

特集：観察と計測・分析の科学

物質史から過去を読む

—鑑定科学—

中 井 泉

1. はじめに

昨今、科学者によるバイオ系論文データの捏造事件が世間を賑わしている。考古学の分野では、2000年11月のF氏による旧石器発掘捏造事件の発覚が記憶に新しい。そして、F氏が関与した遺跡と遺物は最終的には学術的価値がないという全面否定で決着し、日本の旧石器時代の考古学研究に大きなダメージを与えた。

論文データに関しては、人間が作った情報であるので、その真偽は第三者による追試実験による検証で確認することができ、論文には追試に必要な情報を書くことが求められている。1989年に起きた、常温核融合の騒ぎでは結局追試できなかったことから、今では沈静化しているが、この場合は捏造ではなく誤った観測に基づくとされている。意図的であるかないかが捏造かどうかの分かれめといえよう。

一方、考古資料の場合はデータではなく物質であるので問題は異質である。石器自体は実在する物質であり、その誕生から現在にいたるまでの履歴はただ一つしかない。物質の存在は真理であり、上記のような間違いがおこるのは、それを解釈する人間が嘘をついた

り、間違えたりするため、悪いのは人間であって物質（石器）に罪はない。

さて、美術・考古資料などの文化財の真偽良否をその道に通じた専門家が判定することを鑑定という。一方、裁判官の判断能力を補助するために、第三者の学識経験者が専門の見地からの判断を報告することも鑑定ということばが使われる^{1,2)}。全く異なった分野であるが、物的証拠から鑑定がなされる場合物質から過去を読むということでは共通していることから、両者について本稿ではとりあげる。

テレビで、依頼者がもちこんだ美術品や骨董品について鑑定家が真偽を判定する番組がある。しばしば、'偽物'という鑑定の結果に、当事者はがっかりし、私のようなお金がなくて高価な古美術品などと縁のない視聴者は、やはりそういう物はもたない方が良くと納得する。このような鑑定では、一般には、形、手触りなどの五感と、出所背景などをもとに、鑑定者の眼でみて、過去の経験、体験にもとづく記憶により、目利きで判定を下す。従って鑑定した結果はあくまでも鑑定者の心証によるもので、鑑定者の技量に依存する不確実性がある。また、鑑定者が過去に見たこともないようなものは鑑定できない。一方、犯罪という過去におこった真実の探求

を、鑑定結果などの証拠をともとして審判がなされるのが裁判である。ここでも、最終的に判決は裁判官の心証で決まることから不確実性が同様にある¹²⁾。もちろん、美術品などの鑑定よりも司法における鑑定はヒトの一生を左右することから、大変責任の重い仕事となる。

テレビで出演している鑑定士の知人にきいた裏話では、テレビに登場する前に実際は科学的にいろいろ調べ尽くされているそうである。では、何をどのように調べると良いのであろうか。ここでは、美術・考古資料や裁判資料の鑑定の基礎を与える考え方を紹介する。ただし、鑑定自体は学問とは言えない。本特集の企画担当者からのご依頼で、鑑定について書かせていただくが、著者は法科学で若干の鑑定の経験をもつものの、鑑定の専門家でも鑑定を仕事にしているものでもなく、本稿は鑑定の一科学的側面の考察であること

を初めにお断りしておく。

2. 物質と物質史

すべての物質は人間などの生物も含めて、過去のある時点に誕生したものである。そして、現在その物質があるということは、その物質が誕生した過去から現在までその物質が継続して存在したことを表す。この世の中に物質が初めからあったわけではない。この宇宙の始まりは百数十億年前のビッグバンと言われている。最初に光があり、それが素粒子に変化し、素粒子が集まって水素原子ができて物質が初めて誕生した。核融合により He より重い元素ができ、鉄より重い元素は、中性子捕獲とベータ崩壊でできたとされている。そして、分子ができ、低分子から高分子へと物質は複雑化し組織化のレベルを向上していった。このような過程を物質の進化とい

