—原著—

機器分析による土砂試料の異同識別に関する基礎研究

青木英士*¹, 保倉明子*¹, 中井 泉*¹, 寺田靖子*²東京理科大学理学部応用化学科*¹, 高輝度光科学研究センター SPring-8*²〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3*¹〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1*²**Fundamental Research for Forensic Characterization of Soil Samples
by Using Instrumental Analysis**Eishi Aoki*¹, Akiko Hokura*¹, Izumi Nakai*¹ and Yasuko Terada*²*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science*¹**1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601 Japan**SPring-8, Japan Synchrotron Radiation Research Institute*²**1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198 Japan**(Received 20 April 2007; accepted 1 June 2007)*

Soil can be one of the most important physical evidence in a criminal investigation which contributes to prove a linkage between the suspect and the crime scene. In this work, the validity of multiple instrumental analytical techniques for forensic soil identification was studied using 148 soil samples collected from the Tokyo metropolitan area. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) analysis, X-ray fluorescence (XRF) analysis, magnetic susceptibility determination, scanning electron microscopy with an energy dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDS) and high-energy synchrotron radiation X-ray fluorescence (SR-XRF) analysis. It was found that soil samples collected from railway stations and roadside dust showed higher magnetic susceptibilities ($\geq 0.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ for 25% of the samples collected) than those of soil samples collected from rivers, ponds, and lakes ($< 0.1 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ for 40% of the samples collected). Microscopic examination of the soil samples revealed three kinds of characteristic spherules: i.e., transparent, white, and black particles. The SEM-EDS analyses of the spherule samples showed the following compositional characteristics. The transparent spherules exhibited two compositional types: Na-Ca-Si-O and Ba-Ti-Si-O types. On the other hand, black ones were either Fe-O or Si-Mg-O types and white ones were either Al-O or Sr-Al-O types. It was concluded that these six types of spherules were found at characteristic points and consequently, they can be used as forensic soil identification.

Key words: Forensic characterization, Soil samples, Spherules, SR-XRF, Magnetic susceptibility

緒 言

土砂は地表に広く分布し地域の特徴を持つことから、場所と人との関連を証明する証拠資料として科学捜査において重要視されてきた¹⁾。実際にこれまで、誘拐や殺人が土砂の地質学的証拠に基づいて解決するケースが多く存在している。たとえば、殺人・死体遺棄事件で、被害者の衣服に付着していた土砂と殺人現場の土砂、被疑者の靴や自動車に付着していた土砂と殺人現場あるいは死体遺棄現場の土砂の異同識別を行うことによりこれらの関連が証明された²⁾。また、身代金受け取り後に警察から逃れた誘拐犯が犯行に使用した車の後部座席に付着していた足跡から特定されたケースもある³⁾。

基礎研究としては、Marumo による優れた総説⁴⁾があるほか、国内では山梨県・韮崎の土砂試料に関して Sugita and Marumo により土砂の色、粒径分布の研究が行われている^{5,6)}。また、Hiraoka は京都地方で採取された土砂試料に関して、蛍光X線分析法に基づく組成分析結果を多変量解析することにより試料の特性化を行った⁷⁾。海外では、Graves が土砂試料を顕微鏡下で観察し鉱物の同定と迅速な計数を行い、14のカテゴリーに分類した⁸⁾。Janssen らは土砂の同定に試料の粘土の色を観察する方法を用いた⁹⁾。Wanogho らは5つのふるいを用いて平均粒径を計算することで6つのグループに分類した¹⁰⁾。

近年、異同識別作業の一環として、いろいろな証拠物件を対象とするデータベースの作成が、わが国はもとより、世界の多くの国で盛んとなっている。Hiraoka の研究⁷⁾では、土砂試料のデータベース作成を試みているが、東京のような人工物が混在している都心部においては行われていないのが現状である。また、多発する犯罪に土砂試料を役立てるためには、明確で迅速な分析法の確立が必要とされている。

そこで本研究では、データベース作成へ向けての基礎検討として、首都圏で採取した土砂を試料とし、物質史情報¹¹⁾を反映する指標物質の探索および鉱物鑑定のような熟練の経験によらずに実行可能な分析方法、特に機器分析を用いた手法の開発を目的とした。

