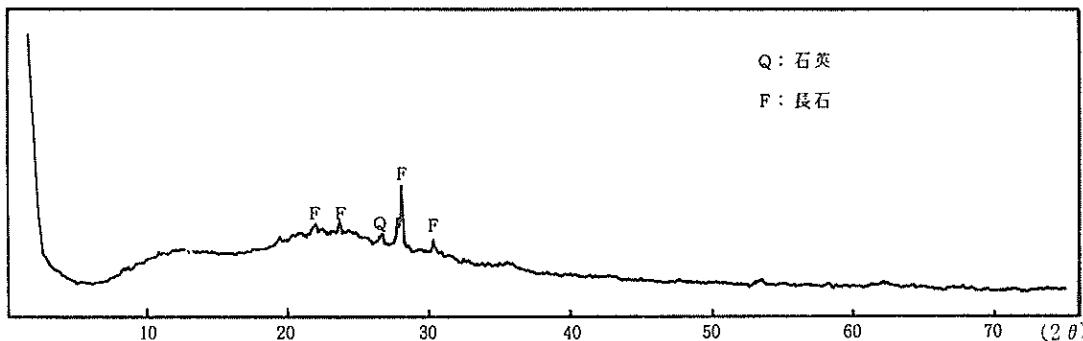


図3 貝状のX線回析図

### 3.4 粿藻の蛍光X線分析

糞藻中の元素成分を知るため蛍光X線により定性分析を行なった。図4-1と図4-2にその結果を示す。

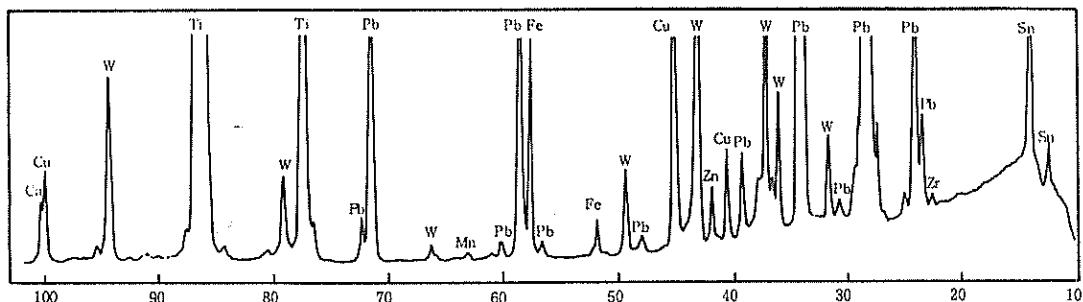


図4-1 粿藻の蛍光X線分析図(分光結晶LiF)

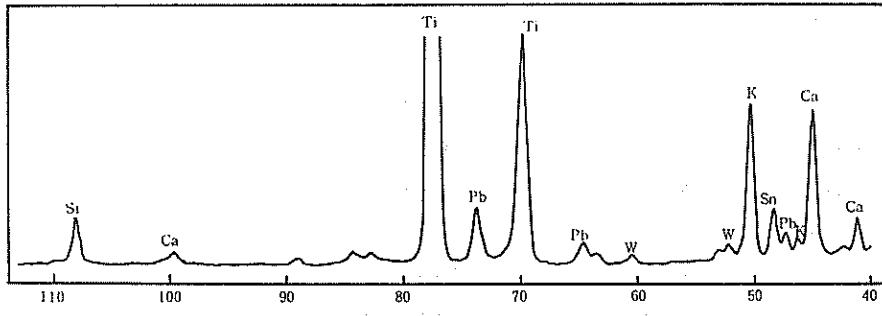


図4-2 種葉の蛍光X線分析図(分光結晶EDDT)

図4-1は種葉中にSn(錫)、Zr(ジルコン)、Pb(鉛)、Cu(銅)、Zn(亜鉛)、Fe(鉄)、Mn(マンガン)などの金属が含まれていることを示している。ピークの高さから、鉛、銅、錫などの金属元素が主な成分と考えられる。