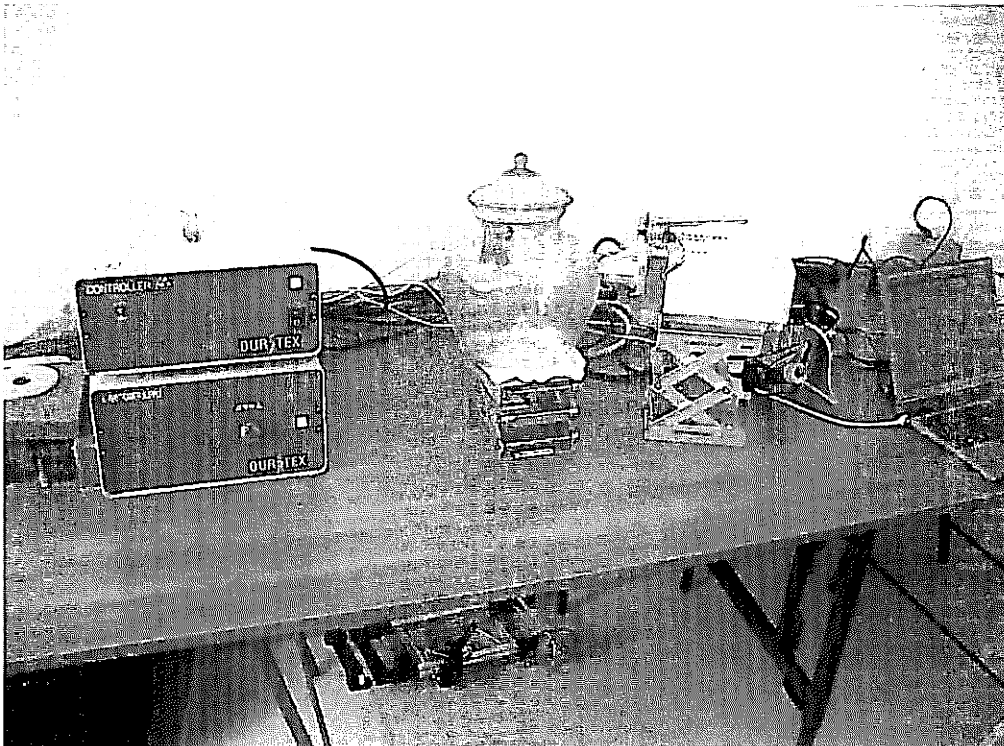


図1 ローマガラス製の骨壺の分析風景（ザダル考古学博物館、クロアチア）

う³⁾。最終的に、地球表層では生命が誕生し、生物進化によりヒトが誕生する。そして、ヒトは道具や火を使い文明がおこり、産業革命を通して科学技術が発達する。科学者はプラスチックをはじめ、天然にない様々な物質をつくれるようになり、現在の人工物にあふれる物質世界が作られた。このように物質世界は連続した明確な因果関係で結ばれていて、我々一人一人も宇宙の始まりまで一本の糸で繋がっている。

著者らは昨年6月にクロアチアのザダールの考古学博物館で、ザダールの遺跡から出土したローマガラスの分析を行う機会があった。図1は、著者らがメーカーと共同で開発したポータブル蛍光X線分析装置を日本から持ち込み、ガラス製の骨壺を分析している風景である。現代の日本では、骨壺に透明なガラスを使うことは考えられない。ただ、事実としてそのようなガラス壺が出土したことは、ローマ時代にそのような風習が間違いなくあり、その壺のスタイル、デザインは宗教、文化、民族的嗜好、流行などの背景の存在を意味している。さらに、そのガラスの原料を集めた人間、それを作った人間、工房があって、そこには大型のガラス壺を吹いてつくる高度な技術があったことも間違いなくない。遺跡から遺物が出土したということは、それらの背後にある様々な背景の存在を意味しており、かつ現在までその遺物を存続させた環境の持続も前提となる。このように、ある物質の存在は時間のながれの中で点の存在ではなく、線であり、因果関係の糸は網の目のように張り巡らされたものとなる。このような物質のもつ歴史を、著者は物質史とよんでいる⁴⁾。この物質史を調べることで以下のように鑑定が可能となる。

