

尾形光琳筆 紅白梅図屏風の蛍光X線分析

早川 泰弘・佐野 千絵・三浦 定俊・内田 篤呉*

1. はじめに

MOA美術館に所蔵される紅白梅図屏風は、尾形光琳が晩年に描いたとされる縦156.0cm、横172.2cmの二曲一双の屏風である。金地を背景に、左隻に白梅、右隻に紅梅、中央には図案化した水流を配するという非常に印象的な構図をもち、日本美術を代表する絵画の一つとして大変よく知られた作品である。これまで、美術史的な観点からさまざまな論考が加えられ、絵画材料や技法について数多くの解説が提示されてきた¹⁻⁴⁾が、自然科学的な手法を用いた調査はほとんど行われたことがなかった。

東京文化財研究所ではMOA美術館の全面的な協力のもと、平成15～16年度にかけて、紅白梅図屏風を科学的に調査する機会に恵まれた。高精彩デジタル画像撮影、可視光励起蛍光撮影、反射赤外線撮影、X線透過撮影、ならびに蛍光X線分析による材質調査などが行われた。本報告では、この中で東京文化財研究所保存科学部が中心となって取り組んだポータブル蛍光X線分析装置による材質調査の結果について、その全データを提示し、その解釈について考察したいと思う。蛍光X線分析以外の調査結果および撮影画像については、紅白梅図屏風に関する総合的な調査報告書が別途刊行される予定であり、そちらを参照されたい。

2. ポータブル蛍光X線分析装置による材質調査

ポータブル蛍光X線分析装置による紅白梅図屏風の調査の様子を写真1に示す。調査はすべてMOA美術館内において行われ、下記の3回の日程で実施された。

平成15年5月27日

平成15年12月9日～10日

平成16年10月4日～6日

使用した分析機器および測定条件は以下の通りである。

装置： セイコーインスツルメンツ(株)
SEA200

X線管球： Rh (ロジウム)

管電圧・管電流： 50kV・100 μ A

X線照射径： 2mm

測定時間： 1ポイント100秒

装置先端から資料までの距離： 約10mm



写真1 ポータブル蛍光X線分析装置による紅白梅図屏風調査の様子

今回使用したポータブル蛍光X線分析装置は平成11年に開発され、これまでに国宝源氏物語絵巻(徳川美術館、五島美術館)⁵⁾や国宝平等院鳳凰堂板壁絵(平等院)などの絵画、あるいは

*MOA美術館

国宝普賢菩薩騎象像（大倉集古館）⁶⁾や国宝金錯銘鉄剣（さきたま資料館）の材質調査⁷⁾に用いられ、十分な実績を上げているものである。

直径2mmに絞り込んだX線を装置先端から発射し、資料（紅白梅図屏風）の所定の位置に照射する。X線が当たった箇所では、そこに存在している元素とX線との相互作用が生じ、元素に応じた二次的なX線（蛍光X線）が発生する。これを検出することで、その部分の元素の種類と存在量を求めようとする方法である。ただし、この方法はすべての元素を測定できるわけではない。大気中での測定では、大気中に存在している窒素や酸素の影響で、軽元素を検出することができず、原子番号19のK（カリウム）より重い元素でないと信頼に足る分析を行うことは困難である。これより軽い元素、例えばAl（アルミニウム）やSi（珪素）といった無機元素、あるいは有機化合物の主構成元素であるH（水素）、C（炭素）、N（窒素）、O（酸素）などについてはほとんど情報を得ることができない。Kよりも重い元素については、その多くを検出することが可能であるが、元素によって検出感度が異なることに注意する必要がある。その詳細については、既報⁵⁾で報告済みであるが、例えばFe（鉄）やCu（銅）といった遷移金属元素に対しては感度が非常に良く、一般には原子番号が大きくなるほど感度が低下する傾向にある。Ag（銀）やSn（錫）などの金属はCuに比べて1/20以下の感度であり、Au（金）やPb（鉛）についても1/10程度の感度しか有していない。といっても、これらの重元素についてさえ、資料中の存在量として1%前後の含有率を有していれば、全く問題なく検出することが可能である。

本報告では、元素の検出量をcps（カウント/秒）という単位で示した。これは1秒間当たりのX線の検出量を個数として表した単位であるが、この検出量には上記の元素による検出感度の差が含まれているため、元素間のcps値がそのまま濃度（存在量）の比に相当するわけではない。濃度比を求めるためには、検出感度を補正する必要がある。この点に十分注意してデータを読み取ることが必要である。

さらに、蛍光X線分析では深さとして数十～数百μm程度の厚みの分析が行われている。このため、重ね塗りなどが行われている箇所では、上層および下層の材料の両方が検出され、両者に含まれる元素の種類と量が総合された形として検出されることになるので、その解釈には十分な注意が必要である。

3．紅白梅図屏風の調査結果

直径2mmの領域で測定を行ったポイントを図1、2に示す。紅梅図で74ポイント、白梅図で64ポイントの計138ポイントの測定を行った。矢印の先端を中心として直径2mmの領域にX線が照射されている。各ポイントから得られた測定結果を表1に示す。表1には各元素から放出される複数の蛍光X線エネルギーの中から、最も特徴的で、かつ他の元素から放出される蛍光X線との重なりが少ないピークについて、その強度を示した。以下に、特徴的な部位ごとに測定結果の概要を述べる。

