

## 2012年度 一般研究助成 調査報告書

### 新しい科学捜査手法としての SPring-8 利用土砂データベースの開発

研究代表者

東京理科大学 理学部 中井 泉

共同研究者

財団法人高輝度光科学研究センター SPring-8

二宮利男・大坂恵一・松本拓也

#### 第1章 まえがき（背景 目的）

2001年の米国同時多発テロ以降、世界的にテロが多発する時代となり、我が国においても、昭和期に比較して平成期になり、犯罪が悪質・巧妙化し、さらに交通手段の多様化・広域化が捜査をきわめて困難にしており、体感治安の悪い状態が続いている。このような状況を克服し、再び世界一安全・安心な社会を取り戻すためには、最先端の科学技術を駆使した新しい捜査技術を開発し、発生した犯罪を早期に解決することがきわめて重要である。

現在、コンピュータ技術を駆使した顔貌情報からの犯人絞り込み技術が開発され、DNA型鑑定技術が非常に高精度となり、科学捜査力の高度化が進んでいるが、しばしば重要証拠資料として犯罪現場に痕跡量残される土砂については、犯罪の広域化に対応した捜査技術は未開発である。科学捜査で用いられる微量元素分析法として最も高感度なICP-MSは、破壊的な分析手法であり、分析により証拠資料は消費されるという欠点を有する。一方、SPring-8は、世界最高性能の放射光施設であり、1mgという極微量の土砂試料でppmレベルまでの微量成分を高感度分析できるとともに、実験室系の既存のいかなる方法でも分析が難しい、1mgの土砂の構成

鉱物を粉末X線回折データで高精度に分析でき、しかも証拠資料をそのまま回収保存できるといふ、科学捜査にとってきわめて重要な特徴を有している。

そこで我々は、事件捜査を非常に困難にしている犯罪の広域化に迅速に対応すべく、全国の主要な地域の土砂を、世界最先端の放射光施設SPring-8で粉末X線回折分析と高エネルギー蛍光X線分析による新しい科学捜査手法を開発することを計画した。データベースの元となる試料は、産業技術総合研究所地質調査情報センターの協力を得て全国3024カ所から網羅的に採取された土砂である。この試料と、世界最高性能のSPring-8の放射光X線分析を用いて、非破壊的に重鉱物組成と元素組成データを取得してデータベース化し、新しい広域事件捜査手法として役立てることをめざして以下の研究を進めた。

#### 第2章 高エネルギー放射光蛍光X線分析法と放射光粉末X線回折法による土砂試料の特性化法の開発と科学捜査のためのデータベースの構築

##### §1 序

科学捜査において土砂は、採取地域の地質や

人間活動により地域的に特徴があるため、事件に関係した場所を推定する重要証拠資料として利用される。そこで、我々は、法科学のための日本全国土砂データベースを構築することを目的としてこれまで研究を進めてきた。データベースの情報としては、粉末回折法による重鉍物組成と、蛍光 X 線分析による重元素組成を用いる。従来、土砂の重鉍物組成分析である偏光顕微鏡による同定では、経験と技術を必要とし、特定の専門家以外は困難であった。そして、粉末回折法は、多数の鉍物の混合物である土砂は、分解能の悪い実験室系の回折装置では困難であった。また、化学組成分析には主に実験室系の XRF や ICP-AES/MS が用いられてきた。実験室系の ED-XRF では非破壊で多元素同時分析が可能であるが、L 線による分析では、主成分の軽元素の K 線による妨害のため、重元素の分析が困難となる。また、高感度な元素分析手法である ICP-AES/MS は前処理が煩雑で、時間がかかり、試料を消費するため再鑑定ができず、科学捜査には適さない。そのため、我々は科学捜査を目的とした土砂の重鉍物組成分析法として重元素組成分析法として高エネルギー放射光蛍光 X 線分析 (HE-SR-XRF)、放射光粉末 X 線回折分析 (SR-XRD) が有用であることを立証し、データベースの構築に着手した。

#### 1-1 高エネルギー放射光蛍光 X 線分析 (HE-SR-XRF)

近年、犯罪捜査に積極的に先端科学技術が応用されるようになってきている。我々は和歌山毒カレー事件の鑑定で、放射光を科学捜査に初めて応用し、現場に残された一連の証拠資料の亜ヒ酸について異同識別を行い、難事件を解決に導いた。このとき、ppm レベルの重元素を分析するのに、高感度な微量重元素分析が可能な

SPring-8 の 116 keV の高エネルギー放射光を利用した HE-SR-XRF を開発し、鑑定にもちいると共に、基礎研究を行い HE-SR-XRF の有用性を明らかにした。その後、放射光 X 線分析は科学捜査における重要な鑑識科学分析ツールとして社会的にも認知され、科学捜査研究所でも事件解決に活用されている。また、西脇らは微細ガラス片や自動車塗膜の微量重元素の非破壊分析手法としての再現性や識別能力の評価を行っている。放射光の鑑識科学における有用性は、痕跡量の試料でも分析できる点と、非破壊分析であるので分析した後も証拠資料が残り、再鑑定が可能な点である。従来、実験室系の XRF では重元素の L 線を使って検出するが、重元素の L 線は軽元素の K 線と重なり、分析線の干渉により重元素を高感度に検出することは困難である。116 keV の高エネルギー X 線を用いる HE-SR-XRF は U までのすべての重元素の K 線を高感度に検出できることから、様々な捜査資料の鑑定や、文化財に活用されている。しかしながら、これまで SPring-8 の BL08W における HE-SR-XRF では、半定量分析が行われているのみで、定量分析は行われていない。そこで、SPring-8 BL08W の 116 keV の放射光を用いる HE-SR-XRF を土砂試料の分析に応用し、検出下限を明らかにするとともに、科学捜査に応用できる定量分析が可能であるかを検討した。今回、土砂中の重元素として、Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Hf, W に着目し、標準試料を用いた検量線法による定量や分析条件について検討した。また、実際の特性化の指標例として定量データの可視化を行った元素分布図の作成も行った。

#### 1-2 放射光粉末 X 線回折分析 (SR-XRD)

土砂中に含まれる鉍物は、様々である。しか

し、主に土砂に含まれる鉱物は石英や長石といった軽鉱物である。このような軽鉱物は地表の至る所に存在するため、鉱物の鑑定の際には場所の推定に用いるのは困難である。重鉱物は比重が 2.85 以上である鉱物を指し、堆積物中には 1 %以下の存在率で重鉱物は含まれているという。重鉱物の利用は、法廷の陪審員を納得させるための第一歩であり、ある一定のエリア内ではほぼ同じパーセンテージをそれぞれの重鉱物が持つ（同一の試料量で重鉱物組成を比較する場合、変化することがほとんどなく、多少の変化であっても大きく異なることはない）ので、指紋のように扱うことができる（フィンガープリント法）。このため、重鉱物は地質学的問題と社会的問題の解決のために扱われることが期待されている。そのため、犯罪学者や、地質学者に有用な分析手法で価値のあるツールである。アメリカのアラバマ州では航空エンジンメーカーの故障における訴訟・責任問題でも重鉱物は解決の糸口となった。このような重鉱物の鑑定には偏光顕微鏡を用いた鑑定法や粉末回折法があるが、偏光顕微鏡による同定では、経験と技術を必要とし、専門的な知識が必要であった。一方、粉末回折法は、多数の鉱物の混合物である土砂は、分解能の悪い実験室系の回折装置で得られるデータでは同定が困難であった。そこで、本研究の重鉱物データベース作成には高分解能で簡易迅速に測定、解析ができるような方法が必要であったことから、高分解能な測定ができる放射光光源を利用した粉末回折法の利用を検討した。利用にあたって本研究共同研究者である大坂の開発した 1 試料を 10 分程度で測定可能な SPring-8 の全自動測定システムを用いることでデータベース作成のための試料を迅速に測定できる。これにより多数試料の放射光粉末回折データの収集が可能になり、法科学デー

タベース作成のための放射光粉末回折法の作成に世界で初めて着手した。本研究では本装置を利用した日本全国の重鉱物情報から地域の特性化を行い、法科学データベースのための解析法の開発を行った。

## §2 実験と分析試料

### 2-1 データベース構築のための試料測定

産業技術総合研究所地質調査情報センターの元素の地球化学図の作成に用いられた、日本全国の土砂試料の 3024 点を用いた。本試料は、主に河川（上流・中流・下流）、河岸（自然・人造）、橋下の河川の河床に堆積している細粒の川砂である河川堆積物であり、周辺地質を反映した重鉱物・重元素組成であると考えられる。今井らは元素の地球化学図の作成では、ICP-AES/MSにて本試料の元素の定量分析を行っている。2012 年 9 月現在までに、全 3024 点のデータベース構築目標中、SR-XRD は 1478 点、HE-SR-XRF は 1791 点の測定が順調に終了している。現在までに測定した地域と時期を Fig. 1 に示した。

### 2-2 標準試料

データベース構築試料の解析のために、各種標準試料の測定を行った。

#### 2-2-1 高エネルギー放射光蛍光 X 線分析データ解析用標準試料

土砂中に含まれる重元素の定量分析法の開発にあたり、検量線の作成、検出下限、再現性の確認等の各種条件検討を行った。そのための試料として産業技術総合研究所地質調査総合センター（GSJ, AIST: Geological, Survey of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology）の岩石標準試料 14 点（JA-2,

JB-1, JB-2, JB-3, JF-1, JG-1a, JG-3, JGb-1, JLk-1, JLs-1, JR-1, JR-2, JSd-1, JSd-3) と米国標準技術局 (NIST: National Institute of Standards and Technology) のガラス標準 (SRM 611, 613) を用いた。なお、試料量は厳密には揃えていない。これは、存在する鉱物の密度が試料によって異なるため、重量によって試料量を揃えることが出来ないためである。また、密度の高い重鉱物を含む試料であっても 116 keV という透過力の高い高エネルギー X 線で分析する際には特に問題ではない。さらに、定量範囲の拡張のために自作のガラス試料を 10 点作成し、HE-SR-XRF により得られた強度と ICP-MS により得られた濃度から検量線の作成を行った。

## 2-2-2 放射光粉末 X 線回折分析データ解析用標準試料

日本に主に存在する主要な重鉱物 21 点である透輝石/単斜輝石 (Di/cpx), 頑火輝石/斜方輝石 (En/opx), 緑閃石 (Act), パーガス閃石 (Par), 黒雲母 (Bio), 白雲母 (Mus), カンラン石 (Oli), 楔石 (Ti), 黄鉄鉱 (Py), 赤鉄鉱 (He), 電気石 (Tou), 緑泥石 (Clo), 緑簾石 (Epi), 藍晶石 (Kya), 珪線石 (Sil), 尖晶石 (Spi), 柘榴石 (Gar), 灰礬柘榴石 (Gro), ジルコン (Zir), 燐灰石 (Apa), モナズ石 (Mon) の 21 種を参照試料として測定した。各重鉱物の X 線回折パターンを指標としてデータベース構築試料の X 線回折パターンの主要なピークを帰属することで重鉱物の同定を行った。更に、これらの測定されたデータを元に重鉱物組成の半定量法の開発を行った。

## 2-3 分析装置

### 2-3-1 高エネルギー放射光蛍光 X 線分析

兵庫県の高輝度光科学研究センターの

SPRING-8 の実験ステーション BL08W にて HE-SR-XRF の測定を行った。装置の写真を Photo.1, 配置図を Fig.2 に示す。BL08W では、放射光源からのウィグラー光を 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 500  $\mu\text{m}$  (垂直方向)  $\times$  500  $\mu\text{m}$  (水平方向) で、Fig.2 に示すように試料からの蛍光 X 線を光軸と垂直に設置した Ge-SSD (CANBERRA: GUL0055p) にて計測し、積算時間を 600 秒 (Live Time) とした。また、試料は XY ステージにセットすることで、1 度に 25 試料を自動測定が可能である。実験装置のセッティングには、ビーム整形のための 4 象限スリット、試料走査用 XY ステージからなり、コンプトン散乱によるバックグラウンドを低減するために、鉛製のビームストッパーとコリメータを使用している。真空パス等を用いておらず、全ての測定は大気中で行われた。試料前処理として、めのう乳鉢にてできるだけ均一になるように磨り潰した。粉碎後、6  $\mu\text{m}$  ポリプロピレン膜へ封入し、Photo.2 に示したアクリルホルダーにてスコッチテープを用いて固定し、測定を行った。なお、固定に用いるホルダー、ポリプロピレン膜、およびテープについては事前にブランクでの測定を行い、解析対象となる微量重元素が含まれていないことを確認した。また、コンプトン散乱による規格化を行うが、測定時に信号量を揃える指標として、試料内でデッドタイム (以下 DT) が 8 % 前後となる場所を選択して分析を行った。分析には最低約 1 mg 必要だが、実際に問題となるのは試料がビームの照射面積より広いことである。そのため、6  $\mu\text{m}$  ポリプロピレン膜へ封入した際、ビーム照射面積である 500  $\mu\text{m} \times$  500  $\mu\text{m}$  を超える面積となるように試料を封入した。その量は、おおよそ数 mg 程度である。本ビームラインでは一度に 34 試料

測定可能であり、116 keV の X 線を用いることで重元素を K 線で分析が可能である。分析後も証拠資料が残ることから科学捜査に適した方法である。膨大な試料数を迅速かつ、希土類元素といった重元素の挙動を調べる測定には適している。