この結果は、この種組成が鉛系の低火度種(軟種)であることを示唆しており、緑色の発色は、銅イオンによる呈色であることを示している。

図4-2は軽元素の定性分析であるが、Ca(カルシウム)、K(カリウム)、Si(ケイ素)などの元素が確認できる。

### 3.5 EPMAによる全元素分析

種中の全元素分析の結果を表3に示す。

表3 種中の確認元素

| No | 種葉の種類 | Na | Mg | K | Ca | Al | Si | Ti | V | Mn | Fe | Ni | Cu | As | Sn | Pb | C | P | S | Cl | I |
|----|-------|----|----|---|----|----|----|----|---|----|----|----|----|----|----|----|---|---|---|----|---|
| 1  | 緑色部   | ○  | ○  | ○ | ○  | ○  | ○  | ○  | × | △  | ○  | ○  | ○  | ×  | ○  | ○  | ○ | × | × | ○  | △ |
| 2  | 乳白色部  | ○  | ○  | ○ | ○  | ○  | ○  | ×  | × | ×  | ○  | ○  | ○  | ×  | ○  | ○  | ○ | × | × | ○  | × |
| 3  | 黄色部   | ○  | ○  | ○ | ○  | ○  | ○  | △  | × | ×  | ○  | △  | ○  | ×  | ○  | ○  | ○ | × | ○ | ×  | × |
| 4  | 赤色部   | ○  | ○  | ○ | ○  | ○  | ○  | △  | ○ | ×  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○ | × | ○ | ×  | × |

| 測定条件 | 試料    | 倍率    | 電圧-電流      | ビーム径  | 時定数 |
|------|-------|-------|------------|-------|-----|
|      | No. 1 | 500   | 20KV-15 nA | 0.001 | 0.1 |
|      | No. 2 | 500   | 20KV-13 nA | 0.001 | 0.1 |
|      | No. 3 | 500   | 20KV-13 nA | 0.001 | 0.1 |
|      | No. 4 | 2,500 | 20KV-10 nA | 0.001 | 0.1 |

表3の結果は、吸収電子像に生ずる白色-灰色-黒色部について、それぞれ3ヶ所での点分析を行なったとき、○印は2ヶ所以上の点分析において、それぞれの元素のピークが確認された種、同様に△印は1ヶ所で確認された種、×印は、全く確認できない種として示した。

EPMAによって軽元素のS(イオウ)、P(リン)、Cl(塩素)、V(バナジウム)、C(炭素)などのほか、Si(珪素)、Al(アルミニウム)、Ca(カルシウム)、K(カリウム)の元素が確認された。金属元素の砒素が確認されることはあることである。

各試料に共通して含有している元素は、C、Si、Al、Ca、K、Sn、Cu、Pb、Fe、Ni、Mg、Naである。また、Ti（チタン）やMn（マンガン）または非金属のCl、I、S、Pは試料によって有無がある。その他、倍率を高くして分析分野を狭くするとVやAsが検出された。

