

## 11. 近赤外分光分析の土木地質試料への応用（その2）

Study of near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for engineering geological materials (Part 2)

○磯野陽子, 木村隆行 (エイト日本技術開発), 中嶋 悟 (大阪大学)

### 1. はじめに

近赤外分光は、800～2500nm 付近の波長領域の光の吸収・反射を扱う分光法である。透過性の良い光を用いることから、非破壊・その場分析が可能で、近年特に、食品・医療・化学物質の分野でその利用研究が進んでいる。土木地質分野では、リモートセンシング技術で広域的な植生・岩相・地質構造の把握に利用されているが、土木地質材料への適用例は少なく、中嶋他（1996）<sup>1)</sup>や磯野他（2011）<sup>2)</sup>など数例である。

今回、この近赤外分光分析を岩石試験を行った試料に実施する機会を得た。その結果、得られた吸収帯スペクトルから、岩石の風化・変質状況が定量化でき、物性値推定の可能性が示唆されたので、ここで報告する。

### 2. 近赤外スペクトル

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 に分析対象となる土木地質試料に關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、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<sub>2</sub>O の変角振動の結合音であることから、H<sub>2</sub>O 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。

表-1 近赤外領域の吸収帯の波長とその帰属

波長(nm)	波数(cm <sup>-1</sup> )	帰属
1020-1070	9800-9345	二価鉄Fe <sup>2+</sup> 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 <sup>-1</sup> )の倍音
1880-2000	5320-5000	OH伸縮振動(3600-3400 cm <sup>-1</sup> )+H <sub>2</sub> O変角振動(1630cm <sup>-1</sup> )の結合音
2080-2190	4800-4570	OH伸縮振動(3600-3400 cm <sup>-1</sup> )+Si-OH変角振動(960cm <sup>-1</sup> )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 <sup>-1</sup> )+X-OH変角振動(880cm <sup>-1</sup> )の結合音 脂肪族CH伸縮振動(2960-2850 cm <sup>-1</sup> )+CH変角振動(1450cm <sup>-1</sup> )の結合音
2305	4338	脂質の吸収帯
2345	4264	

### 3. 測定試料

トンネル設計のために実施されたボーリングより得られた、古第三紀の花崗岩類試料（写真-1）について、岩石物性試験ならびに X 線回折装置で含有鉱物種の確認を行った。その結果を表-2 に示す。これによると、強度と含有鉱物組み合わせに明瞭な関連性は認められない。

