東京学芸大学リポジトリ
Tokyo Gakugei University Repository

江戸後期から近代における模造珊瑚の材質同定のための基礎的研究：「明石玉」の判別を目指して

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 東京学芸大学教育実践研究推進本部 公開日: 2023-12-07 キーワード (Ja): 模造珊瑚, 明石玉, 蛍光X線分析, SEM-EDS, 地域遺産 キーワード (En): imitation coral, Akashi-dama, X-ray fluorescence analysis, SEM-EDS, local heritage 作成者: 鈴木, 琴那, 新免, 歳靖 メールアドレス: 所属: 東京学芸大学, 東京学芸大学
URL	http://hdl.handle.net/2309/0002000147

東京学芸大学紀要　自然科学系　75：213－225，2023

江戸後期から近代における模造珊瑚の材質同定のための基礎的研究

――「明石玉」の判別を目指して――

鈴　木　琴　那*1・新　免　歳　靖*2

文化財科学分野

（2023年5月31日受理）

SUZUKI, K. and SHINMEN, T.: A Study on Material Identification of Imitation Coral from the Late Edo Period to the Modern Period : Toward the Identification of “Akashi-dama”. Bull. Tokyo Gakugei Univ. Div. Nat. Sci., 75 : 213–225. (2023)　　ISSN 2434–9380

Abstract

During the early modern times, coral ornaments were a popular and expensive hair ornament for many women, while cheap and similar-looking imitations were made for the general public. It is said that imitation corals were made from ivory, egg white, celluloid and other resins, glass, and hermatypic coral during the early modern and modern times, but the details are not clear. In particular, “Akashi-dama” began to be made in the Akashi area of Hyogo Prefecture around the late Edo period, prospered as a major regional industry. However, the study has not progressed because almost no materials related to Akashi-dama itself or its manufacture. In addition, there are many unclear points such as the manufacturing process, and even the definition of what it is in material terms is vague. In this study, we examined the material data of beads considered to be imitation coral by natural scientific analysis for the purpose of establishing a standard for identifying imitation coral and Akashi-dama. Microscopic observation and X-ray fluorescence analysis of the beads revealed that most of the analyzed materials were made of glass (lead glass, soda lead glass, and soda lime glass), and a few were derived from calcium carbonate. We were able to collect basic data for material identification of imitation coral. The results also suggest that a non-destructive analysis method using X-ray fluorescence analysis is significant as a first step in the investigation of the material of imitation coral. But, since we were unable to obtain data on Akashi-dama, it is hoped that future research data will be accumulated.

Keywords: imitation coral, Akashi-dama, X-ray fluorescence analysis, SEM-EDS, local heritage

Department of Cultual Properties Sciences, Tokyo Gakugei University, 4-1-1 Nukuikita-machi, Koganei-shi, Tokyo 184-8501, Japan

要　旨

近世期，珊瑚飾りは多くの女性に人気のある高級品の髪飾りであったが，その一方で一般大衆向けに安価で見た目のよく似た模造品が作られた。この模造珊瑚は近世から近代にかけて象牙や卵白，セルロイドなどの樹脂，ガラス，造礁珊瑚などを主要原料として造られたとされているが，詳細は明らかではない。なかでも「明石玉」と呼ば

＊1　東京学芸大学大学院 教育学研究科（184-8501　東京都小金井市貫井北町 4-1-1）
＊2　東京学芸大学 自然科学系広域自然科学講座 文化財科学分野（184-8501　東京都小金井市貫井北町 4-1-1）

れるものは江戸時代後期頃から兵庫県明石地域で造られはじめ，地域の主要産業として栄えた。しかし明石玉自体や製造に関わる資料がほぼ残っていないため研究は進んでいない。また，製法など不明な点が多く，物質的にどのようなものなのかという定義すら曖昧になっている。そこで，本研究では模造珊瑚および明石玉を同定するための基準作りを目的として，模造珊瑚とされる玉資料について自然科学的分析によって材質データの検討を行った。玉資料の顕微鏡観察や蛍光X線分析により分析資料のほとんどがガラス製（鉛ガラス，ソーダ鉛ガラス，ソーダ石灰ガラス）であること，数点は炭酸カルシウムに由来するものであることが明らかになり，模造珊瑚の材質識別のための基礎的なデータを収集することができた。また模造珊瑚の材質調査の第一段階として蛍光X線分析を用いた非破壊分析方法が有意であることも示唆された。しかし明石玉に関するデータは得ることができなかったため，今後の研究データの蓄積が望まれる。

キーワード：模造珊瑚，明石玉，蛍光X線分析，SEM-EDS，地域遺産

1．はじめに

「珊瑚」という天然素材は他の宝石類と並び古代から現代まで多くの人の心を惹きつけている。そのなかで，珊瑚が持つ美しさを他素材で再現した代用品「模造珊瑚」が造られてきた。「模造珊瑚」とは文字通り珊瑚を模倣して造られた物のことを指す。我が国の模造珊瑚の製造と利用の歴史は奈良時代にまで遡ることができ，正倉院文書『造仏所作物帳』の天平６（734）年の記録には象牙によって珊瑚の代用品を作って使用したことが残されている。この記録では，長さ約４～５㎝の枝状に加工した複数個の象牙を蘇芳で染色し，珊瑚の代用品として使用したことを窺い知ることができる。これは奈良時代の珊瑚利用の最古の記録であると同時に，最古の模造珊瑚製造の記録でもある。このことから既に当時の人々が珊瑚の純粋な財宝的価値よりも形式的価値を重視し，儀式に必要な仏具として代用品を調達したと推測されている[1]。以後，中世まで天然の珊瑚は輸入品として流通し貴重かつ希少であったため，ごく一部の上層階級の独占物であったが，江戸時代に入ると一般大衆もある程度の大金を支払えば手に入れることが可能になる。特に江戸時代中期以降，日本髪の発展と共に，珊瑚が簪や櫛の飾りとして頻繁に使われるようになり，その需要が増えると，安価で見た目のよく似た模造品が作られるようになった。

模造珊瑚は，象牙・鹿角・鯨歯・卵白・セルロイドなどの樹脂・海竹・ガラス・プラスチックを主要原料としたとされている[1, 2]。その製法は『和漢三才図会』「巻第六十玉石類」（寺島良晏，1712）や，『工芸技術教授書：自修独得』「煉珊瑚珠の法」（大阪工芸，1894）に大まかに記されているほか，いくつかの文献史料にみられるものが紹介されているが未だ不明な点が多い[1, 2, 3]。

その模造珊瑚の中に「明石玉」と呼ばれるものがある。江戸時代後期頃から播磨国（現兵庫県南西部）の明石で作られ始め，最盛期には中国にまで輸出するほど人気が高く，広く普及したとされるが，これに関する文献史料はわずかであり，製造も途絶しているため詳細は明らかでない。露木宏氏は自著内で「明石玉」と思われる玉簪とその玉のX線写真を掲載しており，製法など不明点が多いとしつつも，その特徴から掲載した玉簪が「明石玉」であると検討している[2]。また，黒田義隆氏は『明石市史』[4]，『郷土明石風土記』[5]の編纂・執筆にあたり，起源などについて調査しているが，自然科学的な調査は行っていない。さらに近年では，地元の有志「明石玉研究会」が「明石玉」５点を兵庫県立工業技術センターに科学分析を依頼し，成分などから４点がガラス製，１点が卵殻もしくは胡粉かと推測される結果が得られているが[6]，詳細は不明である。このように模造珊瑚自体を用いた調査・研究は著しく少ない状況である。また「明石玉」は明治頃の明石地域の主要産業のひとつであったと考えられるが，地元住民でさえ知る人は少なく，今となっては「明石玉」が物質的にどのようなものなのかという定義すら曖昧になっている。

