

三の丸尚蔵館所蔵 網干図屏風の顔料同定

早川 泰弘・三浦 定俊

1. はじめに

宮内庁三の丸尚蔵館に所蔵される海北友松作「網干図屏風」の修復が平成9年度に榑岡墨光堂により行われた。網干図屏風は桃山時代(16~17世紀)に製作された六曲一双の紙本金箔地の屏風である。旧桂宮家に伝来したと言われているが、表面に大小さまざまな亀裂や剝離、さらに絵具層が剝落してしまっている箇所も見られた。修復にあたり、館の許可を得て、周囲の表具に隠された部分から微小片試料を採取し、その試料片表面に存在している顔料の同定を行った。分析は蛍光X線分析法(XRF)およびX線回折分析法(XRD)の二種類の方法により行われた。以下に分析結果の概要を報告する。

2. 分析試料

網干図屏風の右隻から5試料、左隻から3試料の計8試料を採取した。試料の採取場所およびその着色を写真1¹⁾および表1に示す。採取した試料片はすべて3~5×5~7mm程度の大きさであり、その一部に顔料の付着が認められる程度のものである。

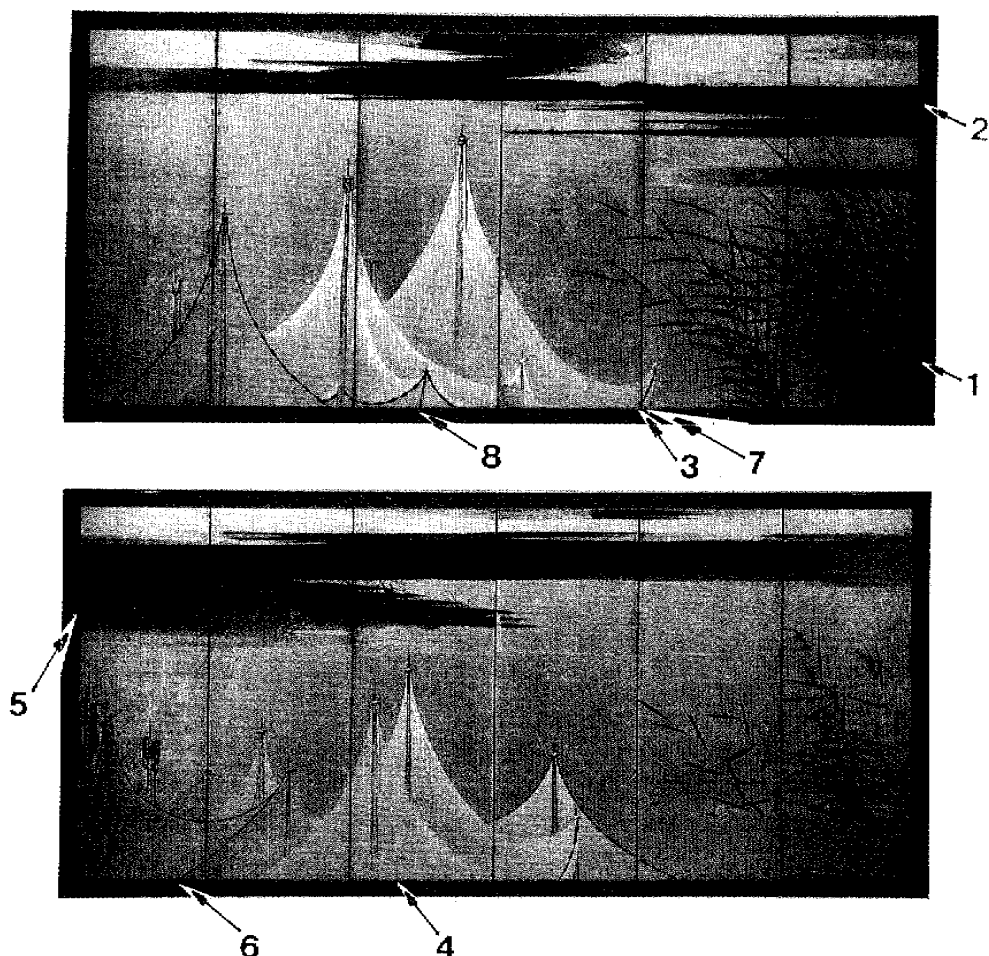


写真1 網干図屏風の試料採取位置

表1 網干図屏風断片の顔料同定結果

No.	色	採取場所	XRF*による検出元素	XRD**による検出主成分
1	緑青	右隻 第1扇 葦葉	Cu, (Fe)	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
2	藍色	右隻 第1扇 空	—	—
3	黒色	右隻 第3扇 浮き	Ca, Cu, (Fe, Au)	CaCO_3
4	朱色	左隻 第4扇 網	Ca, Hg, Au, (Fe)	HgS , CaCO_3
5	朱色	左隻 第6扇 葦葉	Ca, Hg, Fe	HgS , CaCO_3