3. 自然科学的方法論の適用

世の中で売られている美術品や骨董品などは常に真贋の問題がつきまとっている。それらの鑑定では、鑑定者の頭の中に存在する過去の経験にもとづくデータベースと鑑定資料を観察した所見とを照合して、類推がおこなわれる。このような肉眼による鑑定では、類例という考え方が重要である。他に同じような様式のものがあれば、その物質が当時広くつかわれていたことの証しであり、同時代性や地域性など何らかの強い繋がりを示唆している。したがって、考古学では発掘出土品が展示されている博物館を見学することや出土品の図録がのっている発掘報告書などを読むことが重要となる。一方、自然科学的手法では、AとBを比較して、それらが同一の起源をもつかどうかを明らかにするには、物質史情報を使うと客観的判断のデータを提供できる。裁判科学ではこの考え方は特に重要で、このような鑑定を異同識別という。

物質は、いうまでもなく元素からできている。この世の中に不純物を含まない物質は存在しない。テナインの超高純度シリコンでも、Si 1モル (28 g) あたり 60兆個もの不純物原子を含む。通常の高純度試薬では様々な不純物が多量に含まれている。まして、天然の原料を使って作った土器、金属器、ガラス、顔料などは原料産地、製法に応じた様々な不純物を含んでいる。地球では、地球ができてからこの46億年のあいだの地球化学プロセスで100種あまりの元素が地域性をもって分配されている。天然の原料を使っていけば、その産地に固有の微量元素組成が反映される。骨董品の贋作は見た目には非常に精巧に、巧妙にいかにも年代物のように似せてつくられるのでなかなか見破ることは難しい。ただ、原料は現代のものを使って作るので、