(1) 背景の金色地について

< 金色地の測定箇所 >

紅梅図：No. 2, 6, 47, 84, 92, 96, 99, 112, 114, 116, 118, 119, 120, 122, 123

白梅図：No. 26, 34, 37, 41, 46, 60, 63, 64, 66, 75, 124, 125, 126, 128, 129, 138

< 箔足部の測定箇所 >

紅梅図：No. 48, 49, 91, 93, 95, 97, 98, 111, 113, 115, 117, 121

白梅図：No. 39, 40, 42, 58, 59, 61, 62, 74, 127, 130, 137

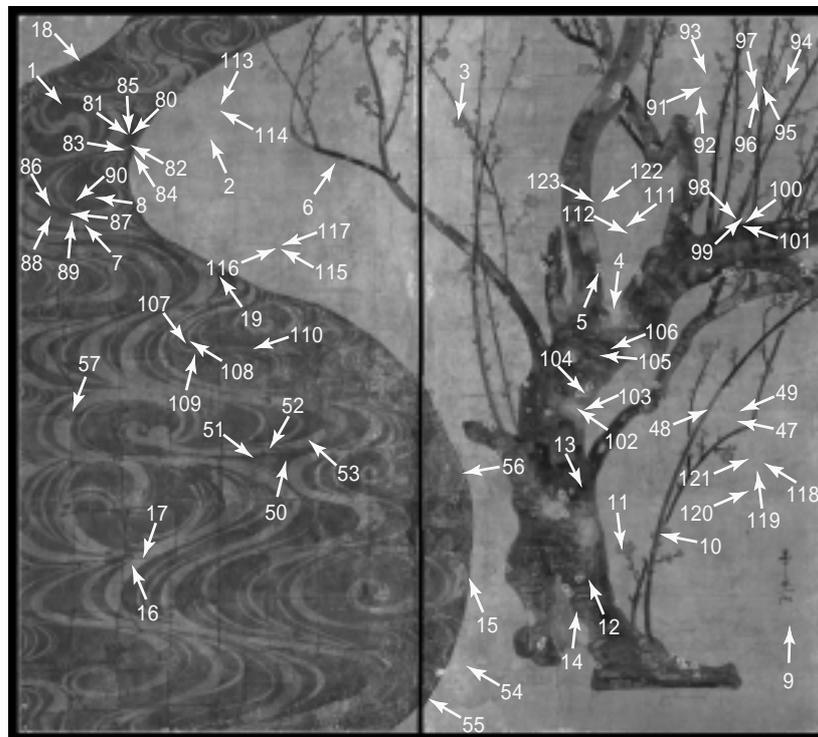


図1 紅白梅図屏風 紅梅図の測定ポイント

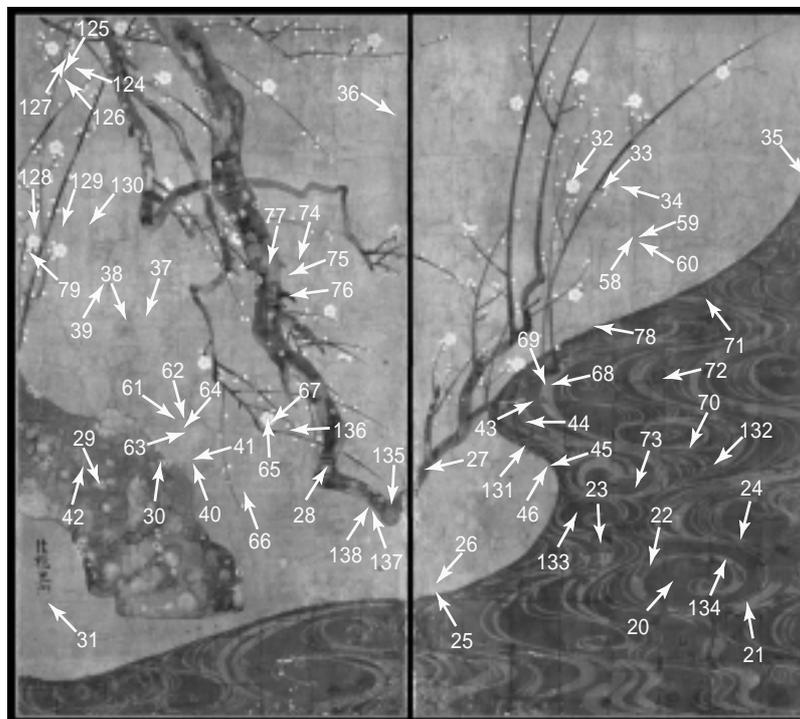


図2 紅白梅図屏風 白梅図の測定ポイント

表1 紅白梅図屏風の蛍光X線分析結果

測定箇所 No.	測定位置	色	蛍光X線強度 (cps)								
			カルシウム (Ca-K)	鉄 (Fe-K)	銅 (Cu-K)	亜鉛 (Zn-K)	ヒ素 (As-K)	臭素 (Br-K)	銀 (Ag-K)	金 (Au-L)	水銀 (Hg-L)
1	紅梅図 川の地	黒	3.4	4.8					+		
2	" 金地 川の横	金	3.3	6.6					+	5.2	
3	" 紅梅の花びら	赤							+		57.8
4	" 幹の苔	薄緑	4.7	6.5	298.4	35.7	14.1		+		
5	" 幹の苔 花文様	濃緑	7.5	6.3	388.6	56.1	23.8		+		
6	" 金箔角型地 枝の横	金	3.1	6.1					+	5.9	
7	" 水流通様	金	4.3	3.0					+		
8	" 水流通様の先端	暗金	5.1	5.7					+		
9	" 落款	赤	3.8	5.9					+	(15.8)	27.7
10	" 紅梅の萼	暗赤	11.6	4.8					+	4.9	
11	" 紅梅の花芯	金							+	(29.7)	49.7
12	" 幹	黒	4.1	3.9	73.4				+		
13	" 幹	黒	3.6	6.1	102.0				+	5.8	
14	" 幹	暗黒緑	5.4	13.5	307.5	29.3	9.0		+	4.5	
15	" 川の縁	赤金	3.0	4.0					+	0.2	
16	" 水流通様	金	5.1	5.0					+		
17	" 水流通様 金箔重なり部	金	3.9	6.8					+		
18	" 水流通様	銀	2.6						+		
19	" 川の地	黒	3.2	5.4					+		
47	" 金地	金	3.2	5.3					+	5.5	
48	" 枝 箔重なり部	黒	4.3	7.1	85.5		3.3		+	8.5	
49	" 金地 箔重なり部	金	3.6	2.4					+	3.8	
50	" 川の地	黒		5.2					+		
51	" 川の地 箔重なり部	黒	1.4	4.8					+		
52	" 水流通様	銀	0.1						+		
53	" 水流通様	金	4.3	1.7					+		
54	" 金地 (補修部)	金	2.7	21.4					+	6.5	
55	" 川の縁 金地(補修部)	金	2.3	18.1					+	9.6	
56	" 川の縁	赤金	3.9	7.6					+	7.0	