## 2-3-2 放射光粉末 X 線回折分析

採取された試料中には、細かいゴミや微生物などが含まれることがある。このようなものは測定の妨げとなる。放射光粉末 X 線回折測定の試料は、重液分離を行う前に、水道水により粘土等の比重が 1 より小さいもの、ゴミを洗浄し、取り除いた。これは、重液分離の際に妨げとなる恐れが懸念されるためである。試料をめのう乳鉢を用いて粉碎後、0.3 mmφ のリンデマンガラス製キャピラリーへ封入した。封入は先端から 1 cm 程度詰め込んだ。このキャピラリーが最もバックグラウンドが低い。キャピラリーを詰める際には共同研究者の大坂が開発したキャピラリーボーイという振動装置や超音波を用いて先端まで詰め込み、顕微鏡で詰め込み具合を確認しているため、粉碎した重鉍物はしっかり詰めてある。そのため、毎回詰め込み具合はほぼ同じである。測定は兵庫県の高輝度光科学研究センターの SPring-8 の BL19B2 にて行った。光学系はデバイ-シェラー光学系である。また、大型のデバイシェラーカメラによる 1 度に 30 試料の記録や、ロボットアームにより自動で試料交換といった全自動放射光粉末回折システム (Photo.3 は装置概要, Fig.3 は装置構成図) と呼ばれるハイスループットシステムを搭載している。ガラスキャピラリーに充填した試料を用いた透過法と IP とを組み合わせた光学系は試料が少量、選択配向と粗大粒子の影響を無視できる。放射光利用による多結晶相の高分解能回

折データ、短時間で多数試料測定は、本研究には欠かせない。その為、本ビームラインが適していると判断した。測定条件は、波長 1.0 Å, 露光時間 10 分, 検出器としてイメージングプレート (IP) を用いた。

## §3 結果および考察

### 3-1 高エネルギー放射光蛍光 X 線分析 (HE-SR-XRF)

#### 3-1-1 スペクトル解析

今回解析の対象となる 30-60 keV のエネルギー範囲においては、連続する重元素の K 線の重複が生じる。そこで本研究では測定されたスペクトルに対して、自作ソフト (IDEv23) を用いて K 線のエネルギーおよびスペクトル比の理論値を用いた簡易的なピーク分離を試みた。まず、スペクトルの 30-60 keV の範囲について、重元素を含まないブランク試料のスペクトルを高次変形させたバックグラウンドを適用し、バックグラウンドの除去を行った。その後、理論的に与えられる各 K 線 ( $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$ ,  $K\beta_1$ ,  $K\beta_2$ ,  $K\beta_3$ ) のエネルギーとスペクトル比を用い、表計算ソフト上での繰り返し計算によって、各ピークの積分強度およびバックグラウンド強度を算出した。なお、蛍光 X 線のピーク形状はいずれの場合においてもガウス関数として近似し、ピークの半値幅を決定する FANO 因子および NOISE 因子には、ガラス標準試料 NIST SRM613 および岩石標準試料 JR-2 のスペクトルから概算した値を用いた。同様にしてスペクトルの 94.5 keV に検出されるコンプトン散乱線についても、ガウス関数によるフィッティングから積分強度の算出を行い、蛍光 X 線ピーク強度の規格化に用いた。散乱角 90.0°において 116 keV の X 線のコンプトン散乱線は 94.5 keV に検出されるが、必ずしも厳密に 90°の光学系を満たしているわ

けではないためコンプトン散乱線が検出されるエネルギー位置は 94.5 keV 付近となる。そのため今回は特定のエネルギー範囲として指定するのではなく、コンプトン散乱線の強度が最大となるエネルギー位置を中心としたガウス関数として散乱全幅をフィッティングし、積分強度として算出している。

### 3-1-2 スペクトルと定量対象元素

Fig.4(a)に示したのは、岩石標準試料 JR-2 (流紋岩) の HE-SR-XRF スペクトルであり、5 keV から 25 keV の低エネルギー領域は、散乱によるバックグラウンドが比較的に高いが、Rb (303 ppm) や Zr (96.3 ppm) が十分な強度で検出されていることが分かる。一方、60 keV 以上の領域に励起 X 線のコンプトン散乱および多重散乱による高いバックグラウンドが存在しているが、微量の Th (31.4 ppm) が検出されている。なお、Pb の強い K 線は、検出器の Pb のコリメータ由来である。Fig.4(b)に示すのはスペクトルの 30 keV から 60 keV を拡大したスペクトルであり、Cs, Ba, ランタノイド元素 (La-Lu : Ln), Hf, Ta, W が最もバックグラウンドが低い領域で多重散乱等による散乱線の影響を受けないで検出されていることが分かる。数 ppm 含まれる重希土類元素 (HREE) において、Dy (6.63 ppm), Er (4.36 ppm), Yb (5.33 ppm), Hf (5.14 ppm) の K 線は  $K\alpha_1$  と  $K\alpha_2$  に分離しており、本分析法が高分解能で高感度な分析法であることが分かる。以上より、30 keV から 60 keV のエネルギー範囲を定量分析に適した範囲であるとした。

### 3-1-3 測定ポイントの検討と規格化

試料の不均一性の影響を見るため測定箇所による強度のばらつきと補正の検討を行った。Photo.4 には岩石標準 JR-2 の各測定ポイント 7

点とその各測定における DT を示した。なお、記載されている座標は中心とした P1 (0, 0) からの座標 (x [ $\mu\text{m}$ ], y [ $\mu\text{m}$ ]) である。各測定ポイントにおいて DT は、7.25 % から 13.65 % と異なり、それぞれのポイントにおけるスペクトルを Fig.5(a)に示した。生データでは測定箇所によって強度がばらつくが、それは測定位置の試料厚さにより蛍光 X 線強度が異なるためであり、DT と強度は比例していることが分かる。生データでは、試料の厚みにより強度が変化するため、スペクトルを直接比較することが困難である。そこで、コンプトン散乱線の強度により、規格化を試み、その結果を Fig.5(b)に示した。Fig.5(b)より、コンプトン散乱線による厚みの補正を行った場合、どの部位もほぼ同一の規格化強度のデータを得ることができた。Table 1 には定量を行う 12 元素の生データとコンプトン散乱線による規格化を行ったデータの測定部位 7 点における相対標準偏差 (RSD [%]) を示した。Table 1 から分かるように、規格化により測定点の違いによる強度変化の RSD は、濃度が検出限界に近い W (認証値 1.8 ppm) は 8 % とやや高かったが、他の元素は全て 4.5 % 以下であったことから、コンプトン散乱線による規格化により、強度のばらつきが補正され厚さに関係なく、分析が可能であることが分かる。よって、測定試料をコンプトン散乱線によって規格化を行ったデータを用いて定量を行った。

### 3-1-4 M.D.L.

Fig.4(b)に示した岩石標準 JR-2 の XRF スペクトルより分析対象とした元素が十分な強度で検出されていることが分かる。JR-2 から見積もられる最小検出限界 (M.D.L.) を各元素について Table 2 に示した。なお、M.D.L.は以下の式 (1) を用いて計算を行った。

$$M.D.L. = 3C \frac{\sqrt{I_b}}{I_p} \dots (1)$$

ここで、C：認証値 (ppm)， $I_p$ ：ネット強度 (counts)， $I_b$ ：ブランク強度 (counts) である。

Table 2 より、各元素ともサブ ppm オーダーまで検出することができ、原子番号が大きくなるほど検出下限は低くなる傾向がある。これは原子番号が大きくなるほど K 吸収端のエネルギーが高くなり、励起源である 116 keV の X 線に対する励起効率が高くなるためである。

### 3-1-5 測定時間の検討

測定する元素は、微量重元素であるため測定時間を長くすることで、各元素のピークについて S/N 比が向上し、より低濃度まで確実に定量できることが期待された。そこで、100, 300, 600, 1200 秒と測定時間を変化させ、土砂の微量重元素のピークがはっきりと識別できる測定時間を検討した。得られた XRF スペクトルを Fig.6 に、Cs, La, Nd, Gd, Yb, W についての測定時間ごとの検出下限を Fig.7 に示す。この結果から、600 秒以上の測定時間にて、1 ppm もしくはそれ以下の検出下限で Cs から W までの元素を測定できることがわかった。科学捜査用のデータベースの作成のために、3000 試料という多数の試料の分析が必要であることから、迅速性を考慮し、600 秒で測定を行うこととした。

### 3-1-6 標準試料による検量線

#### 3-1-6-1 市販標準試料による検量線

岩石標準試料 13 点とガラス標準試料 2 点の認証値と、これらの標準試料を測定して得られた蛍光 X 線スペクトルから各元素の  $K\alpha$  線の積分強度を算出・規格化したものを用いて、各元素の検量線を作成し、Fig.8 に示した。その結果、

Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Hf, W の 12 元素で良好な直線性 ( $R^2 = 0.981 - 1.000$ ) の検量線が得られた。マトリックスの異なる岩石標準とガラス標準の検量線におけるプロットを比較したところ、試料調製にて粉碎した試料であれば、ともに同一の相関関係が得られたため、検量線には両者を用いた。目的成分元素を正確に定量するためには、標準試料と測定試料が同じマトリックスである必要がある。しかし、今回用いた岩石標準試料およびガラス標準試料の測定重元素は微量成分で濃度範囲が限られていて、かつ 116 keV の高エネルギー励起 X 線は試料透過度がきわめて高く、また定量に用いる蛍光 X 線は重元素の K 線で高エネルギーであることから、軽元素を主体とするマトリックスによる吸収の影響が少ないため、検量線による定量が可能と考えられる。今後、主成分元素を定量するにはマトリックスの影響も考慮する必要があるだろう。

#### 3-1-6-2 自作標準による検量線の定量範囲の拡張

重元素は土砂の特性化に有用であることがわかった。しかし、検量線作成のための標準試料としている岩石標準とガラス標準では濃度レンジが狭く、濃度に偏りがあった、高濃度側の定量の直線性、信頼性が得られていなかった。そこで、定量範囲拡大のために高濃度の標準ガラスを自作し、検量線に適用した。自作ガラスの作成方法は米国標準技術局のガラス標準の NIST SRM612 と同じ組成の基礎硝子成分 ( $Na_2CO_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaCO_3$  を使用) をメノウ乳鉢にて混合し、1000 ppm 標準溶液を目的量に合わせて添加した。そして、乾燥機にて  $85^\circ C$  で溶媒を揮発させた。その後、紛体上の重元素を均一化するため再度メノウ乳鉢にて混合し、

この紛体試料をアルミナるつばにて 1250°C/4h の条件で電気炉にて焼成した。焼成後この試料をめのう乳鉢で粉碎し、HE-SR-XRF (SPring-8 BL08W) にて強度、ICP-MS (Agilent 7500c) にて濃度を測定し、検量線にプロットした。今回濃度レンジの拡張を行ったのは Cs, La, Ce, Nd, W であり、Fig.9 (a), (b)に Cs と Ce の検量線を示した。■が産業技術総合研究所地質調査総合センターの岩石標準と米国標準技術局のガラス標準である。△は我々が作成したガラス試料である。非常に直線性のよい検量線が得られた。これにより土砂中の重元素の高濃度集積地域であった場合でも、本検量線による定量が有用であることがわかった。今後は他の元素の検量線範囲も拡張し、土砂試料の定量を行う。

### 3-1-7 岩石標準による再現性の評価

作成した検量線を用いて再現性を検討するために、岩石標準試料の JR-2 の定量分析を行った結果をそれぞれ平均値 $\pm 2\sigma$  と 4 回測定における相対標準偏差 (%) と認証値を比較して Table 3 に示した。ただし、Ba は検量線の濃度範囲よりも低濃度範囲の認証値であった。JR-2 の 4 回測定における定量分析の相対標準偏差は 10 % 以下であり、多くの元素では認証値とよく一致しており、本法は土砂中の微量重元素を定量するために有効であることが実証できた。

### 3-1-8 実試料による定量評価

作成した検量線を用いて実際の土砂の定量値を算出し、分析値の比較を行った。分析試料として産総研の地球化学図に用いられた長野の土砂試料を用いて定量分析を行った。土砂試料の定量結果を Table 4 に示す。この定量値を用いて Fig.10 に示した長野地域内におけるその元素濃度の分布図 (Cs, Ba, La, Ce, Nd, Dy, Yb,

Hf) を作成した。元素分布図の作成には ESRI 社の Arc View10.0 を用いた。データの補間は最近接の 12 点を用いる IDW (Inverse distance weight) 法で行い、値のカテゴリーは自然分類を用いて分けた。Fig.10 より、長野地域内において重元素濃度の差により特性化ができることが分かる。また、La, Ce, Nd といった軽希土 (LREE) 同士はほぼ同様の分布を示しており、同様に Dy, Yb といった重希土 (HREE) 同士もほぼ同様の分布をしているため LREE や HREE では似たような挙動を示すと考えられる。元素分布図によって長野地域内における重元素濃度の分布を可視化することができ、広域指標としての利用が期待される。このように、元素分布図は、重元素による土砂の特性化に有用であることが分かった。

Fig.11 に示すのは Yb を例にした、HE-SR-XRF の定量結果と産総研の ICP-AES/MS による定量値を比較した結果である。HE-SR-XRF による定量結果は、一般に ICP-AES/MS の定量値より高濃度であることが分かる。長野の試料における定量元素の HE-SR-XRF と ICP-AES/MS のそれぞれの定量値の平均を Table 5 に示した。Table 5 からも、本分析法は ICP-AES/MS の定量値より高濃度の傾向があることが確認できる。これは、ICP-AES/MS の試料前処理である酸分解の過程において、重元素を多く含む一部の重鉱物が完全に溶解せず、真の値より低濃度となる可能性が産総研によって指摘されている。そのため、本研究の HE-SR-XRF では酸分解で不溶解な鉱物の元素も測定が可能という利点もあることがわかった。本法は、煩雑な前処理を必要とせず微量試料で分析が可能であるため、科学捜査に適した重元素分析法であると言えよう。

