11. 土木地質試料への近赤外分光分析の利用

Study of near-infrared diffuse reflectance spectroscopy to engineering geological materials

○磯野 陽子 木村 隆行 (株) エイト日本技術開発 中嶋 悟 大阪大学

1. はじめに

近赤外分光法は、700~2500nm 付近の波長領域の光の吸収・反射・発光などを扱う分光法である。近赤外分光法では透過性の良い光を用いるため、非破壊・その場分析が可能であり、近年、データを統計的に扱うケモメトリックスの発展も手伝って、医療品・化学物質・食料品等を対象として、様々な分野の研究に利用されている。我々に近い分野での利用としては、土壌成分値の予測等の研究が進んでおり、リモートセンシング技術では近赤外領域の電磁波の反射を利用し、植生分布や地質構造の判読や植生分布域の把握等に利用されている。今回、この近赤外分光法を、ボーリング試料に対して実施する機会を得た。測定結果の予備的解析とともに、今後の利用方法や方向性について報告したい。

2. 近赤外領域のスペクトル

近赤外領域において観測される吸収帯の多くは、O-H・C-H・N-H といった水素原子が関与する官能基の伸縮・変角振動の倍音、あるいは結合音を主とする。表-1 に今後分析対象となる土木地質試料に関与すると想定される吸収帯の波長(波数)とその帰属を示す。

例えば、1020-1070nm 付近は 2 価の鉄を有する鉱物の吸収帯と想定され、土木地質試料の場合は角閃石類、蛇紋石、雲母類、緑泥石、その他粘土鉱物等が関与すると考えられる。1400-1470nm 付近の吸収は全ての形態の水の OH 基伸縮振動の倍音に相当する。一方、1880-2000nm 付近の吸収は、OH 伸縮振動と H_2O の変角振動の結合音であることから、 H_2O 分子状態の水すなわち吸着水や層状ケイ酸塩鉱物の層間水に対応すると想定される。2080-2190nm 付近、2260-2340nm 付近は、OH 伸縮運動と Si- OH あるいは X- OH の変角振動との結合音であることから、水酸基(OH 基)を有する鉱物の吸収帯と考えられる。土木地質試料であれば、角閃石類、蛇紋石、雲母類、緑泥石、その他粘土鉱物等などが相当する。食品分野では、デンプン(2100nm)やタンパク質(2180nm)、脂質(2305、2345nm)の吸収帯が良く用いられている。

波長(nm)	波数(cm ⁻¹)	帰属
1020-1070	9800-9345	二価鉄Fe ²⁺ のd電子の配位子場分裂による吸収
1400-1470	7140-6800	OH 伸縮振動(3600-3400 cm ⁻¹)の倍音
1880-2000	5320-5000	OH 伸縮振動(3600-3400 cm ⁻¹)+H2O変角振動(1630cm ⁻¹)の結合音
2080-2190	4800-4570	OH 伸縮振動(3600-3400 cm ⁻¹)+Si-OH変角振動(960cm ⁻¹)の結合音
2100	4762	デンプン(炭水化物)の吸収帯
2180	4587	タンパク質の吸収帯
2260-2340	4425-4270	OH 伸縮振動(3600-3400 cm ⁻¹)+X-OH変角振動(880cm ⁻¹)の結合音 脂肪族CH 伸縮振動(2960-2850 cm ⁻¹)+CH変角振動(1450cm ⁻¹)の結合音
2305	4338	脂質の吸収帯
2345	4264	旧員の吸収市

表-1 近赤外領域の吸収帯の波長とその帰属

3. 分析資料

ボーリングは、今年度の降雨が誘因となり初生的な崩壊を起こした、三郡変成岩類の泥質

片岩が分布する斜面で実施された。泥質片岩の岩級は DM クラスで軟質化が進行しており、今回の崩壊の素因となっていた。同時に風化作用に伴う色調の褐色化も進行しており、その風化作用深度は道路面高さにまで及んでいた。ボーリングコアの状況を写真-1 に示す。褐色部と原岩色の境界は比較的明瞭に分かれている。