57	" 水流通様中の黒線	黒	5.4	6.5					+		
80	" 川の地	黒	4.4	5.2							
81	" 川の地	黒	4.3	5.1							
82	" 水流通様	金/黒	3.5	4.9							
83	" 水流通様	金	6.2	5.0							
84	" 金地	金	3.9	5.6						1.6	
85	" 川の地 箔重なり部	黒	0.1	6.6							
86	" 川の地	黒	2.8	5.5							
87	" 水流通様	暗銀	3.7	4.6						1.5	
88	" 水流通様	銀	3.9	7.1							
89	" 水流通様	金	2.9	4.6							
90	" 川の地 箔重なり部	黒	3.2	6.5							
91	" 金地 箔重なり部	金	1.9	4.4						14.2	
92	" 金地	金	4.2	4.5						2.4	
93	" 金地 ムラの部分	金	2.7	4.3						9.5	
94	" 紅梅の花びら	赤									175.8
95	" 枝 箔重なり部	金/黒	2.3	4.4	49.7					5.3	

表1(つづき) 紅白梅図屏風の蛍光X線分析結果

測定箇所 No.	測定位置	色	蛍光X線強度(cps)							
			カルシウム (Ca-K)	鉄 (Fe-K)	銅 (Cu-K)	亜鉛 (Zn-K)	ヒ素 (As-K)	臭素 (Br-K)	銀 (Ag-K)	金 (Au-L)
96	" 金地	金	3.3	4.1						0.3
97	" 金地 箔重なり部	金	0.2	4.2						13.3
98	" 枝 箔重なり部	金/黒	2.6		19.1					2.4
99	" 金地	金	4.1	6.2						2.9
100	" 枝の輪郭線	薄黒	4.0	8.2	161.9					7.0
101	" 幹	黒	3.6	6.3	41.4					4.8
102	" 幹の苔	緑	4.5	6.6	195.1	25.0	9.7			0.2
103	" 幹の苔	薄緑	4.4	8.6	176.4	18.0	6.3			0.2
104	" 幹の苔 花文様	濃緑	5.2	6.1	250.6	30.6	13.0			3.3
105	" 幹の苔	緑	5.0	9.8	282.3	26.0	8.3			0.3
106	" 幹	黒	3.9	5.9	51.0					0.2
107	" 川の地	黒	5.6	5.8						
108	" 水流文様	金	3.7	4.3						
109	" 川の地 箔重なり部	黒	4.6	0.2				+		
110	" 水流文様	銀	3.9	4.8				+	3.9	
111	" 金地 箔重なり部	金	2.5	0.2						7.1
112	" 金地	金	4.6	5.9						3.7
113	" 金地 箔重なり部	金	3.2	5.1						7.4
114	" 金地	金	5.9	5.2						0.1
115	" 金地 箔重なり部	金	3.1	6.0						9.6
116	" 金地	金	5.7	4.7						3.5
117	" 金地 箔重なり部	金	4.3	2.1				+		11.4
118	" 金地	金	4.6	5.5						7.0
119	" 金地	金	4.1	6.6						2.0
120	" 金地	金	4.0	5.5						3.0
121	" 金地 箔重なり部	金	3.2	4.3						4.4
122	" 金地	金	4.0	4.7						2.9
123	" 金地	金	3.0	5.8						8.7

