

# 微量の海岸砂に含まれる重鉱物による SEM-EDX を用いた法科学的な異同識別に必要な分析点数とその手法

杉田律子<sup>1</sup>

1: 科学警察研究所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-1 e-mail: sugita@nrps.go.jp

## Number of grains required to examine heavy minerals by SEM-EDX for forensic discrimination of small quantity of coast sand and proposal of its analytical method

Ritsuko SUGITA<sup>1</sup>

1: National Research Institute of Police Science 6-3-1 Kashiwanoha, Kashiwa City, Chiba Prefecture, 277-0882, Japan

### Abstract

Sediments recovered from crime scenes, suspects, and victims are crucial evidence in linking individuals to a crime. Coastal sand is one such type of evidence but presents unique challenges compared to soil. The grains of coastal sand are constantly moved and rubbed against each other by waves. This movement also sorts the grains by size and weight, and removes surface coatings like organic matter and iron oxide. As a result, some common forensic soil comparison methods, such as color examination and the ratio of light to heavy minerals, are less applicable to coastal sand samples. However, heavy mineral assemblages may serve as a useful indicator for distinguishing these sand samples, despite the effects of mineral sorting. This study examines the necessary sample sizes to estimate the ratios of minerals in the pyroxene group. The coastal sand samples analyzed predominantly contain heavy minerals from the pyroxene group. Using SEM-EDX analysis, the minerals are classified as orthopyroxene (Opx), clinopyroxene (Cpx), ilmenite, and magnetite. The ratio of Opx to Cpx in 50 to 70 pyroxene grains is sufficient to characterize the sampling sites. SEM-EDX provides more objective and reliable results in mineral identification than traditional microscope observations, reducing examiner bias and dependence on skill level.

**Keywords:** coast sand, heavy minerals, forensic geology, SEM-EDX

### 緒言

土に代表される表層堆積物は、犯人と事件の関係性を証明するための証拠資料となることがある。事件に関与した人物や物に付着した証拠資料である土と関係する場所から参考として採取された土は、粒径によって篩別され、粒度ごとに異なる検査手法で分析を行い、その結果を総合的に判断して証拠資料と参考資料の土の同一性を判断する異同識別を行っている(杉田, 2015)。日本の海岸のうちおよそ 18% は砂浜海岸であり(環境庁自然保護局 1988)、海岸で事件が発生した場合、証拠資料には一般にシルトや粘土のような粒径が小さいものは少なく、砂や礫を多く含む試料であることが多い。海岸の表層の砂は波浪によって鉱物や岩石が常に動き擦れるために、鉱物や岩石の色がそのまま観察されることが多い。そのため、土の検査において重要な要素の一つとなっている有機物や鉄酸化物などによる色(Sugita and Marumo, 1996)を利用できない。さらに、海岸砂は波浪により重鉱物と軽鉱物が自然と淘汰され、粒径も場所や深さにより不均質であることから、試料全体の粒度組成や重・軽鉱物比も使えない。つまり、砂試料は土よりも異同識別に利用できる要素が少ないという特徴がある。