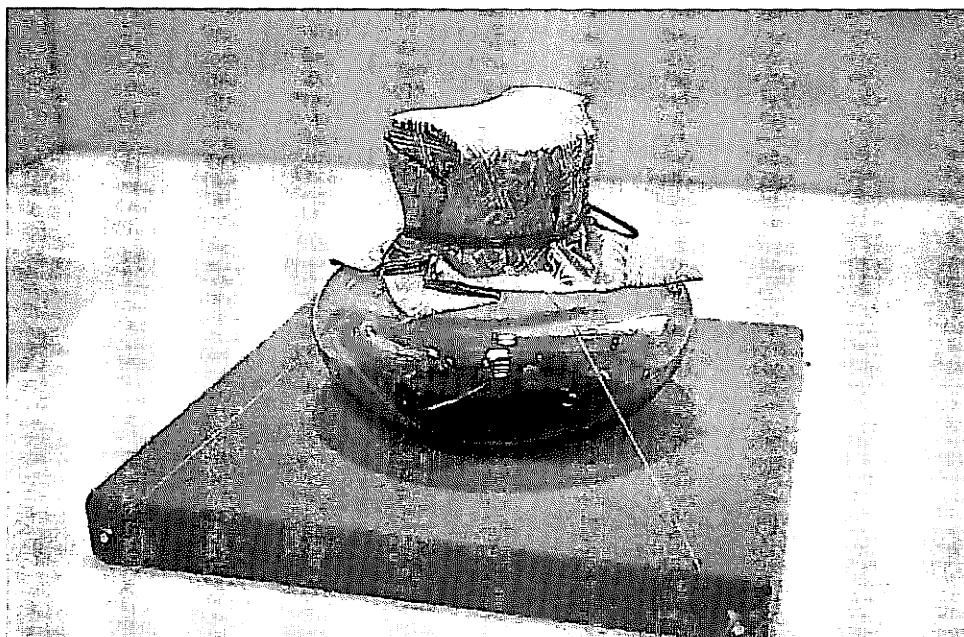


図2 国宝白瑠璃舍利壺（唐招提寺所蔵）の複製品⁵⁾

分析すればその違いが明らかになる可能性がある。

唐僧鑑真和上によって759年に建立された唐招提寺には、和上が唐から伝えたと言われる仏舎利（釈迦の遺骨）を納めるガラス壺である国宝の白瑠璃舍利壺がある。著者らはポータブル分析装置を使って、唐招提寺で分析を行い、初めてその化学組成を明らかにした⁵⁾。その組成は、カリウムやマグネシウムを比較的多く含むソーダ石灰ガラスで、西アジアで制作されたガラスが中国を経由してはるばる日本にやってきたことも分かった。図2は唐招提寺の依頼を受けてその分析結果をもとに原料を調査して、倉敷芸術科学大学の迫田岳臣氏により制作されたもので、色、形のみならず化学組成まで本物と同一である。ただし、微量成分までは一致させることができないのはもちろんである。上述のようにローマ人は、ガラス器を骨壺としていたがインドでも釈迦の弟子たちは、舎利をこのようなガラスの舎利壺に入れて、釈迦をしのぶよすがと

して礼拝したようで、両者の関係は興味深い。

化学組成の情報以外にも、たとえばその遺物の同位体組成は年代や起源の情報を含んでいるので有力な物質史の情報である。また、物質がつくられた技術も年代と密接に結びついている。たとえば、吹きガラスの技術は紀元前1世紀ころシリアで開発されたといわれており、吹きガラスが遺跡からみつかれば、その遺跡はそれより新しいことが分かる。民族に固有の技術があり、形や色の好みもその民族や時代の特徴を表す。このように物質のなかには様々な物質史情報が潜在している。

4. 重元素の重要性和古陶磁産地推定への応用

物質史をよく表す元素としては、どこにでも同じように存在する元素ではだめで、その物質に特異的に含まれる元素ということになる。たとえば亜ヒ酸 (As_2O_3) のヒ素と酸素