+ : Br-K は紅白梅図屏風以外の材料(壁面など)からの寄与が大きいため数値表示は行わず,検出された箇所について「+」で表示した。

() : Au-L はHg-L の一部と重なるため, Au-L 強度値はHg-L ピークの一部を含んだ値である。

表1(つづき) 紅白梅図屏風の蛍光X線分析結果

測定箇所 No.	測定位置	色	蛍光X線強度 (cps)								
			カルシウム (Ca-K)	鉄 (Fe-K)	銅 (Cu-K)	亜鉛 (Zn-K)	ヒ素 (As-K)	臭素 (Br-K)	銀 (Ag-K)	金 (Au-L)	水銀 (Hg-L)
20	白梅図 川の地	黒	3.3	6.0					+		
21	" 水注文様	金	4.8	7.2					+		
22	" 水注文様	銀	3.9	1.9					+		
23	" 水注文様	銀	3.5	4.3					+		
24	" 水注文様	銀	4.7	5.6					+		
25	" 川の縁	赤金	3.0	13.6					+		8.3
26	" 金地 25の横	金	5.5	8.4					+		0.3
27	" 幹	黒	4.2	8.4	57.2				+		8.1
28	" 幹の苔	薄緑	6.4	7.8	600.0	94.5	37.6		+		
29	" 幹の苔	薄緑	6.2	6.5	577.6	92.6	38.6		+		
30	" 幹の苔 花文様	濃緑	8.0	7.8	505.5	75.9	34.6		+		
31	" 落款	赤	4.5	7.9					+	(16.1)	41.8
32	" 白梅の花びら	白	113.8	0.1					+		
33	" 白梅の萼	暗赤	8.9	5.5	6.3				+		7.3
34	" 金地 33の横	金	3.5	6.1					+		13.0
35	" 表具	-	2.3	5.7					+		
36	" 剥落部 下地紙露出	-	4.8	3.5					+		
37	" 金地	金	3.2	1.7					+		1.6
38	" 金地 (補修部)	赤金		4.5					+		18.1
39	" 金地 箔重なり部	金	3.0	7.3					+		9.3
40	" 金地 箔重なり部	金	2.5	1.5					+		9.6
41	" 金地 40の直上	金	4.8	0.2					+		0.2
42	" 幹 箔重なり部	金	3.0	6.7	20.3				+		9.0
43	" 川の地 箔重なり部	黒		5.2					+		
44	" 水注文様	銀	3.2	6.0					+		
45	" 川の縁	赤金		3.1					+		23.2
46	" 金地 45の横	金	3.0	5.9					+		0.3
58	" 金地 箔縦横重なり部	金	2.5	0.3							9.7
59	" 金地 箔重なり部	金	3.8	4.6							0.1
60	" 金地	金	3.9	0.2					+		0.3
61	" 金地 箔縦横重なり部	金	3.3	4.8							0.2
62	" 金地 箔重なり部	金	2.8	4.4							3.0
63	" 金地	金	2.4	4.3							2.8
64	" 金地	金	2.8	3.8							6.0
65	" 白梅のおしべ	金/白	52.7	4.1							14.4
66	" 紙継ぎ部	金	0.3	4.9							3.8
67	" 花びら	濃白	105.7	3.5							0.1
68	" 水注文様	金	3.4	2.1							
69	" 水注文様	金	2.4	1.4							
70	" 水注文様	銀	5.1	5.2							
71	" 水注文様	銀	0.3	6.2							
72	" 川の地 箔重なり部	黒	0.2	0.3					+		
73	" 川の地	黒	4.1	0.2					+		
74	" 金地 ムラの線	金	2.0	5.4					+		12.9
75	" 金地	金	0.2	5.9							3.1
76	" 幹	黒	0.1	7.5	156.1						1.9

表1(つづき) 紅白梅図屏風の蛍光X線分析結果

測定箇所 No.	測定位置	色	蛍光X線強度(cps)								
			カルシウム (Ca-K)	鉄 (Fe-K)	銅 (Cu-K)	亜鉛 (Zn-K)	ヒ素 (As-K)	臭素 (Br-K)	銀 (Ag-K)	金 (Au-L)	水銀 (Hg-L)
77	" 幹の苔	薄緑	4.9	7.9	481.8	77.1	34.0			4.7	
78	" 川の縁	金	3.0	5.3						0.2	
79	" 白梅の萼	暗赤	33.0	6.6						1.6	0.3
124	" 金地	金	3.4	6.5						5.2	
125	" 金地	金	2.4	5.2						8.5	
126	" 金地	金	2.7	5.3						10.7	
127	" 金地 箔重なり部	金	3.8	2.2						4.8	
128	" 金地	金	5.2	6.7						4.4	
129	" 金地	金	5.2	6.5						0.2	
130	" 金地 箔重なり部	金	4.1	0.2						0.0	
131	" 水注文様	銀	0.2	0.1						0.2	
132	" 水注文様	銀	1.8	4.6						0.2	
133	" 川の地	黒	0.1	0.2					+		
134	" 水注文様	金	3.9	1.9					+		
135	" 幹	黒	4.2	2.3	24.2				+	0.2	
136	" 白梅の萼	暗赤	14.7	4.8						2.6	
137	" 金地 箔重なり部	金	3.8	5.1	4.5					0.2	
138	" 金地	金	6.5	2.6	3.9					3.1	

+ : Br-K は紅白梅図屏風以外の材料(壁面など)からの寄与が大きいため数値表示は行わず,検出された箇所について「+」で表示した。

() : Au-L はHg-L の一部と重なるため, Au-L 強度値はHg-L ピークの一部を含んだ値である。

紅白梅図屏風の金地部分には、縦横にほぼ規則正しく柵目を確認することができ、これは金箔を押したときの箔足（隣り合った箔どおしの重なり部分）であり、金色地部分には金箔が用いられていると誰もが考えていた^{3,4)}。

今回、紅梅図、白梅図ともに金色地の複数の箇所を測定したが、その多くの部分において、検出されたAu（金）の強度は非常に小さいものであった。紅梅図、白梅図の金色地の測定結果について、得られたAu強度をプロットした結果を図3に示す。図3には金箔の地の部分に相当する柵目の中および箔足と見られる縦横線の部分から得られたAu強度を別々にプロットした。また、参考までに、現在入手できる最も薄い0.1 μ m厚の金箔（箔一製、本金箔伍毛色、Au98.9%、Ag0.5%、Cu0.6%）1枚および2枚に対して、紅白梅図屏風を測定したときと同じ条件で測定したときの結果を併記した。0.1 μ m厚の金箔1枚でAu 7.5cps、2枚で18cps程度が得られ、厚みに対してほぼ比例的にAu強度が増大していくことが確認できた。