### 3.6 EPMAによる吸収電子像と線および面分析

釉の各種類について、吸収電子像と線分析の結果を示す。

#### 3.6.1 緑色部

写真5と写真6に、吸収電子像と線分析の結果を示す。

写真に示すように、鉛（Pb）、銅（Cu）、錫（Sn）のピークは、明瞭に確認できるが、Ni（ニッケル）は明瞭なピークが現われていない。

鉛、銅、錫、ニッケルの面分析を行なったが、いずれの元素も濃度分布に差が見られ、特に錫の特性X線像が局所的に現れ、錫の局在していることを示している。

#### 3.6.2 乳白部

乳白釉の吸収電子像を写真7に示す。線分析、面分析は測定していないが、吸収電子像の白く泡状に見えるのは、元素の存在と分布を示唆しているものと考えられる。

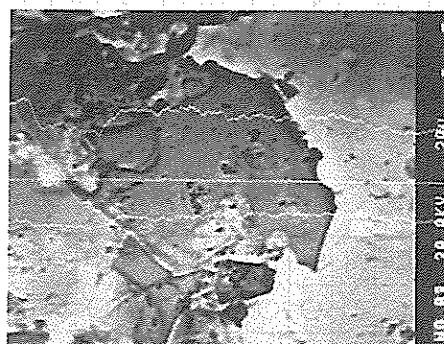


写真5 緑色釉の吸収電子像とPb(上)及びCu(下)の線分析

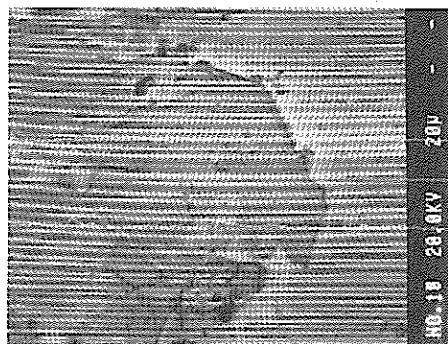


写真6 緑色釉のNi(左)とSn(右)の線分析

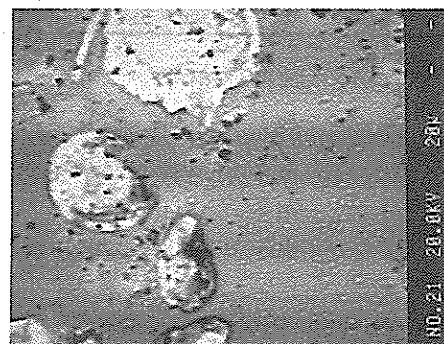


写真7 乳白釉の吸収電子像

#### 3.6.3 黄色部

写真8に黄色釉の吸収電子像とPbとSnの線分析の結果を示す。

鉛のピークが明瞭であるのに対し、錫は明瞭なピークを示していない。写真には示していないが、

Pb、Cu、Sn、Niの面分析も行なった。その結果は、Pbの濃度分布に差が認められるのに対し、Cu、Sn、Niの濃度分布には差が見られないことである。

### 3.6.4 辰砂部

辰砂部の吸収電子像と線分析の結果を写真9に示す。

鉛のピークは明瞭であるが、Cu、Sn、Niの元素は、明瞭なピークが見られない。

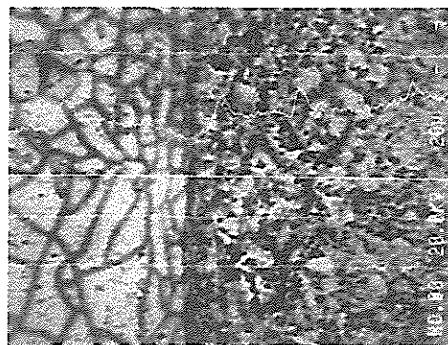


写真9 辰砂部の吸収電子像と線分析（上からSn、Cu、Pb、Cu、Ni）

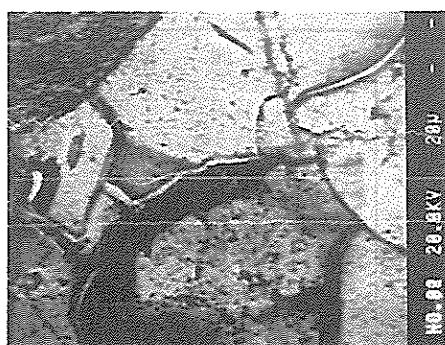


写真8 黄色の吸収電子像とPb（上）とSn（下）の線分析

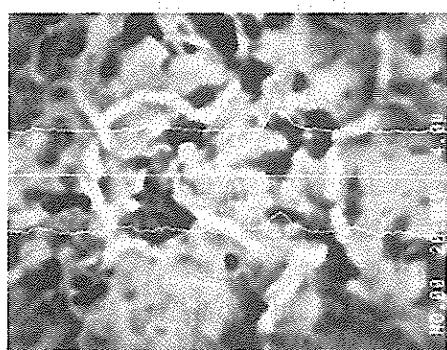


写真10 辰砂部のV（上）とAs（下）の線分析

写真10は、倍率を2,500倍としたときの吸収電子像と線分析の結果である。V（バナジウム）とAs（砒素）のピークが明瞭に確認できる。

面分析において、鉛のX線像（写真11）が画面中央を境にして濃度差が確認できる。写真には示していないが、Cu、Ni、Snは全体的に分布しているように見られるが、特性X線像の結果は、元素の濃度が低いことを示している。