これらの現状を踏まえ，模造珊瑚というカテゴリー全般と，その中に属する「明石玉」を同定するための基礎的なデータの収集と解析は，近世・近代の装身具の文化史と地域産業の一端を明らかにする上で意義がある。さらに実態が不明瞭な材質の製品を分類するための基準作りを行うには自然科学分析によるアプローチが有効である。そこで本研究では「明石玉」として蒐集された玉状の模造珊瑚の自然科学的分析を行い，材質科学的視点から模造珊瑚及び「明石玉」の特徴を検討する。

２．明石玉とは

文献史料の中で「明石玉」について明確な記載のあるものに，明治21（1888）年12月26日発行の官報が挙げられる。本官報には「明石珠ノ起源及其製造等ノ景況」という題の元，「明石玉（明石珠）」の起源や製造元の数，製造数とその総額，販路などが記載されている[7]。これによれば，天保年間（1830-1844）に江戸で鼈甲細工職人をしていた小島岩三郎という人物が讃岐国（現香川県）金刀比羅神社へ参詣の途中に明石に滞在した際，鶏卵の蛋白質が凝固して固形物となったものを原料として一種の練玉を考案し，これに色を付けることも発明したこと，人に製法を伝授し，同地に住みながら製造に従事したことが読み取れる。この人物は万延年間（1860-1861）に亡くなったが，製造は続けられ，人気を博して中国へも輸出していた。国内向けは赤色が主で球形，楕円形，平球が多く，大きさは２分から８分，つまり約0.6 ～ 2.4㎝（１分＝約0.3㎝，１寸＝10分＝約3.03㎝）を一般的なサイズとし，東京・京都・大阪・名古屋・神戸などで安価に売られたとある。一方輸出品は，婦人服装飾用の円筒形，帽子の装飾用，喫烟器（喫煙具の一種か）に付ける平円形，数珠の材料，赤以外にも「細工珠」という名称で紅・白・紫・藍などの色のものが作られたことがわかる。

明治22（1889）年５月14日に発行された官報には，「明石玉製造景況」という題で「兵庫縣播磨國明石郡明石町ニ於ケル昨年中明石玉製造ノ景況ヲ調査」した結果が報告されている[8]。商況が好調であることのほか，製造家がそれぞれ「賣（売）捌問屋」を定めて直接の販売や輸出を行うことで濫造のリスクを除去していたことが記載されている。卸売りの問屋を工房ごとに決めて大量の「明石玉」を流通させ，かつ粗製濫造を防ごうとしていた点などから，この頃に地域産業の一部として成立したと考えられる。

そのほか，1891年に全国各地の各種産業の由来や沿革がまとめられた『大日本産業事蹟』[9]，1956年に辞典『新訂大言海』[10]が刊行された。これらは上記の明治21年12月26日の官報を参考にしたものと思われ，重複する記述がほとんどである。また『新訂大言海』の「煉物　ねりもの」の項目では，「煉リタル物ノ汎称。又硫黄，蠟ナド，諸薬物ヲ煉リテ，珊瑚，宝石ナド，擬ヘ作レルモノ」と記載があるため，「明石玉」以外にも煉物の模造品があったことが読み取れる。

その後『明石市史』『郷土明石風土記』がまとめられた。天保の頃に鼈甲細工師の江戸屋岩吉が発明し売り出した製品は「明石珠（赤石玉）」と呼ばれてさかんに製造されるようになり，明治・大正時代の明石の名産の一つとなったが，大正時代中頃にセルロイドやガラス玉の出現によって明石玉は姿を消してしまったとされる。その製法は黄楊の木を台とし，重さを持たせるため鉛玉を入れ，その上に卵の白身をかためて着色したものを貼り，その上にさらに牛の爪を貼って作るというものである[4]。また，「明石珠」作りに従事していた山口英七という人物がセルロイドから擬珊瑚を作る方法で特許を取得し，大正３（1914）年には第２回発明品博覧会に出品，同年第２回貿易製産品共進会に擬珊瑚を出品している[5]。

以上のことから，「明石玉」は江戸時代後期頃に播磨国明石で作られ，明治から大正にかけてその隆盛を誇っていたことが分かる。しかし，その製法の記述は非常に少なく，小島岩三郎（江戸屋岩吉）が創始した卵白を原料として作るものと，山口英七が創出したセルロイド製のもの，ガラス玉，その他練り物を「明石玉」「明石珠」「擬珊瑚珠」などと混同して呼称され，その名前ばかりが広まる一方でその正体はよく分からないという有名無実化の一途を辿っている。

３．方法

３．１　分析資料

本研究では「明石玉研究会」より借用したものを分析資料として供した。分析資料の一部を図１，２，３，４に示す。資料は金属製耳かき付きの玉簪が３点（赤２点，緑１点），根掛（ねがけ；髪の毛を後頭部で束ねたところの根元に掛ける飾り）が赤の玉と緑の玉のものが１点ずつであり，各々６個の玉から成る。玉単体は計14点あり，そのうち赤が11点，緑が３点である。ほとんどの資料に紐や掻軸を通すための穴があけられており，中には表面に白い点があるもの（図５）や，割れや欠けがあるもの（図６）も確認できた。白い点は「斑（ふ）」と呼ばれ，日本産の赤珊瑚にみられる特徴である。蒐集の来歴から当該資料が本物の宝石珊瑚である可能性は低いものと思われるが，見た目からの判断はできない。日本産赤珊瑚に似せて意図的に斑の加工を施したのか，もしくは紐や簪の足と掻軸を挿しこむための穴を空ける際の目印のためにこのような加工をしたのか，判断はできない。

資料の製造年代は，幕末頃から昭和初期頃までの範囲のいずれかと考えられるが，骨董市での購入品や寄贈品であるため，その来歴上，製造年代の特定は難しい。根掛は明治以降に広く用いられ，明治40（1907）

年頃から翡翠の玉根掛・玉簪が流行したとされ[2]，簪の足部分は「松葉形足」に当てはまるが，比較的幅広く用いられた定番の形であるため，年代を推定するための決め手にはなりにくい。

これらの資料をそれぞれ採寸し，重量を電子秤で計測した。割れや欠け，肉眼で観察できた表面の様子などを含めた観察表を表１に示す。なお，玉７点は破壊方法による分析の許可を得た。赤の玉は珊瑚，緑の玉は翡翠を模したものである。本研究では模造珊瑚を研究対象としているが，比較参考資料として模造翡翠も合わせて分析した。