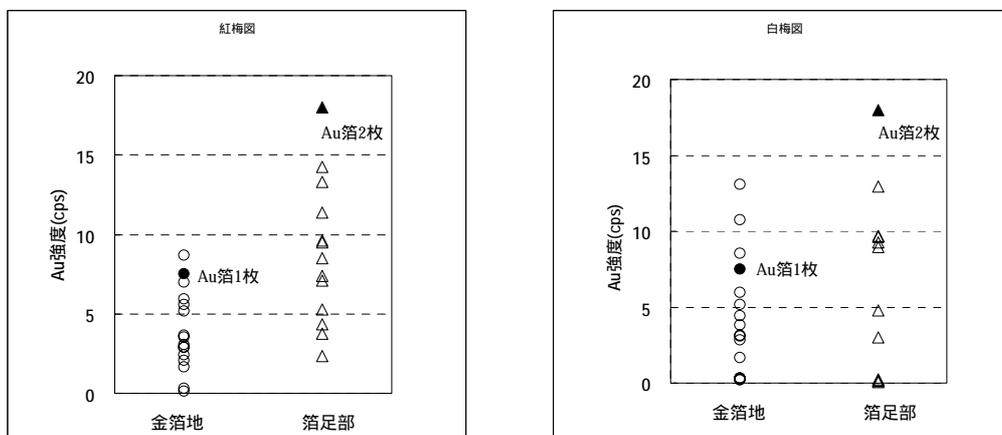


図3 金色地から得られたAu強度の比較

紅梅図の結果についてみると、金箔の地に相当する部分および箔足と見られる部分とも得られたAu強度は大きくばらついたが、全体的な傾向としては金箔地部分よりも箔足部分から得られたAu強度のほうが高い傾向にあることがわかった。金箔地部分では0.1～8.7cps、箔足部分では2.4～14.2cpsのAu強度値が得られた。柵目の一つが金箔1枚に相当していると考えれば、箔足と見られる縦横線部分では金箔2枚分のAu強度が得られるはずである。紅梅図から得られた結果は、それを示唆するものとも考えることもできるが、最も大きくAuが検出された箇所さえ、現在入手できる金箔よりも薄い厚さであるという結果となった。一方、白梅図の結果については金箔地部分と箔足部分でAu強度にはほとんど有意な差が存在していないという結果が得られた。金箔地部分で0.2～13.0cps、箔足部分では0～12.9cpsのAu強度値であり、紅梅図同様、Au強度は測定箇所によって大きくばらつく結果となった。

紅梅図、白梅図ともに測定箇所については、目視において少なくとも亀裂や剥落がほとんど存在せず、比較的健全に存在していると思われた部分ばかりを選定している。得られたAu強度が非常に小さいことについては、金箔の擦れや剥がれによる影響と考えることもできるが、金箔地部分において5～10倍程度のAu強度の差が存在すること、またほとんどAuが検出されない箇所が存在すること、さらには箔足部分のAu強度が金箔地部分よりも小さい箇所も存在していることなど、従来の金箔説では適切な説明ができない結果が多数得られたことも事実である。

ここで、紅白梅図屏風の金色地部分について、金箔地や隣り合った箔、あるいは金箔地と箔足部分におけるAu強度のばらつきなどをもう少し詳細に考察してみたい。図4には紅梅図、白梅図の中から、比較的健全な状態で存在していると見られた箔および箔足部分各2箇所での測定結果を示した。紅梅図の(a)では、金箔地116ではAu3.5cpsであるのに対し、すぐ横(約10mm程度の距離)の箔足部分115ではAu9.6cpsと2倍以上の強度が得られている。さらに縦横の箔足が重なった117ではAu11.4cpsが得られ、箔足部分115よりも大きなAu強度が得られている。この結果からは、全体としてのAu強度は低いものの、金箔の重なりによって箔足が表現されていると考えても良さそうな箇所である。しかし、紅梅図の別の箇所(b)では、金箔地のAu強度のばらつきが大きく現れる結果となった。すなわち、隣り合う箔の地の部分をそれぞれ測定したところ(両者の距離は約15mmで、その間に箔足が見える)、122のポイントではAu2.9cpsであったのに対し、123のポイントではAu8.7cpsと約3倍の強度差が存在した。白梅図については、さらに解釈が難しい結果が得られた。例えば、(c)の部分では、金箔地63(Au2.8cps)、64(Au6.0cps)に比べて箔足部分62(Au3.0cps)のほうが明らかにAu強度は小さく、さらに縦横の箔足が重なった61ではほとんどAuが検出されない(Au0.2cps)という結果であった。(d)の箇所でも金箔地60(Au0.3cps)のAu強度は非常に小さく、しかも箔足部分59(Au0.1cps)のAu強度が金箔地よりも小さい結果であった。(c)や(d)の箇所から得られた結果は、金箔の擦れや劣化だけではとても説明がつかず、単純に金箔を縦横に規則正しく配置しただけでは生じ得ない現象であると思われる。

しかし、金色地の部分に金箔が使われていないと考えるならば、なぜ箔を押し込んだような箔足らしきものが存在するのか、という疑問が強く湧き上がる。蛍光X線分析の結果だけでは、金色地に使われている材料あるいは技法を特定するまでには至らないが、これまで疑うことのない