試料は、地質学的な観点だけでなく過去に犯罪が発生した場所や発生が予測される地点10 km × 10 km の範囲から数箇所選択した。一般的に土砂の前処理法としてはフッ酸や塩酸を用いて不要な鉱物などを取り除くが、これでは重要な証拠になりうる試料までもが、溶解、変質により失われてしまう恐れがある。そこで、本研究ではイオン交換水とアルコールを用いて簡便的に前処理を行うこととした。長石〔密度：2.47～2.76 g cm⁻³〕と石英〔密度：2.65 g cm⁻³〕の地殻中での存在率は合わせて約80 %である¹²⁾ことから、このような地殻中に多量に含まれる鉱物を取り除き、指標物質となりうる個別粒子を探索するには、重液を用いた分離が有効である。そこで本研究では、人体に害がなく、また、水との混合比により比重を2.3～3.1に調整可能なポリタングステン酸ナトリウム〔3Na₂WO₄・9WO₃・H₂O, SOMETU 製〕溶液を用いた重液分離¹³⁾を行った。

今回、採取地点の影響を反映するバルク試料の分析と決定的な証拠となりうる個別粒子の分析の2通りについて研究を進めた。まず、バルク試料に関して高密度物質の存在率の比較、質量磁化率測定、蛍光X線分析 (XRF)、粉末X線回折分析 (XRD) を行った。バルク試料の分析では、全体の特徴を見出すために重液分離前の乾燥試料を用いた。

採取した試料には様々な鉱物、人工物が含まれているために様々な密度を持つ物質が混在している。その試料中に高密度物質 (密度 ≥ 3.02 g cm⁻³) がどれだけ含まれているのか表記したものが高密度物質の存在率である。質量磁化率は、磁化の強さと磁場の強さの比で帯磁率ともいう。

個別粒子に関しては石英、長石などを取り除いた重液分離後の高密度フラクションを重点的に調べた。本論文では顕微鏡下で容易に発見できる球体に着目し特性化を試みた。天然の鉱物による特性化については、現在さらに解析を進めている。組成分析にはエネルギー分散型X線分析装置付き走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) を、結晶性物質の同定分析には一粒で回折パターンが得られるガンドルフィーカメラ^{14,15)}を用いた。また、微量重元素による異同識別を試みるために高エネルギー放射光蛍光 X 線分

析 (SR-XRF) を行った。

実 験

1. 試料

1-1 サンプルング

東京近郊の地表部の土砂を各箇所 1 点ずつ約 100 g 採取し、採取地点を河川・池・湖 (24 点)、公園 (69 点)、寺・神社 (15 点)、駅・道路 (40 点) の 4 種類に区分した。また、サンプルングを行った地点の正確な位置をソニー (株) 製の GPS [PCQ-HGR3S] で記録し、ソフトウェアには (株) ゼンリン製の Navin' You 5.5 を使用した。採取地点を Fig. 1 に示す。

1-2 洗浄

サンプルングした試料を以下の分析に使用するため、洗浄を行った。まず、たばこの吸殻や石など分析に関係ない物質を取り除くために、あらかじめ 1 mm 以下に篩い分けした試料を 500 ml ビーカーに入れ、熱湯、イオン交換水、メタノールを用いて順次洗浄を行い、乾燥機中 100℃ で乾燥させた。洗浄の際、超音波洗浄器を用いることでデカンテーションを容易にし、試料の損失をできるだけ抑えた。乾燥時間は試料によりばらつきがあったが、いずれも完全に乾燥するまで 8~12 時間を要した。

1-3 重液分離

洗浄済みの土砂試料に関して、比重 (密度) の大

小で分別するため重液分離を行った。重液として用いるポリタングステン酸ナトリウム溶液の比重は、比重ガラスを用いて確認しながら 2.96~3.02 に調整した。重液分離後の試料は、それぞれイオン交換水を用いて超音波洗浄した後に乾燥させた。重液分離後の高密度フラクション、低密度フラクション (密度 $\leq 3.02 \text{ g cm}^{-3}$) の質量を電子天秤で秤量し、高密度物質の存在率 (= 高密度フラクションの質量 / (高密度フラクションの質量 + 低密度フラクションの質量)) を各地点で算出して比較した。重液分離前の乾燥試料、重液分離後の高密度フラクション、低密度フラクションをそれぞれ別のサンプル瓶に保管し、以下の測定試料とした。