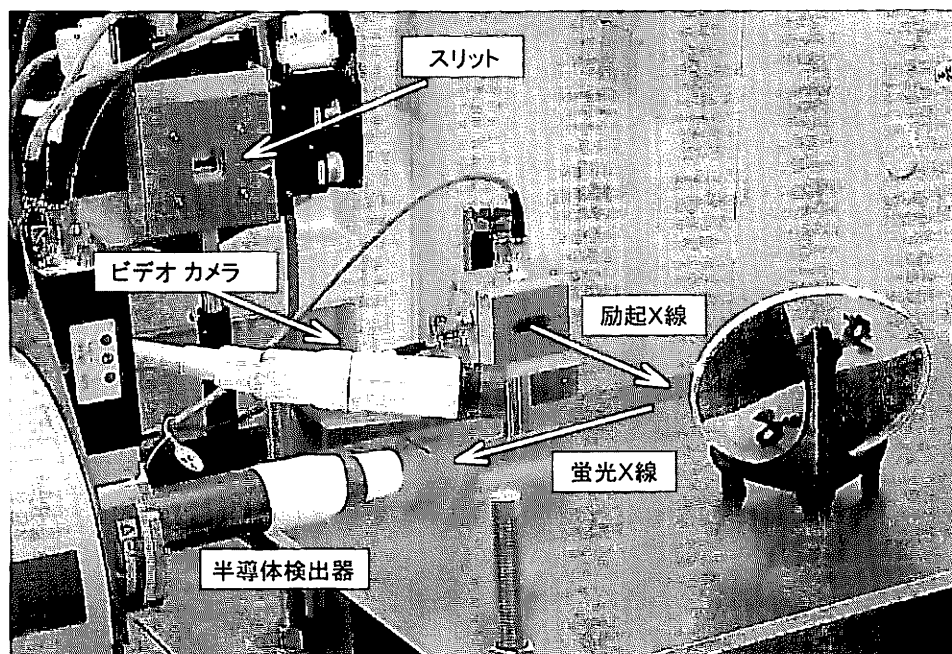


図3 SPring-8における古九谷伝世品の放射光蛍光X線分析の測定風景^{8,9)}

のように、物質の主成分はその物質を規定する元素で、世界中どこかの亜ヒ酸でもヒ素と酸素からできていて、その履歴を知るにはふさわしくない。後述するように亜ヒ酸の鑑定では不純物として含まれる微量元素が鍵となる。不純物が入るメカニズムとしては、主成分と化学的性質が似ている元素では、精製が不完全になるため混入する。亜ヒ酸 (As_2O_3) では、ヒ素と同族元素で化学的性質が似ているアンチモンやビスマスが不純物として入りやすい。結晶では、イオン半径が似ていると、結晶格子の中で主成分の原子の位置を同型置換して入ることが多い。宇宙における元素の進化の過程で、鉄までの軽元素は核融合でできるが、鉄より原子番号の大きな重元素は、超新星爆発で生じた中性子を捕獲してベータ崩壊してできるため、宇宙における元素の存在度は著しく低い。さらに、重元素は一般にイオン半径が大きく3価の希土類元素や5価のニオブのように価数の高い元素は同型置換した時、周りに大きな影響を与える

ため、地球における元素の地球化学的分配で特徴的な挙動をすることから、個性的な元素である。従って、物質の重元素組成はその産地の特徴を反映しやすく物質史をよく表すので、考古試料の産地推定などに有用である。

焼き物の世界では、古九谷はもっとも高価な磁器のひとつであり、しばしば骨董品の鑑定で問題となる資料である。というのは、古九谷は石川県の九谷ではなく佐賀県の有田で焼かれた磁器であるという有力な説があり、我が国の陶磁器史上、いわゆる古九谷伝世品の産地の決定は最大の問題のひとつであるといわれているからである⁶⁾。焼き物は、良い土(陶石や粘土の総称)の産地で作られる。土の微量元素組成は、その土地に特徴的であることから、焼き物の胎土を分析すればどこの土を使ったかがわかる。そこで、放射光を使った高エネルギー蛍光X線分析^{7,8)}により胎土の微量重元素組成を調べることで、九谷焼と有田焼の産地を識別できるかどうかを試みた⁹⁾。分析には素性の明らかな資料として九

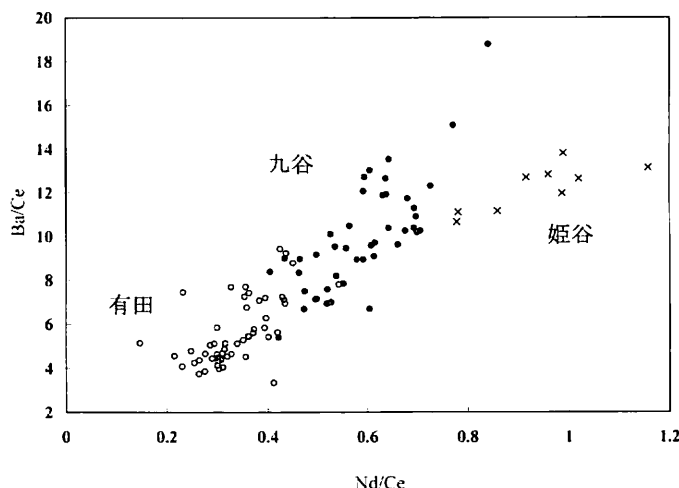


図4 九谷, 有田, 姫谷古窯出土磁器片試料の分析結果から作成した散布図 (Ba/Ce vs. Nd/Ce プロット)⁵⁾

谷, 肥前 (有田), 広島県福山の姫谷の古窯出土磁器片を用い, 伝世品を調べた. 分析は, 非破壊で微量重元素を高感度に多元素同時分析できる, 高エネルギー放射光蛍光X線分析を用いた. 測定は, 世界最大の放射光施設 SPring-8 で行い, 磁器片試料はアルミニウム製試料ホルダーにセロテープで固定し, その断面に 116 keV の放射光X線を照射した. 貴重な伝世品も図3のように非破壊で分析でき, 釉薬の影響の少ない糸底を利用して分析した.