３．２　分析方法

本研究では，デジタル顕微鏡による断面部分の観察，蛍光X線分析法による定性および定量分析，SEM-EDSを用いたマッピングとラインスキャンによる測定を行った。

３．２．１　樹脂包埋試料の作製

破壊方法による分析の許可を得た№3-8から№3-14

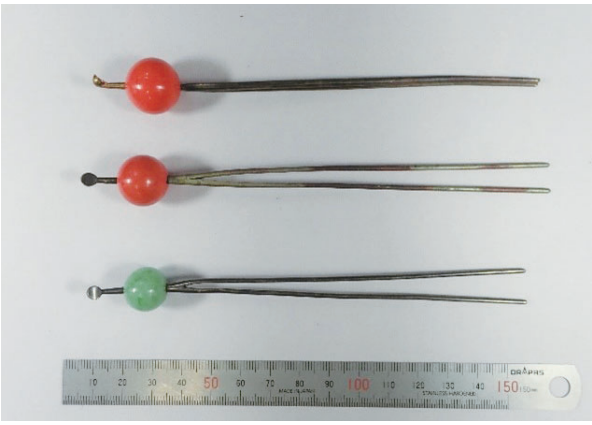

図１　玉簪３点（上からNo.1-1，No.1-2，No.1-3）

図２　根掛２点（上からNo.2-1，No.2-2）

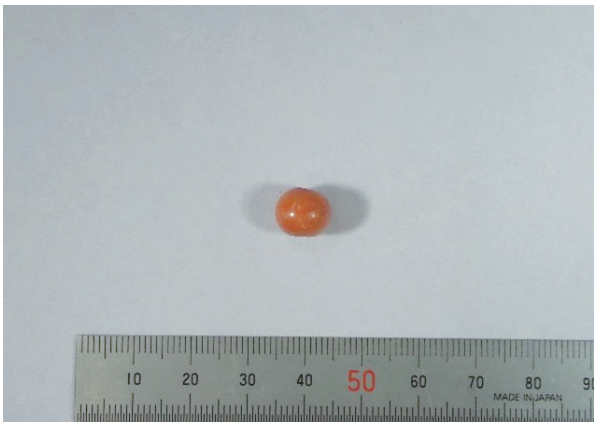

図３　玉単体の模造珊瑚（No.3-1）

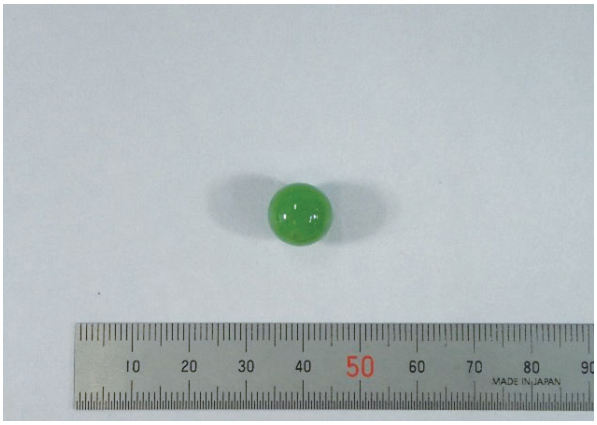

図４　玉単体の模造翡翠（No.3-6）

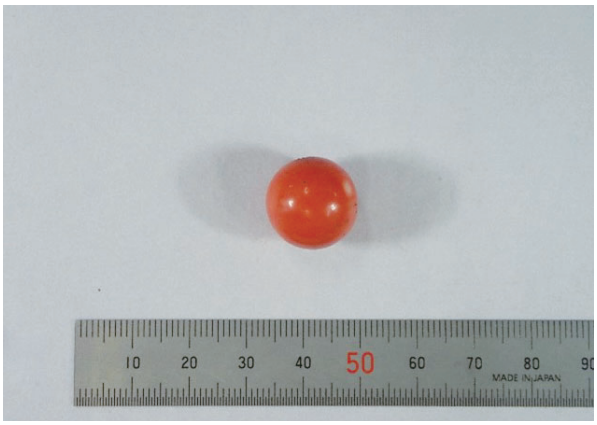

図５　玉単体の模造珊瑚 玉の右上に斑がある（No.3-9）

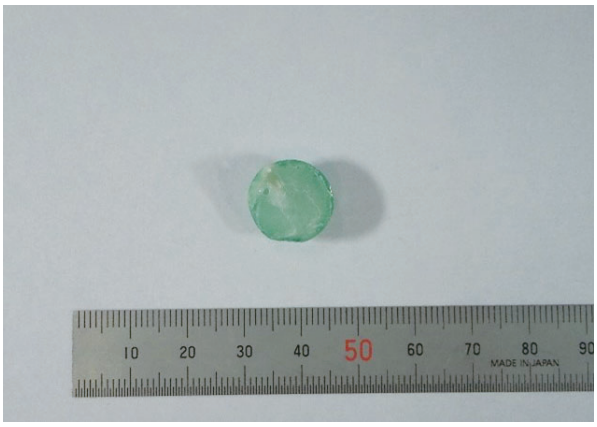

図６　玉単体の模造翡翠 半分が欠損している（No.3-14）

表１　分析資料の観察表（大きさ…玉方向に対して測った値；穴方向に対して垂直に測った値）

種別	No.	枝番	大きさ(cm)	質量(g)	色	模様	割れ・欠け	備考	分析方法
玉簪	1-1		簪全長14.82，1.74;1.84	15.47	赤	縞あり，点状に色抜け（1カ所）	無し	金属製耳かき付き簪	非破壊
	1-2		簪全長15.60，1.63;1.71	13.3	赤	縞あり	微小（1カ所）	金属製耳かき付き簪	非破壊
	1-3		簪全長14.5，1.37;1.45	11.8	薄緑	鱗状	無し	金属製耳かき付き簪	非破壊
根掛	2-1	1	1.45;1.56	31.13	赤	縞あり	無し	6個で1つ	非破壊
		2	1.50;1.62		赤	縞あり	無し		非破壊
		3	1.45;1.58		赤	縞あり	無し		非破壊
		4	1.38;1.62		赤	縞あり	無し		非破壊
		5	1.48;1.57		赤	縞あり	無し		非破壊
		6	1.47;1.57		赤	縞あり	無し		非破壊
	2-2	1	1.49;1.52	31.17	緑	まだら	あり（1カ所）	6個で1つ	非破壊
		2	1.55;1.57		緑	まだら	点状に複数		非破壊
		3	1.50;1.54		緑	まだら	点状に複数		非破壊
		4	1.43;1.44		緑	まだら	点状に複数		非破壊
		5	1.47;1.47		緑	まだら	点状に複数		非破壊
		6	1.41;1.55		緑	まだら	下方が欠損		非破壊
玉	3-1		0.83;0.96	1.26	赤	縞あり	微細		非破壊
	3-2		1.30;1.39	4.16	赤	縞あり	点状に複数		非破壊
	3-3		1.31;1.40	4.37	赤	縞あり	点状に複数		非破壊
	3-4		1.38;1.52	5.46	赤	縞あり，茶色の汚れの様なもの	点状に複数		非破壊
	3-5		1.48;1.52	4.53	赤	縞あり	無し		非破壊
	3-6		1.08;1.12	2.16	緑	縞あり	無し	透明感	非破壊
	3-7		1.39（最大部分）	3.49	薄緑	線状	微細	孔無し	非破壊
	3-8		1.29;1.39	4.16	赤	縞あり，色抜け（1カ所）	あり（1カ所）		破壊
	3-9		1.56;1.56	5.45	赤	縞あり，色抜け（4カ所）	微細		破壊
	3-10		1.17;1.32	3.48	赤	縞あり	微細	照りが弱い	破壊
	3-11		1.65;1.77	8.85	赤	縞あり，色抜け（1カ所），茶色の汚れの様なもの	あり（1カ所）		破壊
	3-12		1.69;1.73	5.96	赤	縞あり	下方が欠損		破壊
	3-13		1.32（最大部分）	2.07	赤	縞あり，色抜け（1カ所）	半分が欠損	厚さ1.77	破壊
	3-14		1.46（最大部分）	1.88	緑	まだら	半分が欠損	透明感，厚さ0.63	破壊