2. 質量磁化率測定

岩石では、磁鉄鉱などの磁性鉱物の含有率により様々な磁化率を持ちうる。土砂試料については様々な鉱物、人工物の集合体であると考えられるので、質量磁化率の違いは土砂試料の異同識別の指標となりうる。そこで、洗浄済みの土砂試料について質量磁化率を測定した。質量磁化率は以下の式により求められる¹⁶⁾。

$$\chi_g = C \times \left(\frac{l}{m} \right) \times \delta$$

χ_g : 質量磁化率 ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$), C : 磁気天秤の校正定数, δ : 見かけの重量変化

l : 試料管底面からの試料の高さ (cm), m : 試

Fig. 1 Sampling sites of soil plotted in a map of Japan.

料の重量 (g)

本研究で用いた試料中には、強磁性物質（磁鉄鉱など）が含まれることが多く、乾燥試料をそのままの状態に測定に用いると本装置の測定範囲外になってしまうことから、二酸化ケイ素で希釈し測定を行った。今回の実験では、試料40 mg に二酸化ケイ素360 mg を加えて希釈し、アルミナ乳鉢で粉碎して十分混合したものを測定試料とした。磁気天秤（シェアウッド製 MSB-MK1）を使用し、磁気天秤用試料測定管（標準サイズ0.324 mmφ）に試料を充填させることにより測定を行った。

混合物の質量磁化率は、各成分の質量磁化率の和で表すことができるため、混合試料で求めた質量磁化率の値から二酸化ケイ素の値を差し引くことで、乾燥試料の質量磁化率を求めることができる。換算式は以下のとおりである。

$$\chi_g = \frac{m_s}{m_s + m_o} \chi_s + \frac{m_o}{m_s + m_o} \chi_o$$

χ_g : 混合試料の質量磁化率, m_s : 乾燥試料の重量 (g), m_o : 二酸化ケイ素の重量 (g)

χ_s : 乾燥試料の質量磁化率, χ_o : 二酸化ケイ素の質量磁化

今回の実験では、元の土砂試料を10倍に希釈して測定したので、 $\chi_s = 10\chi_g + \chi_o$ として乾燥試料の質量磁化率を求めた。

3. 蛍光 X 線分析

土砂試料は様々な物質の混合物であるため、バルクの元素組成が異同識別の指標となりうる。そこで、洗浄済みの試料について蛍光 X 線分析を行った。試料約100 mg をアルミナ乳鉢で粉碎し、錠剤を作成したものを測定試料とした。アルミナ乳鉢からのコンタミネーションは土砂中の Al 量に比べ少量であるため無視できる程度である。試料は（株）リガクから購入したポリプロピレン膜の中に封入し、試料ホルダーにセットした。装置は、日本電子（株）製のエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置（JSX-3200）を用いた。

本装置を用いた測定において、全ての試料から得られた7元素、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 K_2O 、 CaO 、 MnO 、 Fe_2O_3 、 SrO の重量パーセントをバルク FP 法にて計算した。求めた重量パーセントについて多変量解析で

ある主成分分析法を行い、試料の特性化を試みた。解析処理は、（株）社会情報サービス製のエクセル統計97を用いて行った。

4. 粉末 X 線回折法

蛍光 X 線分析では各試料における元素組成が求められたが、さらに粉末 X 線回折法を相補的に用いると結晶情報が得られ、含有鉱物を指標として用いることができる。そこで、蛍光 X 線分析を行った試料のうち Ca を多く含む、Fe を多く含むなど特徴的な組成を示す試料について粉末 X 線回折法で測定を行った。洗浄済みの試料を再度、アルミナ乳鉢で数 μm 程度に粉碎したものを測定試料として、（株）リガク製の粉末 X 線回折装置（RINT 2500 : Cu ターゲット/出力50 kV, 100 mA）で測定を行った。