6	群青	左隻 第6扇 浮網	Cu, Fe, (Ca)	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
7	白色	右隻 第2扇 網	Ca, (Sr)	CaCO_3
8	墨	右隻 第4扇 杭	—	—

* XRF (X-ray Fluorescence Spectrometry : 蛍光X線分析法)

** XRD (X-ray Diffraction Spectrometry : X線回折分析法)

今回の調査では、これらの試料に化学的な処理を何ら施すことなく、採取したままの状態でのXRF, XRD測定に供した。

3. 分析方法

XRFにより顔料構成元素の特定を、またXRDにより構成成分の同定を試みた。XRF測定においては、採取した試料片をポリプロピレン製フィルム上に直接設置し、そのまま大気中で測定を行った。また、XRD測定では、試料片の中から顔料が付着している部分のみを2×3mm程度の大きさに切り取り、アクリル系粘着剤を用いた両面テープで試料ホルダーに貼付けて粉末X線回折法により測定した。使用した装置および測定条件を以下に示す。

XRF セイコーインスツルメンツ(株) 微小部蛍光X線分析装置 SEA 5230 E
 X線管球：モリブデン (Mo)
 管電圧・管電流： 50 kV・1 mA
 測定領域： ϕ 0.2 mm
 測定時間：300 秒
 測定雰囲気：大気中

XRD (株)マックスサイエンス X線回折装置 MXP 18 VA
 X線管球：クロム (Cr)
 管電圧・管電流：40 kV・200 mA
 走査速度：2.0 deg/分
 走査範囲：回折角 (2θ) 0~120 deg

4. 分析結果および考察

採取した8試料について、XRFおよびXRDによって検出・同定された成分を表1に示す。また、各試料について得られたXRFおよびXRDスペクトルを図1～図8に示す。以下に各試料について、分析結果の概要を述べる。