### 3-1-9 定量結果による重元素分布図の作成

開発した HE-SR-XRF の定量分析法により得られた重元素の定量値を ESRI 社の Arc View10.0 を用いることにより、元素分布図として濃度分布を日本地図上で可視化することが可能となった。ここでは地方ごとのマクロなスケールでなく、各地域の詳細な元素の分布を紹介した。Fig.12 に示したのは静岡地域の Cs, La の元素分布図である。この地域において阿部川、富士川を境に 3 つの濃度分布をもつグループに分けられた。また、Fig.13 は静岡の元素分布図作成に用いた試料の Cs, La 濃度プロットであり、共に相関があることがわかり、簡易的にこのグループの試料であるかを絞り込むことができる。このように膨大な量の元素濃度データを可視化することが可能になった。その結果、元素分布図と地質図を比較することで元素の挙動と地質の関係を明らかにすることができた。また、場所が未知の土砂試料の重元素の定量値から場所を推定する指標とすることができ、広域な指標として捜査範囲の絞り込みとしての利用が期待される。このように、元素分布図は、重元素による土砂の特性化に有用であることが分かった。

#### 3-1-10 データ解析の手順

今回、一連の解析手順を決定したため、その模式図を Fig.14 に示す。測定の対象範囲は低 BG 領域である 30-60 keV を主として検量線法により定量を行う。得られた定量値を元素分布図による可視化、統計解析、プロットによる地域特性化により科学捜査利用を目指す。

#### 3-1-11 HE-SR-XRF の成果

本研究では科学捜査のための高感度な土砂の重元素組成分析法として、HE-SR-XRF の定量性について検討した。HE-SR-XRF は、12 元素に

対してサブ ppm レベルの重元素の定量が可能であることが示され、検量線の直線性や定量性、再現性の検討により実用性の高い分析法であることがわかった。本法では、土砂試料の産地の特性化に有効な微量重元素を感度良く、簡便迅速に非破壊で定量できることから、法科学分析に適していることがわかった。そして定量データによる元素分布図の作成等により、地域の推定と絞り込みを視野に訴えてできるため、非常に簡易迅速に利用されることが期待される。

### 3-2 放射光粉末 X 線回折分析 (SR-XRD)

#### 3-2-1 データ解析の手順

データ取得から解析までの手法を確立した。最終的には、日本に主に算出する重鉍物の粉末 X 線回折データを元に各試料の重鉍物の同定を行うことで重鉍物組成を調べる。これまでに関東、近畿、中国・四国地方の重鉍物同定を行った。解析例として静岡地域の IP 写真と地質図を Fig.15 に示す。IP 写真は存在する重鉍物のパターンを反映しており、同一地質や河川である場合には類似した結果が得られる。そのため、静岡地域では Fig.15 のような地質対応したにグループ化を行うことができた。IP 写真はフリーソフト “Image J”により画像解析を行うことで数値データ化して回折パターンを得ることができる。得られたパターンから XRD 解析ソフト “JADE5.0 (リガク製)”により、ピークサーチと強度を取得する。ピーク位置 (d 値) にもとづいて標準として用いた単一重鉍物の d 値と比較するによって、土砂中の重鉍物の同定を行った。

#### 3-2-2 重鉍物分布による地域特性化

静岡地域の試料番号 36064 を例として Fig.16 を示す。この地点では主要な重鉍物として単斜

輝石、斜方輝石などの火山岩由来の輝石が主に確認され、またかんらん石を同定することができた。これは富士山の噴出物である火山灰が玄武岩質（塩基性）であることに起源であることが分かっている。そのため、この富士山の周辺で採取した試料にはかんらん石が含まれる傾向があった。このように、得られた回折データより存在する重鉍物の同定を行い、試料採取点周辺の地質的背景と比較を行うことによって特性化、並びに考察を行っている。

### 3-2-3 重鉍物半定量法の開発

同定できた重鉍物からピーク強度を用いた半定量分析法を開発した。実際の土砂中の重鉍物組成比を求めるには原子散乱能が鉍物ごと異なるために単なる強度の比較で求めることができない。鉍物ごとに JADE 5.0 によってピークサーチを行い、各鉍物の特定のピーク強度（主に最強線）をカウントし、参照重鉍物として用いた試料の最強線の強度比を補正係数として利用することで土砂中に含まれる重鉍物の存在比を半定量的に説明することができた。例として重量比によって混合した鉍物の結果を Table 6 に示す。実際の重鉍物組成の半定量法の例を示す。Olivine と Cpx の参照標準を 1:1 の重量比で混合した試料を SR-XRD で測定、JADE で解析したところ、olivine の  $d=2.4627$  は JADE5.0 における強度が 74706 であった。一方 Cpx の  $d=2.9920$  の強度は 68109 であった。スピネルの最大強度は 362329 であり参照鉍物の中で最も強度が大きかった。そのため、現段階ではこの値によって各鉍物の最大強度を規格化した値を鉍物間の補正值として用いることとした。Olivine は参照鉍物の単一測定での最大強度が 118940 であったため  $118940/362329 = 0.32827$ 、Cpx なら参照鉍物の単一測定での最大強度が 119975 であっ

たため  $119975/362329=0.33112$  となりこの値が各鉍物の補正值となる。先ほどの測定した強度をこの補正值で割ることで鉍物ごとの強度の差を補正するようにしている。Olivine であれば  $74706$ （測定値）/ $0.32827$ （補正值）= $227578.2$  カウント、Cpx なら  $68109$ （測定値）/ $0.33112$ （補正值）= $205691.7$  カウントになる。この強度を 100 % 換算で計算した。Olivine なら  $(227578.2/(227578.2+205691.7))\times 100 = 53 \%$ 、Cpx なら  $(205691.7/(227578.2+205691.7))\times 100 = 47 \%$  となり Olivine:Cpx = 1:1 の混相の比が求められた。以上のようにして半定量的に重鉍物の存在比を求めることができた。データベース構築試料に本手法を用い、求めた重鉍物組成と SEM/EDS のポイントカウント法にて見積もった重鉍物組成を 100 % で比較したのが Table 7 である。数%以上存在する重鉍物であればおおよその存在量が求められ、おおよその重鉍物組成の対応がみてわかる。今後は同定のための参照鉍物の数を増やし、地域ごとに適用できるかを調べる必要がある。このように地域の特徴のある重鉍物の存在と組成を求めることにより、特性化を行っていく目途がたった。今後は未知の土砂試料に対して IP パターンによる類似地域と照合し、詳細な重鉍物組成と量比によって地域特性化を行う予定である。

## 第3章 高エネルギー放射光蛍光X線分析法による中国四国地方の土砂の特性化

### §1 序

この章では土砂中に極微量に含まれる重元素・希土類元素に着目した。我々が試料として用いる河川堆積物は砕屑した鉍物の集合体であり、地域に特徴を持つ。ここに含まれる鉍物の大半を占めるのは石英、長石に代表される軽鉍物であり、これらはどこにでも存在する普遍的

な鉱物である。これに対し比較的密度の大きい重鉱物は地域ごとに特徴を持つ。また重鉱物は軽鉱物よりもはるかに多くの重元素を含んでいる。そのため土砂において重元素・希土類元素は地域に特徴的な元素であり、いたる場所に普通に存在している軽元素よりも土砂の地域特性化に寄与することが期待される。鑑識利用を目的とした日本全国をカバーする法科学土砂データベースの作成は日本初の試みであるため、構築されるデータベースがどれほど犯罪捜査に貢献できるツールであるかを議論していく必要がある。そこで HE-SR-XRF によって構築される重元素データベースの有用性を検証した。そして、対象地域として中国・四国地方の土砂を用いることにより、地域ごとの土砂中の重元素・希土類元素の存在量から地域ごとの特性化を行った。

## §2 実験と分析試料

分析試料は第2章2-1のデータベース構築試料中の中国地方および四国地方の計305試料とした。これらの土砂試料は乳鉢で粉碎を行ったものを厚さ6 $\mu\text{m}$ のポリプロピレン膜に封入したものをを用いた。

## §3 結果および考察

### 3-1 スペクトル解析

中国・四国地方における305試料の高エネルギー蛍光X線分析によって得られた蛍光X線スペクトルを解析し、それぞれを比較・検討した結果、地域特性化に有用と思われた元素をあらかじめ選出し、それらを定量分析した。これまで本手法によって定量が行われていた元素はCs, Ba, ランタノイド, Hf, Wのみに限られていたが、中国・四国地方の特性化を行う上で大いに貢献する元素のとして新たにRb, Sr, Zr,

Snといったより低エネルギー側の元素に着目した。XRF スペクトル解析は自作ソフト (IDEv23) を用いて行っており、本ソフトを改良し、上記の元素の定量分析を試みた。Rb K $\alpha$  (13.4 keV), Sr K $\alpha$  (14.2 keV) はTh, Pbを多量に含む試料でこれらのL線のピークによって妨害を受けてしまう。これらL線の除去機能を追加した。Fig.17にTh高濃度試料のTh L線分離を行ったXRFスペクトルを示した。これにより、実測値と計算値の $R^2$ 値は0.6程度から0.997まで向上し、高精度なフィッティングが行えるようになったことが示された。またPbも同様にして、高濃度試料のL線を分離したところ $R^2$ 値は0.997となり、これによってRb, Srといった低エネルギー側の元素の重元素による妨害を除去することが可能となった。次にSnの強度算出を試みた。SnのK線は重元素のL線によるオーバーラップは無く、ピーク分離は必要ない。バックグラウンドにはCs以降の元素に適応していたモデルを拡張し、Sn, Sb, Iのバックグラウンドとしても適応させた。Fig.18にSnを高濃度に含む試料のモデルによるバックグラウンド除去の様子を示した。ここから25~30 keVに存在するSn, Sb, Iに関しても残差が少ない適切な除去が行えていることが示された。Snのフィッティング精度を検証したところ、実測値と計算値の $R^2$ 値は0.999となり、高精度なピーク強度の算出が行えたことが示された。このようにして自作ソフトを用いたRb, Sr, Snについてのピーク強度獲得を検討した結果、非常に良い精度で行えることが示された。これらの元素の検出下限はそれぞれ11.7 ppm, 9.98 ppm, 2.78 ppmとなり、土砂中の微量でも検出が可能であることが分かった。また、今回のソフト改良によって上記の元素の他にY, Zr, Sbの強度も同時に算出することが可能となっ

た。これによって、Rb～W までの非常に広い範囲の重元素の定量が同時に行えるようになった為、日本全国の土砂データベース開発の非常に有用な元素情報を与えるツールとなり、HE-SR-XRF の更なる可能性が示されたと言える。

### 3-2 中国・四国地方の土砂の特性化

#### 3-2-1 元素分布図の作成

HE-SR-XRF によって定量を行った重元素濃度情報と、土砂試料の持つ個々の位置情報を併せて示すツールとして元素分布図を作成した。元素分布図の作成には地図作成ソフト Arc Map 10 を用いた。元素分布図を作成することによって膨大な数の試料が持つそれぞれの重元素濃度情報を視覚化して1つの地図に落とし込むことが可能となった。Fig.19 に軽希土類元素 (LREE) である La と Ce の中国・四国地方における元素分布図を示した。Fig.19 から、La と Ce はとても広い範囲にわたって分布が高い相関を持つことが見て取れる。地殻中において隣り合う希土類元素の挙動はとても類似しており、土砂に関してもこれらの元素が高い相関を持って鉱物の中に存在する可能性が高い。このような地質的、地球化学的な考察は、元素分布図を作成することによって非常に容易になることがわかる。元素分布図を HE-SR-XRF によって得られた重元素の定量値から作成することで科学捜査における土砂の有用性が非常に高まることが期待できる。犯罪が起きた際に捜査範囲が広域におよんでしまった場合、このような元素分布図がデータベースとして作成されることで、捜査範囲を絞り込むことが可能となり、科学捜査の効率化に貢献することが出来ると考えられる。

#### 3-2-2 地質図との対応

土砂の採取地域の特性化を行う際に、非常に重要な要因となるのが、背景地質との対応である。土砂において人為的な汚染を取り除いて自然環境のみを考えたとき、土砂中に存在する元素組成に与える影響は背景地質が非常に大きな要因を占める。実際に中国・四国地方は都市部のような人為的な汚染源はほとんど無く、地質との対応はとても有用な土砂の地域特性化の指標となることが期待される。

Fig.20 に HE-SR-XRF により得られた Yb の元素濃度分布図を示した。また、Fig.21 に中国・四国地方の地質図を示した。Fig.21 から Yb の濃度分布は中国地方の南西部に高濃度地域が存在し、それ以外にも中国地方全体と四国地方の北部に比較的高濃度な地域が存在している。Fig.21 の地図上に紫色で塗られた領域は花崗岩が存在することを示している。花崗岩は酸性の深成岩であり、そのため、SiO<sub>2</sub>の割合が高く主成分鉱物である石英と長石で大部分を占めている。しかし副成分鉱物として結晶分化作用で鉱物として最後まで晶出しなかった不適合元素を含んだ有色鉱物を含むため、それらが重元素の存在量に対して支配的であると言える。Fig.20 の Yb の元素分布図と Fig.21 の地質図の比較を行ったところ、Yb の高濃度領域と花崗岩の存在する領域は良い対応が見られた。

また、Yb のような重希土類元素 (HREE) の元素分布は、La や Ce といった LREE の分布 (Fig.19) とはあまり対応が無いことが分かった。つまり花崗岩地域によく濃集される元素として LREE は当てはまらない。中国地方の地質帯である山陽帯の希土類元素はジルコンに支配的であるという報告がなされており、またジルコン中に含まれる希土類元素は総じて HREE が豊富であるという報告がある。すなわち中国・四国地方の HREE はジルコンによる影響がとて