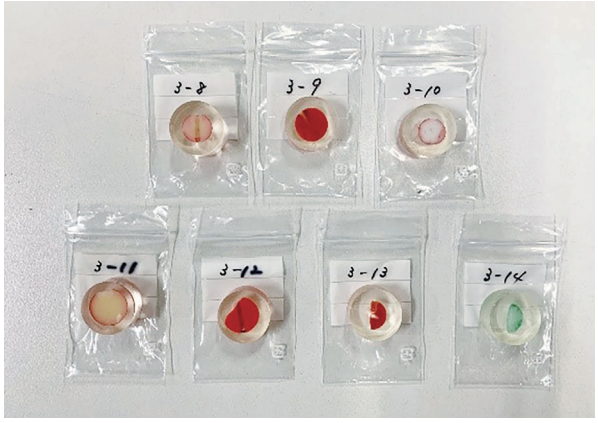

図７　樹脂包埋試料

の７点は，玉の内部の観察及び測定のため，樹脂包埋にて調製を行った。

カッティングマシン（RC-120，リトク製）を使用して玉の穴が開いている方向に対して水平かつ２分割になるよう裁断し，樹脂（常温硬化埋込樹脂 クリアポキシ２，三啓製）を用いて包埋を行った。その際，裁断面がホルダーの底面となる様に配置した後，上から樹脂を流し入れた。樹脂の硬化後，ホルダーから取り出し，観察対象となる裁断面（底面）を耐水ペーパー（＃800，1200，1500，2000）とラッピングフィルム研磨剤（水色／9.0μm，桃／3.0μm）を用いて鏡面研磨を行った（図７）。

３．２．２　デジタル顕微鏡による裁断面の観察

樹脂包埋試料を用い，断面，球体内部，および赤・緑と白を呈している界面付近の様子，気泡の有無などを観察した。機器はデジタルマイクロスコープ（DSX1000，OLYMPUS製）を使用し，キズなどの微細な構造が見やすく，かつ試料の色合いが最も肉眼に近かったDF（暗視野）モードで行う。また，外殻部分などの厚さを適宜計測した。

３．２．３　蛍光Ｘ線分析法による定性および定量分析

蛍光Ｘ線分析法（XRF：X-ray fluorescence analysis）は，Ｘ線を物質に照射し発生する固有Ｘ線（蛍光Ｘ線）を利用する。蛍光Ｘ線は元素ごとに固有のエネルギーを持っているため，試料中の元素を励起させることにより，そのエネルギーから定性分析が，そのエネル

表２　XRFでの分析条件

	定性分析		定量分析	
管電圧（kV）	50	15	15	45
管電流（μA）	12	100	124 ～ 276	20 ～ 36
コリメーター径φ（mm）	1.8			
試料室雰囲気	大気	真空	大気	真空
測定時間（秒）	180			

ギーのX線強度から定量分析が可能である。定量分析には，XRFでの定量分析に用いられる方法のひとつであるFP法（ファンダメンタル・パラメータ法）によりその定量値を演算している。FP法は試料の構成元素の種類とその組成を全て特定できれば，それぞれの蛍光X線の強度を理論的に計算できるということを利用し，試料を測定して得られた各元素の蛍光X線強度に一致するような組成を推定できるものである。

本研究では資料の材質を検討するため，含有元素を明らかにする目的でXRF分析を行った。定性分析の対象は簪，根掛，玉，樹脂包埋試料の全てである。根掛はそれぞれ６個の玉から成るが，ひとつひとつを分析対象とする。定性分析にて含有元素の種類を明らかにしたのち，検出した複数の元素を指定してバルクFP法で定量化を行った。定量分析には，平滑な面を確保できる樹脂包埋試料を用いた。

機器は，微小部エネルギー分散型蛍光X線分析装置（SEA5120S　日立ハイテク・サイエンス社製）を用いた。模造珊瑚の材質として推定されるケイ素（Si）やカルシウム（Ca）などの軽元素と重元素の両方を検出するため，試料室雰囲気は大気状態と真空状態で分析条件を変更し，定性および定量の測定を行った。分析条件を表２に示す。なお定量分析ではデッドタイムが35 ～ 40％ほどになるよう試料ごとに自動調整されているため，管電流の数値にばらつきがあることを断っておく。バルクFP法で指定した元素は，Si・チタン（Ti）・アルミニウム（Al）・鉄（Fe）・マグネシウム（Mg）・Ca・ナトリウム（Na）・カリウム（K）・（Mn）・銅（Cu）・亜鉛（Zn）・鉛（Pb）・ルビジウム（Rb）・ストロンチウム（Sr）・スズ（Sn）・ヒ素（As）・アンチモン（Sb）・セレン（Se）・カドミウム（Cd）の19種である。

３．２．４　SEM-EDSを用いた観察と測定

走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscopy）（S3400，HITACHI製）とそれに附属するエネルギー分散型X線分析装置（EDS：Energy Dispersive X-ray Spectroscopy）（EMAX，HORIBA製）を使用した。試料表面の観察は，試料表面に電子線を当てた時に放出される電子の情報を利用した反射電子像によるものである。また，電子線照射により発生する特性X線をエネルギーで分光することで検出するEDSの手法によって元素分析（マッピング，ラインスキャン）をした。分析条件は管電圧15kV，プローブ電流80.0A，低真空モード（30Pa）に設定し，樹脂包埋試料７点の観察と測定を行った。

４．結果

４．１　デジタル顕微鏡での観察

樹脂包埋試料の観察結果について資料ごとに述べる。主な観察項目は断面や内部，色がついている部分の界面付近の様子，気泡の有無などである。

①№3-8（赤色）

表面にぼんやりと赤い色の縞模様があり，内部は白色である。穴付近は使用によるものか，表面の赤い部分が剥がれ落ちて内部の白色の材質が露出している。

内部の白色の材質を包むように被せられた赤い材質（外殻）は，穴部分の途中までかけられており（図８左），その深さは約２mmであった。紐や軸を通すための溝にはアイボリー，茶，黒の付着物がみられ，製造時に芯から玉を取り外すためにつける離型剤や紐・軸の破片などと考えられる。外殻の厚さは約0.21㎜であった。また外殻と内部材質の間には空隙が複数あり（図８ 中央・右），使用や保存環境に起因する劣化によるものと思われる。加えて全体的に気泡が多くみられることから，ガラス質であると推測した。

②№3-9（赤色）

表面には赤い色の縞模様が薄くあり，内部は表面と同様の色合いを呈している。また，斑のようなものが４か所に確認された。

図9に示すように，外殻・内部といった境界はなく，単一の材質によりできていることが分かった。内部にストライプ状の縞模様があり，気泡は確認できな

かったため，ガラス質ではないと推測した。内部の軸穴には黒色の汚れと思われるものが認められた。

③№3-10（赤色）

表面に縞模様がある点では他の資料と同様であるが，照りが非常に弱く，触った感触もややマットな感じがした。微細なキズが表面に多くみられる。

№3-8と同様のタイプと考えられ，内部は白色，外殻は赤色である。白色の材質部分まで外殻の赤色がマーブル模様のように入っている箇所もあった（図10左・中央）。穴部分途中まで侵入している着色の深さは0.55㎜で，離型剤と思われる付着物もみられた。外殻の厚さは0.18㎜と比較的薄く，表面の0.04㎜は劣化層と推定される（図10右）。気泡も確認できたことから，ガラス質であると推測した。