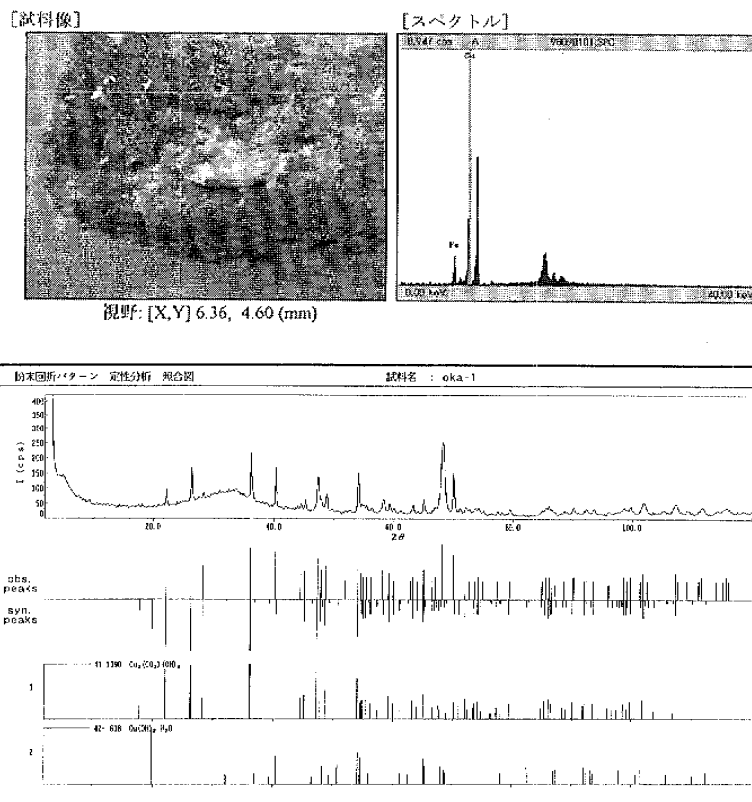


図1 網干図屏風断片試料1の蛍光X線スペクトルとX線回折分析結果

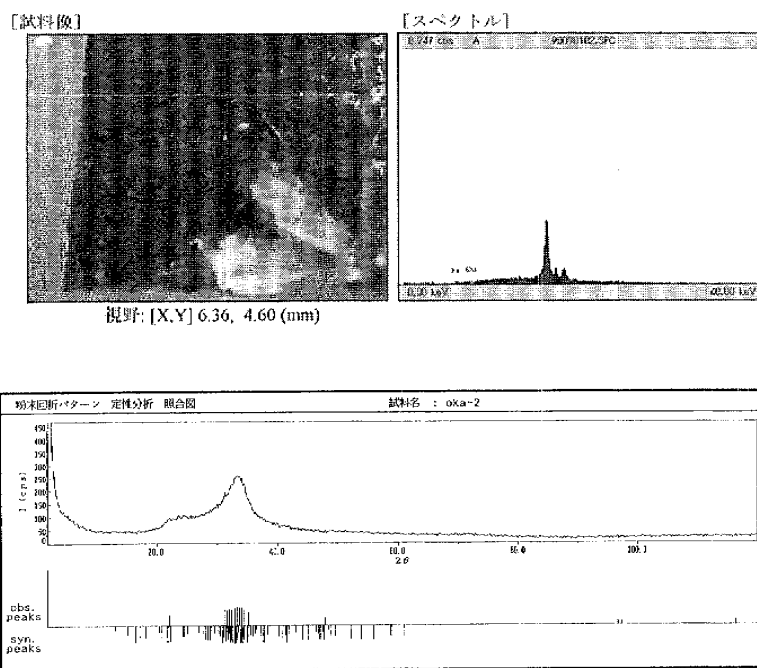


図2 網干図屏風断片試料2の蛍光X線スペクトルとX線回折分析結果

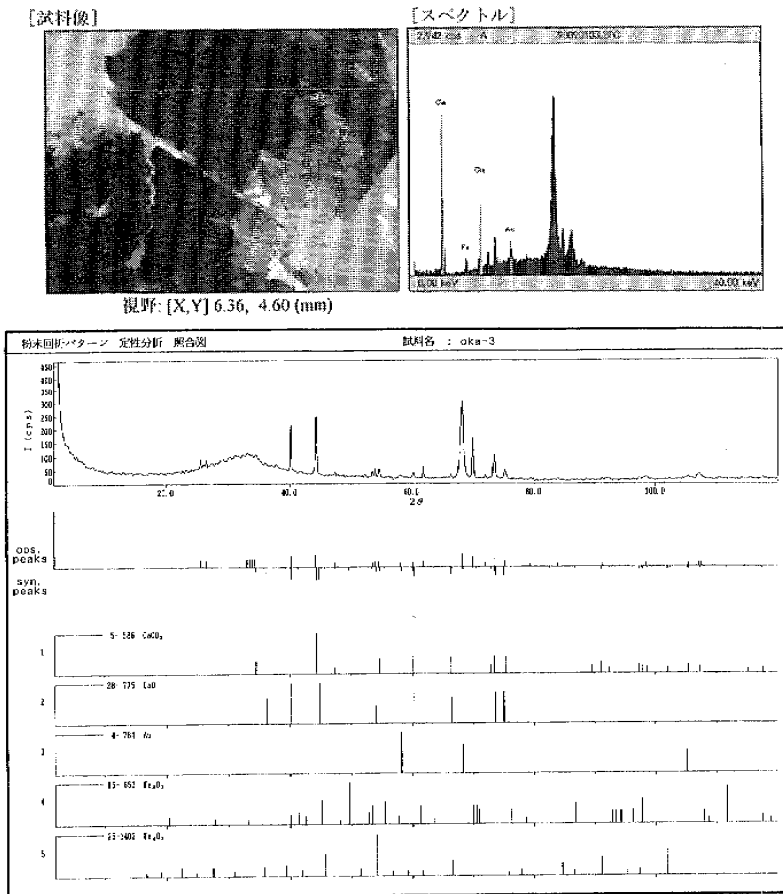