微細試料の個別測定は、実体顕微鏡下で選り分けた後、ガンドルフィーカメラによる結晶性物質の同定分析を行った。X 線源には Cu 管球を用い、出力30 kV, 15 mA で測定を行った。コリメーターで500 μm に絞った X 線を、直径100 μm 程度のガラス棒の先端に接着剤を用いて固定させた試料に約3時間照射し、回折データを富士写真フイルム（株）製のイメージングプレート（BAS-IP MS 2025）に露光させた。（株）リガク製のイメージングプレートデテクター（R-AXIS DS3C）を用いて回折データを読み取り測定データとした。

5. SEM-EDS

微細試料の形態観察および組成分析のために SEM-EDS 測定を行った。実体顕微鏡下で選り分けた微細試料を Al 試料板に固定し、カーボン蒸着させた。測定装置は、日立ハイテクノロジーズ（株）製のエネルギー分散型 X 線分析装置（Kevex Sigma EDS）付き超高分解能走査型電子顕微鏡（S-5000）を用いて加速電圧20 kV にて形態観察および組成分析を行った。

6. 顕微鏡観察

発見した球体について定量的に評価するため、顕微鏡観察を行った。観察は、洗浄済みの試料、重液分離後の高密度フラクシオン、低密度フラクシオンに関して、ニコン（株）製実体顕微鏡 SMZ-10（倍率：×45～60）を用いて行った。各地点で採取した

試料約150 mg をスライドガラスにのせ、2-1 に示した6種の人工球体に着目し5分間計数した。

7. SR-XRF

実体顕微鏡下で選り分けた人工球体について、重元素組成の特徴をつかむために高エネルギー放射光蛍光X線分析 (SR-XRF) を行った。測定は、兵庫県の高輝度光科学研究センターのSPring-8 (BL08W および BL37XU) にて行った。BL08W では、ウィグラー光を Si (400) モノクロメーターで単色化し、励起エネルギーを116 keV とした。ビームサイズは400 μm (垂直方向) $\times$ 500 μm (水平方向) であり、試料からの蛍光X線をGe-SSDで計測し、積算時間は500秒とした。BL37XUでは、アンジュレーターの高次光を Si (111) モノクロメーターで単色化し、励起エネルギーを75.5 keV とした。ビームサイズは2 μm (垂直方向) $\times$ 5 μm (水平方向) であり、Ge-SSDで計測し、積算時間は100秒とした。

結果および考察

1. バルク試料の分析

1-1 高密度物質の存在率と質量磁化率

重液分離により得られた各試料における高密度物

質の存在率を採取地点地図上 (Fig. 2a) に示した。地点ごとの特徴が明確になるように、白から黒に変化するにつれて高密度物質の存在率が高くなるように7段階の濃淡で表した。最も高密度物質を多く含んでいた地点では、採取した試料の45%が高密度物質であった。Fig. 2bの帯グラフは、「河川・池・湖」や「公園」のような各区分における、高密度物質の段階別の試料の割合を示したものである。

駅・道路から採取した試料は、高密度物質の存在率の高い地点が多く、その3割の地点では5%以上の高密度物質を含んでいたことが分かる。一方、河川・池・湖から採取した試料における高密度物質の存在率は、比較的低い地点が多く、半数の地点が1%未満であることが分かった。

質量磁化率の測定結果を採取地点地図上 (Fig. 3a) に示した。最も質量磁化率の高い地点では、 $2.3 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ を示した。地点ごとの特徴が明確になるように、白から黒に変わるにつれて質量磁化率が高くなるように8段階の濃淡で表した。Fig. 3bの帯グラフは、「河川・池・湖」や「公園」のような各区分における、質量磁化率の段階別の試料の割合を示したものである。

「駅・道路」の試料は、質量磁化率の高い地点が

Fig. 2 Characterization of soil samples by their ratios of high density materials in the samples. (a) Geographical characteristic of the density of the samples expressed by the ratio of the high density materials. (b) A band graph showing the percentage of the each level of the high density material.

Fig. 3 Characterization of soil samples by their mass susceptibility. (a) Geographical characteristic of the susceptibility of the samples. (b) A band graph showing the percentage of the each level of the mass susceptibility of the samples.