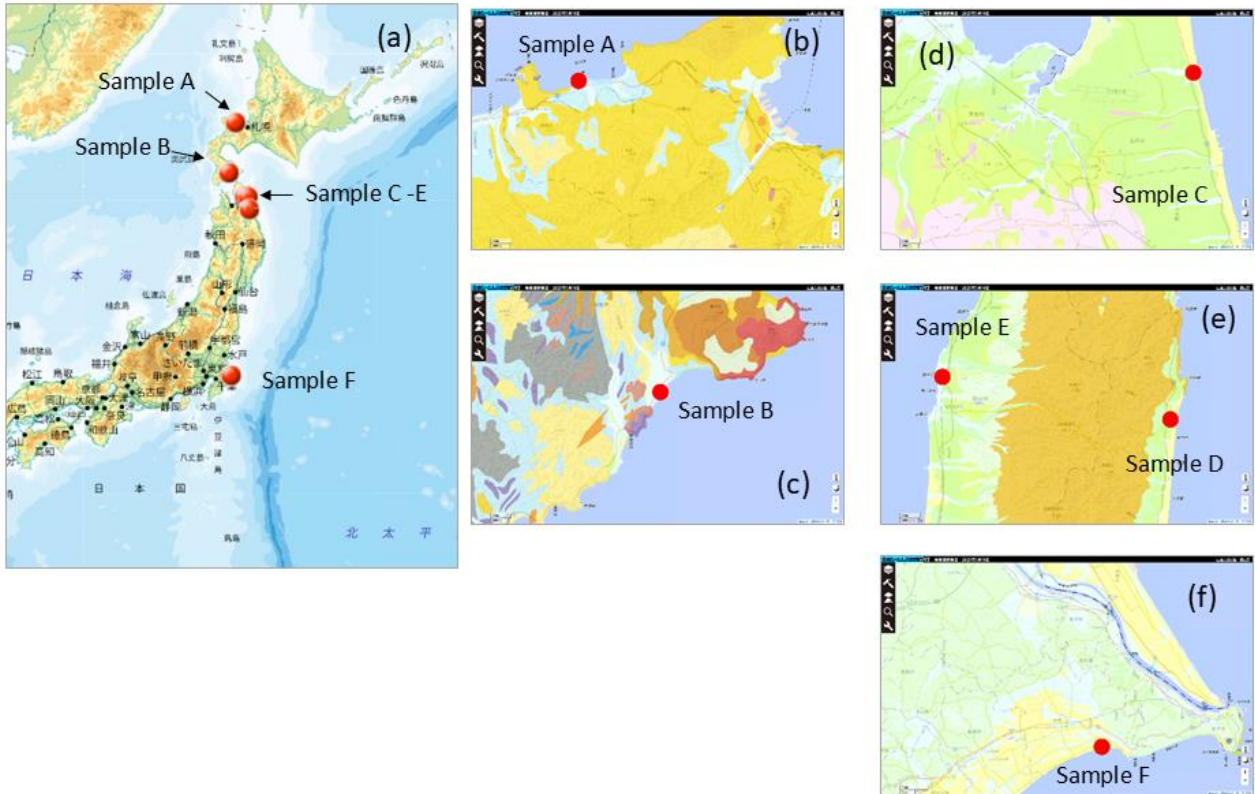
そこで、これまで砂試料および土試料の砂画分では定性的に示されることが多かった鉱物の量比を定量的に示すことで、より客観的で信頼性の高い識別が可能になるものと考えた。軽鉱物については、花こう岩地域の土の砂画分を

X線分析装置付き走査型電子顕微鏡(SEM-EDX)で分析し、石英と長石類の量比から少ない分析数で異同識別が可能であることを示した研究(Kikkawa et al, 2019)がある。重鉱物組成は、堆積物の後背地推定に有効であるとされ(Garzanti and Andó, 2007)、例えば Palenik (2007)で紹介されているように法科学的にも利用されている。しかし、重鉱物について法地質学的視点から定量的な検討がなされた例はない。また、試料の砂を各種の顕微鏡で観察や分析を行ったときに、同じ鉱物種の粒子が集まっているように感じることがあるが、この点についても検討されていない。

そこで、本研究では重液分離で得られる重鉱物画分を利用し、粒径と鉱物種を絞ったうえで鉱物の量比を比較した。対象とする鉱物は日本の火山に多く含まれる輝石(Px)と量は輝石よりも少ないものの一般的に出現する鉄酸化鉱物(Fe-O)とし、SEM-EDXによる分析結果からスライドガラス上での分布状態と定量的に比較可能な観察粒数について考察した結果を報告する。