図 3 網干図屏風断片試料 3 の蛍光 X 線スペクトルと X 線回折分析結果

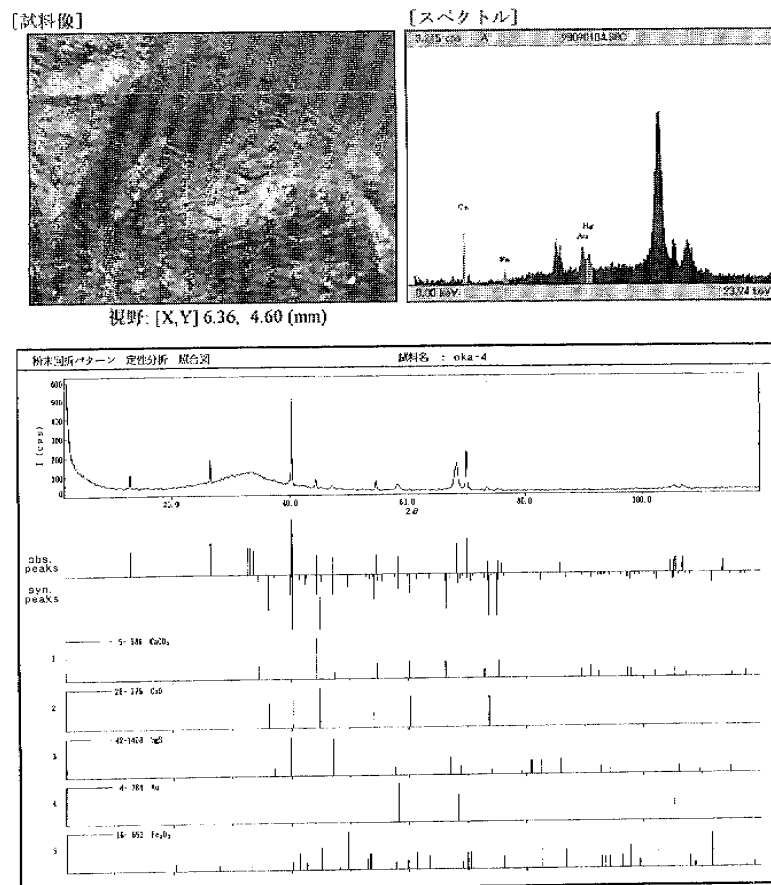


図 4 網干図屏風断片試料 4 の蛍光 X 線スペクトルと X 線回折分析結果

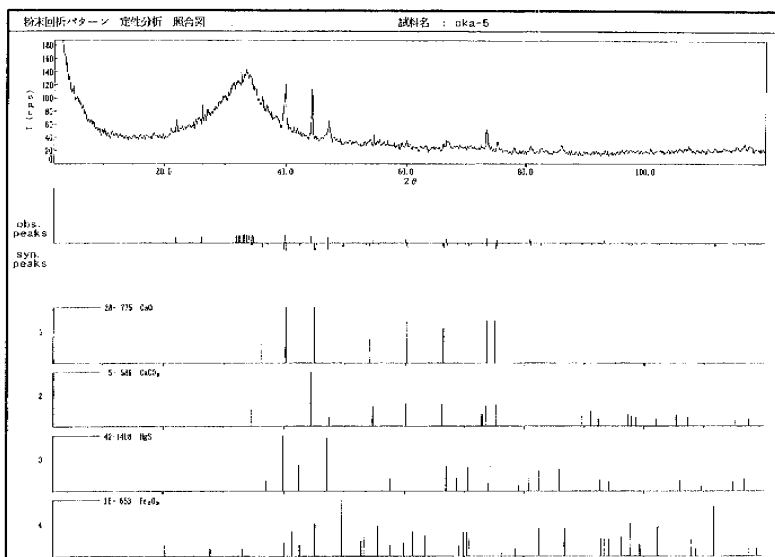