多く、その25%の地点が $0.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 以上であることが分かる。一方、「河川・池・湖」の試料は、質量磁化率の低い地点が多く、その40%が $0.1 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 未満であることが分かった。横軸に高密度物質の存在率、縦軸に質量磁化率を取り、「駅前」や「公園」など地点の種類ごとにプロットした結果を Fig. 4 に示す。この図から明らかなように、「河川・池・湖」の試料では、高密度物質の存在率、質量磁化率がともに低い地点が多く、逆に「駅前・道路」の試料ではともに高い地点が多いことが分かった。また、高密度物質の存在率と質量磁化率には正の相関が成り立っていて、相関係数は0.62である。地点の区分ごとの相関係数は、河川・池・湖 (0.31)、公園 (0.08)、寺・神社 (0.74)、駅・道路 (0.76) であった。相関係数の値から、「寺・神社」、「駅・道路」の試料は「河川・池・湖」の試料に比べて、高密度物質の存在率と質量磁化率の相関が強いことが明らかである。これらの試料には、密度、磁化率の大きな鉱物、微生物の存在量が多いことが示唆される。一方、「公園」の試料では、相関係数0.08となり、両者には相関がほとんど見いだされなかった。これは、公園を建設する段階で様々な地域から土砂が運び込まれるために、顕著な一般的傾向がなく、地点によって異なり、高密度物質

Fig. 4 Correlation diagram between percentage of the high density materials and that of the mass susceptibility.

と質量磁化率の両者は相関を示さなくなったと推察できる。

1-2 蛍光 X 線分析, 粉末 X 線回折分析

蛍光 X 線分析の結果から得られた7元素の重量パーセントについて主成分分析を行い、得られた主成分プロットを Fig. 5a, その因子負荷量を Fig. 5b

Fig. 5 Principal component analysis of soil samples. (a) Score plot of the principal component 1 (x axis) and the principal component 2 (y axis) and mineral names identified by XRD. (b) Factor loading plot of the principal component 1 (x axis) and the principal component 2 (y axis).

に示す。

Fig. 5a から「駅・道路」の試料は鉄の含有量が少ない傾向があった。質量磁化率の結果も考慮すると、鉄の含有量が少ないにもかかわらず、質量磁化率の強い特徴のある地点と考えられる。これは鉄を含む鉱物、微物の中でも磁化率の大きな値をもつ金属鉄や酸化鉄のような強磁性体を含んでいることが示唆される。一方、Fig. 5aにおいて、横軸に示す主成分1の値が大きい「河川」、「公園」などの試料は鉄の含有量が多くかつ質量磁化率が低い地点であるといえる。これは鉄を含む鉱物、微物の中でもケイ酸塩のような比較的質量磁化率の低い物質を多く含むことが考えられる。

粉末X線回折分析の結果から、Ca含有量が10%を越える試料 (Fig. 5a: 網掛け部) は方解石 (Calcite, CaCO₃) の回折パターン (PDF: 5-586)¹⁷⁾を示すことから、Ca含有量は方解石の存在量に起因しており、他の試料と識別可能であることが分かった。また、主成分1 (横軸) の値が大きい試料は曹長石 (Albite, NaAlSi₃O₈) の回折パターン (PDF: 9-466) が強く見られた。一方、主成分1の値が小さい試料は石英 (Quartz, SiO₂) と正長石 (Orthoclase, KAlSi₃O₈) の回折パターン (PDF: 33-1161 (石英); 31-966 (正長石)) が見られた。一般的に、長石類は地殻中において64%程度を占める

鉱物であり¹²⁾、本研究の試料においても測定結果に大きく寄与していることが予想される。Fig. 5aで試料が帯状になっているのもそのため、K含有量の多い正長石を多量に含む試料は、主成分1の値が負の位置に、K含有量の少ない曹長石を多く含む試料は主成分1の値が正の高い位置に分布していると考察できる。さらに、特異的に鉄含有量の多い試料においては、鉄を含む鉱物であるシソ輝石 (Hypersthene) や磁鉄鉱 (Magnetite) の存在が認められた。

2. 個別粒子の分析

2-1 発見された様々な球体

各地採取試料の重液分離後の高密度フラクションについて顕微鏡で観察した結果、数種の球体特徴的に認められた。外見から識別できる①ガラス球体、②黒色球体、③白色球体の3つについての分析を行った。SEM-EDSによる測定結果をFig. 6に、高エネルギーSR-XRFの結果をFig. 7、地点別の分布図をFig. 8に示す。