4. 測定方法

ボーリングコア試料は、乾燥させ 75μ m 以下程度まで 粉砕し常温保存した粉体状のものを、透明ガラス容器に入れてその底部から近赤外分光器 NIR256 で測定した(写真 -2)。アルミナ粉体での反射スペクトルに対する相対反射率を、拡散反射測定を定量化するクベルカ・ムンクの式(式 -1)で吸光度に変換し、吸収スペクトルとする。

KM=(1-R)²/2R・・・式1 KM: 吸光度

R:相対反射率

5. 測定結果と解析

代表ボーリング試料の近赤外スペクトルを図-1に示す。 相対的に吸光度の高い試料は、暗色の原岩色を呈する箇所 (コア写真でおよそ5.0m以深)に相当し、吸光度の低い試 料と明瞭に区分される。得られた近赤外スペクトルが示し



写真-1 代表ボーリングコア写真

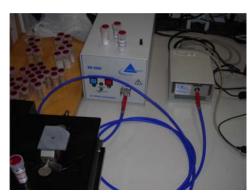
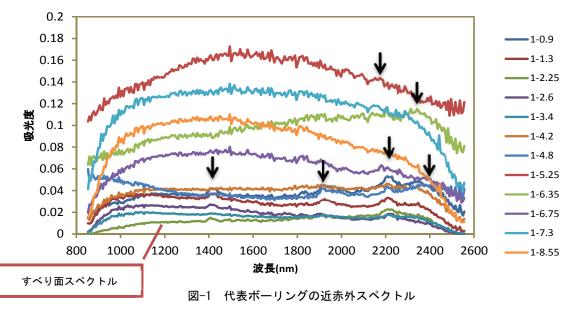


写真-2 NIR256 分析状況

た吸収帯(矢印位置)の面積を計算し、深度方向にプロットしたものを図-2に示す。各吸収帯面積が明瞭に変化するのは、暗色系から明色系に変化するG.L.-5.0m付近であった。

本調査地のすべり面は、断面形状、踏査、サンプラー10cm毎の打ち込み回数の変化から、写真-1コアではG.L.-2.25m付近と想定されたが、コア観察ではその深度付近に明瞭なすべり面を示す形状はなかった。また今回の近赤外スペクトルの測定でも、コア褐色部内に想定されたすべり面(図-2中の橙色点)に、特徴的に強い吸収帯を検出することはできなかった。逆に、すべり面付近の近赤外スペクトル形態は、相対的に吸光度が一番小さく平滑で、その傾向はもう一孔の結果からも認められた。

次に各吸収帯面積と、コア試料の様々な分析値との関係を調べてみた。結果の一部を図-3に示す。これによると 2125-2200nm の吸収帯面積と、有機炭素量(TOC)に正の相関性が見出された。有機炭素量(TOC)は、しばしば色彩値(色彩を定量化した値)との関係が議



