2006

根津美術館所蔵燕子花図屏風のX線分析

早川 泰弘・松島 朝秀*・三浦 定俊

1. はじめに

根津美術館所蔵の燕子花図屏風は縦150.9cm, 横338.8cmの六曲一双の屏風で, MOA美術館所蔵の紅白梅図屛風と並び, 尾形光琳の代表作としてよく知られている。金地を背景に, 青色の花弁と緑色の葉からなる燕子花のみが描かれ, その構図と装飾性が高く評価され, 国宝に指定されている。

燕子花図屛風は平成15年度から2ヵ年にわたって修理が行われた。その機会に、東京文化財研究所では根津美術館の全面的な協力を得て、燕子花図屛風の科学的な調査を実施した 1 。高精彩デジタル画像撮影をはじめX線透過撮影や蛍光X線分析による材質調査などが行われ、材料や技法に関して多くの知見を得ることができた。本報では、これらの調査の中から、X線を用いた調査(X線透過撮影、蛍光X線分析)について、その調査結果の概要を報告する。

2. X線調査の概要

X線を用いた調査として、X線透過撮影と蛍光X線分析が行われた。調査は平成15年9月30日~10月2日の3日間にわたり、すべて根津美術館内において行われた。以下に、X線透過撮影および蛍光X線分析に関する調査の概要を示す。

(1) X線透過撮影

X線管電圧・管電流:30KV・3 mA

照射時間:6分(フィルム), 4分(イメージングプレート)

照射距離: 4 m

撮影媒体: X線フィルム(医療用RX-U(半切))

イメージングプレート (STタイプ、半切/四つ切)

半切のX線フィルムを並べることで屏風全体の撮影を行うとともに、半切あるいは四つ切サイズのイメージングプレート(富士写真フィルム)により数箇所の部分撮影を試みた。イメージングプレートは特殊な蛍光体をプラスチック支持体上に塗布し、その上から汚れや傷を防止するための保護膜をつけた、厚さ0.6mmほどの白色のプレートである。X線が照射されたイメージングプレートには、X線量に応じた蛍光エネルギーが蓄積されているので、細いレーザー光(680nm)のビームを当て、それによって生じる蛍光をスキャナーで読みとって、被写体のX線透過画像を得る。今回使用した機器は富士写真フィルム製のFCR(Fuji Computed Radiography)と呼ばれる装置で、紅白梅図屛風の調査にも利用されたものである20。

(2) 蛍光 X 線分析

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)

X線管電圧・管電流:50kV・100 μ A

^{*}東京芸術大学大学院美術研究科文化財保存学専攻システム保存学

X線照射径: φ 2 mm

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

使用した機器は、平成11年に東京文化財研究所が中心となって開発したポータブル蛍光X線分析装置である。紅白梅図屛風の調査にも使われており³、今回の測定条件はそのときと同じ条件に設定した。燕子花図屛風の調査の様子を図1に示す。

直径 2 mmに絞り込んだ X線を照射し、そこから発生した二次的な X線(蛍光 X線)を検出することで、元素の種類と存在量を求める。今回の調査では、向かって右隻で27ポイント、向かって左隻で19ポイントの計46ポイントの測定を行った。測定を行ったポイントを図 2、3 に示す。大気中の測定では、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)などといった軽元素を検出することが困難であるが、原子番号 190 K(カリウム)よりも重い元素については、そのほとんどを検出することが可能である。検出感度としても、1 %以上の含有率として存在していれば、ほとんどの元素を検出することができる。



図1 燕子花図屛風の蛍光 X 線分析の様子

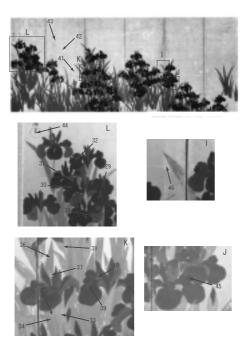


図2 燕子花図屛風 左隻の測定ポイント

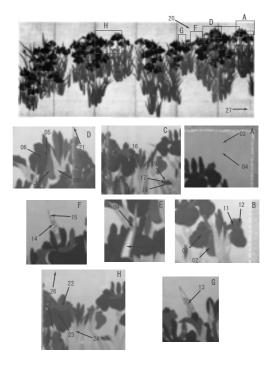


図3 燕子花図屏風 右隻の測定ポイント

3. 燕子花図の調査結果

蛍光 X線分析によって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,その検出強度を示した。以下に,燕子花図の特徴的な色ごとに,X線透過撮影および蛍光 X線分析によって得られた結果の概要を述べる。