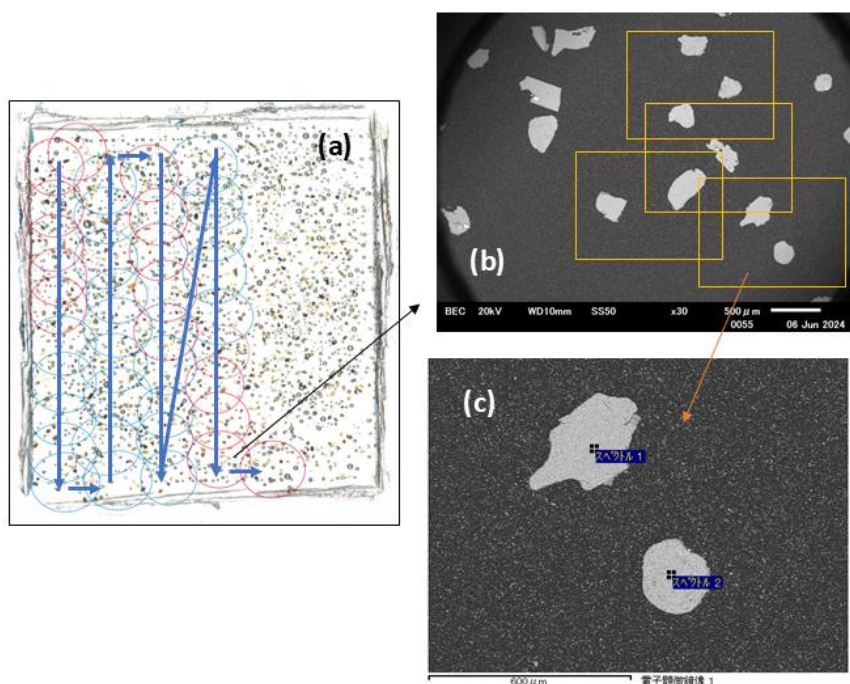
### 試料と分析条件

実験には、過去に砂鉄の堆積鉱床として稼行していたり調査がされたことがある場所またはその近傍の海岸砂で、実体顕微鏡による観察により Px と Fe-O を多く含むと考えられたものを使用した。試料の採取地を Fig. 1 に示す。Sample A は北海道小樽市桃内の桃岩近傍の海岸から採取したもので、付近の塩谷海水浴場から塩谷川川口付近には砂



Legend			Recent sand	Alluvial or colluvial	Fan or tundra deposits	VIC deposits	Mountain cone deposits	Conical or dune deposits	Terrace deposits	Brackish, or marine & non-marine sediments			Marine sediments			Volcanic rocks					Ancient clayey conglomerates					
Time scale										Conglomerate	Silt	Alt sst & mdst/sst & mdst	Conglomerate	Sandstone	Alternation of sst & mdst	Mudst	Lava & pyro	Intr	Ba or bas & trachyte	An	Basalt or andesite	Pyro	Intr	Mudst	Ancient clayey conglomerates	
Cenozoic	Quaternary	Holocene																								
		Pleistocene																								
	Neogene	Pliocene	U																							
			L																							
		Miocene	U																							
			L																							
	Paleogene	Oligocene	U																							
			L																							
	Mesozoic	Cretaceous	Lower																							
			Upper																							
			Middle																							
Triassic		Upper																								
		Middle																								
		Lower																								
Paleozoic	Permian	Lopingian																								
		Guadalupian																								
		Cisuralian																								

Fig. 1 Sampling localities. (a) Sampling localities plotted on the GSI map of Japan. (Geospatial Information Authority of Japan). (b)–(f) Detailed sampling localities are plotted on geological maps (Geological Survey of Japan). Legend was modified from legendMatrix\_ja.xls provide by the Geological Survey of Japan. U: Upper, M: Middle, L: Lower, VIC: Valley floor, intermountain basin, river and coastal plain, sst: sandstone, mdst: mudstone, Alt sst and mdst/sst & mdst: Alternation of sandstone & mudstone or sandstone & mudstone, Ba: Basalt or basaltic, An: Andesite, Pyro: Pyroclastic rocks, Intr: Intrusive rocks



**Fig. 2** An example of the analytical procedure using SEM-EDX, Sample C. (a) Areas are indicated by circles on the scanned image of the thin section. Red circles represent areas for Trials 1, 3, and 5, while blue circles indicate areas for Trials 2 and 4. The analysis began in the upper left of the thin section and followed the arrows. (b) Backscattered electron images of the circled “Areas” taken at 30x magnification using SEM. Orange squares are showing positions enlarged for analyses at 100x magnification (c). The scale bars are approximately 500 and 600  $\mu\text{m}$  respectively in images (b) and (c). The center of every particle was analyzed as shown in (c) and bright inclusions whose diameters were about 10  $\mu\text{m}$  or above.