も大きいということが考察された。

Yb のように花崗岩の分布と対応を示すような元素は、その元素分布図が地質図との対応を示し、存在する岩体や含まれる鉱物の考察を行うことによって地域の特性化を行うことが可能となった。

### 3-2-3 分布に特異性を持つ元素における地質的考察

我々が分析手法として用いた HE-SR-XRF は、どこにでも存在する普遍的な軽元素ではなく、土砂中に微量に存在している重元素を対象としている。対象とした重元素の中には特異的にある地域にのみ高濃度で濃集する元素が存在する。分布に偏りが大きいため分散の大きい元素濃度データとして得られる。これらに考察がつけられなければ意味を持たないが、元素分布図に落とし込み、地質的な考察が行えれば、他の元素よりも決定的な情報を持つと言える。特異的な分布を持つ元素として W と Hf が挙げられる。

Table 8 に中国・四国地方における W および Hf の濃度データの最大値、平均値、中央値を示した。また、Fig.22 と Fig.23 にそれぞれの中国・四国地方の元素分布図を示した。Fig.22 から、W の濃度分布は中国地方の西側に特異的な高濃度領域が存在している。中国・四国地方の 305 試料中の W の平均値が 1.94 ppm であるのに対し、最大値は 122.57 ppm であり、濃度の分散がとても大きい元素であることが分かる (Table 8)。この特異的な高濃度は、喜和田鉱山というタングステン鉱山の影響を強く反映する結果であると考察できる。またタングステンの鉱床は花崗岩の貫入に伴う起源を持つので、Er、Yb といった HREE の高濃度分布が W の高濃度分布と対応する。Fig.23 から、Hf の分布は中国地方および四国地方の瀬戸内海側の土砂に特異的な高濃

度が見られた。この辺りの地質帯は領家帯に属し、領家花崗岩は周りの地域に存在している花崗岩よりも地質年代が古い花崗岩が存在している。中国・四国地方の Hf の平均値は 8.94 ppm であるのに対し、最大値は 101.3 ppm となっており (Table 8)、高濃度地域の濃集が他の重元素よりも顕著である。Hf は Zr と同族元素であり挙動が類似する。そのためジルコン中の Zr に Hf が置換して存在する。このため土砂中の Hf の存在量はジルコンの存在量に支配的であると考えられる。またジルコンは HREE を多く含むため、Hf の濃集地点は Yb の元素分布図も高濃度となる傾向が見られた (Fig.20)。ジルコンは風化作用の影響を受けにくい鉱物であるため、中国・四国地方に存在している Hf は地質年代の古い花崗岩や堆積岩が存在していることを示唆する元素として有用であると言える。

### 3-2-4 中国地方の酸性火山岩中の微量元素の挙動

中国地方は塩基性岩および超塩基性岩は存在するものの酸性岩や他の岩相に比べ非常に分布が狭く、酸性火山岩、花崗岩が広く占めている。Rb、Sr の元素分布図を Fig.24、Fig.25 にそれぞれ示した。Fig.24 から、Rb は中国地方の南西部に高濃度地域が広がっている。一方、Fig.25 の Sr の元素分布図では、Rb が高濃度であった地域は低濃度な地域であるという結果となった。中国地方の双方の元素濃度分布図を比較すると、これらの濃度には負の相関が見られた。中国地方における酸性岩地域においては、SiO<sub>2</sub> に富む酸性岩地域において、SiO<sub>2</sub> が増加するにつれ Rb が増加し、Sr が減少するという傾向があることが報告されており、これらの元素分布図はこの傾向を強く反映する結果が得られた。Rb と Sr の分布は酸性岩地域では地質的な特徴が良く見

られ、他地域での酸性岩地域でのこれらの元素が中国地方と同様の特徴的な分布を持つことが期待される。

### 3-2-5 中国・四国地方総括

得られた土砂中の希土類元素を含む 16 種の微量重元素濃度情報を地図に落とし込むことによって広大な範囲の膨大な試料データを元素ごとに 1 枚の地図に視覚化することに成功した。この得られた元素分布図は、広域におよぶ捜査範囲を絞り込み、科学捜査の効率化に寄与することが期待される。そして元素分布図を用いて中国・四国地方の土砂の地域特性化を行った。重希土類元素の分布は地質図と比較した結果、花崗岩の存在と対応が見られた。分布に特異性の大きい W, Hf といった元素は地域特性化を行う際には決定的な指標となり得る有用な元素であることがわかった。Rb, Sr は酸性岩中で存在量の大小が相反しているが、この挙動が元素分布図からも確認することが出来た。本研究では中国・四国地方の土砂の重元素データベースを実際に利用して土砂の地質的特性化を行うことが出来たので、今後もさらに解析地域を拡大していき日本全国のデータベースを完成させていく。

## 第 4 章 全自動放射光粉末 X 線回折法による近畿地方の土砂の特性化

### §1 序

土砂の主成分は鉱物であるが、中でも比重が 2.85 以上である重鉱物は石英や長石類等のような軽鉱物とは異なり、地表には普遍的に存在せずに地質を反映し特徴的に存在する。岩石と重鉱物の関係はすでに明らかになっており、例えば古い堆積岩ではジルコン、高変成度の変成岩では緑簾石、柘榴石、珪線石、酸性火成岩では

普通角閃石、磁鉄鉱、楔石といった鉱物が含まれることが分かっている。限られた地域や岩石の形成時期によって重鉱物組成の相対的割合が大きく変わることはなく、それぞれの層序単元において指紋のように扱うことが可能である。故に堆積岩中で重鉱物は、堆積岩の原岩（起源）を最もよく示すものとして古くからその組成の研究が続けられており、科学捜査においても土砂の起源推定の指標として利用されてきた。我が国は海洋プレートの潜り込む世界有数の地殻変動帯に位置しているため地域によって特徴的な重鉱物組成を持つと考えられる。よって重鉱物を用いることにより、存在の有無や組成から広域の土砂の比較が可能となる。近畿地方は Fig.26 に示すように付加コンプレックス（主に海底堆積物と大陸砕屑物からなる堆積岩）や変成岩、花崗岩など様々な地質が入り組んでいるために重鉱物組成が変化に富むことが予想される。本研究では関東に次いで犯罪が多い近畿地方を解析対象とし、Fig.27 に示した田辺、和歌山、京都および大阪の 3 地域で重鉱物組成による地域特性化を行った。

## §2 実験と分析試料

### 2-1 試料調製

試料は第 2 章 2-1 と同様に、産業技術総合研究所地質調査総合センターからご提供いただいた日本全国 3024 ヶ所の土砂試料を用いた。測定点数は田辺 27 点、和歌山 29 点、京都および大阪 53 点の計 109 点である。

### 2-2 重鉱物同定

2-1 分析試料の重鉱物の同定には第 2 章 2-2-2 と同様の方法で行った。また、その他にチタン鉄鉱 (Il)，磁鉄鉱 (Mag) を無機結晶構造デー

データベース (Inorganic Crystal Structure Database : ICSD) から参照し、同定を行った。

### §3 結果および考察

#### 3-1 近畿地方の同定結果

Fig.28 から分かるように、3 地域に共通して見られた鉱物はジルコン、チタン鉄鉱、緑簾石、緑泥石、角閃石、微量の輝石類であった。また、各地域の回折パターンを比較すると田辺地域ではジルコン、緑泥石、チタン鉄鉱がよく見られ、輝石類、角閃石は微量しか含まれないことが分かった。和歌山地域では緑簾石、緑泥石、輝石類、角閃石がよく見られ、ジルコンはあまり見られなかった。京都および大阪地域では角閃石、緑簾石、チタン鉄鉱が特徴的に見られた。このように3地域の重鉱物組成の特徴を明らかにすることが出来た。

#### 3-2 田辺地域

よく見られたジルコン、緑泥石、チタン鉄鉱の存在の有無・存在量を主な指標に、「Major:● Minor:▲ Trace:+ Not Detected:-」の4段階評価で特徴付けを行い、Table 9のように5つにグルーピングを行うことが出来た。また粉末回折パターンを Fig.29 (a)に示し、Fig.30(a)に示したグルーピングと地質図の相関から重鉱物の起源を推定した。田辺地域は年代が異なる複数の付加コンプレックスから構成されており、各地質体に含まれる岩石も異なってくる。北部の日高川層群は頁岩・砂岩と頁岩の互層が多く、少量の緑色岩類・チャートおよび酸性凝灰岩を伴う。中部の音無川層群・南部の牟婁層群は主に砂岩・泥岩互層であり、礫岩や岩片として酸性火山岩類や花崗岩類が含まれる。これらはいずれも大陸由来の堆積物であるので、海底プレートからの緑色岩やチャートは直接的には含まれない。

田辺層群は泥岩・砂岩と泥岩の互層・砂岩および礫岩からなり、南部ではチャート・酸性火山岩類も含まれる。これらの地質体はいずれも陸からの碎屑物より形成されており、ジルコン (Zir) と緑泥石 (Clo) がよく含まれる Ta 1 グループの母岩に相当する。ジルコン (Zir) は風化に強い鉱物であり、緑泥石 (Clo) は輝石類 (Di, En) や角閃石 (Act) が変質を受けることにより生成されるので、それゆえ現地性の堆積物が風化を受けた結果ジルコン (Zir) と緑泥石 (Clo) が含まれると考えられる。Ta 2 グループはチタン鉄鉱 (II) と緑泥石 (Clo) が含まれるグループである。チタン鉄鉱 (II) は花崗岩 (熊野酸性火成岩類) が起源であり、緑泥石 (Clo) は熊野層群の泥岩や砂岩によるものであると考えられる。Ta 3 グループはチタン鉄鉱 (II) のみを含む。起源は花崗岩であるが、角閃石 (Act) を含まないのはこの酸性火成岩類が花崗斑岩であるため角閃石 (Act) が見られないと考えられる。Ta 4 グループはチタン鉄鉱 (II)、磁鉄鉱 (Mag) を含むグループであるが、地質図上では周辺に火成岩が存在しない。よって音無川層群、牟婁層群中に存在する酸性火山岩の礫岩や岩片が起源であると考えられる。Ta 5 グループは重鉱物が殆ど見られない、もしくは緑泥石 (Clo) のみの特徴的に見られるグループであり、他鉱物の風化が著しいことが分かる。また、Ta 3 グループ以外の全ての試料において軽鉱物である石英 (Qz) が多く見られた。これはこの地域の地質が殆ど堆積岩からなっているため、石英 (Qz) に他鉱物が付着して重液分離の際に重鉱物側に混入したものと考えられる。

#### 3-3 和歌山地域

和歌山地域は角閃石、緑簾石、輝石類を主な指標に Table 10 のように5つにグルーピングを

行うことが出来た。また粉末回折パターンを Fig.29 (b)に示し、Fig.30(b)に示したグルーピングと地質図の相関から重鉍物の起源を推定した。和歌山地域は中央構造線を境に地質が大きく異なる。中央構造線より北部では、領家帯と呼ばれる花崗岩帯が広がり、そのほとんどが角閃石黒雲母花崗岩や黒雲母アダメロ岩である。そのため殆どが角閃石からなる Wa 1 グループは領家帯の花崗岩が起源と考えられる。また北部には他にも中央構造線の断層活動の影響により形成された和泉層群が存在し、主に砂岩・泥岩・礫岩からなるが、しばしば酸性凝灰岩層が含まれている。中央構造線より南には田辺地域から続く日高川層群と、三波川帯と呼ばれる変成帯が存在する。三波川帯は海洋プレートの沈み込みにより形成された変成帯であり、北部は高圧型変成岩類、南部は弱変成を受けた火山岩類付加コンプレックスからなる。日高川層群は先述の通り主に砂岩と頁岩の互層から構成されており、和歌山では日高川層群の北部には緑色岩類やチャート、酸性凝灰岩が含まれているが、南部ではそれらの岩石が含まれる量は少量である。緑泥石・緑簾石をよく含み、輝石類や角閃石も見られる Wa 2 グループは地質との相関から、緑泥石・緑簾石は三波川変成帯の変成岩、また日高川層群の北側に含まれる緑色岩が起源であり、輝石類、角閃石は和泉層群や日高川層群に含まれる凝灰岩由来であると考えられる。また Wa 3 グループは、緑簾石や角閃石の起源は Wa 2 グループと同様であるが、Wa 2 グループにはあまり見られないジルコンを多く含む。これは、もともとの起源は領家帯の花崗岩であるが、地形の影響により農集したものと考えられる。Wa 4 グループは輝石類・角閃石がよく見られ、緑簾石も含まれる。起源は三波川変成帯南部の火山岩類付加コンプレックスであると考え

られるが、緑簾石も含まれるのは先述の通りこの岩体が弱変成作用を受けたためであると言える。Wa 5 グループは重鉍物を殆ど含まず、田辺の Ta 5 グループ同様に日高川層群など地層中に凝灰岩や緑色岩があまり存在しないためであると考えられる。

#### 3-4 京都および大阪地域

京都および大阪地域は地質が複雑なために、各試料の粉末回折パターンのみから類似したものをまとめるのが困難であった。そこでよく見られた角閃石、チタン鉄鉍、緑簾石と地層の特徴を指標に Table 11 のように 5 つにグルーピングを行った。また粉末回折パターンを Fig.29(c)に示し、Fig.30(c)に示したグルーピングと地質図の相関から重鉍物の起源を推定した。この地域に分布している火山岩類は花崗岩の貫入とほぼ同時期もしくはやや先行して活動したもので、火山岩類の組成は花崗岩と似ているため、これらは同源のマグマより形成されたとみなされている。火山岩は主に流紋岩質の溶結凝灰岩や火砕岩からなる。KyOs 1 グループに特徴的に見られる角閃石、チタン鉄鉍はこれらの火山岩と花崗岩が起源であると考えられる。緑簾石は花崗岩貫入の際の変成作用の影響により生じたと考えられる。また山陽帯の花崗岩は主に黒雲母花崗岩であるため、KyotoOsaka 13 や KyotoOsaka 21 のように明らかに母岩が試料採取地点の近くに存在するにも関わらず、角閃石があまり含まれない場合もある。しかし場所により KyotoOsaka 3 のように角閃石を含む花崗岩も産出する。また花崗岩の貫入に伴い変成作用を受けている岩体があり、特に南東側には片麻岩が存在する。KyOs 2 グループに角閃石と雲母が特徴的に見られるのはこのように存在する片麻岩の影響であると考えられる。KyOs 3 グループは