3-1. 花弁の青色部分

肉眼で観察する限り,青色の花弁には青色粗粒部分(濃い青色),青色微粒部分(薄い青色)および濃青色輪郭線の3種の部位が存在していることがわかる。この3種類の青色はX線透過画像でもその違いを確認することができる。右隻第一扇の上部について,イメージングプレートにより得られたX線透過画像を図4に示す。また,蛍光X線分析によって,これら3種類の青色部分に対して得られた結果を図5に棒グラフとして示した。





図4 燕子花図屛風右隻第一扇上部の X 線透過画像

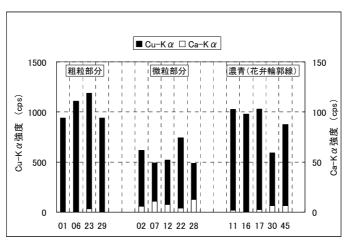


図5 青色の花弁部分の蛍光 X線分析結果

表 1 燕子花図屛風の蛍光 X 線分析結果

測定箇所 No.	測定位置		色	Data File		蛍 光 X 線 強 度 (cps)							
					カルシウム	鉄*	銅	亜鉛**	ヒ素	臭素	銀	金	水銀
					(Ca-K α) ((Fe-K α)		(Zn-K α)	(As-K α)	(Br-K α) (A	Ag-Kα) (A	Au-Lβ)(Hg-Lβ)
	向かって右隻	花びら 粒子感あり	青	燕子花01			941.4						
2	JJ	花びら 粒子感なし	青	燕子花02	5.9		616.6						
3	JJ	金箔 重なりなし	金	燕子花03	16.4		13.0					3.8	
4	"	金箔 重なり部分	金	燕子花04	16.3		6.9					8.4	
5	II .	花びら 顔料(粒子感あり)剥落部	黒	燕子花05	42.1	6.3	62.6						
6	IJ	花びら 05の脇 粒子感あり	青	燕子花06			1108.5						
7	IJ	花びら 粒子感なし	青	燕子花07	10.8		493.3						
8	IJ	葉 粒子感なし	緑	燕子花08			774.5						
9	JJ	葉 粒子感あり	緑	燕子花09	2.3		963.0	100.9	42.3				
10	IJ	葉 顔料(粒子感あり)剥落部	薄緑	燕子花10			500.4						
11	"	花びら 輪郭線	濃青	燕子花11	1.9		1025.0						
12	"	花びら 粒子感なし	薄青	燕子花12	7.4		520.2						
13	JJ	葉 粒子感あり 下層に金色	緑	燕子花13	3.3	17.2	510.7	53.9	33.4				
14	IJ	葉 粒子感あり	緑	燕子花14			888.7	83.0	32.4				
15	IJ	葉 14の脇 粒子感あり	緑	燕子花15	2.4	8.7	344.5	36.3	21.7			4.6	
16	II.	花びら 輪郭線	濃青	燕子花16			978.6						
17	II	花びら	濃青	燕子花17	2.4		1030.6		1.9				
18	II	花びら 17の下	薄青	燕子花18	2.5		828.1						
19	JJ	花びら 17の上	薄青	燕子花19	4.7		641.9						
20	JJ	金箔	金	燕子花20	3.8					5.5		3.1	
21	JJ	金箔剥落部 補修部	_	燕子花21	6.0	6.2	8.3			13.8		9.5	
22		花びら 粒子感なし	青	燕子花22	4.1		743.0						
23		花びら 粒子感あり	青	燕子花23	3.3		1186.6						
24		葉 粒子感なし	緑	燕子花24			815.8						
25		葉 粒子感あり	緑	燕子花25			822.5		6.7				
26	JJ	金箔	金	燕子花26	4.3	3.3	2.9					0.3	
27	JJ	落款	赤	燕子花27									155.5
	向かって左隻	花びら 粒子感なし	青	燕子花28	12.4		486.4						
29	J)	花びら 粒子感あり	青	燕子花29			940.9						
30	JJ	花びら 輪郭線	濃青	燕子花30	6.4		591.0						
31		花芯	黄	燕子花31	28.2		847.7						
32		花芯	 黄	燕子花32	25.6		862.1						
33	JJ	葉 粒子感なし	 緑	燕子花33			1332.1						
34		葉 粒子感あり		燕子花34	2.7		1079.7	106.1	56.0				
35		葉 顔料(粒子感あり)剥落部	薄緑	燕子花35	2.8		824.0		26.2				
36	n	葉 粒子感あり	 緑	燕子花36	2.5		938.6		22.4				
37	"	業 顔料(粒子感あり)剥落部	薄緑	燕子花37	2.9		843.0		25.5				
38		葉 粒子感なし	緑	燕子花38	2.0		1334.8						
39	<u>"</u>			燕子花39	12.3		937.8						
40	"	北びら 顔料(粒子感あり)剥落部	<u></u> 黒	燕子花40	22.2		165.6						
41	"	金箔 重なりなし	金	<u> </u>	4.4		6.3					2.2	
		金箔 重なり部分	金	無丁化41 燕子花42		2.6	2.6						
42)) }		金		3.8	2.6 11.0	6.2			13.0		4.5	
43		金箔 補修部		燕子花43		11.0	6.2			13.0		10.5	172.5
44		落款	赤	燕子花44			051-						176.9
45	"	花びら	濃青	燕子花45	6.6		874.2						
46	II .	金箔剥落 下地露出部	_	燕子花46	5.3	5.4				2.3			