**Table 1** Common chemical formula of minerals described in Deer et al. (1992). Chemical formula of clinopyroxene is represented by that of augite.

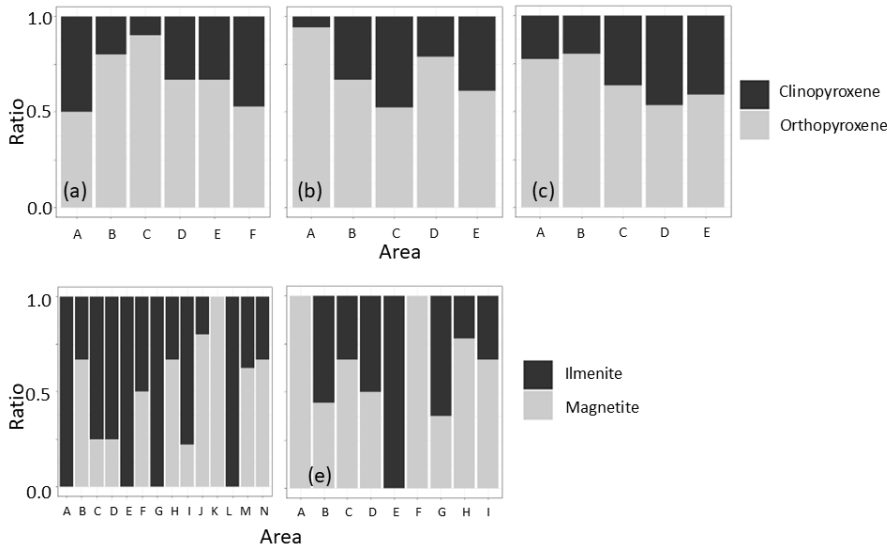
Mineral	Chemical formula
Clinopyroxene	$(\text{Ca, Mg, Fe, Al})_2\text{Si}_2\text{O}_6$
Orthopyroxene	$(\text{Mg, Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$
Ilmenite	$\text{FeTiO}_3$
Magnetite	$\text{Fe}_3\text{O}_4$

鉄の記録がある (猪木・垣見, 1954). Sample B は北海道函館市の恵山の西に位置する日の浜の砂で, 過去にこの付近の海岸および陸上で砂鉄が採掘されていた (藤原・国府谷, 1969). Sample C は青森県三沢市五川目の海岸砂で, すぐ北に正確な位置は不明であるが過去に稼行していた淋代鉱山がある (渡辺, 1975). 青森県内には砂鉄鉱山が複数存在したことが知られており, 青森県六ヶ所村泊 (Sample D), およびそのほぼ真西に当たる陸奥湾岸の横浜町茅平 (Sample E) の試料を砂鉄鉱山が近傍にあった地点として用いた. また, 千葉県旭市の旧飯岡町でも砂鉄鉱床が知られており (服部, 1960; 千葉県史料研究財団, 1997), 飯岡海岸で採取した海岸砂を Sample F として使用した.

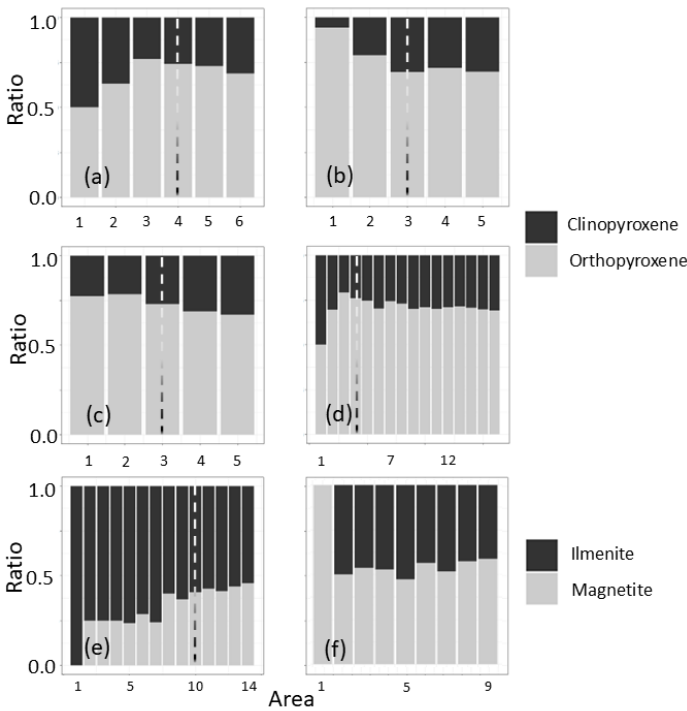
採取した海岸砂を目の開き 0.2 mm と 1 mm の篩を使用して乾式篩別し, 粒径 0.2 ~ 1 mm の試料を組坂ほか (2024) の方法でポリタングステン酸ナトリウムを用いて重液分離し, 得られた重鉱物画分を試料とした. 試料は常温硬化型のエポキシ樹脂であるカルドフィックス 2 (ストアルス) または 2 Part Epoxy Resin Type 201 (ロジテック) を用いてスライドガラスに固定し, 研磨薄片として炭素蒸着して