④№3-11（赤色）

資料表面は薄く縞が入っており，1か所のみ白抜け，一部が薄く割れて欠損している。茶色の付着物がみられ，過去の保管環境の影響等による汚れだと思われる。

図11に示す通り，内部は黄色味を帯びた白色となっており，№3-8，№3-10と同様に赤色の外殻で覆われている。白色と赤色の界面は前出の試料と比較すると凹凸が少なく，外殻層の厚みも0.2㎜で均一的であるため丁寧に製造された印象がある。内部の軸穴には若干の付着物が確認できた。空隙を伴った0.05㎜ほどの劣化層ができている箇所があることや，気泡があることから材質はガラス質と推測した。

⑤№3-12（赤色）

表面には薄く縞模様がみられ，表面と内部は同じ赤色であることが肉眼で確認できた。また下方が欠損し，気泡があったと思われる比較的大きい穴があった。

顕微鏡観察では図12上段に示すように，内部・外殻といったはっきりとした界面ではないものの，くすんだ暗い赤色の層で覆われていることが分かった。内部にもうっすらとみえる縞と気泡をいくつか確認したため，ガラス質と推測した。

図12下段の写真は倍率1400倍に拡大したもので，半透明で角ばった不定形の粒子状の物質がみられる。試料全体で確認でき，特に軸穴の周囲に多かった。凹凸をカラースケールで表した際に凹凸面にはならず（図12下段右），何らかの物質か気泡の残留の可能性が考えられる。

⑥№3-13（赤色）

この資料は表面に薄く縞がみえ，半分が割れて欠損している。そのため裁断前から内部の様子が見えていた。軸穴は2種類の太さで両側から空けられ，内部中央付近で合わさるような形になっている。恐らく細い方の穴が掻軸，太い方の穴が簪の足が付けられていたと思われる。割れた面は若干の凹凸があり，ザラザラしている。

表面同様，内部も赤色であり，ストライプ状の縞が確認できる（図13左）。また，内部・外殻のような界面が確認されなかったことから，単一の材質であると考えられる。加えて気泡もなかったことから，№3-9と同タイプで，ガラス質以外の材質であると推測した。

⑦№3-14（緑色）

資料は透明感のある緑色で，翡翠を模していると考えられる。表面がまだら模様になっており，内部は白色である。№3-13と同じく半分が欠損している。

前出した赤色の玉（№3-8，№3-10，№3-11）と同じく，内部と外殻に分かれていることを確認した。球体表面の劣化が著しく，無数の小さなひび割れや，空隙を伴う劣化層がほぼ全体にみられた。また気泡も確認できたため，材質はガラス質と推測した。（図14上段）

本試料は内部のひび部分に結晶のようなものが認められた。図14下段左側がデジタル顕微鏡のDF（暗視野）モードでの撮影，右側がBF（明視野）モードで撮影したものである。№3-12では粒子状の物質が多くみられたが，この試料ではこのような結晶や粒子のようなものは多くはみられなかった。製造当時の技術水準に伴うガラス材質の不均質によるものと考えられる。

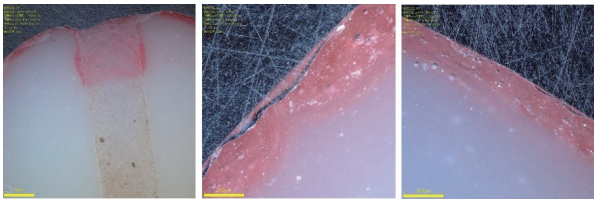

図8　No.3-8の顕微鏡写真

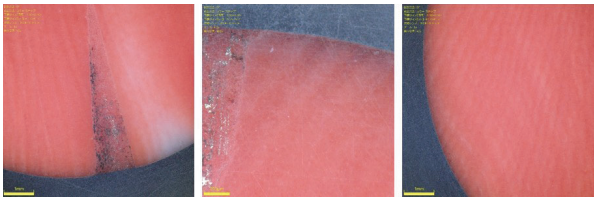

図9　No.3-9の顕微鏡写真

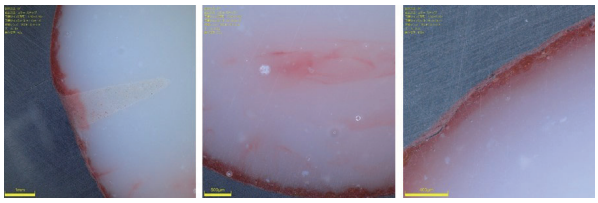

図10　No.3-10の顕微鏡写真

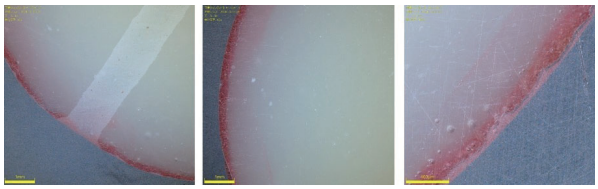

図11　No.3-11の顕微鏡写真

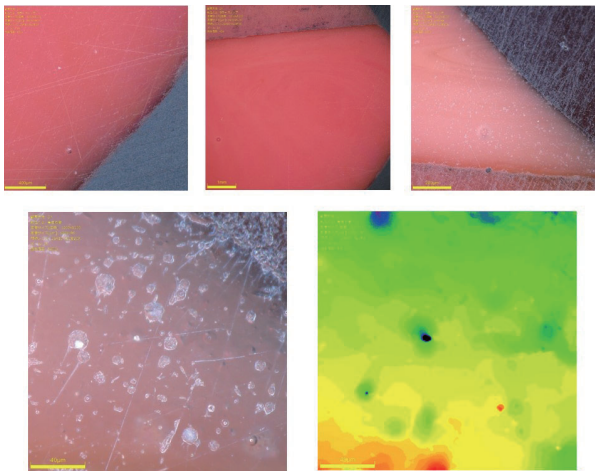

図12　No.3-12の顕微鏡写真

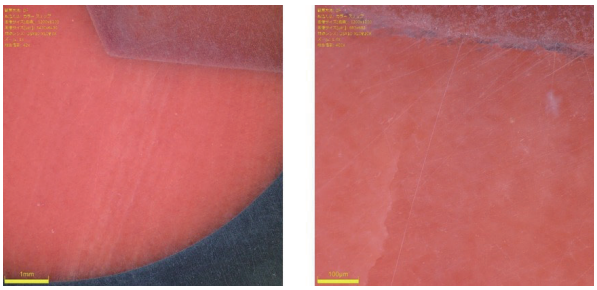

図13　No.3-13の顕微鏡写真

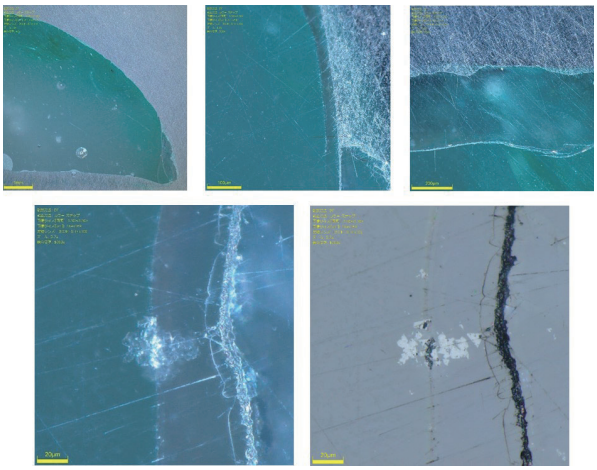

図14　No.3-14の顕微鏡写真

4．2　XRFによる分析結果

4．2．1　定性分析

XRFスペクトルで確認することができた主な元素を表3に示す。

赤・緑の色に関わらず資料のほとんどからSiとPbが，微量元素としてCa，K，Al，Fe，Na，Zn，Sbなどが検出された。この結果から全資料19点中，11点（玉簪1点，根掛1点，玉9点）は鉛ガラスまたはソーダ鉛ガラス製と考えられる。一方，Pbが検出されないガラス製資料が6点（玉簪2点，根掛1点，玉3点）あり，これらついては酸化ナトリウム（Na_2O）と酸化カルシウム（CaO）を主成分とするソーダ石灰ガラスと推測した。加えて，ガラスの着色元素として，赤色の玉からはSeやCdが，緑色の玉からはクロム（Cr）が検出された。