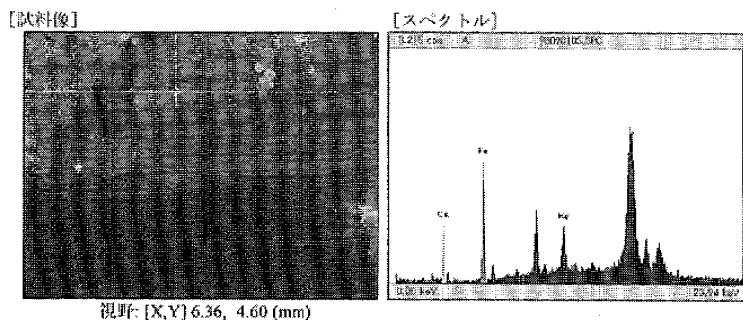


図 5 網干図屏風断片試料 5 の蛍光 X 線スペクトルと X 線回折分析結果

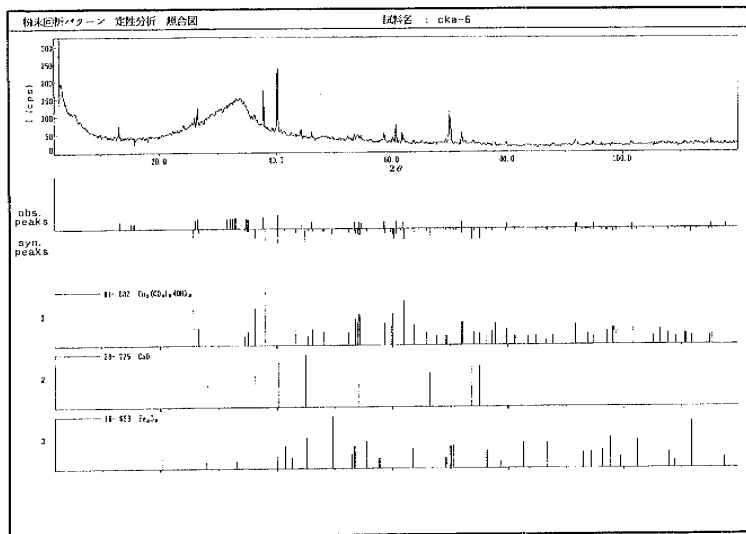
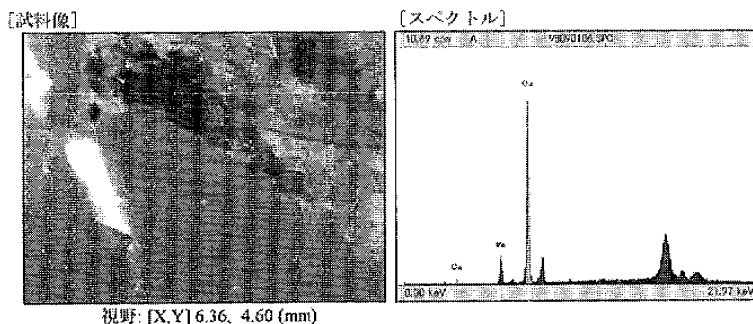