SEM-EDX (SEM: 日本電子 JSM-6610LV, EDX: オックスフォードインストゥルメンツ X-MAX) により分析を行った. 分析条件は真空下で加速電圧 20 kV, ビーム径 50 (機器固有の無単位の値) でライブタイムは 100 または 60 秒とし, EDX 分析用ソフトウェア INCA の点分析機能に含まれているファンダメンタル・パラメータ法で定量値を得た. SEM による観察はすべて反射電子像 (BEI) で行い, 30 倍で取得した画像に含まれる全粒子および約 10  $\mu\text{m}$  以上の輝度の高い固体包有物, すなわち Fe など重い元素を主成分とすると考えられる鉱物を 100 倍の視野で確認しながら原則としてすべて分析したのち, 分析が終わった視野に隣接する視野を同様に順次分析するという方法で行った (Fig. 2). なお, 本稿では, これら分析対象とした粒子および固体包有物を鉱物粒子等と呼ぶ. また薄片上に○で記した部分を Area と呼び, この Area は BEI の 30 倍の画像を取得した部分とほぼ同一である. その際, 二つの Area にまたがるなどした粒子が重複して分析されないように留意した. 分析の結果から, カルシウムを約 5% 以上含む Px を単斜輝石 (Cpx), それ以下のものを直方輝石 (Opx), また, チタンを約 30% 以上含む Fe-O をイルメナイト (Ilm), それ以下のものを磁鉄鉱 (Mgt) と分類した. 各鉱物の一般的な化学組成を Table 1 に示す. SEM-EDX の定量結果から正確な鉱物名を推定するのは困難であることから, 鉱物名はあくまでも便宜的な呼称である.

実験は, 偏光顕微鏡観察で比較的粗粒な Fe-O が多くと考えられた Sample C について, Px および Fe-O の含有状態を把握する目的で鉱物粒子等の分析点の数が 100 個を超え



**Fig. 3** Bar graphs of mineral ratios of Sample C by area. Alphabets of horizontal axes indicate the analyzed area. (a), (b), and (c) show the results of Trials 1, 3, and 5 from Examination 1, respectively. (d) and (e) show the results of Trials 2 and 4 from Examination 2.



**Fig. 4** Bar graphs showing the ratios obtained by adding numbers in the order of analysis of Sample C. (a), (b), and (c) show the results of Trials 1, 3, and 5 from Examination 1, respectively. (d) shows the combined results of Trials 1, 3, and 5. (e) and (f) show the results of Trials 2 and 4 from Examination 2. Horizontal axes indicate the number of areas accumulated. Trial 4 did not reach 50 grains but figure 4 (f) indicate that as the number increases, the ratio is approaching convergence. Dotted lines show the area that the area containing the 50th analyzed grains.