この一軸圧縮試験後の供試体を用い、近赤外分光測定を行った。

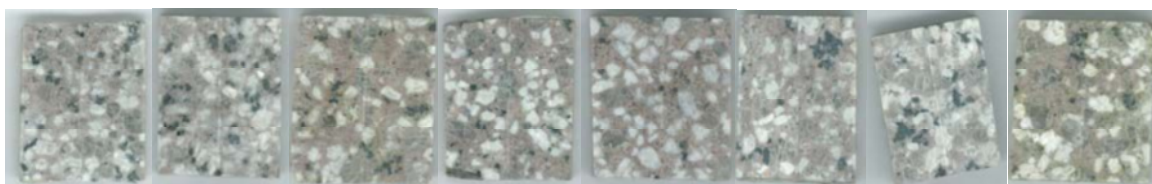


写真-1 岩石試験実施試料左から No. 1

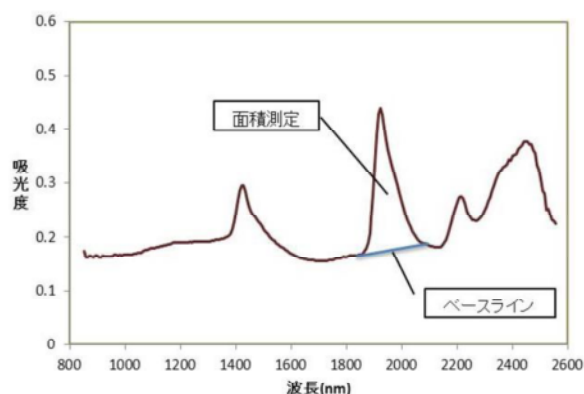
表-2 岩石物性試験およびX線回折結果

試料名	圧縮強度 MN/m <sup>2</sup>	P波 km/s	S波 km/s	単体 g/cm <sup>3</sup>	X線回折(定方位法確認鉱物種)
No.1	141.60	4.71	2.64	2.59	石英-カリ長石-斜長石-緑泥石-セリサイト
No.2	140.90	4.99	2.76	2.60	石英-カリ長石-斜長石-緑泥石-スメクタイト
No.3	106.6	4.01	2.23	2.56	石英-カリ長石-斜長石-緑泥石-スメクタイト
No.4	102.6	4.51	2.43	2.55	石英-カリ長石-斜長石-スメクタイト
No.5	119	5.07	2.71	2.59	石英-カリ長石-斜長石-黒雲母-緑泥石-スメクタイト
No.6	156.10	5.05	2.86	2.58	石英-カリ長石-斜長石-緑泥石
No.7	118.20	4.62	2.60	2.57	石英-カリ長石-斜長石-緑泥石-セリサイト
No.8	96.50	4.41	2.36	2.56	石英-カリ長石-斜長石-緑泥石-セリサイト

#### 4. 近赤外分光測定方法

近赤外分光器 (NIR256) 一式を写真-2 に示す。一軸圧縮試験後の岩石供試体に直接プローブ先端をあて、反射スペクトルを取得する。プローブ先端の光の照射反射部の直径は約 2mm である。花崗岩は鉱物粒子が大きいことから、今回は試料毎に無作為に選んだ 10 粒子の黒雲母・斜長石・石英各鉱物の反射スペクトルを測定した。

得られる反射スペクトルは、アルミナ粉体での反射スペクトルに対する相対反射率で、その反射率を拡散反射測定を定量化するケルカ・ムンクの式で吸光度に変換し、吸収スペクトルとする。各吸収帯に直線のベースラインを引き (図-1)、吸収帯の面積を求め岩石物性値との関連性を検討した。

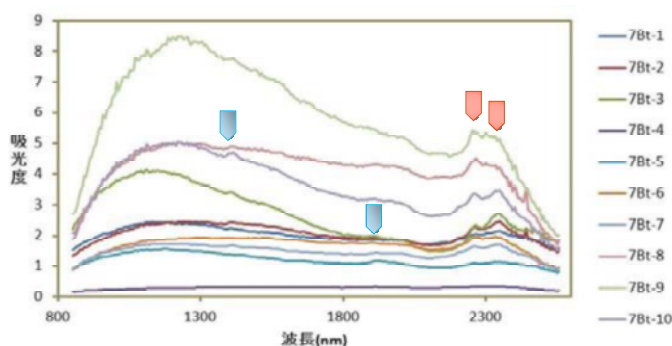


#### 5-1. 黒雲母測定結果と解析

代表例として、供試体 No.7 の黒雲母 10 粒子分の吸収スペクトルを図-2 に示す。黒雲母からは、1400・1900nm 付近の水の吸収帯 (水色矢印)、および 2200-2400nm 間に水酸基を有する鉱物の吸収帯 (オレンジ矢印) が確認された。

各波長の吸収帯面積の平均と、岩石物性値の関係を図-3 に示す。

これによると、黒雲母中の水の吸収帯 (1400・1900nm 付近) 面積と岩石物性値の間に良好な負の相関が認められた。これはすなわち、層間水あるいは吸着水を多く有する (吸収帯面積が大きい) 黒雲母をもつ供試体ほど、強度特性が悪いことを示して