以上のように顕微鏡下で識別した色釉は、主な成分元素の分布や微量成分元素の有無などの違いのあることがわかる。

### 3.7 釉薬の化学組成

表4に釉薬の化学組成を他の緑釉と比較して示すが、首里城遺物の銅分は中国漢代や正倉院三彩と同程度の1.8%である。

定性分析の結果からこの釉薬は鉛を主成分とし、銅を着色材とする低温釉であることを示したが、定量分析によって鉛分（PbO）34%のほかカリ分（K<sub>2</sub>O）6.6%、ソーダ分（Na<sub>2</sub>O）1.2%の溶融剤を含むことが判った。

この基礎釉の鉛、カリ、ソーダ分の合量は41.8%とにしかならず、他の主成分を含有しているこ

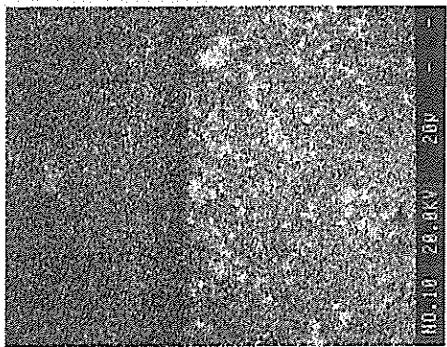


写真11 辰砂部のPbの面分析

表4 緑釉の化学組成

| 成 分                            | 龍頭   | 篠岡緑釉 | 漢代緑釉  | 正倉院緑釉 |
|--------------------------------|------|------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | —    | 36.1 | 35.9  | —     |
| PbO                            | 34.0 | 57.0 | 55.8  | 67.2  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | —    | 4.3  | 4.3   | —     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | —    | 1.1  | 1.4   | —     |
| CuO                            | 1.7  | 1.1  | 1.9   | 2.0   |
| CaO                            | —    | tr.  | —     | —     |
| MgO                            | —    | tr.  | —     | —     |
| Na <sub>2</sub> O              | 1.2  | 0.3  | } 0.4 | —     |
| K <sub>2</sub> O               | 6.6  | 0.5  |       |       |

とが予想される。珪酸分 (SiO<sub>2</sub>) は定量分析していないが、蛍光X線(定性)分析のピークの高さが低いことや SiKβ線の出現が認められることなどから珪酸分が主成分であるとは考え難い。

そこで主成分のうち定量分析できなかった成分として、硼素系の成分を含むことが考えられる。

### 3.8 鉛釉と低温色釉

#### 3.8.1 低温色釉と釉上彩

張福康<sup>6)</sup>らは、中国の低温釉と釉上彩について研究し、次のように述べている。

中国における鉛釉の開発は、殷、周の時代に遡ると言われている。秦・漢の時代に道家が煉丹の過程で、鉛と石英を含むある種の物質を原料とし、ガラス状物質をつくった。これが鉛釉の発明である。

その後、鉛釉中に銅、鉄、コバルト、マンガンを含む鉱物を加え、緑、黄、藍、紫などの色調の低温釉を開発した。

紀元4世紀になると、低温色釉が瑠璃瓦などの建築分野に用いられ始めた。

中国伝統低温色釉の品種は甚だ多く、漢代と宋代の緑釉・唐代の三彩、元代の法花三彩、明代の弘治澆釉、嘉靖礬紅及び素三彩等がある。伝統的低温色釉の化学組成は、PbO-SiO<sub>2</sub>の二成分系を特徴としている。色釉の発色作用は、緑釉Cu<sup>+2</sup>イオン、黄釉Fe<sup>+3</sup>イオン、礬釉はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の懸濁物、藍色Co<sup>+2</sup>イオンによる着色である。

これらの伝統低温色釉が、宋代の釉上彩まで発展していくのである。

宋代には、河北省の磁州窯で、既に焼成した瓷器の釉面上に毛筆を用いて彩料をつけ、簡単な図案を描き、その後800°C位の炉で焼きつける彩飾法を創始した。いわゆる“宋加彩”である。