るまで分析する Examination 1 と、輝度の高い鉱物のみ 50 個を超えるまで分析する Examination 2 を実施した。

Examination 2 で 50 個としたのは、使用した機器で確認され分析できる大きさの鉱物が偏光顕微鏡で確認できるほど多くないことが主な理由である。Examination 1 では場所を変えて 3 回 (trial 1, 3, and 5) 実施し、Examination 2 では 2 回 (trial 2 and 4) 行った。なお、Table 2 に示した数値は分析後、解析に利用できるデータを吟味した結果、解析に使用した鉱物の数で、SEM-EDX で分析をした数ではない。Sample C を除く 5 試料については、Examination 1 および 2 の結果を踏まえ、Examination 3 として Px が 100 粒を越えるまで分析可能なすべての Px および Fe-O を分析した。各試料の分析点数を Table 2 に示す。

### 結果と考察

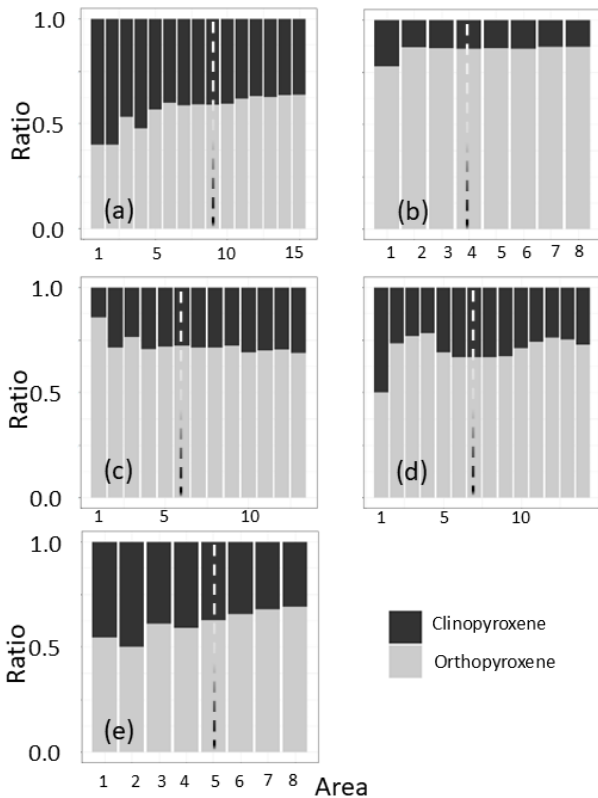
実験により得られた Examination 1 および 2 の結果を Area ごと、および各 Area の結果を順次積算したグラフをそれぞれ Fig. 3 および Fig. 4 に示す。Fig. 3 で明らかのように、各 Area の鉱物の割合は異なっており、特に、Fe-O では Area ごと Ilm と Mgt の含有比率が大きく異なっていることが明らかである (Fig. 3 (d)と(e))。Fig. 4 では各グラフの左から右へと計算に使用した点数が多くなり、右へ行くほど似た値を取るようになる。Examination 1 および Examination 2 で場所を変えて分析した結果から、薄片中で分析する位置が異なってもその傾向はおおむね一致している。これより、Px または Fe-O の分析数が増えるほど一

**Table 2** Number of grains and areas analyzed using SEM-EDX in this study. Number of grains in trial 4 used for examination 2 is smaller than 50 because some grains were not suitable for close analysis of the result.

Cpx: Clinopyroxene, Opx: Orthopyroxene,  
Ilm: Ilmenite, Mgt: Magnetite

Sample	Trial	Minerals				Areas
		Cpx	Opx	Ilm	Mgt	
A		37	65	29	133	15
B		13	88	2	49	8
C	1	25	55	10	7	6
	2	-	-	39	33	14
D	3	29	67	6	11	5
	4	-	-	19	27	9
	5	30	61	11	5	5
E		34	75	32	34	13
F		28	75	3	54	14
		31	69	1	24	8

Cpx: Clinopyroxene, Opx: Orthopyroxene  
Ilm: Ilmenite, Mgt: Magnetite  
-: Not analyzed