①ガラス球体

透明で光沢をもつガラス様の球体は、大きさ約0.1~1 mmであった (Figs. 6a, b)。ガンドルフィーカメラ法によるX線回折ではアモルファスであることから、この球体はガラスであることが確認できた。これらのガラス様の球体についてSEM-EDS

Fig. 6 SEM images (left) and the EDS spectra (right) of 6 types of the spherule samples. SEM image was obtained by using secondary electrons. (a) and (A): transparent spherule (Na-Ca-Si-O type), (b) and (B): transparent spherule (Ba-Ti-Si-O type), (c) and (C): black spherule (Fe-O type), (d) and (D): black spherule (Si-Mg-O type), (e) and (E): white spherule (Al-O type), (f) and (F): white spherule (Sr-Al-O).

分析を行った結果、Na-Ca-Si-O 系 (Fig. 6A) と Ba-Ti-Si-O 系 (Fig. 6B) の 2 種類存在することが分かった. このようなガラス球体は道路の白線など (ロードマーク) に含まれる反射材 (ガラスビーズ) として使用されているものと考えられる¹⁸⁾. 日本においてガラスビーズは数社により製造、販売されており、ロードマークに使用されているガラスビーズは主に Na-Ca-Si-O 系のガラスである.

Na-Ca-Si-O 系のガラス球体を高エネルギー SR-XRF で分析した結果の一例を Fig. 7a に示す. Sr,

Zr, Ba の 3 元素が検出され, このガラス球体からはいずれも同様のスペクトルが得られた. 一方, Ba-Ti-Si-O 系のガラス球体を高エネルギー SR-XRF で測定した結果の一例を Fig. 7b に示す. Ba の強いピークに由来するエスケープピークが見られた. このガラス球体は, 高輝度ビーズと呼ばれ, 高屈折率で光をよく反射する特性をもつ. 従って交通危険個所などには有効であるが, 比較的高価であること, 比重が重いことため路面標示材内に沈むなどの欠点から使用量は少ない. 実際に本研究においても,

Fig. 7 X-ray fluorescence spectra obtained by high-energy SR-XRF analysis of the spherules. (a) Transparent spherule (Na-Ca-Si-O type), (b) transparent spherule (Ba-Ti-Si-O type), (c) and (d) black spherules (Fe-O type), (e) white spherule (Al-O type), (f) white spherule (Sr-Al-O type). *: peak derived from the instrument.

浅草橋で採取された試料などからしか発見されていない (Fig. 8A). このことから, Ba-Ti-Si-O 系のガラス球体は, 存在量が少ないために試料の特性化に有効な証拠試料となりうることを示唆され, 重元素組成においては著しい特徴が見られなかったことから, SEM-EDS を用いれば簡便に Na-Ca-Si-O 系のガラス球体と Ba-Ti-Si-O 系のガラス球体を識別できることが分かった.

②黒色球体

黒色球体は, 黒色で金属光沢をもつ球体であり大きさは約0.1~1 mm である (Figs. 6c, 6d). これらの黒色球体を SEM-EDS で分析した結果, Fe-O 系 (Fig. 6C) と Si-Mg-O 系 (Fig. 6D) の2種類存在することが分かった. 表面を観察すると, 滑らかなもの, ザラザラしているものなど様々であるが, 組成との関連性はなかった.

Fe-O 系の黒色球体についてガンドルフィーカメ

Fig. 8 Geographical characteristic of the spherule samples. (A) Transparent spherules, (B) black spherules, (C) white spherules. Each point was classified to 4 levels based on the number of spherule samples found in 150 mg of sample for 5 minutes counting under an optical microscope.