中国伝統色釉と宋加彩の技術は、すべて北方の磁州窯で起り、景德鎮へ伝播し、改善、改良を加えながら、後に清の彩瓷の隆盛を高めた。

明・清代の釉上彩は、歴代低温釉を基礎にして、逐次発展して成就された。化学組成は伝統釉に硝石を加えたK<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub>の三成分系である。その中で、伝統の黄彩、緑彩及び藍彩の主要発色元素は低温色釉と同じである。<sup>7)</sup>

椎崎によれば、日本における緑釉等は、7世紀後半朝鮮半島南部の影響の下に発生し、続いて8

世紀に入って唐三彩の影響によって、いわゆる奈良三彩など多彩陶が始まったとされている。<sup>8)</sup>また、8世紀頃の瓦に綠釉が見られる。<sup>9)</sup>

<sup>10)</sup> 山崎は、日本出土の綠釉陶の化学的研究において、三彩・綠釉陶の胎土は、須恵器の胎土に似ており、X線回折法による生成鉱物の結果から、焼成温度は1,000°C~1,200°Cと推定した。また、綠釉の組成が、中国漢代の綠釉の組成と類似することと、釉焼成温度が800°C~850°Cと考えられていること等から、正倉院三彩などは、一度素焼された胎土に施釉し、再焼成した。つまり2度焼されていることを示した。

琉球に鉛系の低温釉が導入されるのは、平田典通が1670年（康熙9年）中国に留学して「五色玉上焼物薬」<sup>11)</sup>の技法を持ち帰るのが始めてであろう。1681年には「五彩の童頭彫薬等」<sup>12)</sup>を作製し、首里城正殿を飾ったということである。

平田典通が渡った康熙10年代の中国は、勿論伝統的低温釉（PbO-SiO<sub>2</sub>）から釉上彩（K<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub>）へ移行された時代であって、景德鎮では彩画や色釉の盛んな時代であった。

康熙年末（1720年頃）、景德鎮の陶工は、砒素による“粉彩”をつくり出し、砒素を加えない釉上彩を“古彩”あるいは“五彩”と称した。

のことから、平田典通が「五彩焼瓷の薬材」の五彩とは、中国釉上彩のうち、砒素を加えない五彩つまりK<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub>の低温色釉であることを示しているものと考えられる。

### 3.8.2 低温銅釉の調製法と着色材

1722年のダントルコール書簡<sup>13)</sup>によると「濃緑料を作らんとせば、鉛粉一両に、石末三マス三分及び銅花片八分乃至一マスを加え候が、熔鉱の際銅より生ずる渣滓に外ならず候、最近聞き候には銅花片を緑料に用ふる時、これをよく洗ひてそのうちにまじり居るべき銅の鉱物を入念に除去する必要有えと申候、そは是が緑〔の発色〕に適せざるが故に候。ただその鱗片、即ち、精錬の際銅より分離するその細片をのみ用いる事に御座候」とある。

ここで、鉛粉は鉛丹（Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>）、石末は珪石粉末（SiO<sub>2</sub>）、銅花片は酸化銅（CuO）のことである。鉛丹のことを黄丹とも呼ぶが、天工開物<sup>14)</sup>に「焼いて鉛丹をつくるには、鉛一斤、土状の硫黄十両、硝石一両をい。鉛をとかして液状とし、酢を滴下する。わきたったときに一塊の硫黄を入れ、しばらくして硝石を少し入れる。漸次硝石と磁器を入れて粉末となるものを待つと丹ができる。」

平田典通の時代、琉球に銅の精錬所や鉛丹をつくる技術が確立されていたか、あるいは、「四境を巡りて五彩焼瓷の薬材を取り求め」とあるが、琉球内からどんな種類の五彩焼瓷の薬材が入手できたのか興味のあることである。

明代の五彩とは、黄彩、緑彩、藍彩、紫彩、黒彩であって、着色材は、鉄、銅、コバルト、マンガンの4種である。黒色はこの4種の着色材を配合して調整した。

琉球には、金、銅、アンチモン、マンガンの鉱床<sup>15)</sup>が確認されている。古い時代から鉄器や銅器をはじめ貨幣や梵鐘の鋳造の技術があったことから銅花片に替る銅の着色料は得られたと考えられるが、鉛鉱山が発見されていないことと、中国は鉛の産出国であることから、鉛丹をはじめ琉球で産出しない硝石やコバルト等は中国から取り寄せて使用したのであろう。