測定した蛍光X線スペクトルには希土類元素のランタン, セリウム, ネオジムをはじめハフニウム, タングステンなどの重元素がはっきりと検出された. 得られた各資料の分析結果から, 統計的手法により, 産地推定に有効な元素の組み合わせを探索した. その結果, 図4に示すように3元素 (Ce: セリウム, Ba: バリウム, Nd: ネオジム) の蛍光X線ピークの強度比 Ba/Ce vs. Nd/Ce をパラメータに用いて分析結果を散布図としてプロットすると, 九谷, 有田, 姫谷の出土遺物がそれぞれ独立の領域としてクラスターを形成していることがわかった. もちろん境界領域はあるが, この図を使うことにより, 伝世

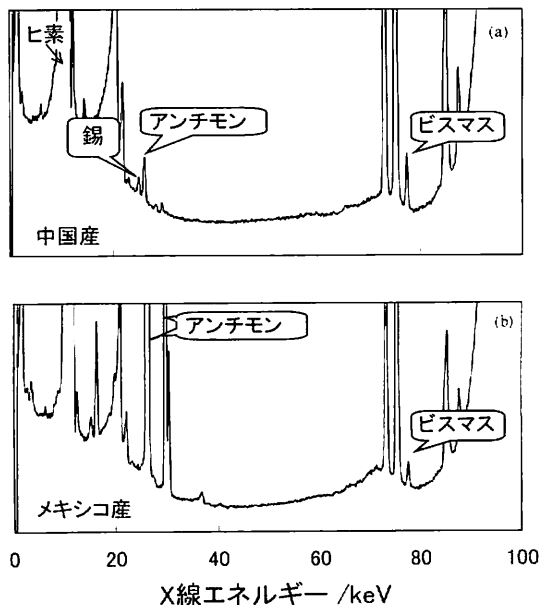


図5 製造地の異なる亜ヒ酸の高エネルギー放射光蛍光X線スペクトル (a)中国産 (b)メキシコ産 (励起エネルギー 116 keV)⁶⁾

品がどこの原料の土を使って焼いた物かを鑑定できることになる.

5. 裁判における鑑定

和歌山毒カレー事件では, 著者は検察庁から依頼されて捜査資料の亜ヒ酸 As_2O_3 の鑑定

を行った^{8,11}。異同識別では、亜ヒ酸に含まれる微量重元素が決め手になった。鑑定の参考資料として測定した、産地の異なる二つの亜ヒ酸の高エネルギー蛍光X線スペクトルを図5に示す。中国産とメキシコ産の2種の亜ヒ酸のスペクトルを比較すると、中国産ではスズ、アンチモン、ビスマスを含んでいるが、メキシコ産の亜ヒ酸はスズを含まず、アンチモンのピークが著しく大きく、相対的にビスマスのピークが小さいという顕著な違いがあり、産地によって微量重元素組成の特徴が異なることがわかる。実際の鑑定では、アンチモン、スズ、ビスマス、モリブデンを異同識別に使った。それらの元素の濃度は数十ppmレベルと低く、かつ鑑定資料である被告の家にあったプラスチック容器に付着していた亜ヒ酸は、顕微鏡でやっと見える程度の極微量であった。放射光を使うと、顕微鏡で見ないと扱えないような微小な1粒の試料でも容易に分析できる。SPring-8の放射光を使ったのは、ヒ素の鉱石にもともと含まれていて不純物として亜ヒ酸に入りやすいビスマスを励起するには、90.6 keVという高エネルギーのX線が必要だったためで、他の方法では分析できなかった。なお、放射光が犯罪捜査に実際に使われたのは、この鑑定が世界で初めてであった。

6. おわりに

以上みてきたように、物質に偽物はなく、‘偽物’であるのは人間が物質に与えた名称の方である。著者は、美術館、博物館等の資料の分析も行っているが、科学的に調べると展示品の説明が間違っていることも何度か経験している。博物館や美術館では、収蔵品をマーケットから購入した場合、それが発掘品でないという素性がはっきりしない場合があり、肉眼観察による鑑定のみでは限界が存在する