ラを用いてX線回折分析を行った結果、赤鉄鉱[Fe₂O₃]の粉末回折パターンを示すことが分かった。この球体は金属の溶接の際にできる金属の球体であり、溶接球と呼ばれるものと考えられる。溶接する金属の種類や溶接条件によって成分や組成比が異なることが報告されている^{19,20)}。顕微鏡観察において、溶接球は主成分が鉄であるため磁石を用いて容易に分別することが可能であり、非常に多くの地点で発見することができた。また、高エネルギーSR-XRFの結果の一例をFigs. 7c, 7dに示す。いずれもFe-O系の黒色球体のものであるが、Wを含有するものとししないものの2種類存在することが分かった。

Si-Mg-O系の黒色球体についてX線回折を行った結果、頑火輝石[(Mg, Fe)SiO₃]の回折パターンを示す球体であることが分かった。この球体は鋳物の製造に使用される低膨張鋳物砂であると考えられる²¹⁾。お台場海浜公園で採取した試料など限られた地域からしか発見されない稀な球体である(Fig. 8B)ことから、試料の特性化に有効な証拠試料となりうることが示唆された。黒色球体についても、W以外の重元素組成に特徴が見られないことから、SEM-EDSを用いれば黒色の2種類の球体を簡単に識別できることが分かった。

③白色球体

白色球体は、白色で表面に光沢をもつ球体であり、大きさは約0.1~1 mmである(Figs. 6e, f)。これらの白色球体をSEM-EDSで測定した結果、Al-O系(Fig. 6E)とSr-Al-O系(Fig. 6F)の2種類存在することが分かった。

Al-O系の白色球体についてX線回折を行った結果、アルミナ[Al₂O₃]の回折パターンを示す球体であることが分かった。用途としては研磨剤に使用されていた可能性がある。この球体の高エネルギーSR-XRFの結果の一例をFig. 7eに示す。Baのみが検出され、Fig. 7aに示したNa-Ca-Si-O系のガラス球体と似たようなスペクトルが得られた。

Sr-Al-O系の白色球体についてX線回折を行った結果、アルミン酸ストロンチウム[SrAl₁₂O₁₉]の回折パターン(PDF: 26-0976)を示すことが分かった。用途としては蓄光材などに使用されている

可能性がある。この球体の高エネルギーSR-XRFの結果の一例をFig. 7fに示す。ストロンチウムの強いピークとこれに由来するエスケープピークが見られ、他にもLa, Ceなどの希土類元素、Baも検出された。これらの白色球体は他の球体に比べて存在量が極端に少ないため、存在するだけで試料の特性化に有効な証拠資料となりうることを示唆された。ただし、X線回折やSEM-EDSでは顕著な差が出にくいため、今回実施していない微小部蛍光X線分析を用いればより簡単に識別可能であると思われる。また、Sr-Al-O系の白色球体では複数の重元素が認められたことから、重元素組成によってさらにこの球体を細分化できることから、より有用な証拠資料となりうる可能性がある。

2-2 球体の分布

Fig. 8は6種の人工球体について採取地の区分ごとに分布を示した図である。ガラス球体の分布図をFig. 8Aに、黒色球体の分布図をFig. 8Bに、白色球体の分布図をFig. 8Cに示した。分布図は「駅・道路」から採取した試料、「寺・神社」から採取した試料、「公園」から採取した試料、「河川・池・湖」から採取した試料に区分して表記した。各々の図で、発見された球体の数に応じて3段階にわけ、球体の数が多い地点ほど大きな表記記号で表し、球体が1つも全く発見できなかった地点では「-」と表記した。図から、「駅・道路」の試料は「公園」などの他の地点に比べて球体が多数存在していることが明らかであり、なかでもNa-Ca-Si-O系のガラス球体とFe-O系の黒色球体は大量に発見された。逆に、Ba-Ti-Si-O系のガラス球体とSi-Mg-O系の黒色球体、白色球体は発見される地点に偏りがあり、存在するだけでその地点の特徴を示す物質である。このように、今回発見した球体は場所により特徴的な分布を示しており科学捜査のために有効であることが明らかとなった。

結 論

本研究では、首都圏の土砂試料148点に関して様々な測定法を駆使して、特性化を試みた。バルク試料の分析では、高密度物質の存在率、質量磁化率を比較することで、駅や道路の試料に特徴があること