^{*:} $Fe-K\alpha$ は $Cu-K\alpha$ のエスケープピークと重なるため、 $Cu-K\alpha$ 強度が大きい場合、正確に評価することができない。 **: $Zn-K\alpha$ は $Cu-K\beta$ の一部と重なるため、 $Zn-K\alpha$ 強度値は $Cu-K\beta$ ピークの一部を含んだ値である。

(1) 青色粗粒部分

青色粗粒部分は花弁の表側に塗られていて、図4のX線透過画像では白く(やや不透過に)写り込んでいる。蛍光X線分析では、向かって右隻で3箇所(測定ポイント:01,06,23)、向かって左隻で1箇所(測定ポイント:29)の計4箇所を測定し、そのほとんどにおいて検出された元素はCuだけであった。Cuの検出強度は900~1100cpsと非常に大きく、場所によるばらつきも少なく、ほぼ一定の検出強度が得られている。Cuを主成分とする青色顔料としては群青($2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$)が考えられ、従来から唱えられていたように群青の使用を裏付ける結果であるといえる。

(2) 青色微粒部分

青色微粒部分は花弁の裏側に塗られていて、図4のX線透過画像では暗く(やや透過)写っている。蛍光X線分析では、向かって右隻で4箇所(測定ポイント:02,07,12,22)、向かって左隻で1箇所(測定ポイント:28)の計5箇所を測定し、そのほとんどにおいて検出された元素はCuと微量のCaだけであった。Cuの検出強度は場所によるばらつきが少なかったが、検出強度は500~750cpsと上記(1)の青色粗粒部分から得られた検出強度の約2/3程度であった。CuとCaがどのような化合物として存在しているかは確認することはできなかったが、CuとCaを単一化合物の構成元素と考えるよりは、2種類の化合物が存在していると考えるほうがよい。Cuについては、(1)と同様、群青($2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$)の主構成元素であると思われるが、(1)で使われている群青とは粒度の異なる材料が用いられていると考えられる。Caについては白色顔料として存在している可能性が高いが、今回の調査だけではその化合物を特定することは困難である。

(3) 濃青色輪郭線

花弁を縁取るように塗られている濃青色の輪郭線については、青色微粒部分と同様、X線透過画像ではやや暗く(やや透過)写り込んでいる。この輪郭線は花全体を縁取っているのではなく、花弁一枚ずつを囲むように描かれていることがわかる。蛍光X線分析では、向かって右隻で3箇所(測定ポイント:11,16,17)、向かって左隻で2箇所(測定ポイント:30,45)の計5箇所を測定したが、そのほとんどにおいて検出された元素はCuと微量のCaだけであった。検出元素としては(2)青色微粒部分と同じであったが、Cuの検出強度が $800 \sim 1100 cps$ と大きいことが特徴である。Cu検出強度は、(1)の青色粗粒部分から得られた強度と同程度であったが、向かって右隻と左隻で検出強度に若干の差異が認められ、右隻のほうが検出強度は高い傾向にあった。ただ、測定箇所が少ないため、右隻と左隻での相違を議論するにはより詳細なデータの収集が必要である。