いる。なお、水酸基を有する鉱物の吸収帯（2200-2400nm）面積との間には、関係は認められなかった。

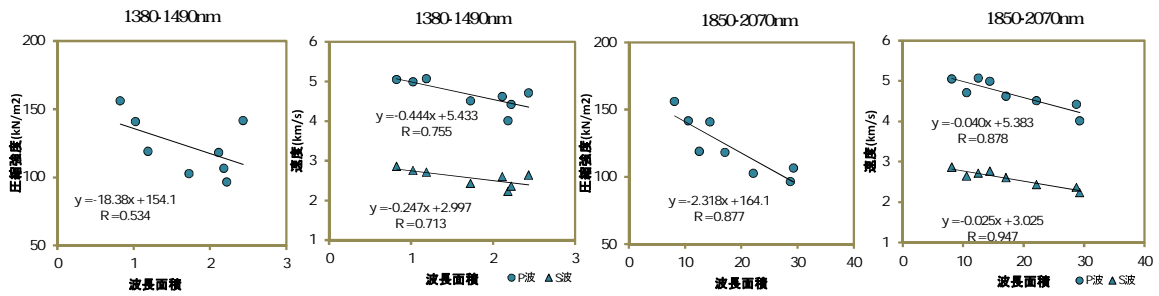


図-3 1400・1900nm 付近の吸収帯面積と物性値の関係

### 5-2. 斜長石測定結果と解析

代表例として、供試体 No.5 の斜長石 10 粒子分の吸収スペクトルを図-4 に示す。斜長石からも、1400・1900nm 付近の水の吸収帯（水色矢印）、および 2200-2400nm 間に水酸基を有する鉱物の吸収帯（オレンジ矢印）が確認された。

各波長の吸収帯面積の平均と岩石物性値の関係を図-5 に示す。

これによると、水酸基を有する鉱物の吸収帯面積（2200-2400nm）と圧縮強度の間に、比較的良好な負の相関が認められた。しかし、斜長石の理想構造式（ $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ）には、OH 基が存在しない。

今回対象とした花崗岩類の代表的な斜長石の顕微鏡写真を写真-3 に示す。このように、斜長石は変質が著しく、その表面は微細な粘土鉱物に置換されている。本測定は斜長石の表面に光を当てて、その反射スペクトルを測定している。従って、斜長石の測定で得られた水酸基を有する鉱物の吸収帯は、これら粘土鉱物のものと考えられる。X線回折不定方法より見積もった、各試料のセリサイト含有量と、水酸基を有する鉱物の吸収帯面積の関係を、図-6 に示す。このように正の相関があり、斜長石中のセリサイト含有量で議論したわけではないが、斜長石のスペクトルで確認された水酸基の吸収帯は、セリサイトと想定できる。ここでも、風化変質が進行し、粘土鉱物に置換されている斜長石を多く有する（水酸基鉱物吸収帯面積が大きい）ほど、強度が低いことが示されている。

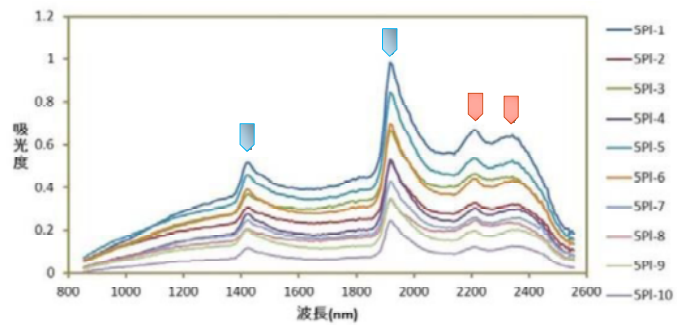


図-4 供試体 No. 5 斜長石 10 粒子分のスペクトル

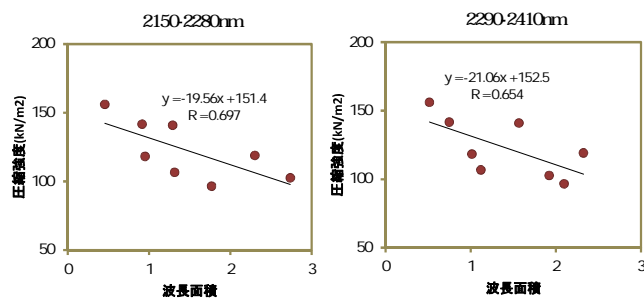


図-5 2200-2400nm 吸収帯面積と圧縮強度の関係

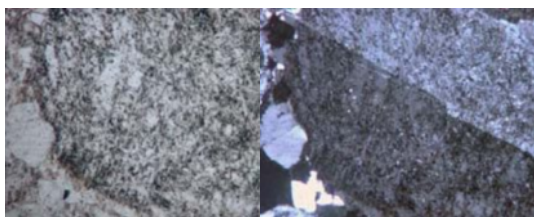


写真-3 斜長石の偏光顕微鏡写真

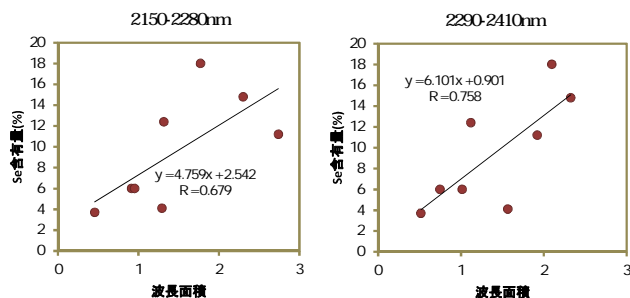


図-6 セリサイト含有量と吸収帯面積の関係

### 5-3. 石英測定結果と解析

代表例として、供試体 No.3 の石英 10 粒子分の吸収スペクトルを図-7 に示す。石英からも 1400・1900nm 付近の水の吸収帯（水色矢印）が確認された。