角閃石とチタン鉄鉱を多く含むが、地質の違いから KyOs1 グループとは異なるグループとした。KyOs1 は流紋岩、花崗岩から直接的に角閃石やチタン鉄鉱が供給される。それに対し、KyOs3 では完新世海成堆積岩類からなり、この地質は火成岩以外にも周囲の異なる地質から（緑簾石やチャートなど）様々な鉱物の供給を受けている。グルーピングの表のみでは KyOs 1 グループとの差は一見見出すことが困難であるが、KyOs3 グループには KyOs1 よりもより緑簾石を含む試料や重鉱物よりも石英を多く含む試料が存在する。京都および大阪地域の付加コンプレックスは、田辺・和歌山地域とは異なり異地性岩体のチャートや玄武岩を含む。この丹波帯と呼ばれる地質帯を構成する地層群を丹波層群と呼び、年代と岩相の異なる地層の組み合わせから I 型地層群と II 型地層群に分けられる。I 型地層群は三畳紀～ジュラ紀までのチャート・形質頁岩とジュラ紀中～新世の付加コンプレックス（碎屑岩層、凝灰質頁岩、砂岩泥岩互層）からなり、時に緑色岩類をはさむ。II 型地層群は石炭紀～ペルム紀の玄武岩、チャート、三畳紀～ジュラ紀の付加コンプレックス（碎屑岩類、泥質岩を主とし砂岩・礫岩を伴う）からなり、礫岩の礫には酸性火山岩や火砕岩の礫も多い。KyOs 4 グループは、重鉱物はわずかしか含まれないので、丹波帯 I 型地層群が母岩に相当すると考えられる。KyOs 5 グループは閃石、緑簾石がよく見られ、輝石類、緑泥石も含まれ、丹波帯 II 型地層群が母岩に相当すると考えられる。なお緑簾石が含まれるのは玄武岩が海底で弱変成を受けたためであると考えられる。

#### §4 結論

放射光粉末 X 粉末回折によって近畿地方の重鉱物組成を明らかにし、田辺・和歌山・京都お

よび大阪の 3 地域間にも重鉱物組成に違いがあることが分かった。また同一地域内においても、よく見られたこれらの鉱物を指標に地質との相関から細かな特性化を行うことが出来た。本法により求めた重鉱物組成により日本の土砂を特性化し、科学捜査における土砂の異同識別に有用なデータベースを構築することが可能であることを示すことが出来た。今後は解析地域を中部地方に広げて近畿地方との相関を考察すると共に、本研究の結果も踏まえて近畿地方の重元素組成についても比較をし、解析を進めたい。

#### 第 5 章 結びと今後の展望

以上のようにして、1 年半という短期間であったが、着実かつ画期的な成果が得られた。3024 試料すべてについて、放射光粉末回折と放射光高エネルギー蛍光 X 線分析の測定を行うには、あと 2 年程度かかり、データベースの完成は、3 年後の予定である。しかしながら、すでに半分のデータの収集が完了しており、このまま研究を続けて実施するので、今後の展望は明るい。本データベースが完成すると、世界初の放射光 X 線分析に基づく、データベースとして、欧米の模範ともなるデータベースが完成するであろう。また、国内では、警察の捜査機関にデータベースを提供することで、広域犯罪に対応可能な、迅速な土砂の起源分析を可能にするであろう。その結果、捜査機関から、SPring-8 に分析試料を送付すれば、必要なデータが迅速に収集できる体制を構築する計画である。我々の研究が完成すれば、一般市民の安全安心に大きく貢献できることかが、今後も鋭意研究をすすめていきたいと思う。終わりに、財団法人社会安全研究財団からの助成金のおかげで、きわめて順調に成果が得られたことに対し、深く感謝申しあげる次第である。

## 研究成果発表1覧

### 学会発表

1. 日本地球惑星科学連合 2011 年大会  
「放射光 X 線分析による日本全国の土砂試料の重鉍物・重元素データベースの開発」古谷俊輔, 黄嵩凱, 鈴木裕子, 河野由布子, 阿部善也, 中井泉, 大坂恵一, 松本拓也, 今井登, 二宮利男  
2011 年 5 月 26 日.
2. 第 47 回 X 線分析討論会  
「日本全国の土砂の法科学データベース作成のための放射光 X 線分析法の検討」古谷俊輔, 黄嵩凱, 前田一誠, 岩井桃子, 阿部善也, 中井泉, 大坂恵一, 松本拓也, 今井登, 二宮利男 2011 年 10 月 28 日.
3. 日本法科学技術学会 第 17 回学術集会  
「放射光 X 線分析を用いた日本全国土砂試料の異同識別法の開発とデータベースの構築」古谷俊輔, 黄嵩凱, 鈴木裕子, 前田一誠, 岩井桃子, 阿部善也, 中井泉, 大坂恵一, 松本拓也, 今井登, 二宮利男 2011 年 11 月 18 日.
4. 第 25 回日本放射光学会年会  
「放射光 X 線分析による日本全国の土砂の特性化と法科学データベースの作成」中井泉, 古谷俊輔, 黄嵩凱, 前田一誠, 岩井桃子, 阿部善也, 大坂恵一, 松本拓也, 今井登, 二宮利男 2012 年 1 月 9 日.
5. 日本分析化学会 第 72 回分析化学討論会  
「高エネルギー放射光蛍光 X 線分析法による法科学土砂データベースの開発 - 中国・四国地方 -」前田一誠, 黄嵩凱, 古谷俊輔, 大坂恵一, 伊藤真義, 太田充恒, 二宮利男, 阿部善也, 中井泉 2012 年 5 月 19 日.
6. 日本分析化学会第 61 年会  
「高エネルギー放射光蛍光 X 線分析による科学捜査データベース作成のための土砂定量法の開

発と応用」古谷俊輔, 黄嵩凱, 前田一誠, 大坂恵一, 伊藤真義, 太田充恒, 今井登, 二宮利男, 阿部善也, 中井泉 2012 年 9 月 19 日.

### 論文発表

1. “Quantitative Analysis of Trace Heavy Elements in Geological Samples utilizing Synchrotron Radiation High-Energy (116 keV) X-ray Fluorescence Analysis for Forensic Investigation.” W.S.K. Bong, I. Nakai, S. Furuya, H. Suzuki, Y. Abe, K. Osaka, T. Matsumoto, M. Itou, N. Imai and T. Ninomiya, *Chemistry Letters*, **40**, 1310-1312 (2011).
2. “Development of Heavy Mineral and Heavy Element Database of Soil Sediments in Japan Using Synchrotron Radiation X-ray Powder Diffraction and High-Energy (116 keV) X-ray Fluorescence Analysis: (1) Case Study of Kofu and Chiba Region.” W.S.K. Bong, I. Nakai, S. Furuya, H. Suzuki, Y. Abe, K. Osaka, T. Matsumoto, M. Itou, N. Imai and T. Ninomiya, *Forensic Science International*, **220**, 33-49 (2012).
3. 「科学捜査のための高エネルギー放射光蛍光 X 線分析法による土砂試料中の微量重元素の定量法の開発」古谷俊輔, 黄嵩凱, 前田一誠, 鈴木裕子, 阿部善也, 大坂恵一, 伊藤真義, 太田充恒, 二宮利男, 中井泉, 『X線分析の進歩』, **43**, 341-354 (2012).
4. 「放射光の鑑識科学への応用」, 中井泉, 『理大科学フォーラム』, **2011** (9), 11-14 (2011).

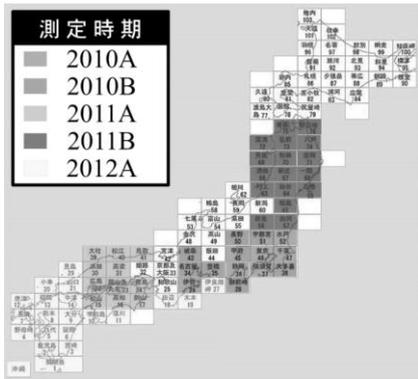


Fig.1 2012年9月までの測定の進捗状況

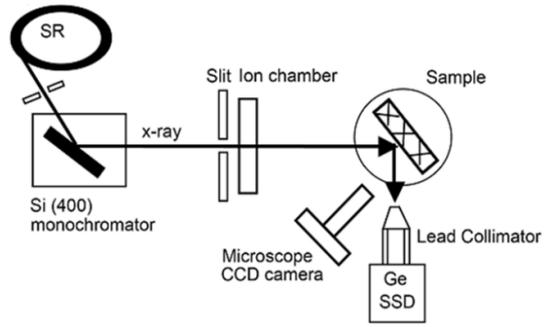


Fig.2 SPring-8 BL08W HE-SR-XRF 装置構成図

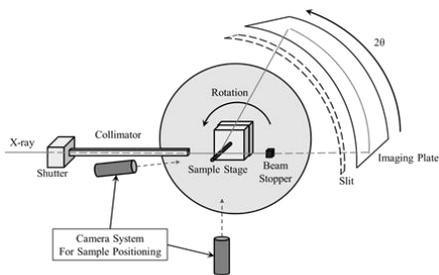


Fig.3 SPring-8 BL19B2 SR-XRD

装置構成図

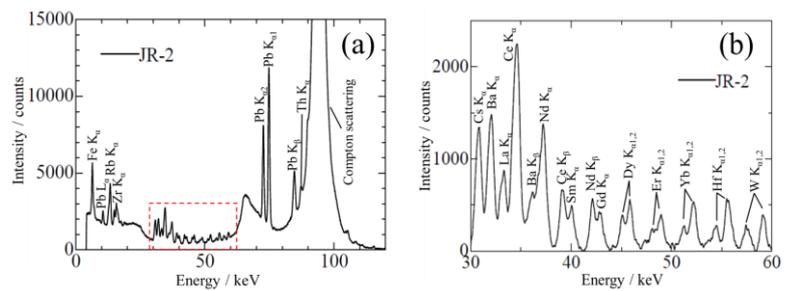


Fig.4 岩石標準 JR-2 の HE-SR-XRF スペクトル

(a) 全体図, (b) 拡大図

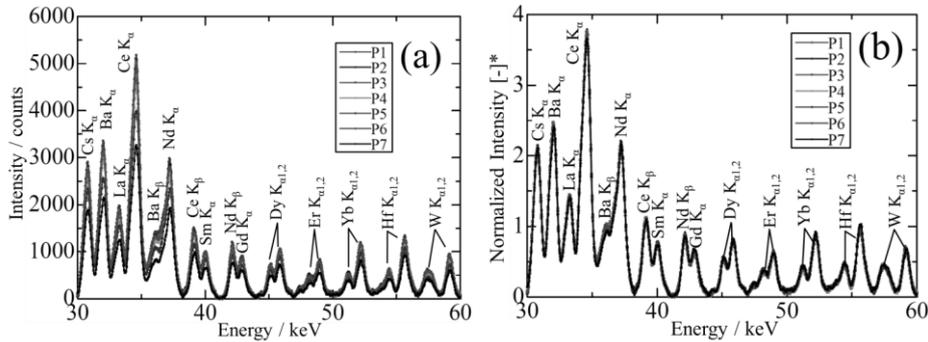


Fig.5 デッドタイム別測定箇所7点の HE-SR-XRF スペクトル

(a)Compton 散乱線による規格化なし, (b) 規格化あり

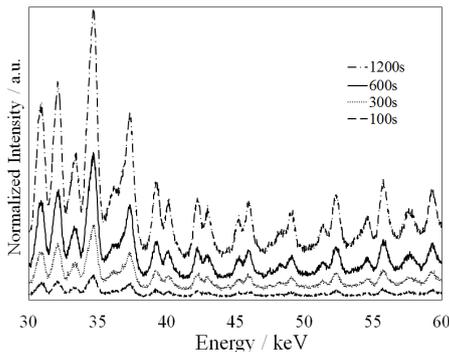


Fig.6 岩石標準 JR-2 の時間別 HE-SR-XRF スペクトル

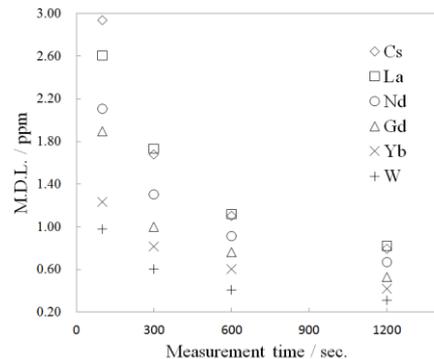


Fig.7 Cs, La, Nd, Gd, Yb, W の時間別の検出下限

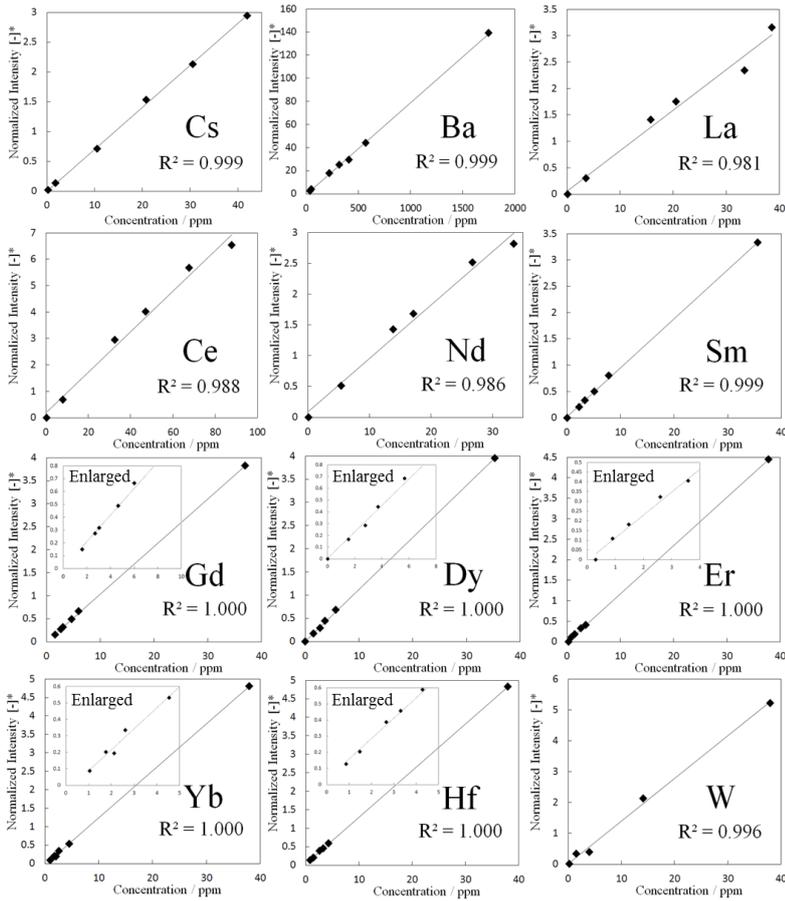


Fig.8 標準試料各種によって作成した Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Hf, W の検量線