図 6 網干図屏風断片試料 6 の蛍光 X 線スペクトルと X 線回折分析結果

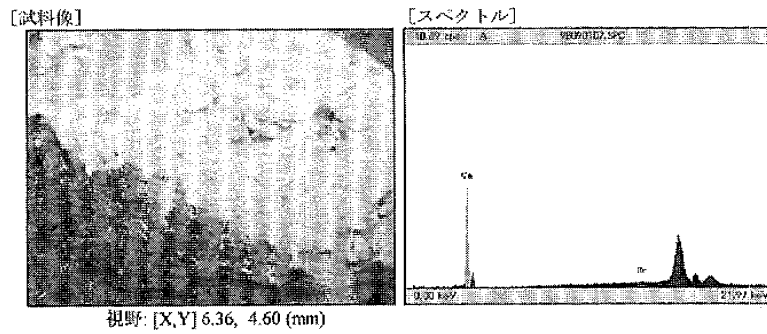


図7 網干図屏風断片試料7の蛍光X線スペクトルとX線回折分析結果

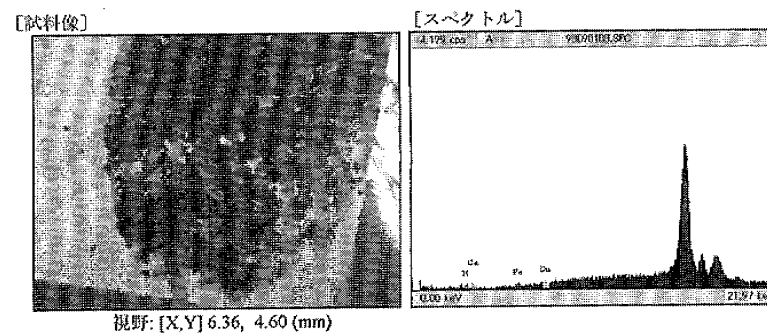


図8 網干図屏風断片試料8の蛍光X線スペクトルとX線回折分析結果

(1) 試料 1

右隻第 1 扇の葦葉にあたる部分から採取された断片であり、緑青色の粉末状顔料が付着している。XRF による測定では、主成分として Cu (銅) が、少量成分として Fe (鉄) が検出された。これ以外の元素を検出することはできなかった。また、XRD による測定では、 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ のピークを明瞭に検出するとともに、 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ もわずかに存在していることが確認できた。これらの結果から考えると、緑青色顔料の主成分は塩基性炭酸銅 (岩緑青) であると考えられる。

(2) 試料 2

右隻第 1 扇の空にあたる部分から採取された断片であり、藍色を呈する顔料が付着している。XRF による測定では、顔料構成元素に由来するピークは検出することができなかった。また、XRD による測定においても何らかの物質に由来するピークを検出することはできず、構成成分の同定は困難であった。

仮に、この部分が植物系染料の藍によって呈色されていると、その化学構造から考えて XRF や XRD での検出は困難である。

(3) 試料 3

右隻第 3 扇の浮きにあたる部分から採取された断片であり、黒色を呈する顔料が付着している。XRF による測定では、Ca (カルシウム)、Cu (銅) および少量の Fe (鉄)、Au (金) が検出された。Au は下地の金箔に由来したものであると考えられる。また、XRD による測定では、 CaCO_3 の回折ピークが特定された。その他に、CaO, Au, Fe_2O_3 のピークがわずかに見られたが、これらの回折ピークは他の試料にもよく見られ、顔料に起因しているピークではなく、紙や下地の金箔、あるいは試料ホルダーに添付したテープ等に由来するものではないかと考えられる。これらの結果から黒色を呈する物質を同定することは難しい。

(4) 試料 4

左隻第 4 扇の網にあたる部分から採取された断片であり、朱色を呈する顔料が付着している。XRF による測定では、Ca (カルシウム)、Hg (水銀)、Au (金) および Fe (鉄) を少量検出することができた。試料 3 と同様、Au は下地の金箔に由来するものであると考えられる。また、XRD による測定では、 CaCO_3 , CaO とともに HgS の回折ピークがわずかではあるが検出された。これ以外に Au および Fe_2O_3 のピークもわずかに検出されたがこれらは下地や紙などに起因するものと考えられる。これらの結果から考えると、本試料は硫化水銀 (水銀朱) を主成分とし、炭酸カルシウム (胡粉) が存在していた可能性もある。