しかしこれらの吸収帯面積と物性値の間には、関連性は認められなかった(図-8)。写真-4 に石英の顕微鏡写真を示す。石英の測定で確認された水の吸収帯は、流体包有物や亀裂を充填物質のものとして推測される。

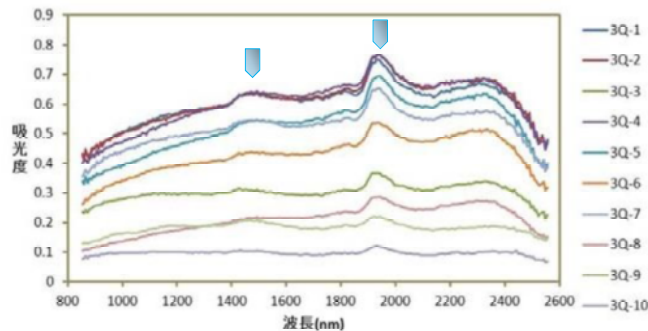


図-7 供試体 No. 3 石英の 10 粒子分のスペクトル

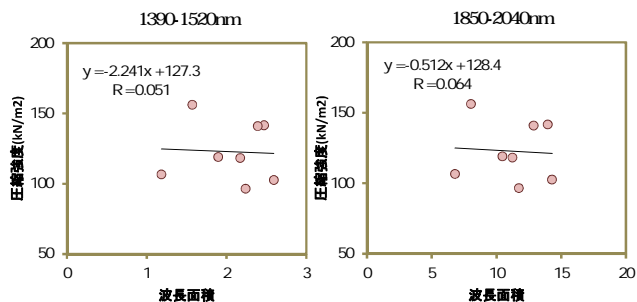


図-8 1400・1900nm 付近吸収帯面積と圧縮強度の関係

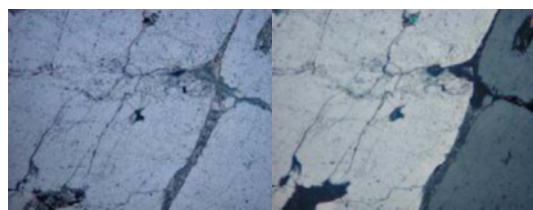


写真-4 石英の偏光顕微鏡写真

## 6. まとめ

黒雲母の近赤外分光測定の結果、層間水や吸着水を多く有する黒雲母をもつ供試体ほど、強度特性が悪いことが示された。黒雲母から水の吸収帯が確認されるということは、黒雲母自身の風化・変質が進行している結果と推測される。

斜長石の近赤外分光測定の結果、水酸基を有する鉱物を多く含む斜長石が多いほど、圧縮強度が小さいことが示された。斜長石は構造上、水酸基を有さないが、鏡下観察より表面が粘土鉱物に置換していることが確認され、斜長石の風化変質が進行しているほど、強度が小さいことが示された。

本検討より、近赤外分光は鉱物レベルの風化・変質状況の定量化が可能であることが示された。本試料は、その鉱物レベルの風化・変質状況が、岩石の強度特性を支配していたことから、岩石特性の間接的把握の可能性が示された。近赤外分光測定は、プローブ先端を測定対象にあてるだけでデータが得られる非破壊測定法であり、測定時間も 1 秒足らずと、きわめて短時間で反射スペクトルの収集が可能である。測定される吸収帯の帰属を吟味する必要はあるが、今後も引き続き新たなツールとして、土木地質試料への利用を検討していきたい。

### 参考文献

- 1) 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の開発，月刊地球，18, 223-230 (1996)
- 2) 磯野陽子・木村隆行・中嶋 悟：土木地質試料への可視および近赤外分光分析の利用，第 46 回地盤工学研究発表会発表講演集，149-150 (2011)