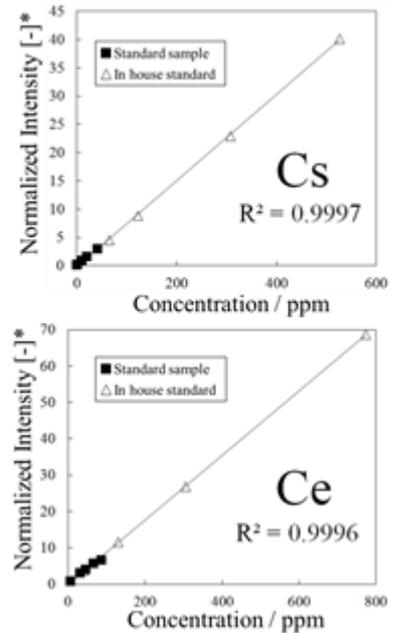


Fig.9 Cs, Ce の標準試料, 自作試料による検量線

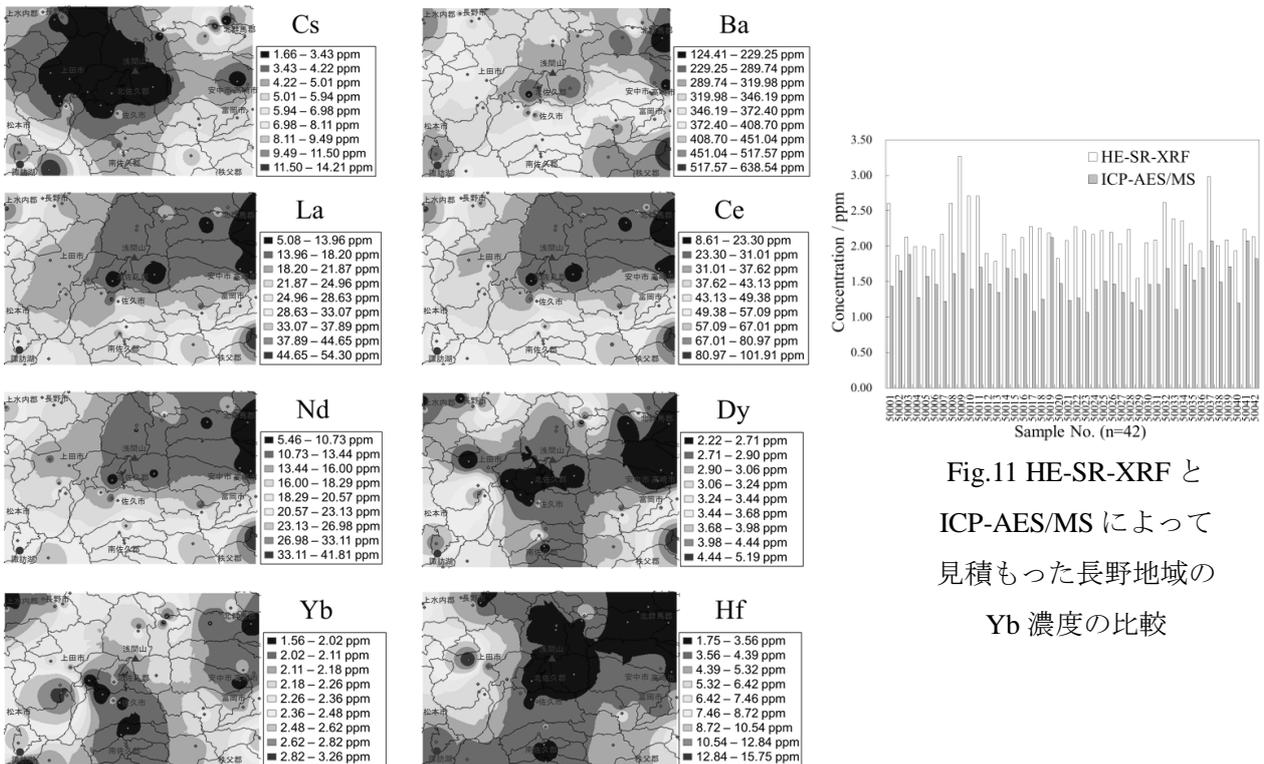


Fig.10 長野地域の Cs, Ba, La, Ce, Nd, Dy, Yb, Hf の元素分布図

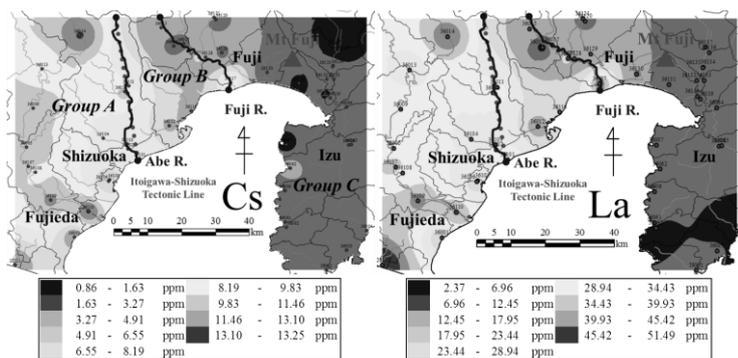


Fig.12 静岡地域のCsとLaの元素分布図

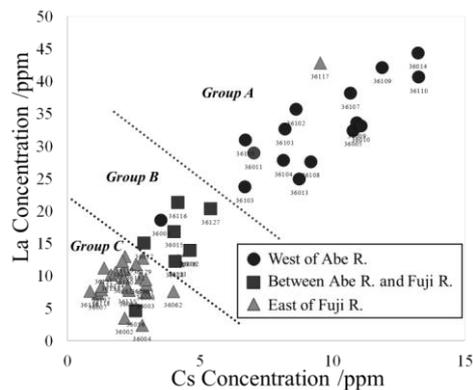


Fig.13 静岡地域土砂試料におけるCs-La濃度

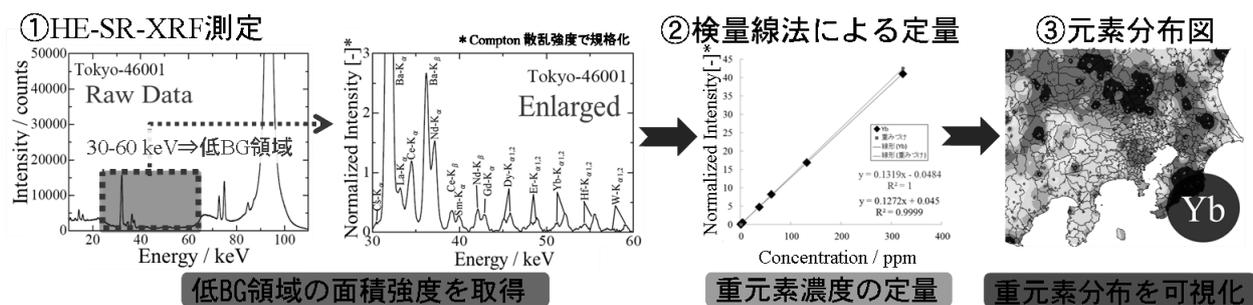


Fig.14 土砂データベース作成のためのHE-SR-XRFの解析手順

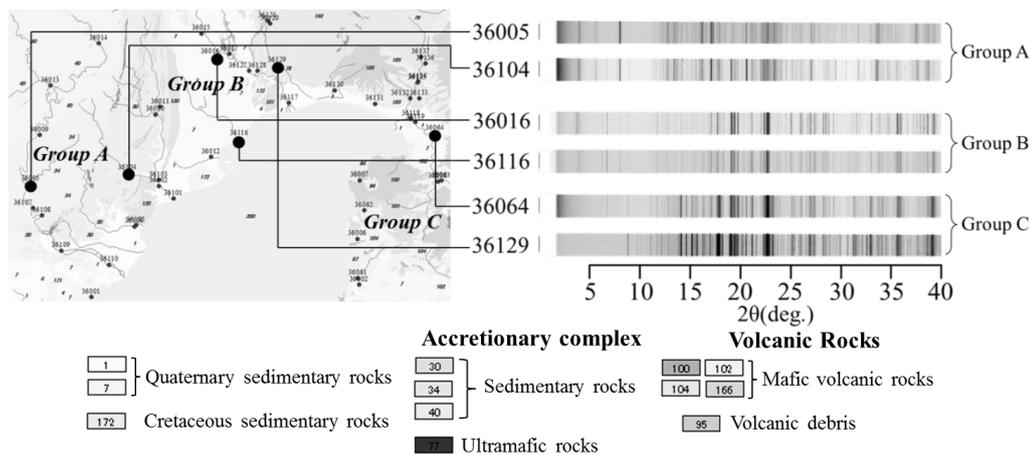


Fig.15 静岡地域の地質図と静岡地域の試料6点のIP写真

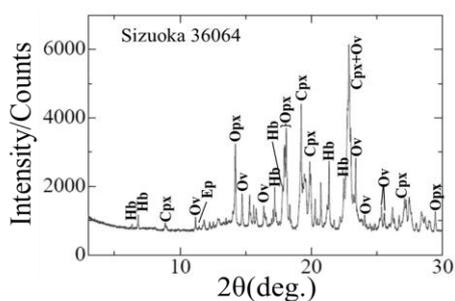


Fig.16 静岡地域の試料36064の回折パターン

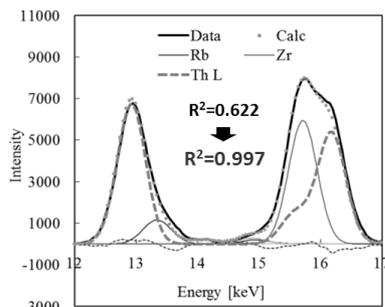


Fig.17 Th L線のピーク分離

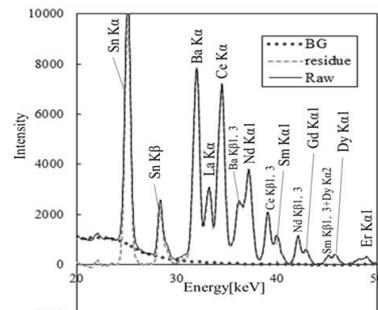


Fig.18 Sn K線のモデル法によるバックグラウンド除去

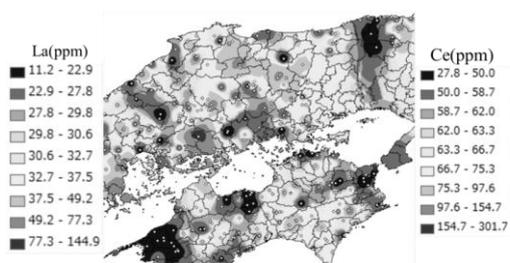


Fig.19 中国・四国地方の元素分布図 (左 : La 右 : Ce)