が分かった。また、粉末 X 線回折、蛍光 X 線分析のデータから主成分分析を行うことで、Fe や Ca を多く含む試料に特徴があることが分かった。一方、顕微鏡観察により認められるガラス球体、黒色球体、白色球体は場所により特徴的な分布を示しており、科学捜査のために有効な証拠試料となることが明らかとなった。現在、高密度フラクションにおける天然鉱物のうち重鉱物に着目して研究を進めており、ガンドルフィーカメラ法を用いた一粒の分析方法の開発を行っている。

謝 辞

本研究に際し、御指導、御助言を頂いた科学警察研究所の杉田律子氏、警視庁科学捜査研究所倉田正治氏、ガラスビーズに関連する様々な情報を提供して頂いた株式会社ユニオン・開発部の皆様に深謝致します。また土砂試料の採取に際しては、当研究室の野瀬清仁、米子敬洋、両氏の協力をいただきました。なお、本研究の一部は高輝度光科学研究センター、SPRING-8 の研究課題 (Proposal No. 2002B0693-NS2-np/BL08W) として遂行されました。

文 献

- 1) 瀬田季茂, 井上堯子: 犯罪と科学捜査, 東京化学同人, 東京 (1998) .
- 2) Junger, E. P.: Assessing the Unique Characteristics of Close-Proximity Soil Samples: Just How Useful Is Soil Evidence?, *J. Forensic Sci.*, **41** (1), 27 (1996).
- 3) Cleveland G. B.: CDMG helps find kidnapper, *California Geology*, **26**, 240 (1973).
- 4) Marumo, Y.: Forensic Examination of Soil Evidence, *鑑識科学*, **7**(2), 95 (2003).
- 5) Sugita, R. and Marumo, Y.: Validity of color examination for forensic soil identification, *Forensic Sci. Int.*, **83**, 201 (1996).
- 6) Sugita, R. and Marumo, Y.: Screening of soil evidence by a combination of simple techniques: validity of particle size distribution, *Forensic Sci. Int.*, **122**, 155 (2001).
- 7) Hiraoka, Y.: A possible approach to soil discrimination using x-ray fluorescence analysis, *J. Forensic Sci.*, **39**(6), 1381 (1994).
- 8) Graves, W. J.: A mineralogical soil classification technique for the forensic scientist, *J. Forensic Sci.*, **24**, 323 (1979).
- 9) Janssen, D. W., Rulf, W. A. and Prichard, W. W.: The use of clay for soil color comparisons, *J. Forensic Sci.*, **28**, 773 (1983).
- 10) Wanogho, S., Gettinby, G., Caddy, B. and Roberston, J.: Determination of particle size distribution of soils in forensic science using classical and modern instrumental methods, *J. Forensic Sci.*, **34**, 823 (1989).
- 11) 中井 泉: 犯罪と分析化学, *ぶんせき*, **10**, 591 (2002).
- 12) 森本信男: 造岩鉱物学, p. 13, 東京大学出版会, 東京 (1971).
- 13) 檀原 徹, 岩野英喜, 糟谷正雄, 山下 徹, 角井朝昭: 無毒な重液 SPT (ポリタングステン酸ナトリウム) とその利用, *地質ニュース*, **455**, 31 (1992).
- 14) 中牟田義博: Gandolfi カメラを用いた微小結晶の格子定数の測定, *鉱物学雑誌*, **22**(3), 113 (1993).
- 15) 中牟田義博: X 線回折法による極微小鉱物の精密分析, *鉱物学雑誌*, **28**(3), 117 (1999).
- 16) 井口洋夫, 大東典子, 相原惇一: 磁気化学入門, p. 105, 培風館, 東京 (1970).
- 17) "Powder Diffraction File, PDF", International Centre for Diffraction Data, U.S.A., (2003).
- 18) (株)ユニオン: 製品案内 (ロードマーキング用ユニビーズ), <http://www.unibeads.com/>
- 19) 最上和生, 坂田八昭, 柏谷一弥: 被膜アーク溶接棒種別の識別について, *科警研報告*, **28** (4), 43 (1975).
- 20) 最上和生, 斉藤修二, 牧下 寛: SEM および EDS によるスパッタの識別, *科警研報告法科学編*, **42**(1), 29 (1989).
- 21) 易 宏治, 半田勝郎, 大橋 明: 球状低膨張鋳物砂の開発, <http://www.yks-net.co.jp/kouengaiyo/021006.pdf>