3-2. 葉の緑色部分

葉の緑色部分については粗粒部分(濃い緑色)と微粒部分(薄い緑色), さらにこれらの材料が剥落している箇所に観察される薄緑色材料の3種を確認することができる。これらの違いは図4に示したX線透過画像でも確認することができる。蛍光X線分析によって, これらの箇所から得られた結果を図6に棒グラフとして示す。

(1) 緑色粗粒部分

緑色粗粒部分は図4のX線透過画像では白く(やや不透過)表れている。これは粗い粒子が厚く存在しているためであると考えられる。蛍光X線分析では、向かって右隻で5箇所(測定

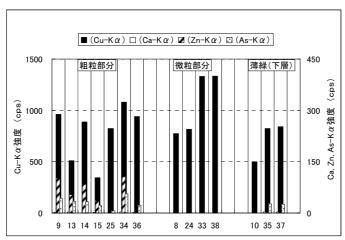


図6 緑色の葉部分の蛍光 X線分析結果

ポイント: 09,13,14,15,25) ,向かって左隻で2箇所(測定ポイント: 34,36) の計7箇所を測定した。そのほとんどの箇所から大量のCuとともに少量のZn, As, Caが検出された。Cuの検出強度は $500\sim1000$ cpsと場所による差異が大きいが,Asの検出強度はCuの約 $1/10\sim1/20$ 程度でCu/As比はほぼ一定であった。Cuを主成分とする緑色顔料としては緑青($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$)がよく知られているが,ZnおよびAsが同時に検出される緑色材料はこれまであまりよく知られていない。しかし,大変興味深いことに,尾形光琳の代表作の一つである紅白梅図屏風では,Cuとともに少量のZn,Asが検出される緑色材料が見出されており,Cu/As比もほぼ同様の値である30。

現在,CuおよびAsを含んだ緑色の顔料としては,花緑青(Cu(C₂H₃O₂)₂・3Cu(AsO₂)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As₂S₃など)を緑青に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,これらの材料中にはZnはまったく含まれていない。一方,Znを含む緑色材料はこれまでほとんど知られていなかったが,他の顔料調査において,19世紀初めに日本に存在した顔料サンプルを蛍光 X 線分析したところ,Cuとともに少量のZnが検出され,X 線回折分析で亜鉛孔雀石(Rosasite,(Cu,Zn)CO₃・Cu(OH)₂)という鉱物が同定された⁴)。この鉱物は銅・亜鉛鉱床から産出するもので,化学的な構造も緑青の構造に非常に近く,緑青の原料である孔雀石が採取される近くで亜鉛孔雀石が産出されることが知られている。ただし,この鉱物中にはAsは含まれていない。

現時点においては、Zn、Asがどのような形態でCuとともに共存しているのかは確定できないが、尾形光琳の代表作2点において、これまであまり知られていなかった緑色材料が使われているというのは、大変興味深い事実である。

(2) 緑色微粒部分

緑色微粒部分はX線透過画像では暗く(やや透過)表されている。細かな粒子で薄く描かれているためと考えられる。蛍光X線分析では、向かって右隻で2箇所(測定ポイント:08,24)、向かって左隻で2箇所(測定ポイント:33,38)の計4箇所を測定した。そのいずれの箇所からも検出された元素はCuだけであった。Cuの検出強度は向かって右隻と左隻で検出強度に若干の差異が認められ、向かって右隻では800cps前後、左隻では1300cps以上と、右隻のほうが検出

強度は低い傾向にあった。ただ、測定箇所が少ないため、右隻と左隻での相違を議論するにはより詳細なデータの収集が必要である。Cuを主成分とする緑色顔料としては緑青($CuCO_3$ ・ $Cu(OH)_2$)がよく知られており、従来から唱えられているように緑青の使用を裏付ける結果であるといえる。