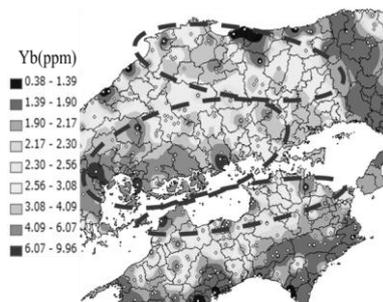


Fig.20 中国・四国地方の Yb の元素分布図



Fig.21 中国・四国地方の地質図

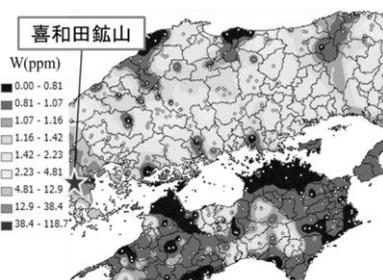


Fig.22 中国・四国地方の W の元素分布図

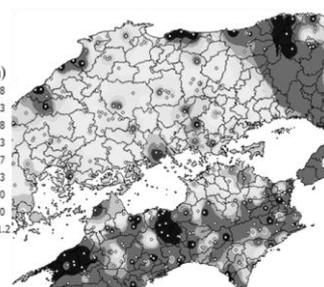


Fig.23 中国・四国地方の Hf の元素分布図

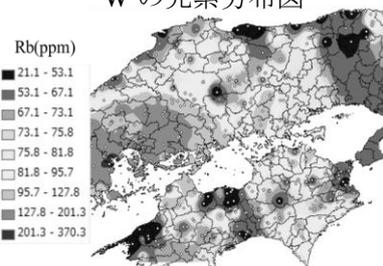


Fig.24 中国・四国地方の Rb の元素分布図

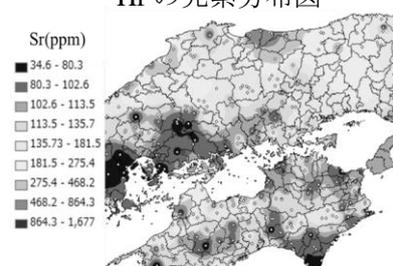


Fig.25 中国・四国地方の Sr の元素分布図

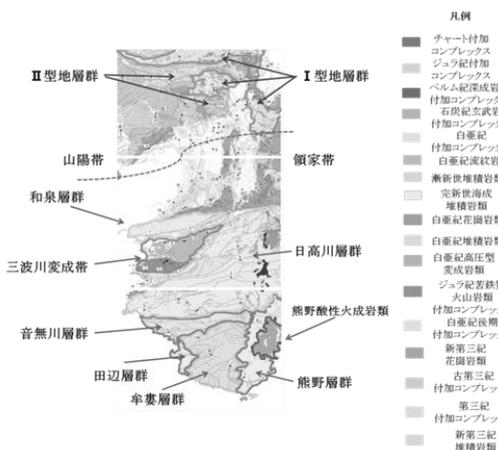
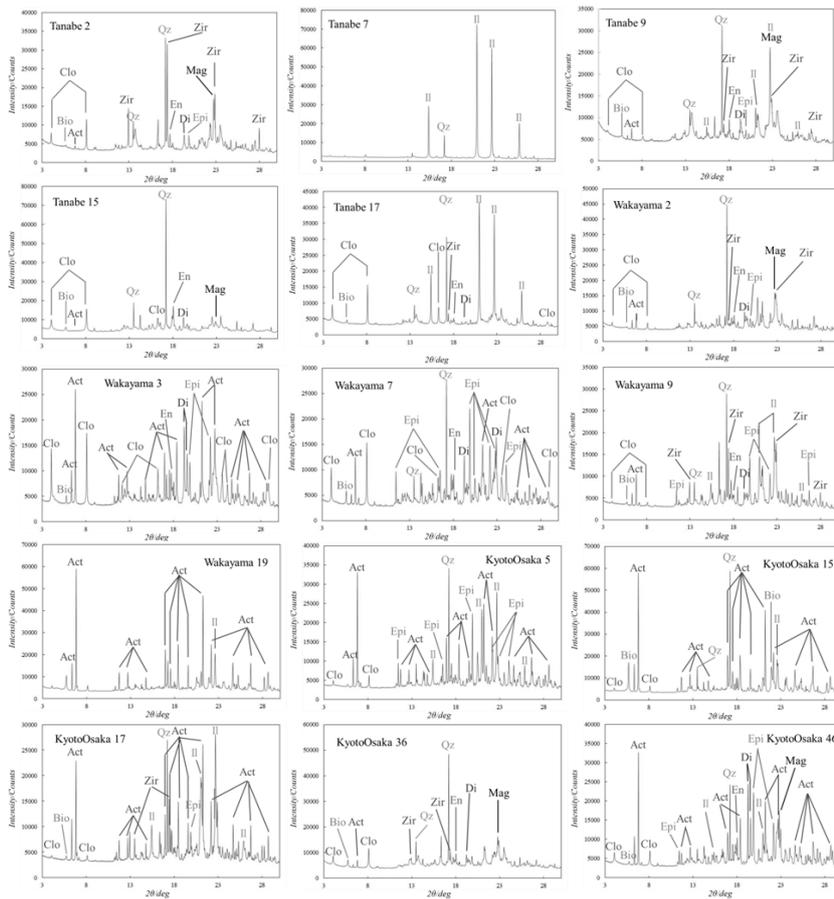


Fig.26 近畿地方の地質



Fig.27 解析対象地域



Zir:ジルコン Il:チタン鉄鉱 Epi:緑簾石 Clo:緑泥石  
 Act:角閃石 Di:単斜輝石 En:斜方輝石 Bio:雲母 Mag:磁鉄鉱

Fig.28 田辺・和歌山・京都および大阪の同定結果

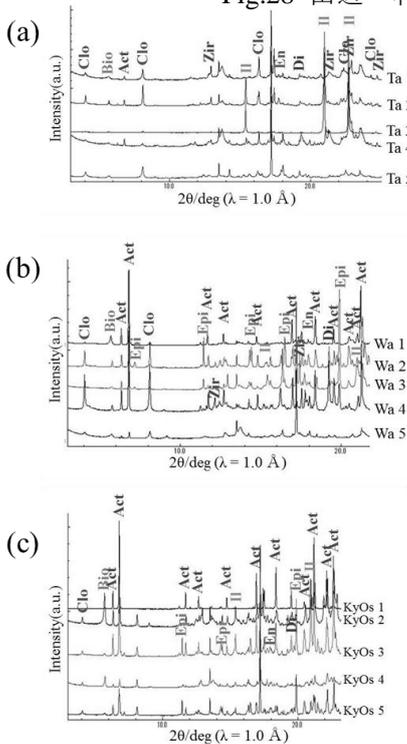


Fig.29 粉末回折パターンと同定結果  
 (a) 田辺 (b) 和歌山 (c) 京都および大阪

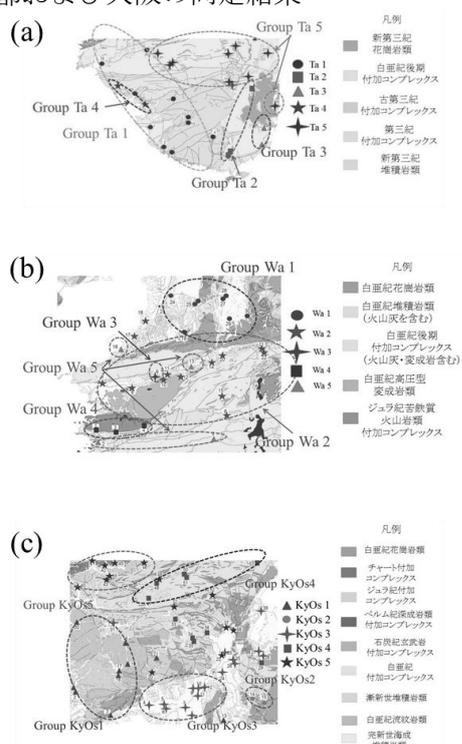


Fig.30 各地域の地質図とグルーピング  
 (a) 田辺 (b) 和歌山 (c) 京都および大阪

Table 1 Compton 散乱線によって規格化した各元素の強度と生データの比較(n=7)

Elements	RSD (%)	
	Row data	Normalized data by Comp.
Cs	12.24	1.46
Ba	13.79	2.20
La	13.27	1.85
Ce	13.11	0.85
Nd	13.80	1.70
Sm	12.42	3.06
Gd	9.51	4.42
Er	10.93	3.06
Dy	11.55	3.70
Yb	10.60	2.92
Hf	10.61	2.96
W	17.43	7.88

Table 2 岩石標準 JR-2 により見積もった M.D.L.

Elements	I <sub>p</sub> / counts	I <sub>b</sub> / counts	Concentration / ppm	M.D.L. / ppm
Cs	1299.68	593.13	25.00	1.41
Ba	1461.15	557.25	39.50	1.91
La	767.33	523.27	16.30	1.46
Ce	2131.39	498.98	38.80	1.22
Nd	1195.80	452.74	20.40	1.09
Sm	345.25	432.87	5.63	1.02
Gd	415.48	418.43	5.83	0.86
Dy	545.72	417.48	6.63	0.74
Er	357.22	425.96	4.36	0.76
Yb	440.65	458.38	5.33	0.78
Hf	437.27	549.55	5.14	0.83
W	283.20	752.26	1.80	0.52

Table 4 HE-SR-XRF による長野地域の土砂の Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Hf, W の定量値

Sample No.	Concentration / ppm											
	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb	Hf	W
50001	10.76	280.34	25.53	51.12	22.00	5.19	4.72	4.19	2.35	2.61	3.70	3.08
50002	3.55	306.50	22.63	44.18	20.51	4.44	3.74	2.95	1.52	1.87	3.85	1.44
50003	14.21	383.19	28.63	55.43	26.84	6.04	4.93	3.37	1.61	2.13	4.30	1.05
50004	4.19	385.85	23.49	42.88	18.15	3.83	3.22	2.55	1.59	2.00	2.65	1.19
50005	3.65	332.80	19.31	39.49	19.25	4.66	3.44	3.40	1.95	2.00	3.79	0.81
50006	4.90	397.56	32.74	64.38	25.89	5.76	4.24	2.79	1.40	1.95	4.50	1.24
50007	8.80	490.21	37.73	67.41	25.97	4.84	3.82	2.99	1.51	2.17	5.17	2.00
50008	8.30	638.87	54.34	102.35	41.84	8.74	6.40	5.19	2.51	2.61	7.89	1.69
50009	2.90	348.82	22.28	43.88	21.10	4.44	4.68	4.61	2.81	3.27	6.02	1.99
50010	3.10	365.91	20.34	38.12	15.44	3.08	3.24	3.49	2.06	2.71	5.40	1.38
50011	5.39	319.16	21.10	40.69	17.42	3.37	3.47	3.36	2.00	2.71	6.70	3.63
50012	3.08	294.37	17.54	32.70	14.36	2.92	2.98	2.40	1.42	1.90	4.37	0.87
50013	3.18	355.20	21.07	38.00	16.33	3.66	2.97	2.64	1.52	1.78	4.27	0.90
50014	2.64	271.14	12.65	23.57	11.40	2.85	2.62	2.56	1.33	2.17	2.66	0.56
50015	4.81	484.44	27.75	49.49	19.28	3.41	3.37	2.98	1.48	1.95	4.00	0.72
50016	1.66	210.00	9.70	16.99	9.05	2.24	2.56	2.57	1.67	2.12	2.34	n.d.
50017	6.07	486.64	27.62	46.01	20.46	4.00	3.84	3.46	1.96	2.28	6.22	1.54
50018	5.29	379.44	16.08	27.85	11.09	2.43	2.79	2.79	1.72	2.25	3.47	0.48
50019	5.09	343.05	24.25	48.90	19.19	4.13	3.80	3.71	2.11	2.18	3.86	3.45
50020	4.90	494.03	22.95	38.42	14.67	2.65	2.69	2.76	1.75	1.82	4.13	0.74
50021	3.49	364.94	20.27	36.49	13.68	2.62	2.76	2.22	1.57	2.08	3.70	0.69
50022	6.04	439.86	25.36	45.86	17.38	4.31	3.35	3.36	1.84	2.27	4.96	1.08
50023	3.33	387.03	19.87	33.65	13.07	2.34	2.05	2.40	1.73	2.22	15.76	0.75
50024	2.94	370.09	21.16	38.17	14.84	3.39	3.15	2.76	2.01	2.16	3.96	0.90
50025	2.21	265.51	11.78	20.37	10.47	2.35	2.51	2.62	1.59	2.21	2.67	0.60
50026	2.30	248.31	11.58	19.94	9.23	2.32	2.24	2.59	1.79	2.20	4.23	n.d.
50027	n.d.	165.63	6.82	11.78	6.46	1.47	2.09	2.26	1.58	2.03	2.03	n.d.
50028	5.13	517.06	48.30	91.92	30.35	6.13	3.97	3.02	2.14	2.24	8.47	1.73
50029	4.45	460.60	29.57	51.05	18.23	3.26	2.62	2.46	1.69	1.55	6.80	4.45
50030	5.26	415.22	28.48	51.38	19.74	3.99	3.28	2.56	1.43	2.05	4.84	0.96
50031	2.82	325.15	23.24	41.85	16.95	3.69	3.12	2.86	1.59	2.09	4.90	0.65
50032	3.71	363.45	18.76	35.28	16.52	3.74	4.13	4.32	2.71	2.61	3.01	1.78
50033	2.46	281.58	21.03	39.32	17.71	4.04	4.22	3.91	2.08	2.39	3.13	3.56
50034	2.52	279.08	15.01	24.45	10.40	2.76	3.18	2.86	1.74	2.36	2.88	n.d.
50035	4.13	377.89	16.72	27.83	12.45	2.95	3.21	2.73	1.74	2.04	3.63	0.68
50036	2.43	291.53	14.40	25.43	11.22	2.25	2.67	2.56	1.69	1.93	2.88	n.d.
50037	7.02	350.15	21.15	31.83	17.22	3.88	4.82	4.39	2.66	2.98	5.62	1.01
50038	4.20	239.63	12.48	21.16	10.12	2.44	2.62	2.48	1.74	2.01	2.94	0.26
50039	13.19	411.03	19.60	31.40	13.28	2.79	3.00	3.19	1.96	2.09	3.00	1.98
50040	n.d.	124.26	5.07	8.59	5.45	1.42	2.39	2.26	1.49	1.93	1.75	0.69
50041	1.98	316.40	16.56	31.67	14.80	2.94	3.04	2.83	1.97	2.24	3.05	0.41
50042	5.84	392.52	25.45	48.20	20.48	4.71	3.85	2.81	1.77	2.13	4.06	1.11

n.d.: not detected

Table 3 岩石標準 JR-2 の検量線法により算出した定量値と認証値との比較 (岩石標準 JR-2 の 4 回測定)