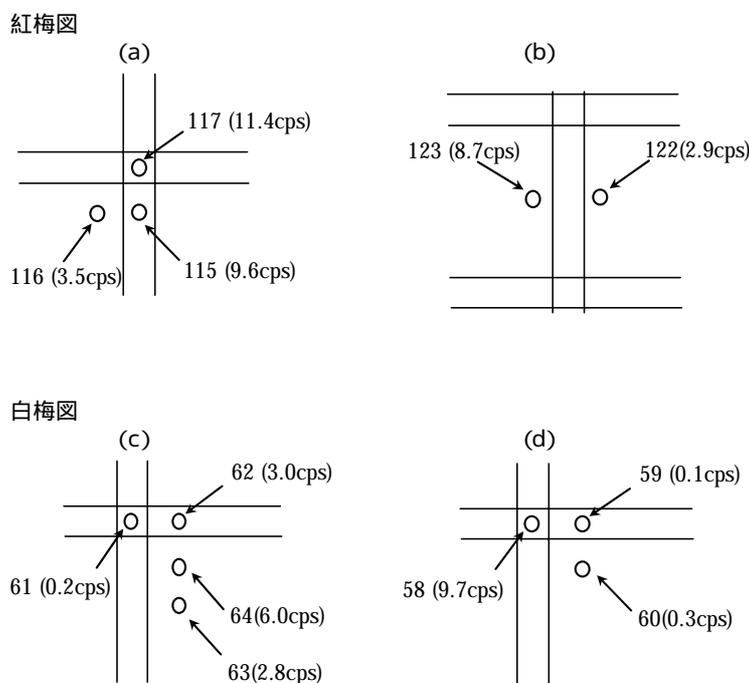


図4 特徴的な金色地部分のAu強度測定結果

かった金箔説に対しては、再考の余地があることを強く示唆する結果であるといえる。

(2) 川の黒色地，金色水流文様，銀色部分について

< 黒色地の測定箇所 >

紅梅図：No. 1, 19, 50, 51, 80, 81, 85, 86, 90, 107, 109

白梅図：No. 20, 43, 72, 73, 133

< 金色水流文様の測定箇所 >

紅梅図：No.7, 8, 16, 17, 53, 82, 83, 89, 108

白梅図：No. 21, 68, 69, 134

< 銀色部分の測定箇所 >

紅梅図：No.18, 52, 87, 88, 110

白梅図：No. 22, 23, 24, 44, 70, 71, 131, 132

屏風の中央に配された黒色地に金色水流文様が描かれた川の部分については、用いられている材料について、これまでにいくつかの説が提示されてきた。金色地の背景と同様、この部分にも縦横にほぼ規則正しく柵目を確認することができ、しかも金色水流文様の一部に銀白色が認められることから、この部分には銀箔が押されており、その上に何らかの材料（金泥や代用群青（藍＋黄土）などの説がある）で水流文様を描いたとする説が有力視されていた¹⁾²⁾。

今回の調査では川の部分についても、紅梅図、白梅図それぞれの黒色部分、金色部分、銀色部分を複数箇所測定した。しかし、そのほとんどの箇所ではAu, Ag, Cuあるいは他の特徴的な元素をまったく検出できず、従来の説のいずれをも支持する結果は得られなかった。表1の測定結果を見るとわかるように、川の黒色部分、金色部分、銀色部分の多くの箇所から検出されたのは、少量のCa, FeおよびBrだけである。Ca, Feについては、測定を行ったすべての箇所から検出されており、彩色材料に由来するものではなく、紙の地や下地に由来して検出されているものであると考えられる。Brについても彩色材料に由来しているとは考えにくく、燻蒸剤として使われた臭化メチルの残存や調査の際に紅白梅図屏風を立て掛けた壁面の材料由来などの原因が考えられる。

ただし、紅梅図、白梅図ともに川のごく一部分にのみ、Agが存在していることが確認された。現在、銀黒色を呈している部分（紅梅図の88, 110, 白梅図の131, 132）から少量のAgが検出された。しかし、これらの部分は数cm程度の大きさの範囲内のみであり、その周囲やこれまで銀箔説の根拠となっていた銀白色に見える部分からはAu, Ag, Cuなどの金属元素は一切検出することはできなかった。Agが検出された銀黒色部分は、以前には現在よりも銀色に近い色であったと思われるが、これらの部分が当初から存在していたのかどうかという点において検討の余地が残る箇所である。

川の黒色部分、金色部分、銀色部分からAu, Ag, Cuなどの金属元素、あるいは顔料に由来する特徴的な元素がまったく検出されないということは、いずれの部分についても構成元素は蛍光X線では検出が難しい原子番号18以下の軽元素であることを意味している。最も可能性の高いのは、H, C, N, Oなどの非金属を主構成元素とする有機化合物であろう。これまで、金色の流水文様には有機染料が用いられているとする説もあったが、今回の調査結果は川の黒色地、金色水流文様、銀色部分すべてが有機染料によって構成されている可能性を示唆するものである。蛍光X線分析だけの結果では、黒色、金色、銀色部分にどんな化合物（染料）が用いられ、当初はどんな色だったのかを特定することは困難であるが、川の部分がすべて有機染料

による着色であるならば、なぜこの部分にまで箔を押ししたような箔足らしきものが存在しているのかが大変疑問である。今回の調査結果ではそれらの疑問に対する解答を得るには至らなかったが、川の部分に用いられている材料、技法についても、金箔地同様、再考すべきであることを示している。