(3) 薄緑色部分

葉の粗粒あるいは微粒が剥落した箇所に観察される薄緑色部分については、X線透過画像ではX線がほとんど透過し、その存在を明瞭に確認することができなかった。蛍光X線分析では、向かって右隻で1箇所(測定ポイント:10)、向かって左隻で2箇所(測定ポイント:35,37)の計3箇所を測定した。向かって右隻の1箇所からは上記の(2)緑色微粒部分と同様、Cuだけしか検出できなかった。ただし、その検出強度は約500cpsと(2)の部分から得られた結果よりもはるかに小さいものであった。一方、向かって左隻の2箇所からはCuとともに少量のAs、Caが検出された。検出されたCuおよびAs、Caの強度は(1)緑色粗粒部分からの検出強度とほぼ同様であり、右隻の1箇所からの検出強度よりはるかに大きいものであった。しかし、(1)緑色粗粒部分のほとんどの箇所からはZnが検出されているのに対し、薄緑色部分からはZnはまったく検出されていないことが特徴的である。このことから、Znは緑色粗粒部分にのみ含まれており、その下層の薄緑色部分には含まれていないと判断することができる。また、As、Caについては、両部分に存在していると考えることもできるが、下層の薄緑色部分にのみ含まれており、緑色粗粒部分の測定においては、その下層に存在しているものを検出したと考えることもできる。ただ、今回の調査だけでは、青色部分と同様、AsおよびCaがどのような形で存在しているのかを特定することはできないのが残念である。

3-3. 背景の金地

金地部分には縦横にほぼ規則正しい直線が確認できるとともに、それとは異なる位置に、不規則的な曲がりを持った線を多数見ることができる。この不規則に曲がった線はほとんどが縦方向の線であり、それらはほぼ等間隔に存在している。さらに、周囲とは異なる金色が認められる補修と考えられる部分が存在している。X線透過画像では、縦横の規則正しい直線および縦方向の不規則に曲がった線のいずれをもほとんど確認することはできなかった。かろうじて確認できたのは、図7に示した左隻第一扇下端中央付近の画像においてである。図4の中央上部などには矩形が確認できるが、これらは屏風の金地表面に現れている矩形とは一致せず、その由来については不明である。また、図8に示した左隻第一扇下端左方の画像では、花弁上部に斜線で描かれたような模様が確認できるが、これも何に由来するのか不明である。

蛍光 X線分析では、背景の金地部分については、向かって右隻で 5 箇所(測定ポイント: 3,4,20,21,26)、向かって左隻で 3 箇所(測定ポイント: 41,42,43)の計 8 箇所を測定したが、金地、縦横の直線部分および後補と考えられる部分について 1-2 箇所ずつを測定したに過ぎず、これらの部位の差を総合的に議論できるだけのデータを得るには至っていない。今回の調査結果で最も特徴的だったのは、金地部分のどの部分からの測定に関しても、少量のAuを検出するとともに極少量のCaおよびCuを検出したことである。金地部分から得られたAuの検出強度は非常に小さいものであり、現在入手し得る最も薄い $0.1\,\mu$ m厚の金箔から得られるAu強度と比較しても、それより小さい箇所が多かった。金地部分と縦横の直線部分とのAu強度については、わずかに差があるようにも見られるが、測定箇所があまりにも少ないため、全体的な議論をすることは不可能である。Au強度が非常に低いことについては、今回の調査だけではその原因を



図7 燕子花図屛風左隻第一扇下端中央の X線透過画像



図8 燕子花図屛風左隻第一扇下端左方の X線透過画像

検討することは困難である。金地表面の拡大画像をもとに擦れや剥がれの状態などを入念に観察するとともに、蛍光 X 線分析による調査箇所を増やしてAu強度の相違を詳細に検討することで、その原因が明らかになるものと期待される。また、補修と考えられる部分では、他の金地部分よりもはるかに大きなAu検出強度が得られた。

さらに、金地部分から極少量のCuが検出されたことについては、当初は金箔に含まれる不純物ではないかとの推測もできたが、城野によって撮影された部分拡大画像¹⁾を詳細に観察することでその原因をほぼ特定することができた。すなわち、金地部分には緑色の微細な粒子が数多く分散しており、上述した緑色部分のいずれかの粒子が分散していることが考えられ、この緑色粒子が原因であると考えられた。この緑色粒子中にZnやCaが含まれているかどうかについては、Cu検出強度があまりに小さいために評価することは現時点では困難である。しかし、広範囲かつ大量に使われている緑色顔料のいずれかが屏風の折りたたみの際などにそのごく一部の接着力が低下し、金地部分に分散付着したものと考えることができる。青色粒子の分散も当然のことながら考えねばならないが、部分カラー画像から確認できる粒子はほとんどが緑色粒子であった。