黄彩や赤絵の顔料であるベンガラは、阜礬（硫酸鉄）を用いる極めて獨得な方法<sup>16)</sup>で製造されることから、それらに替る天然の酸化鉄を利用した可能性が強い。

石末は充分確保できたであろう。

従って琉球で五彩焼窯の薬材を確保できたのは、石末（珪石粉）、銅の着色材、鉄の着色材、マンガンの着色剤ぐらいのものである。さらに銅の着色剤としては、金属銅や黄銅（青銅）を処理して緑青や青磁のもとのように処理して使用した可能性もある。

\* 緑青：銅屑を塩水に浸した銅の錯

\*\* 青磁のもと：しんちゅう屑ともみ灰を混せて1000°Cぐらいで焼いた緑釉のもと

### 3.8.3. 首里城遺物の緑釉

首里城遺物の胎土と緑釉については、胎土のX線回折の結果から焼成温度が1,100°Cと推定した。また釉薬は蛍光X線分析、EPMAの定性的な元素分析や定量分析の結果から銅を着色材とする鉛釉であることを確認した。

この事実は、この遺物の胎土があらかじめ1,100°Cで焼成したのち、緑色の鉛釉を施釉し、低温域で焼かれたものであり、二度焼されていることを示している。

釉薬の定量分析の結果から鉛以外の主成分として硼素系の融剤を含有するであろうことを考察した。

硼素系の材料としては、硼砂 ( $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ) や硼酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) が考えられるが、中国では康熙20年(1681年)以降、硼素が琺瑯彩として使われ、瓷胎琺瑯<sup>16)</sup>が開発された。

我国では明治以降、炭酸ソーダ、硼砂、鉛丹などと配合してフリット釉とし、はじめて硼砂が使われはじめたのである。

表5に首里城遺物の蛍光X線とEPMAによる定性分析の結果と琺瑯彩の分光定性分析の結果<sup>17)</sup>を示す。定性分析の結果でも明らかのように首里城遺物釉と琺瑯彩釉の元素組成には大きな違いが見られる。

表5 緑彩の元素組成

| 名称            | 組成元素   |       |   | 微量成分                        | 主要着色元素   | 主要熔剤             |
|---------------|--------|-------|---|-----------------------------|----------|------------------|
|               | 主成分    | 多量成分  | 少量成分                                    |                             |          |                  |
| 清康熙琺瑯<br>彩の緑彩 | Si     | Al、Pb | Ca、Na、<br>Cu、Sn、B、<br>Fe                | Mg、Mn、Sb、Ni、<br>Ag、Be       | Cu<br>Sb | Pb<br>B          |
| 首里城遺物<br>の緑彩  | Si (?) | Pb、K  | Ca、Sn、<br>Cu、Zn、<br>Fe、Na、<br>Zr、Mg (?) | Ti、Mn、Ni、Cl、I<br>S、P、C、As、V | Cu       | K<br>Pb<br>B (?) |

首里城遺物の釉薬から鉛のほかNaやKを含むことが定量されたことは、いわゆるフリット釉であることを示している。このフリット釉が、中国の琺瑯彩系又は明治以降のフリット釉系のものであるかについては、定かにすることはできない。

また貫入の発生や釉の剥離状態及び緑色、黄色、乳白、辰砂と呈色の変化を示すのは、首里城火災時の熱変性とも関係しているようにも考えられる。C、S、P、Clなどの元素は、火災時又は埋

設時に二次的に混入した可能性があり、火災時の釉の再溶融により、鉛の濃度分布の違いやSnなどの元素の局在を引き起したものと考えられる。

また、同じ釉層に着色の変化が見られるのは、再溶融による釉組成の変化、発生ガスによる影響などが考えられ、銅が還元されて辰砂釉のようになった可能性もある。

Cu以外にSn、Zn、Fe、Zrなどの元素が蛍光X線的に検出されることは、緑色材料に黄銅や青銅などの合金が使われた可能性があり、乳白や黄色、辰砂色の要因になっていることも考えられる。