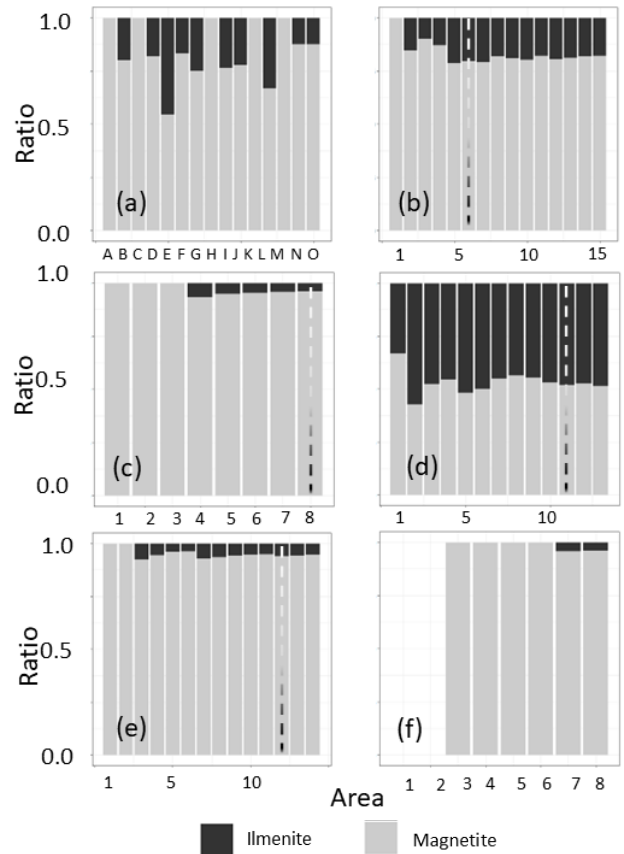


**Fig. 5** Bar graphs showing the ratios obtained by adding numbers in the order of analysis from the results of Examination 3 on Px minerals. Horizontal axes indicate the number of areas accumulated. (a) Sample A, (b) Sample B, (c) Sample D, (d) Sample E, and (e) Sample F. Dotted lines show the area that the area containing the 50th analyzed grains.

定の割合に近づき、鉱物の種類を限定することで100個でもその試料の傾向を把握することが可能であると考えられた。Fig. 4(d)はExamination 1のすべての結果を合わせたものであるが、一定程度の個数を超えると割合は概ね変わらなくなっているようである。この傾向はFig. 5で示すように、Examination 3でも変わらず、Pxを約100点測定したうち、半数を超えるあたりで試料の傾向が把握できるものと

**Table 3** Average values and standard deviations from 10 randomly repeated calculations of Cpx/(Cpx+Opx) using 30, 50, and 70 grains.

Number of grains calculated	30		50		70		All
	Average	Std. dev.	Average	Std. dev.	Average	Std. dev.	
Sample A	0.36	0.090	0.36	0.037	0.37	0.039	0.37
Sample B	0.15	0.032	0.14	0.030	0.13	0.021	0.13
Sample C trial 1	0.28	0.053	0.29	0.028	0.31	0.023	0.29
trial 3	0.27	0.073	0.30	0.044	0.30	0.016	0.30
trial 5	0.34	0.135	0.32	0.036	0.32	0.033	0.33
Sample D	0.35	0.086	0.30	0.055	0.33	0.036	0.31
Sample E	0.28	0.039	0.26	0.032	0.29	0.036	0.27
Sample F	0.29	0.063	0.30	0.044	0.32	0.022	0.31



**Fig. 6** Bar graphs of the results of Examination 3 on Fe-O minerals. (a) Ratio of Fe-O mineral ratios in Sample A by area. (b)–(f) Cumulative plots of Fe-O mineral ratios: (b) Sample A, (c) Sample B, (d) Sample D, (e) Sample E, and (f) Sample F. The first two areas of Sample F did not include any Fe-O minerals. Dotted lines show the area that the area containing the 50th analyzed grains. Horizontal axes indicate (a) the area in alphabets and (b) – (f) the number of areas accumulated in numeral respectively.

推定された。

そこで、Sample A~FのPxの結果について、ランダムに30点、50点および70点のデータを抽出してCpx/(Cpx+Opx)の値を計算した。それぞれ10回繰り返した結果の平均値と標準偏差を算出したものをTable 3に示す。平均値は30点、50点、70点のいずれも大差はなかったが、標準偏差は30点の場合、他の点数の場合より大きな値が得られた。分