そのほか玉2点のみCaを主要元素とし，Sr，Mg，P（リン）が検出された。これらは炭酸カルシウム（$CaCO_3$）を主成分とする，卵殻あるいは胡粉から作られたもの，宝石珊瑚，造礁珊瑚のいずれかの可能性が考えられる。

4．2．2　樹脂包埋試料の定量分析

試料中の元素がどの程度含まれているかを明らかにし，同じタイプの材質と推定される資料同士の比較の

表3　定性分析の結果

主要元素	微量元素	推定材質	点数
Si,Na,Pb	Al,Ca,K,Sb,Se,Cd	鉛ガラス／ソーダ鉛ガラス	11
Si,Na,Ca	Al,Zn,K,Cd	ソーダ石灰ガラス	6
Ca	Sr,Mg,P	炭酸カルシウム系	2

表４　樹脂包埋試料の定量分析の結果（wt%）

試料No.	3-8-4	3-10		3-11		3-14		3-12-1	3-9-1	3-13-1
分析箇所	白色部	内部白色部	外縁赤色部	内部白色部	外縁赤色部	内部白色部	外縁緑色部	赤色部	赤色部	赤色部
	鉛ガラス／ソーダ鉛ガラス							ソーダ石灰ガラス	炭酸カルシウム系	
SiO_2	37.36	40.46	40.30	40.31	38.52	35.80	37.71	62.58	0.00	0.00
TiO_2	0.01	0.00	0.01	0.04	0.03	0.00	0.07	0.01	0.01	0.02
Al_2O_3	2.54	2.67	2.74	2.49	2.61	3.33	3.46	5.81	0.00	0.00
FeO	0.14	0.20	0.21	0.14	0.14	0.14	0.11	0.15	0.02	0.03
MgO	0.00	0.13	0.00	0.25	0.13	0.00	0.27	0.25	3.18	3.43
CaO	1.71	3.58	2.23	1.53	1.14	1.85	1.24	10.08	95.42	95.19
Na_2O	13.14	15.89	13.63	12.10	11.57	14.10	13.47	18.50	0.03	0.05
K_2O	0.38	0.44	0.48	0.22	0.28	1.11	1.10	0.42	0.57	0.52
MnO	0.00	0.05	0.09	0.05	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.04
CuO	0.03	0.01	0.06	0.01	0.00	0.01	0.31	0.01	0.00	0.00
ZnO	0.01	0.00	0.05	0.00	0.03	0.00	0.00	1.66	0.01	0.01
PbO	41.82	32.49	36.79	39.53	42.41	39.55	39.85	0.01	0.00	0.00
Rb_2O	0.07	0.07	0.08	0.09	0.05	0.08	0.08	0.01	0.00	0.00
SrO	0.05	0.06	0.05	0.09	0.06	0.07	0.08	0.01	0.71	0.71
SnO_2	0.20	0.36	0.30	0.67	0.17	0.70	0.76	0.08	0.01	0.00
As_2O_5	0.77	0.20	0.20	0.16	0.18	0.83	0.15	0.00	0.01	0.01
Sb_2O_5	1.18	2.68	2.33	1.40	2.06	1.41	0.31	0.01	0.00	0.00
Se_2O_6	0.27	0.20	0.20	0.26	0.24	0.24	0.23	0.04	0.00	0.01
CdO	0.35	0.53	0.27	0.69	0.38	0.78	0.79	0.39	0.00	0.00

ため，定量分析を行った。対照試料として，包埋に使用した樹脂単体の定量も行った。バルクFP法によって算出された定量値を整理したものを表４に示す。

①No.3-8，No.3-10，No.3-11，No.3-14

鉛ガラスであると推定されたこれら４点は，酸化鉛（PbO）の濃度から高鉛ガラス（40％前後）である。PbOを加えることによってガラスの透明度や加工のしやすさが上昇するほか，PbOの含有量が多いほどずっしりと重いガラスになる[11]。また，アルミナ（Al_2O_3），石灰（CaO），ソーダ（酸化ナトリウム，Na_2O）が検出されているが，後述するソーダ石灰ガラス製と推測されるNo.3-12の値と比較するとこれらの元素含有量は低い。No.3-14の緑色のものをNo.3-8・No.3-10・No.3-11と比較すると，酸化カリウム（K_2O）が高く，緑色部分では五酸化アンチモン（Sb_2O_5）が低いという違いがあり，非常に僅差ではあるが，化学組成に若干の違いがみられた。またこれら４点の試料は12.1 ～ 15.9%とNa_2Oの値が大きく，PbOを除けばソーダ石灰ガラスにも近しい組成となっている。ソーダ鉛ガラスとも判別できる材質になるが，同材質のガラス製品については分析報告例が乏しく比較が困難であるため，今後の分析データの蓄積が望まれる。

ガラスを着色するためには，赤色にはFeやCuなどが，緑色にはCrが主流のほかFe，Cuなどが一般的には使用される。SeとCdを組み合わせることで黄赤色になることも知られており[11]，赤色にFeやCu，緑色にはCrが使用されたのではないかと予想されたが，定量値に比較できるような結果を得ることはできなかった。着色層があまりに薄く内部の白色部分の元素を多分に検出してしまったことが原因として考えられる。

②No.3-12

この試料は内部まで赤色で，ソーダ石灰ガラスと推測したものである。二酸化ケイ素（SiO_2），CaO，Na_2Oを主成分としており，これらの元素含有量は前述の鉛ガラスよりも高い。特にSiO_2は高い値を示している。一般にケイ酸塩ガラスの場合，耐熱性に優れる一方で，融点が高いため加工が容易ではないとされ[11, 12]，炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）などの熔融剤を加えることでガラスの融点を下げて成形しやすくする。さらに本資料については，上記のような白色の胎部に赤色を被せたガラス玉ではなく，始めから赤色に着色したガラスで玉全体を製造したものである。そのほか微量元素として，酸化マグネシウム（MgO），Al_2O_3，K_2Oが挙げられる。Al_2O_3は前述の鉛ガラスと推測される試料よりも濃度が高い。これらの材料を混ぜることで成形作業をしやすくしたものと考えられる。

赤色に着色するためにSeとCd（原料としては硫化カドミウム，CdS）が使用されている。この組み合わせは酸化亜鉛（ZnO）と炭素（C）と使用した還元雰囲気で製造及び着色が行われ[11]，分析値にもZnOが検出されている。

③№3-9，3-13

この２つの試料はCaOが約95%と非常に多く，そのほかにMgO，SrO，K_2O，Na_2Oなどが検出された。これらの値から炭酸カルシウム（$CaCO_3$）が主原料と考えられるが，素材としては卵殻や胡粉による練物，造礁珊瑚，宝石珊瑚が挙げられ，現状の分析方法ではそれらの判別は難しい。またこの２点の資料の濃度を比較すると，どの元素においても類似している。模造珊瑚である場合，同一系統の工房で製造されたか，異なる工房であっても似通った配合レシピを用いて製造されたと考えていいだろう。