ためなのであろう。

現代、分析機器はどんどん進歩しており、物質に潜在する痕跡量の物質史情報を引き出すことができるようになってきているので、鑑定の精度は向上しつつある。天然の物質は、全ての元素を含んでいると提唱する拡張元素普存説¹²は未だ仮説であるが、分析機器の感度がさらに向上すれば、それが真理となり、100近い元素が存在パターンによる計測にもとづく鑑定が実現するかもしれない。

文化財の鑑定は、本物との比較による同一性の検証によりなされるが、同一性を示すには、本物についての科学的分析データの蓄積が不可欠で、類例のない世界でただひとつのものは鑑定できない。従来は、貴重な文化財を博物館等から持ち出して、分析装置の設置された場所に資料を運ぶことには様々な障害があり、科学的データの蓄積を妨げていた。最近の分析装置のポータブル化により分析装置を資料のある場所にもっていくことが容易になってきたことから、今後は分析される文化財の数が増え、科学的計測・分析にもとづく鑑定がしやすくなるだろう。

もっとも確実な資料は、伝世品でなく発掘によって出土したものである。当時から現在まで地中に埋もれていて攪乱がなければ、発掘された資料の信憑性は極めて高い。上述の九谷、有田の識別でも、基準に用いた参照資料は古窯から発掘した磁器片であった。著者はこの15年あまり毎夏の数週間、トルコやエジプトで遺跡の発掘調査に参加しているが、そこで出土するものは間違いなく本物である。ポータブル分析装置をもっていけば、真贋を心配することなく、文系の考古学者と現地でディスカッションしながら好きなだけ本物の分析ができる幸せを感じている。文理の融合ともいえるアプローチであり、今後も理系の分析技術、装置の進歩を文系の学問の発展に役立てていきたいと思う。

物質史の考え方は日立製作所フェローの小泉英明氏が主催した、平成9年度JST領域探索プログラム「物質誌」のなかで邂逅した概念であり、同氏に深く感謝申し上げる。

■ 参 考 文 献 ■

- 1) 小沼弘義, 犯罪鑑識の科学, 裳華房 (1995)
- 2) 瀬田季茂, 井上堯子編著, 犯罪と科学捜査, 東京化学同人 (1998)
- 3) 原田馨編著, 宇宙と生命のタイムスケール, 大日本図書 (1989)
- 4) 中井 泉, 21世紀は微量元素が主役, 化学と工業 54, 1267 (2001)
- 5) 保倉明子, 蛍光X線分析の実際, 中井 泉編, p. 61 (2005)
<http://www.tus.ac.jp/news/2005/1123.html>
- 6) 河島達郎, 水木一良, 古九谷の実証的見方, 創樹社美術出版 (1991)
- 7) 寺田靖子, 中井 泉, 高エネルギー蛍光X線分析, 日本放射光学会誌, 17, 323-329 (2004)
- 8) 中井 泉, SPring-8放射光を用いた高エネルギー蛍光X線分析法の開発, 梅澤喜夫編, 化学測定の記事—確度・精度・感度, 朝倉書店 p. 269-293 (2005)
- 9) 三浦 裕, 大和聖子, 中井 泉, 寺田靖子, 山名一男, 寺井直則, 高エネルギー放射光蛍光X線分析法を用いた九谷, 伊万里古陶磁伝世品の産地推定に関する基礎的研究, 考古学と自然科学, 46, 33-54 (2004)
- 10) 助高輝度光科学センター SPring-8 ホームページ, <http://www.spring8.or.jp/j/>
- 11) 山根一真, メタルカラーの時代 4, “和歌山ヒ素カレー事件の謎を解いたスプリング8”, 小学館 (2000)
- 12) 原口紘丞, 元素の組成からみた地球と生物—拡張元素普存説と全元素分析, 現代化学, 7月号 16-22 (2000)

中 井 泉 (なかい・いずみ)
東京理科大学理学部応用化学科 教授