平田典通が首里城正殿に五彩竜頭を置いたとする記録については、往時の五彩が中国の五彩釉の時代的考証から $K_2O-PbO-SiO_2$ の明時代の釉上彩に通ずることを考察した。

首里城遺物の緑釉は、Pbに対してSiが少なく鉛を主成分とするほか、硼素を含むフリット釉の可能性が強い。

従って、本研究の首里城遺物の緑釉と平田典通の五彩竜頭との関連性を結びつけることができるものは、平田典通の五彩竜頭の製作と琺瑯彩の開発が時代的に整合するだけである。

#### 4. 総 括

首里城正殿の復元事業と関連して、首里城遺物について検討する機会を得た。

理化学的実験と時代的考察から得られた結果は次のとおりである。

- 1) 遺物陶片の巻毛と眼球の胎土は同種類のものである。巻毛陶片に施釉されている釉薬は鉛を含む低温釉である。おそらく、硼素一鉛系のフリット釉であろう。この陶片は胎土を1,100°Cで焼成したのち施釉し、二度焼されたものである。
- 2) 巷毛上の釉薬は火災時の熱処理を受けたものと考えられ、緑色・黄色・乳白・辰砂色と変化していることがわかった。
- 3) 緑釉の着色は銅イオンによるものであり、酸化銅1.8%を含むことによるものである。
- 4) 貝状試料は凝灰質であるが、岩石か焼物かの判断するまでにはいたってない。
- 5) 琉球の時代の古文書に見られる低温釉について、時代的考証を行なった結果、次のことがわかった。

平田典通が「五彩焼瓷の薬材……」の五彩とは、中国明代の釉上彩すなわち上絵のことを示すものである。釉の組成は $K_2O-PbO-SiO_2$ の三成分である。

- 6) 本研究の陶片釉薬が、いつの時代の技術による釉薬であるかについては、釉組成をはじめ、微量元素等についてもっと細かく検討する必要があろう。

#### あとがき

首里城正殿は1709年、そして昭和の戦災と幾度となく火災と修復をくり返してきた。従って遺物推積物も搅乱状態にあるように、層序的な推定をすることが困難なようである。

首里城遺物陶片釉が中興の陶祖平田典通の五彩釉に繋がるかどうかの興味を抱いて検討したが、結論を得るまでにはいたらなかった。

本研究は首里城正殿実施設計第3回瓦類部会において発表した内容をまとめたものである。陶片を提供していただいた琉球大学風樹館はじめ瓦類部会の専門委員の各氏に深謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 球陽(全)桑江克英註 P 112 1969年
- 2) 照屋善義、宜野座俊夫、与座範弘、花城可英、沖縄県工業試験場研究報告第16号 P51 1988年
- 3) 首里城正殿実施設計第4回瓦部会資料、日本公園緑地協会 P 32、1988年
- 4) 文献2のP 57 1988年
- 5) セラミックス工学ハンドブック、日本セラミックス協会編 P 871、1989年
- 6) 山崎一雄著、古文化財の科学、恩文閣出版 P 221、1987年
- 7) 張福康、張志剛「中国歴代低温釉薬と釉上彩の研究」中京短期大学、公開陶器講座補充資料 P 1~32、1989年
- 8) 山崎一雄、セラミックス 22、No.11、P 935、1987年
- 9) 楢崎彰一、「日本陶磁器全集五、三彩、綠釉」中央公論社、昭和46年
- 10) 文献6のP 221
- 11) 山里永吉、琉球の陶業史 P 26
- 12) 小林市太郎著作集 8、陶磁論篇 I、中国陶磁見聞録 P 321、淡交社 1974年
- 13) 天工開物、宋応星撰、蔽内清訳注、東洋文庫130、P 275、平凡社 1989年
- 14) 木崎甲子郎編著、琉球の地質誌 P 106、沖縄タイムス社 1985年
- 15) 文献11のP 320
- 16) 文献7のP 27
- 17) 文献7のP 30

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098) 929-0111

F A X (098) 929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに  
ご連絡ください。