海竹は竹のような節がある造礁珊瑚であり，その色は白からアイボリーを呈する。これを漂白・染色してシロサンゴやアカサンゴの模造品を作るが，染色しても内部まで染色されず，白いままであることが多いとされる。したがって，内部まで赤色であるこの２つの試料が海竹を染色したものであるとは考えにくい。しかし，珊瑚を利用した宝石珊瑚の模造品のひとつには，珊瑚を粉末状にしてから着色し，練物として加工する方法もある。微量元素の検出を目的とした分析方法と条件であれば判別が期待できる可能性がある。ほかにも模造珊瑚の中には象牙を染めたものや，象牙の粉末を着色した練珊瑚がある。象牙はハイドロキシアパタイト（水酸化リン酸カルシウム，$Ca_5(PO_4)_3(OH)$）と少量のコラーゲンたんぱく質からなる。ただし，XRFの定量分析では定量元素にPを選択しなかったため，次項で検討した。

４．３　SEM-EDSによる分析結果

XRFによる定性及び定量分析で推測された鉛ガラスもしくはソーダ鉛ガラス（№3-8，№3-10，№3-11，№3-14），ソーダ石灰ガラス（№3-12）炭酸カルシウム系（№3-9，№3-13）の３つのグループに分け，各グループから１点を選択しSEM-EDSでの観察と分析を行った。

①鉛ガラスもしくはソーダ鉛ガラス

図15に№3-10の観察と分析で得られた像を示す。１段目左が電子線像，右がデジタル顕微鏡で得られた試料の概観，２段目以降は各元素がどれだけ含有されているかを示すマッピング像である。

鉛ガラスもしくは鉛ソーダガラス製の本試料はSi，Pb，K，Cuなどが試料全体に認められた。Ca，Sb，Alは試料全体のマッピング像が薄いため，その含有量は多くないことが確認された。ただしAlの像において，画面全体に散らばった細かな粒状のものは，観察面に残留した研磨剤を示していると考えられる。Na，Znでは玉表面部分のマッピング像が薄くなっている箇所があり，保存環境や経年に起因するガラスの劣化によってNaやZnが溶出したものと考えられる。CaとSbの像の下部に粒状に濃くマッピングされた箇所は，１段目の電子像の白色系の粒と対応している。これにより材料の粒径は均一ではなく，製作当時の技術力を示すものと考えられる。しかし，CaとSbが重なる位置に粒状に検出された点は不明である。

赤色と白色の部分の界面付近のラインスキャン分析を行った結果を図16に示す。上段の画像が電子線像，中央部分に引かれた黄色のラインが分析箇所，下段のグラフは分析結果であり，上段の画像と分析位置が対応している。マッピングで検出した元素の含有を確認することができたが，界面付近でのはっきりとした含有の違いは認められず，着色に関わる元素を詳しく特定するまでには至らなかった。また，模造翡翠の№3-14においても同様の結果が得られた。なお下段のグラフ内で，各元素が揃った形で上下している箇所が265～270㎛，320㎛，335～340㎛付近にみられるが，これは着色元素の有無によるものではなく，劣化によって生じたひびの影響によるものだと推測される。

②ソーダ石灰ガラス

図17に№3-12の分析結果を示す。Si，Na，Zn，Sr，Oが色濃くマッピングされ，多数の穴が開いているような像になっている。この穴が開いている部分にはCaとPが対応しており，デジタル顕微鏡で観察された結晶状の物質（図12）に相当していると考えられる。Ca・Al（ともに桃色）・P（黄緑色）のマッピングを重ねたレイヤー像（図18）では，Ca・AlとPは同じ場所にはあるものの，完全には形が一致していない。また上述したようにSi，Oのマッピング像では結晶の箇所には分布がないため，ガラス材質ではなく，燐灰石のようにCaとAlを含有し，基材のガラス材質よりも融点が高い物質が混ぜられていることが明らかとなったが，その効果や意図は不明である。Alのマッピング像で１カ所のみ色濃くマッピングされているところがあるが，これは先述同様に研磨剤の残留と考えられ，試料に含有されているのはそのほかの薄くマッピングされている箇所である。