(5) 試料 5

左隻第 6 扇の葦葉にあたる部分から採取された断片であり、朱色を呈する顔料が付着している。XRF による測定では、Ca (カルシウム)、Hg (水銀) および Fe (鉄) の 3 元素を検出することができた。また、XRD による測定では、 CaCO_3 , CaO とともに HgS の回折ピークが特定された。これ以外には Fe_2O_3 のピークもわずかに検出された。これらの結果からは、本試料は試料 4 と同様、硫化水銀 (水銀朱) を主成分としている可能性が高い。

(6) 試料 6

左隻第 6 扇の浮網にあたる部分から採取された断片であり、群青色を呈する顔料が付着してい

る。XRFによる測定では、主成分としてCu(銅)が、少量成分としてFe(鉄)およびCa(カルシウム)を検出することができた。また、XRDによる測定では $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ のピークを明瞭に検出することができた。これ以外には、CaO、 Fe_2O_3 のピークがわずかに検出された。これらの結果から考えると、本試料の主成分は塩基性炭酸銅(岩群青)であると考えられる。

(7) 試料7

右隻第2扇の網にあたる部分から採取された断片であり、白色を呈する顔料が付着している。XRFによる測定では、Ca(カルシウム)と微量のSr(ストロンチウム)が検出された。SrはCaと同族元素であり、Ca含有鉱物中に微量含まれていることは十分に考えられる。また、XRDによる測定では CaCO_3 のピークを明瞭に検出することができた。これ以外にはCaO、 Fe_2O_3 のピークがわずかに検出された。これらの結果から考えると、本試料の主成分は炭酸カルシウム(胡粉)であると考えられる。

(8) 試料8

右隻第4扇の杭にあたる部分から採取された断片であり、黒色を呈する顔料が付着している。XRFによる測定では、顔料構成元素に由来するピークはまったく検出することができなかった。また、XRDによる測定において検出されたピークはCaO、 Fe_2O_3 に由来するものだけであり、顔料の構成成分を同定することはできなかった。

仮に、この部分が墨によって呈色されていると、その化学構造から考えてXRFやXRDでの検出は困難である。

5. まとめ

宮内庁三の丸尚蔵館に所蔵される海北友松作「網干図屏風」の修復にあたり、表具に隠された部分から微小片試料を採取し、蛍光X線分析法(XRF)およびX線回折分析法(XRD)を用いて顔料の同定を行った。その結果、青緑色部分に対して岩緑青、群青色部分に対して岩群青、白色部分に対して胡粉、朱色部分に対して水銀朱と胡粉を見出すことができた。藍色および黒色部分については今回の調査では絵具の同定を行うことはできず、有機物を主成分としたものであると考えられた。

謝 辞

調査にご協力いただいた宮内庁三の丸尚蔵館研究員の太田彩氏、および岡墨光堂はじめ関係の方々へ感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 宮内庁三の丸尚蔵館名品図録, 開館五周年記念「雅・美・功一名品120選」, p 45

Identification of the Pigments Used in the Aboshi-zu Folding Screen
Owned by the Kunaicho Sannomaru Shozokan

Yasuhiro HAYAKAWA and Sadatoshi MIURA

The pigments used in the Aboshi-zu Folding Screen in the possession of the Kunaicho Sannomaru Shozokan was identified by X-ray fluorescence spectroscopy and X-ray diffraction analysis. Eight fragments about 3~5×5~7mm were sampled from the edge of the folding screen in the process of its restoration. All samples were analyzed without any chemical treatments. The composition of each color was identified as follows:

Green : Malachite
Blue : Azurite
Red : Cinnabar
White : Calcite
Black : not identified