(3) 梅の幹・枝の黒色部、苔の緑色部について

< 梅の幹・枝の黒色部 測定箇所 >

紅梅図：No. 12, 13, 100, 101, 106

白梅図：No. 27, 76, 135

< 苔の緑色部 測定箇所 >

紅梅図：No.4, 5, 14, 102, 103, 104, 105

白梅図：No. 28, 29, 30, 77

紅梅図、白梅図ともに、黒色の幹・枝には、緑色の苔がたらし込みと呼ばれる技法で印象的に描かれている。今回の調査では、幹・枝の黒色部および苔の緑色部についても、紅梅図、白梅図ともに複数箇所を測定した。表1からわかるように、幹・枝の黒色部において顕著に検出されたのはCuであり、他にはCa, FeおよびAuが少量検出されただけであった。Ca, Feについては上述のように、彩色材料に由来するものと考えるよりは、紙の地や下地に由来して検出されていると考えたほうがよい。また、Auについては幹や枝が描かれている部分の下層に存在している背景の金色地に由来するものであり、幹や枝の部分にも金色地が存在していることがこの結果から確認できる。これらの元素以外には、顔料に由来する元素は検出されておらず、Cuを主成分とした緑色顔料の緑青 ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) などが使用されていることが予想された。幹や枝には広範囲にたらし込みの緑色が広がり、濃黒色の部分もわずかに緑色を帯びているように見える箇所が多い。このたらし込みの緑色顔料が緑青であると考えれば、その一部が黒色部分からも検出されたと考えることもできる。

しかし、たらし込みで表現されている苔の緑色の部分から検出されたのは、緑青の主成分であるCuだけではなく、Cuが大量に検出されるとともに、ZnおよびAsが少量検出されるという大変興味深い結果が得られた。

一例として、紅梅図の幹の黒色部106および苔の緑色部4から得られた蛍光X線スペクトルを図5に示す。紅白梅図には苔の表現としては、薄緑色から濃緑色まで何段階かの緑色が確認できるが、そのいずれにおいても大量のCuとともに、必ず少量のZn, Asが検出されるという結果であった。さらに、興味深いことには、紅梅図と白梅図ではCu, Zn, Asの検出量に明らかに相違があり、表1を見るとわかるように、白梅図の方が紅梅図よりも全体として2倍近い強度が

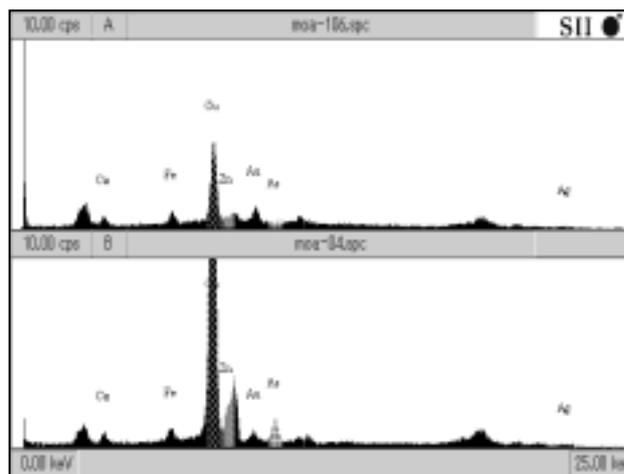


図5 梅の幹（黒色部）および苔（緑色部）から得られた蛍光X線スペクトル

得られている。

緑色顔料としての緑青は、その粒度を変えたり、熱処理を加えるだけで薄緑色から濃緑色までを自在に表現することができ、古来から広く使われてきた顔料の一つである。しかし、現在のところ、CuとともにZn, Asを含んだ緑色の彩色材料はほとんど知られていない。今回の結果だけでは、Cu, Zn, Asを含んだ単一の彩色材料が使われているのか、あるいは2種類以上の顔料が混ぜられたり、塗り重ねられたりして使われているのかを判断することもできないが、梅の幹・枝の黒色部分からはCuしか検出されていないことを考えると、後者の可能性が高いと思われる。

Znを含む彩色材料として現在最もよく知られているのは、白色の亜鉛白 (ZnO) であろう。Znを含む緑色の材料としては、亜鉛緑 ($ZnCrO_4$ と $KFe(FeCN)_6$ との混合物) あるいはコバルト緑 ($ZnO \cdot CoO$) などが18世紀以降使われるようになってきているが、これらが用いられていれば、共存している他の金属元素 (Cr, FeあるいはCoなど) が同時に検出されるはずであるし、Asが共存元素として含まれていない。また、CuおよびAsを含んだ緑色の顔料として、花緑青 ($Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$) が知られているが、これは19世紀に入って製造が開始された顔料である。Asを主元素として含んだ黄色顔料 (石黄 As_2S_3 など) を緑青と重ね塗りして様々な明るさの緑色を表現する技法も知られているが、これらの材料にはZnはまったく含まれていない。

ただし、これまでにポータブル蛍光X線分析装置を用いた様々な彩色文化財の調査の中で、緑色の彩色部分から大量のCuとともに少量のZnおよびAsを検出した例が一例だけある。称名寺 (神奈川) 所蔵の重要文化財弥勒菩薩立像⁸⁾ (造立は13世紀) の調査において、蓮弁の緑色部分から大量のCuとともに少量のZnおよびAsが検出されている。

今回の調査だけでは、苔の緑色部分に使われている彩色材料を同定することはできなかったが、CuとともにZn, Asが検出される緑色というこれまでほとんど考えられたことのなかった材料が、異なる時代の作品2例から見出されたという事実をどう解釈するか、今後さらなる調査とともに、詳細な検討が必要とされる測定結果である。

(4) 紅梅、白梅の花について

< 紅梅・白梅の花びら 測定箇所 >

紅梅図 : No. 3, 94

白梅図 : No. 32, 65, 67

< 紅梅・白梅の萼 (暗赤色) 測定箇所 >

紅梅図 : No.10

白梅図 : No. 33, 79, 136

紅梅・白梅の花びらおよび暗赤色の萼についても複数箇所を測定した。赤色に塗られている紅梅の花びら部分から検出された元素はHgだけであった。Hgを主成分とする赤色顔料としては辰砂 (HgS) がよく知られており、これが使われている可能性が高いと考えられる。他の多くの部分で検出されている少量のCaやFeについては、紅梅の花びら部分からは検出されなかったが、これは赤色顔料が厚く塗られているために、その下層に存在していると考えられるCaやFeが検出されなかったためと考えられる。一方、白梅の花びらから主に検出されたのはCaである。Caを主成分とする白色顔料としては胡粉 ($CaCO_3$) がよく知られており、これが使われている可能性が高い。65の箇所では、Auが検出されているが、これは金色の蕊を同時に測定しているためである。