3-4. 落款

X線透過画像では白くはっきり(不透過)表れている。これは重元素が存在しているためであり、蛍光X線分析では(向かって右隻および左隻の落款を1箇所ずつ測定)Hgが主成分として検出された。Hgを主成分とする赤色材料としては辰砂(HgS)がよく知られており、その使用を裏付けるものである。

4. まとめ

東京文化財研究所では、平成15年度に根津美術館の全面的な協力のもと、尾形光琳筆燕子花 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、X線を用いた2つの調査-X線透過撮影、蛍光X線分析-の結果について、その概要を報告した。X線を用いた調査では 軽元素や有機物を主体とした彩色材料に関する情報を詳細に得ることは難しく、今回のデータだけで彩色材料の特定を行うことはできない。しかし、科学的手法を用いて客観的データを収集できたことは、燕子花図に関する彩色材料・技術を研究する上で非常に大きな進展であり、今回の調査が今後の美術史研究に少しでも貢献できれば幸いである。

謝辞

本調査の中のX線透過撮影については、野久保昌良氏にご協力いただいた。ここに記して感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 『国宝燕子花図屛風』, 根津美術館(2005.10)
- 2) 松島朝秀, 三浦定俊: 透過 X 線撮影における FCR とフィルムの濃度特性の比較, 保存科学, 43, 17-23 (2004)
- 3) 早川泰弘, 佐野千絵, 三浦定俊, 内田篤呉: 尾形光琳筆 紅白梅図屛風の蛍光 X線分析, 保存科学, 44, 1-16 (2005)
- 4) Yasuhiro Hayakawa, Tetsuei Tsuda and Sadatoshi Miura: Non-destructive Investigation of the Polychromy of Japanese Sculptures, Proceedings of 3rd Forbes Symposium, Freer Gallery (2005), in printing.

キーワード:燕子花図屛風(Irises screens);尾形光琳(Ogata Korin); X 線透過撮影(X-ray imaging);蛍光 X 線分析(X-ray fluorescence analysis)

X-ray Analysis of the Irises Screens

Yasuhiro HAYAKAWA, Tomohide MATSUSHIMA* and Sadatoshi MIURA

In 2003 the National Research Institute for Cultural Properties, Tokyo with the full cooperation of the Nezu Art Museum had the opportunity to make a scientific analysis of the *Irises* screens (*Kakitsubata-zu byobu*). This report presents the data and images gathered through the use of a portable X-ray fluorescence (XRF) spectrometer and X-ray radiography. In XRF analysis 46 locations (2mm diameter points) on both screens were analyzed: 27 locations on the right screen (as the viewer faces the pair) and 19 on the left screen. Forty-eight half-size cuts for each screen and 96 films in total were obtained by X-ray radiography to image the entire screens.

The findings for each color on the *Irises* screens are summarized below.

(1) Blue color of the iris flowers

Three different blues were imaged: blue of the flower petals with large, discernable pigment grains, lighter blue with unrecognized grains, and darker blue outlines. Only the element Cu and a small amount of Ca were detected from these areas. The data support the traditional assumption that azurite was used for flowers. However, it was found that white pigment including Ca was also used for imaging different blues.

(2) Green color of the leaves

Three types of green were found: green with large grains, green with finer grains, and lighter green visible in the support where a pigment layer had been lost. The main element detected from fine-grain areas was only Cu. However, a response indicating a large amount of Cu, with a small amount of Zn, As and Ca was obtained from large-size grain areas. Malachite would be the expected green pigment made up largely of Cu, but it is very unusual to find consistent presence of Zn and As in this pigment.

(3) Golden background

To the eye, the golden background is covered in what seems to be rectangles of gold foil, where the overlapping edges form thin darker lines. A small amount of Au and an extremely small amount of Ca and Cu were detected from every location on the background by XRF analysis. It was very difficult to decipher any hint of the overlay seams of sheets of gold foil on the X-ray images.

^{*}Graduate School of Conservation for Cultural Properties, Tokyo National University of Fine Arts and Music