析粒数が多ければ、より試料の特徴を反映した結果が得られるが、本実験の結果から 50 または 70 点の分析で、概ね試料の特徴が把握できるものと考えられる。

そこで、Sample A~F の Px の結果について、ランダムに 30 点、50 点および 70 点のデータを抽出して Cpx/(Cpx+Opx) の値を計算した。それぞれ 10 回繰り返した結果の平均値と標準偏差を算出したものを Table 3 に示す。平均値は 30 点、50 点、70 点のいずれも大差はなかったが、標準偏差は 30 点の場合、他の点数の場合より大きな値が得られた。分析粒数が多ければ、より試料の特徴を反映した結果が得られるが、本実験の結果から 50 または 70 点の分析で、概ね試料の特徴が把握できるものと考えられる。

**謝辞**：本稿を書き上げるにあたり、科学警察研究所化学第四研究室の吉川ひとみ博士および化学第四研究室の組坂健人氏には議論していただいた。試料採取では、株式会社パスコの小俣雅志氏にご協力をいただいた。研磨薄片作製については科学警察研究所化学第三研究室の板宮裕実博士にご助言いただいた。科学警察研究所附属鑑定所の山本敦博士にはデータ整理にご協力いただいた。これらの方々に感謝いたします。

## 引用文献

- 千葉県史料研究財団, 1997, 千葉県の自然誌. 本編 2 (千葉県の大地). 千葉県, 642-645.
- Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J. 1992, *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*, 2nd Edition, Longman Scientific and Technical, 696p.
- 藤原哲夫, 国府谷盛明, 1969, 5 万分の 1 地質図幅説明書「恵山」. 北海道立地下資源調査所, 62p.
- Garzanti, E and Andó, S., 2007, Plate tectonics and heavy mineral suites of modern sands: In *Heavy Minerals in Use* (Mange, M. A. and Wright, D. T. eds.). *Development in Sedimentology*, vol. 58, 741-763.
- 服部富雄, 1960, 本法の含チタン砂鉄資源. 本法の含チタン砂鉄および磁硫鉄鉱資源, 地質調査所報告特別号 (E), 地質調査所, 1-38.
- 猪木幸男, 垣見俊弘, 1954, 5 万分の 1 地質図幅説明書「小樽西部」, 北海道庁, 22.
- 環境庁自然保護局, 1998, 第 5 回自然環境保全基礎調査海辺調査総合報告書, 120-121.
- Kikkawa, H. S., Naganuma, K., Kumisaka, K. and Sugita, R., 2019, Semi-automated scanning electron microscopy energy dispersive X-ray spectrometry forensic analysis of soil samples. *Forensic Science International*, vol. 305, 109947.
- 国土地理院, 地理院タイル 小縮尺地図 (500 万分 1 日本とその周辺). <https://maps.gsi.go.jp/#7/40.354917/141.278687/&base=std&ls=std&disp=1&vs=c1g1j0h0k010u0t0z0r0s0m0f0> The bathymetric contours are derived from those contained within the GEBCO Digital Atlas, published by the BODC on behalf of IOC and IHO (2003) (<https://www.gebco.net>)
- 海上保安庁許可第 292502 号 (水路業務法第 25 条に基づく類似刊行物). Shoreline data is derived from: United States National Imagery and Mapping Agency. "Vector Map Level 0 (VMAP0)." Bethesda, MD: Denver, CO: The Agency; USGS Information Services, 1997. (閲覧日 15 Oct 2024).
- 組坂健人, 吉川ひとみ, 板宮裕実, 杉田律子, 2024, 法科学的土砂検査法におけるポリタングステン酸ナトリウムを用いた重液分離の評価. 科学警察研究所報告, vol. 73, 1-6.
- Palenik, S., 2007, Heavy minerals in forensic science: In *Heavy Minerals in Use* (Mange, M. A. and Wright, D. T. eds.). *Development in Sedimentology*, vol. 58, 937-961.
- 産総研地質調査総合センター, 2023, 20 万分の 1 日本シームレス地質図 v2, オリジナル版. <https://gbank.gsj.jp/seamless/> (閲覧日 15 Oct 2024).
- 杉田律子, 2015, 法地質学における分析機器を用いた検査法の発展. 地質汚染—医療地質—社会地質学会誌, vol. 11, 11-20.
- Sugita, R. and Marumo, Y., 1996, Validity of color examination for forensic soil identification. *Forensic Science International*, vol. 83, 201-210.
- 渡辺四郎, 1975, 東北地方における地下資源と製造工業. 福島大学教育学部論集, no. 27, 51-60.