Element	HE-SR-XRF <sup>a)</sup>		ICP-AES / MS
	Concentration / ppm	RSD (%)	
Cs	25.48 ± 1.38	2.72	25
Ba	38.42 ± 3.22*	4.19	39.5
La	13.65 ± 1.90	6.94	16.3
Ce	36.43 ± 2.04	2.80	38.8
Nd	17.60 ± 2.77	7.86	20.4
Sm	5.55 ± 0.39	3.48	5.63
Gd	5.27 ± 0.90	8.52	5.83
Dy	6.39 ± 0.74	5.78	6.63
Er	5.01 ± 0.45	4.53	4.36
Yb	5.26 ± 1.02	9.69	5.33
Hf	5.49 ± 0.42	3.85	5.14
W	2.73 ± 0.27	4.91	1.8

a) Mean ± SD (n=4)

\*) outside the range of calibration curve

Table 5 長野地域の土砂試料における 12 元素の HE-SR-XRF と ICP-AES/MS から見積もった濃度の 平均値の比較 Gd, Dy, Er, Yb, Hf, W の定量値

Elements	HE-SR-XRF	ICP-AES/MS
Cs	4.80	2.93
Ba	356.06	303.52
La	21.91	12.09
Ce	39.99	23.18
Nd	16.91	13.36
Sm	3.63	3.01
Gd	3.38	2.97
Dy	3.05	2.72
Er	1.83	1.56
Yb	2.20	1.51
Hf	4.47	1.49
W	1.41	-*

\*) Not analysed

Table 6 ピーク強度から見積もった 混合した標準鉱物の組成

Group No.	Mixing mineral	Weight ratio	d spacing / Å	Result
A	Olivine	1:1	2.4627	53:47
	Cpx		2.9920	
B	Hb	2:1:1	2.6940	47:27:26
	Opx		3.1556	
	Cpx		2.9890	
C	Hb	1:1:1	2.6942	30:33:37
	Opx		3.1560	
	Cpx		2.9903	
D	Olivine	1:1:1	2.4626	37:39:23
	Cpx		2.9907	
	Spinel		2.4391	

Hb, Horn blende; Opx, Orthopyroxene; Cpx, Clinopyroxene

Table 7 SR-XRD と SEM/EDS によるデータベース試料 4 点の重鉱物組性の比較

Sample		SR-XRD						SEM-EDS*1									
		Hb	Opx	Cpx	Ep	Ch	Ov	Zi	etc	Hb	Opx	Cpx	Ep	Ch	Ov	Zi	etc
Sizuoka	36004	10	25	48	10	*2	8	10	32	34	6	5	13				
Yokosuka	37006	3	20	30	7	10	30	19	10	25	14	21	10				
Kofu	45026	40	25	11	6		7	11	38	24	3		12	23			
Kofu	45030	10	44	37			8		2	44	45	8	1				

Abbreviation: Hb, Horn blende; Opx, Orthopyroxene; Cpx, Clinopyroxene; Ep, Epidote; Ch, Chlorite; Ov, Olivine; Zi, Zircon; etc, other minerals

\*1 Particle count % \*2 Blank: Heavy minerals were not detected.

Table 8 中国・四国地方 (n=305) にお

ける W, Hf の最大値, 平均値, 中央値

データベース試料 4 点の重鉱物組性の比較

Conc. /ppm	Max	Mean	Median
W	122.6	1.94	1.07
Hf	101.3	8.94	6.28

Table 9 田辺における重鉱物 組成によるグルーピング

Soil NO.	Soil samples NO.	Di	En	Act	Il	Epi	Clo	Bio	Zir	Mag	Group No.
1	W19	-	-	●	▲	-	-	-	-	-	Wa1
2	W25	-	-	●	▲	-	-	-	-	-	
3	W24	-	-	●	▲	-	-	-	+	-	
4	W26	-	-	●	▲	-	-	-	+	-	
5	W27	-	-	●	▲	-	-	-	+	-	
6	W28	-	-	●	▲	-	-	-	+	-	
7	W29	-	-	●	▲	-	-	-	+	-	
8	W30	-	-	●	▲	-	-	-	+	-	
9	W6	▲	▲	▲	▲	▲	+	+	-	-	Wa2
10	W7	▲	▲	▲	+	●	●	+	+	+	
11	W8	▲	+	▲	-	●	▲	+	+	-	
12	W10	▲	-	●	-	●	+	+	+	-	
13	W11	▲	▲	▲	-	▲	▲	▲	▲	-	
14	W12	▲	▲	+	-	▲	▲	▲	▲	-	
15	W14	▲	▲	▲	-	▲	▲	+	+	-	
16	W15	▲	▲	▲	-	▲	▲	+	+	-	
17	W17	-	+	+	-	+	+	+	+	-	
18	W18	+	-	●	▲	▲	▲	+	-	▲	
19	W20	▲	▲	▲	-	▲	▲	+	+	+	
20	W21	▲	▲	●	-	▲	●	+	+	+	
21	W22	▲	●	▲	-	●	▲	+	-	+	
22	W9	+	+	+	▲	▲	+	+	▲	▲	Wa3
23	W1	●	▲	●	-	▲	●	+	-	-	Wa4
24	W3	●	▲	●	-	▲	●	+	-	-	
25	W4	●	+	▲	-	▲	+	+	-	+	
26	W2	+	+	+	-	+	+	+	+	▲	Wa5
27	W5	+	+	+	-	-	+	+	-	-	
28	W13	+	+	+	-	+	▲	+	+	-	
29	W16	-	+	+	▲	+	+	+	▲	▲	
30	W23										no data

Major:● Minor:▲ Trace:+ Not Detcted:-

Di:単斜輝石 En:斜方輝石 Act:角閃石 Il:チタン鉄鉱  
Epi:緑簾石 Clo:緑泥石 Bio:雲母 Zir:ジルコン Mag:磁鉄鉱

Table 10 和歌山における重鉱物 組成によるグルーピング

Soil NO.	Soil samples NO.	Di	En	Act	Il	Epi	Clo	Bio	Zir	Mag	Group No.
1	T1	+	+	+	-	-	▲	+	▲	-	Ta1
2	T2	+	+	+	-	+	▲	+	●	▲	
3	T3	+	+	+	+	+	▲	+	●	▲	
4	T4	+	+	+	-	+	▲	+	▲	-	
5	T10	+	+	+	-	-	+	+	▲	▲	
9	T12	+	+	+	-	-	+	+	▲	+	
10	T13	+	+	+	-	-	▲	+	+	-	
6	T14	+	+	+	-	-	▲	+	▲	-	
7	T19	+	+	+	-	+	+	+	▲	+	
8	T20	+	+	+	-	+	+	+	+	▲	
11	T5	+	+	+	●	-	▲	+	▲	-	Ta2
12	T6	+	+	+	●	+	●	+	+	+	
13	T17	+	+	+	●	-	▲	+	+	+	
14	T7	-	-	-	●	-	-	-	-	-	Ta3
15	T8	-	-	-	●	-	-	-	-	-	Ta3
16	T9	+	+	+	▲	+	+	+	+	●	Ta4
17	T11	+	+	+	▲	+	+	+	●	●	
18	T15	+	+	+	-	-	▲	+	-	+	Ta5
19	T16	-	-	-	-	-	▲	-	-	-	
20	T18	+	+	+	-	+	▲	+	-	+	
21	T21	+	+	+	-	-	+	+	-	+	
22	T22	+	+	+	-	-	+	+	-	+	
23	T23	+	+	+	-	-	+	+	+	+	
24	T24	+	+	+	-	-	+	+	-	+	
25	T25	+	+	+	-	+	▲	+	+	+	
26	T26	+	+	+	-	+	▲	+	-	-	
27	T27	+	+	+	-	+	▲	+	-	+	

Major:● Minor:▲ Trace:+ Not Detcted:-

Di:単斜輝石 En:斜方輝石 Act:角閃石 Il:チタン鉄鉱  
Epi:緑簾石 Clo:緑泥石 Bio:雲母 Zir:ジルコン Mag:磁鉄鉱

Table 11 京都および大阪における重鉱物組成によるグルーピング

NO.	Soil samples NO.											Group No.	NO.	Soil samples NO.											Group No.		
		Di	En	Act	Il	Epi	Clo	Bio	Zir	Mag	Di				En	Act	Il	Epi	Clo	Bio	Zir	Mag					
1	KO1	+	+	+	●	+	+	+	+	+		KyOs1	30	KO29	+	+	+	+	+	+	+	-	-		KyOs4		
2	KO2	+	+	+	●	▲	+	+	+	+			31	KO33	+	+	▲	+	+	+	+	+	+				
3	KO3	-	-	●	+	-	-	-	-	-			32	KO34	+	+	▲	▲	+	+	+	+	+	+			
4	KO13	-	-	+	●	+	-	+	+	+			33	KO35	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-		
5	KO16	+	+	▲	▲	+	+	+	+	▲	●		34	KO36	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
6	KO17	+	+	●	●	+	+	+	+	▲	-		35	KO47	+	+	▲	▲	+	+	+	+	+	▲			
7	KO18	+	+	▲	▲	+	+	+	+	+	-		36	KO48	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
8	KO19	+	+	●	●	+	+	+	+	▲	+		37	KO50	+	+	+	+	+	+	▲	+	+	+	+		
9	KO21	-	-	+	●	+	-	-	-	+			38	KO51	+	+	+	-	+	+	+	-	-	-			
10	KO30	+	+	▲	▲	+	+	+	+	+	+		39	KO53	+	+	▲	+	+	+	+	+	-	-			
11	KO14	+	+	▲	▲	+	+	+	+	▲	+	KyOs2	40	KO20	+	+	▲	+	+	+	+	-	-				
12	KO15	+	+	●	+	+	+	+	+	+	-		41	KO22	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
13	KO4	+	+	●	▲	+	+	+	+	+	●		42	KO32	▲	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
14	KO5	+	+	●	▲	+	+	+	+	+	+		43	KO37	▲	+	▲	+	+	+	+	+	+	▲			
15	KO6	+	+	●	▲	+	+	+	+	+	+		44	KO38	+	+	▲	+	+	+	+	+	+	▲			
16	KO7	+	+	▲	▲	+	+	+	+	▲	+		45	KO40	▲	+	▲	+	+	+	+	-	+	▲			
17	KO8	-	-	●	▲	+	+	+	+	+	-		46	KO41	+	+	▲	▲	+	+	+	-	●			KyOs5	
18	KO9	+	+	▲	▲	+	+	+	+	+	-		47	KO42	▲	+	●	+	+	+	+	+	+	+	+		
19	KO10	+	+	●	▲	+	+	+	+	+	-		48	KO43	+	+	▲	+	+	+	+	-	+	+	+		
20	KO11	+	+	●	▲	+	+	+	+	▲	+		49	KO44	+	+	▲	+	+	+	+	+	+	+	+		
21	KO12	-	-	●	+	-	+	+	+	▲	+		50	KO45	+	+	●	+	+	+	+	+	-	-			
22	KO23	+	+	▲	+	+	+	+	+	+	+		51	KO46	●	+	●	▲	●	+	+	-	+	▲			
23	KO24	+	+	●	+	+	+	+	+	+	-		52	KO49	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
24	KO25	+	+	▲	▲	+	+	+	+	▲	+		53	KO52	+	+	●	+	+	+	+	-	+	+			
25	KO26	+	+	▲	▲	+	+	+	+	+	-																
26	KO27	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+																
27	KO28	+	+	●	+	+	+	+	+	+	-																
28	KO31	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+																
29	KO39	+	+	●	▲	+	+	+	+	+	+																

Major:● Minor:▲ Trace:+ Not Detected:-

Di:単斜輝石 En:斜方輝石 Act:角閃石 Il:チタン鉄鉱  
Epi:緑簾石 Clo:緑泥石 Bio:雲母 Zir:ジルコン Mag:磁鉄鉱

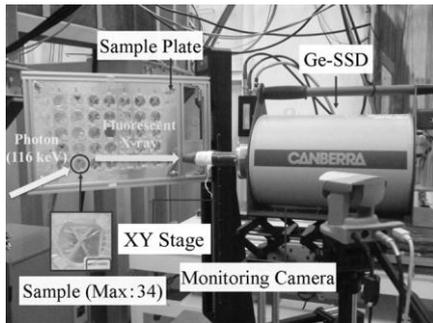
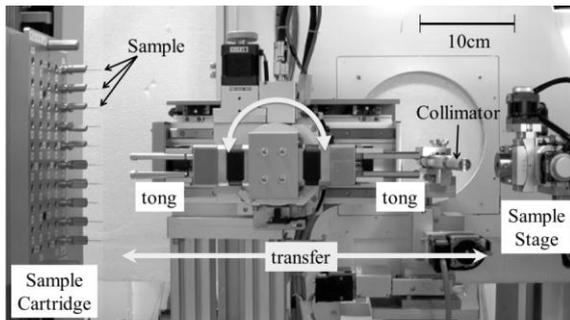


Photo.1 HE-SR-XRF 装置写真



Photo.2 試料ホルダーと試料



(View from downstream of Incident X-ray)

Photo.3 SR-XRD 装置写真

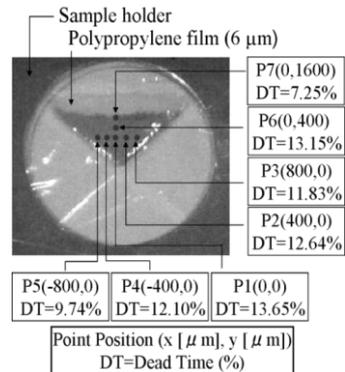


Photo.4 各測定におけるデッドタイム別の測定したポイント