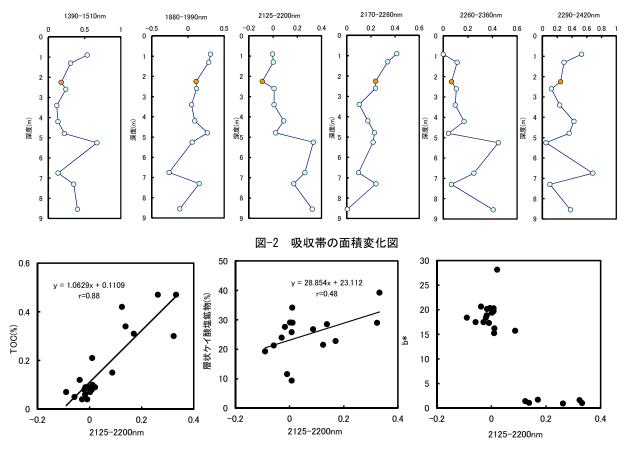


図-3 2125-2200nm 吸収帯面積と物性値の関係

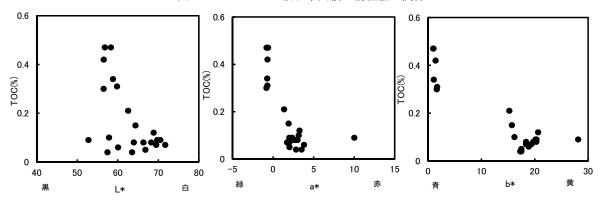


図-4 TOC と色彩値の関係の関係

論されているので、本研究における両者の関係を図-4 に示す。色彩値は TOC ともある程度 関係を示すが、2125-2200nm 吸収帯面積との方が線形の相関を示している。表-1 によると、 この吸収帯位置には、O-H 伸縮振動と Si-OH 変角運動の結合音がみられることから、層状ケ イ酸塩鉱物の含有量を調べ、吸収帯面積との関係を検討した(図-3 中央)。おおよその傾向 として正の関係が確認されたが相関性は低い。このほかにこの位置には、炭水化物といった 有機物そのものの吸収帯もあり(表-1)、泥質片岩中の有機物に対応している可能性も示唆さ れ、今後詳しい検討を要する。

6. 今後の展開

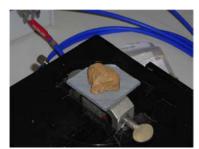
当初、すべり面把握を目的に、近赤外分光分析を岩盤ボーリングコア試料に対して行ったが、本分析ではその目的に関して明瞭な結果が得られなかった。代わりに泥質片岩の有機炭素量の指標として用いることができる可能性が見出された。

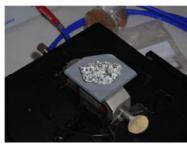
このような結果に結びついた原因の一つとして、今回の試料状態が乾燥粉状体であったこ

とが挙げられる。そこで、コアより採取した試料を直接測定(写真-3)した結果得られたスペクトルを図-5 に示す。これより泥岩風化土の試料では 1400nm、1900nm 付近に明瞭な吸収帯が確認された。特に 1900nm 付近の吸収帯は、 H_2O 分子状態の水に対応していることから、近赤外分光測定による含水比推定が可能であると考えている。また、写真-3 中央の水分等の含有が考えにくい、花崗閃緑岩片からも 1400、1900、2200nm 付近に吸収帯が確認されている。この吸収帯の帰属に関しては、水酸基を有する鉱物に対応している可能性が高い。

一方,弱風化を受けている結晶片岩のスペクトルからは,吸収帯が確認できない結果が得られている。岩種によって測定試料の状態を検討する必要が示唆された。

このほかに、近赤外スペクトルには複数の成分情報が含まれていることから、統計学的手法による情報の抽出・解析が盛んに行われているので、今後は多変量解析も視野に入れ、継続的に様々な試料に対してデータの収集・検討・解析を続けたい。





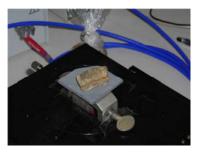


写真-3 コア試料直接測定状況 左:泥岩風化土 中央:花崗閃緑岩 右:結晶片岩

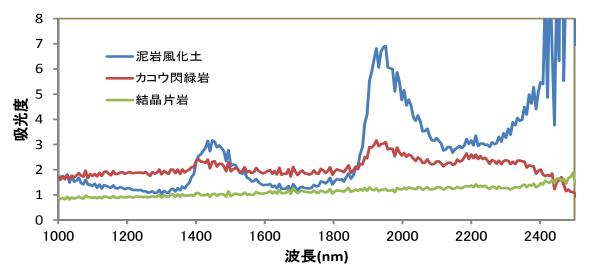


図-5 風化土~岩片の近赤外スペクトル

主な参考文献

- ・ 尾崎幸洋:分光学への招待,産業図書,(1997).
- ・ 岩本睦夫・河野澄夫・魚住 純:近赤外分光法入門,幸書房(1994)
- ・ 河野澄夫:近赤外分光法の原理とその農業・食品への応用、独立行政法人食品総合研究所、(2007).
- ・ 中嶋 悟・黒木紀子・斉藤典之・多田隆治・高山英男・大倉 力:可視・近赤外フィールドジオセンサーの 開発,月刊地球,18,223-230 (1996).
- ・ 松永俊朗・上沢正志: 畑土壌の近赤外反射スペクトル, 日本土壌肥料学雑誌, 第63巻, 第4号 p403-410(1993).
- ・ 松永俊朗・上沢正志:粘土鉱物の近赤外反射スペクトル、日本土壌肥料学雑誌、第64巻、第3号 p329-331 (1993).