紅梅・白梅ともに、花びらや蕾の下部には暗赤色の萼が描かれている。この萼についても複数箇所での測定を行ったが、検出されたのは少量のCa, FeおよびAuだけであった。Ca, Feについては、紙の地や下地に由来して検出されたもの、Auについては下層に存在している金色地に由来するものと考えられ、暗赤色を描き出している彩色材料は検出されなかった。蛍光X線分析では検出できない有機染料によるものと考えられる。

4.まとめ

東京文化財研究所では、平成15～16年度にかけて、MOA美術館の全面的な協力のもと、尾形光琳筆紅白梅図屏風の材質調査に取り組んだ。本報告ではこの調査の中から、ポータブル蛍光X線分析装置を用いた彩色材料の調査について、得られた分析結果の全データを提示した。ポータブル蛍光X線分析装置による調査は、直径2mmの領域で紅梅図で74ポイント、白梅図で64ポイントの計138ポイントの測定が行われ、大変重要でかつ客観的信頼性を有する多くの科学的データを得ることができた。

以下に示すように、これまで唱えられてきた説とは反する結果が得られた箇所も多く、紅白梅図屏風に用いられている材料および技法に関して再考の余地があることを強く訴える結果を提示することとなった。

- (1) 金色地： 検出されたAu強度は小さい。地と箔足部分でAu強度に有意な差が認められない箇所が多い。
- (2) 黒色の川、金色水流文様： Au, Ag, Cuなどの金属元素および顔料由来成分は検出されない。
- (3) 梅の幹の黒色部、緑色の苔： 黒色部からはCuが、緑色部からはCuとともに少量のZn, Asが検出される。
- (4) 紅梅、白梅の花、萼： 紅梅の花からはHgが、白梅の花からはCaが検出される。暗赤色の萼からは顕著な元素は検出されない。

今回の調査では、本報告で示した以外に、高精彩デジタル画像撮影、可視光励起蛍光撮影、反射赤外線撮影、X線透過撮影なども行われている。これらの結果については、別途刊行される予定の紅白梅図屏風に関する総合的な調査報告書を参照されたい。

参考文献

- 1) 田島志一：『光琳派畫集』第一巻、審美書院(1903)
- 2) 濱田青陵：尾形光琳筆 梅花図屏風に就て、國華、201, 569(1907)
- 3) 正木篤三：尾形光琳筆 梅図、美術研究、14, 30-31(1933)
- 4) 松下隆章：光琳の波、MUSEUM、58, 7-9(1956)
- 5) 早川泰弘、三浦定俊、四辻秀紀、徳川義崇、名児耶明：国宝源氏物語絵巻にみられる彩色材料について、保存科学、41, 1-14(2002)
- 6) 早川泰弘：大倉文化財団普賢菩薩騎象像の表面彩色の蛍光X線分析、MUSEUM、574, 32-36(2001)
- 7) 早川泰弘、三浦定俊、大森信宏、青木繁夫、今泉泰之：埼玉稲荷山古墳出土金錯銘鉄剣の金象嵌銘文の蛍光X線分析：保存科学、42, 1-18(2003)
- 8) 早川泰弘、三浦定俊、津田徹英：ポータブル蛍光X線分析法による木彫像の彩色材料調査、保存科学、40, 75-83(2001)

キーワード：紅白梅図屏風 (Red and white plum blossoms) ; 蛍光 X 線分析 (X-ray fluorescence spectrometry) ; 材質調査 (material analysis) ; その場分析 (*in situ* analysis)

X-ray Fluorescence Analysis of the "Red and White Plum Blossoms," a National Treasure

Yasuhiro HAYAKAWA, Chie SANO, Sadatoshi MIURA and Tokugo UCHIDA *

The National Research Institute for Cultural Properties, Tokyo and MOA Museum of Art have cooperatively investigated the painting materials and drawing techniques of a pair of folding screens by Ogata Korin, "Red and White Plum Blossoms," by using various spectroscopic methods. In this paper, all data obtained by using a portable X-ray fluorescence spectrometer are presented. The instrument has been recently developed and enables safe and non-destructive analysis of cultural properties *in situ*.

A total of 138 points (74 points in the painting of the "Red Plum Blossoms" and 64 points in the painting of the "White Plum Blossoms") were measured by X-ray beam with 2mm diameter. The following new information was obtained from the analysis.

(1) The background with gold color

Gold leaf was considered to be used in the background of this painting. X-ray intensity of gold obtained from some areas in the background was far below those from a sheet of gold leaf currently available. There were no differences in gold intensity between the areas that look like overlapping of gold leaf and the areas where gold leaf does not overlap.

(2) The river with black color and the water stream with gold color

It was considered that silver leaf was used in these areas as the background. However, no metal element such as silver, gold or copper was detected. Only organic dyes were used for coloring black and gold in these areas.

(3) The trees with black color and the mosses with green color

Copper was detected from the areas of the trees with black color. From the areas with green color, copper and small amounts of zinc and arsenic were detected.

(4) The blossoms and buds

Mercury and calcium were detected as major elements from the red plum blossoms and white plum blossoms, respectively. From the buds with dark red color, distinctive elements could not be detected.

Objective discussion of the painting materials of the "Red and White Plum Blossoms" based on the data presented in this paper is expected.

*MOA Museum of Art