着色元素としてはSe・Cdが考えられ，各マッピング像において試料全体にその分布を確認することができる。

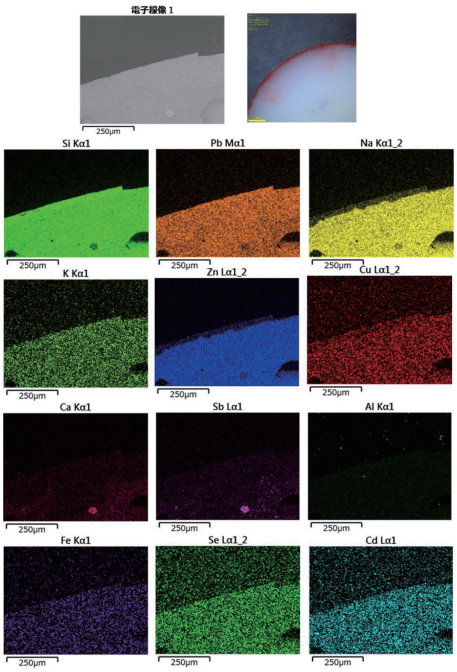

図15　No.3-10の観察とマッピング分析結果

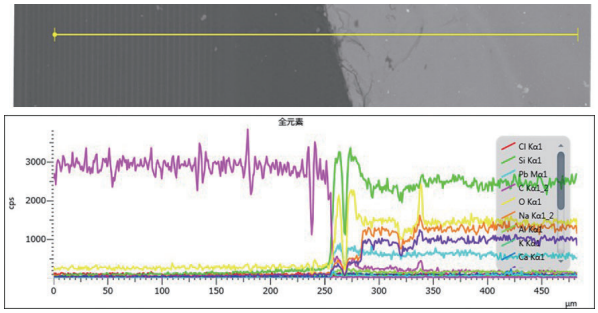

図16　No.3-10のラインスキャン分析結果

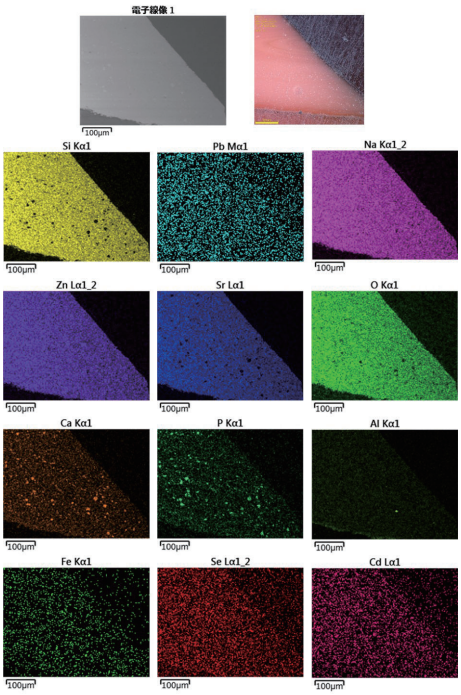

図17　No.3-12の観察とマッピング分析結果

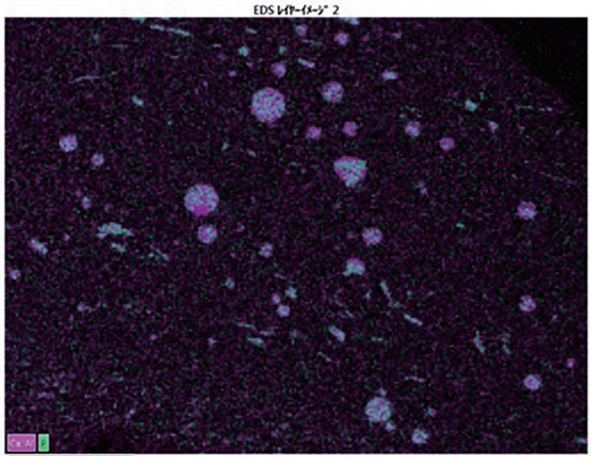

図18　No.3-12のCa・Al・Pのレイヤー画像

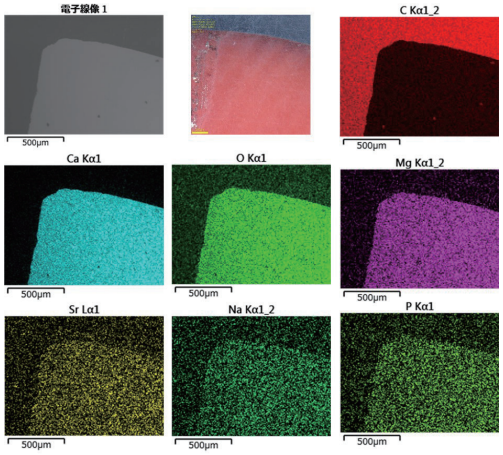

図19　No.3-9の観察とマッピング分析結果

③炭酸カルシウム系

No.3-9の結果を図19に示す。この試料ではCa，O，Mgが多くマッピングされ，C，Sr，Na，Pは比較的薄い分布であるが試料中への含有が認められた。電子線像とCのマッピング像に点状のものが4点確認でき，規則的に並んでいるようにもみえるが詳細は不明である。これを除いて各元素の試料中における分布は均質的であることから，海竹などを染色したものではなく，粉末を玉状に練って加工したか，宝石珊瑚である可能性が考えられる。

5．考察

本研究では，各種ある模造珊瑚の同定のため「明石玉」として蒐集された玉状の模造珊瑚の自然科学的分析を行った。珊瑚のような丸い玉が「明石」という土地の名称を冠した「明石玉」であるためには，先行研究から①卵白で素地が作られていること，②内部に重りとして鉛の玉が入れられていること，③玉の表面に牛の爪を薄く加工したものが貼られていること，以上

の３つが必要な要素であると考える。したがって，本研究で分析を行った資料の中には，この基準で見た場合，「明石玉」は無かったという結論に至る。「明石玉」の学術的な研究報告はもちろん，分析対象が模造品であるという前提でなされる装身具の珊瑚研究はまだ多くはないため，今後更なる研究がなされることが望まれる。

今回，「明石玉」として明石玉研究会の方々によって蒐集された資料のほとんどはガラス質の玉であったということが明らかになった。ただし，近世期のガラスは基本的に硝石・金属鉛・珪石（珪砂）を主原料とするカリ鉛ガラスであり[13]，本資料中にはその材質の玉は存在しなかった。したがって，今回のガラス玉についてはその化学組成から近代以降の制作と考えられる。またこの結果から，近代以降の模造珊瑚にはガラス質のものが多いことも示唆される。ガラスは古来より作られてきた，我々人類の生活文化には欠かすことのできない素材の一つである。ガラスの化学組成は製作時期や生産地などによって多様であるため，今後の研究データの蓄積によって時代性や生産実態の解明が期待される。また，本研究で扱ったようなガラスの玉のデータの収集及び解析は，模造珊瑚だけでなく，翡翠などの模造品の分析にも有効である。

ガラス質ではなく，Caを多分に含有していた資料は，卵殻・胡粉・造礁または宝石珊瑚・象牙などの粉末が材質として考えられるが，判別基準が未確立であり，比較資料が乏しいことから，詳細な材質の同定は難しいものとなっている。蛍光X線分析以外の異なる分析方法（FT-IRなど）の導入や，今後の研究データの蓄積に期待したい。

模造珊瑚は肉眼での材質の判断が非常に難しい。顕微鏡観察で気泡の有無が確認できればガラス質である可能性が高くなる。しかし，資料表面の様子の観察にとどまってしまうため，染色品や練物，そして「明石玉」には必ずしも有効とは言えない。さらに，ガラス質であっても気泡が確認できないケースも考えられる。本研究においては裁断と樹脂包埋試料の調製という破壊方法による分析を行ったが，非破壊方法での材質調査が文化財分野において重要視されることは言うまでもない。模造珊瑚を文化財として後世に伝えていくためには非破壊方法での分析方法の確立が望まれる。

６．おわりに

本分析の結果から分析資料中に「明石玉」と同定される玉はないという結論に至ったが，模造珊瑚の研究として，基礎的な材質データを収集することができた。また，見た目だけでは材質が判別できない模造珊瑚について，蛍光X線分析を使用した非破壊方法での分析が有効であるということが明らかになった。今後，玉内に重りとして鉛が入れられた「明石玉」を同定するためには，X線透過撮影が有効であろう。詳細な材質の特定には至らなかった資料の分析方法の再検討や分析点数の増加，正確な元素組成の情報の収集が今後の課題である。さらなる研究と分析によって装身具史を明らかにすること，そして明石の地域遺産の保存と活用へとつなげていきたい。

謝辞

聞き取り調査や資料提供のご協力をいただきました明石玉研究会の竹中敏幸様，小栗秀夫様，前田純一郎様には大変お世話になりました。また，明石市文化財担当課長である稲原昭嘉様には所蔵資料に関してお世話になりました。SEM-EDSでの分析には，東京学芸大学個人研究員である遠藤綾乃様よりご助力を賜りました。この場にて御礼申し上げます。

参考文献

1）鈴木克美：『珊瑚』（ものと人間の文化史 91），法政大学出版局，1999
2）露木宏：『詳説　日本の宝飾文化史：ビジュアル版』，東京美術，2019
3）西江雅之：論攷７「宝石サンゴ“ニセモノ”考」『珊瑚：宝石珊瑚をめぐる文化と歴史』岩崎朱実・岩崎望編著，東海大学出版，pp.112-115，2011
4）黒田義隆編：『明石市史』上巻，明石市役所，pp.330-332，1960
5）黒田義隆：『郷土明石風土記』明石地方史研究会，pp.46-48，1997
6）「明石焼き誕生のルーツに光を 「研究会」メンバー、私設展示場オープン」毎日新聞，2017年４月18日付地方版
7）「明石珠ノ起源及其製造等ノ景況」『官報．1888年12月26日』第1649号，pp.279-280，大蔵省印刷局（国立国会図書館書誌データ）
https://dl.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/2944890（最終閲覧：2023年５月18日）
8）「明石玉製造景況」『官報．1889年５月14日』1759号，p.150，大蔵省印刷局（国立国会図書館書誌データ）
https://dl.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/2945006（最終閲覧：2023年５月18日）

9） 大林雄也編：第四編 五藝製作物産及礦業，第五 各種工藝「播磨明石珠製造の起源」『大日本産業事蹟』下巻，目黒十郎出版，p.301，1891（1988復刻）（国立国会図書館書誌データ）https://dl.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/801491（最終閲覧：2023年5月18日）
10）大槻文彦：『新訂大言海』冨山房創立70周年記念出版，冨山房，1956
11）由水常雄：『ガラス入門』平凡社，pp.38-43，1983
12）前田敬：「ガラスの基礎と応用」『化学と教育』68巻12号，公益社団法人日本化学会，pp.520-523，2020
13）岡泰正：『びいどろ・ぎやまん図譜―江戸時代のガラス・粋と美』淡交社，1996