激光与光电子学进展

太赫兹光谱技术在岩石矿物研究中的应用

张思齐，张彤，郑志远*，杨美慧，张东顺，刘姝，张自力，黄昊翀**
中国地质大学（北京）数理学院，北京 100083

摘要 利用太赫兹时域光谱技术信噪比高、频带宽、入射波光子能量低等特点，以及仪器操作简单、测试速度快等优势，对地学领域中的岩石矿物的成分、结构等参量的表征进行了总结，特别是围绕岩石矿物的光学性质、矿物中水的含量、填料矿物的表征、矿物对太赫兹波的调制等方面进行阐述。为研究岩石矿物的形成条件、矿化过程、矿物应用等内容提供一种新型的分析手段，拓展了太赫兹光谱技术的应用范围。

关键词 太赫兹波；光谱技术；岩石矿物
中图分类号 O433.5+9 **文献标志码** A **DOI**：10.3788/LOP222407

Application of Terahertz Spectroscopy on Rock and Mineral

Zhang Siqi, Zhang Tong, Zheng Zhiyuan*, Yang Meihui, Zhang Dongshun, Liu Shu, Zhang Zili, Huang Haochong**
School of Science, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, *China*

Abstract In the field of geology, terahertz time-domain spectroscopy, with the characteristics of high signal-to-noise ratio, wide frequency bandwidth, and low incident wave photon energy as well as the advantages of simple instrument operation and fast testing speed, is used to characterize the composition, structure, and other parameters of rocks and minerals. In particular, the optical properties of rocks and minerals, water content in minerals, characterization of filler minerals, and modulation of minerals to terahertz waves are assessed. This provides a new analytical method for studying mineral formation conditions, mineralization, and mineral applications, thereby expanding the application scope of terahertz spectroscopy.

Key words terahertz wave; spectroscopy; rock and mineral

1 引 言

太赫兹波，通常指的是频率在0.1～10 THz(波长在3 mm～30 μm)范围内的电磁辐射。从频率上看，该波段位于毫米波和红外光之间，属于超远红外波段，从能量上看，在电子(电磁波)和光子之间，填补了毫米波和红外光之间的光谱空白。与红外波段相比，太赫兹波具有较大的与介质作用的穿透深度；与毫米波相比，太赫兹波拥有更高的空间分辨率。与普通的光谱相比，太赫兹时域光谱包含样品的振幅信息，还包含相位信息，从而能够更加全面地反映样品的物理和化学信息。同时，大多数大分子的振动和转动能级正好与太赫兹波段的能量相对应，在太赫兹波段表现出强烈的吸收和色散，这就为太赫兹光谱探测大分子材料、极性分子材料提供了独特优势[1-3]。太赫兹光谱是一种集多种优势于一身的光谱，具有高效快速、低电离损伤、穿透性强、指纹性明显等光谱特性。1) 穿透性。对许多介电材料和非极性物质具有良好的穿透性，是X射线成像和超声波成像技术的有效互补，可用于安检或质检过程中的无损检测。另外，在浓烟、沙尘环境中传输损耗很少，太赫兹波是火灾救护、沙漠救援、战场寻敌等复杂环境中成像的理想光源。2) 安全性。相对于X射线有千电子伏的光子能量，太赫兹辐射的能量只有毫电子伏的数量级，其能量低于各种化学键的键

收稿日期：2022-08-29；**修回日期**：2022-11-14；**录用日期**：2022-12-09；**网络首发日期**：2022-12-19
基金项目：国家自然科学基金(61805214，12074350)、中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室开放课题(SITP-NLIST-YB-2022-12)、中央高校基本科研经费(2652022203，2652019107，2652020032)、北京市科协青年人才托举工程项目(2020-2022)
通信作者：*zhyzheng@cugb.edu.cn；**hchhuang@cugb.edu.cn

能，因此不会引起有害的电离反应，这对身体的安全检查和对生物样品检测等应用至关重要。另外，由于水对太赫兹波有非常强烈的吸收性，太赫兹波不能穿透人体的皮肤。因此，即使强烈的太赫兹辐射，对人体的影响也只能停留在皮肤表层，而不像微波可以穿透人体的内部造成伤害。3）光谱分辨特性。物质的太赫兹光谱（发射、反射和透射光谱）包含丰富的物理和化学信息，使其具有类似指纹的唯一特点。因此，太赫兹光谱特别是成像技术能够分辨物体的形貌，还能识别物体的组成成分，为缉毒、反恐、排爆等提供了可靠的理论依据和探测技术。4）时间和空间相干性。太赫兹辐射由相干电流驱动的偶极子振荡产生，或由相干的激光脉冲通过非线性光学差额效应产生，因此具有很高的时间相干性和空间相干性。

作为电磁波谱上新开发的最后一个频率窗口，太赫兹辐射的这些特性使得太赫兹技术在医药、农业、通信等各方面都有广阔的应用前景[4-7]。目前围绕太赫兹波段的一批新兴研究热点如太赫兹光源、太赫兹探测、太赫兹应用等迅速发展起来。

2　太赫兹时域光谱

2.1　太赫兹时域光谱仪的工作原理

典型的太赫兹时域光谱仪由超快脉冲激光器、太赫兹发射器、太赫兹探测器及时间延迟控制器等几部分组成。样品的测试方式可为透射模式和反射模式，其工作原理如图 1 所示。

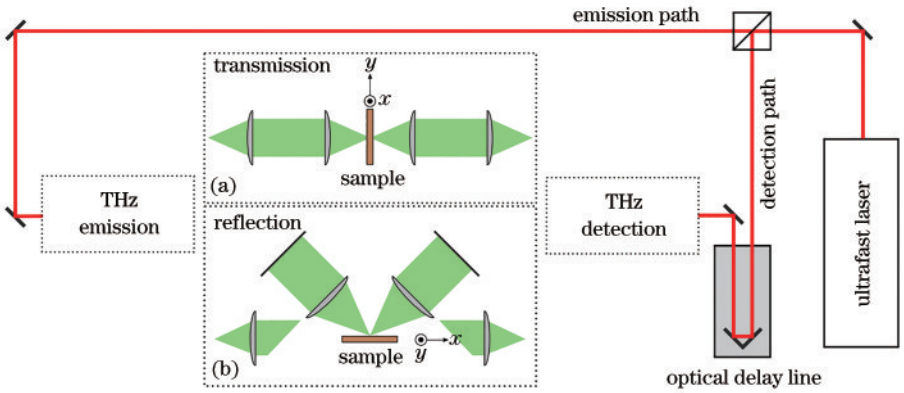

图 1　太赫兹时域光谱工作原理示意图[8]。(a)透射模式；(b)反射模式

Fig. 1　Schematic diagram of terahertz spectroscopy[8]. (a) Transmission model; (b) reflection model

由图 1 可知，一束飞秒激光经过分束器分为两束，其中较强的一束作为泵浦光激发光电导天线产生太赫兹电场脉冲信号，产生的信号经过离轴抛面镜准直聚焦到待测样品，穿过样品携带样品信息后到达探测端，在探测端与另外一束较弱的探测光同时到达探测器晶体。太赫兹电场通过调制探测晶体折射率进而改变探测光的偏振态。探测光的偏振态变化正比于太赫兹电场强度变化。通过光电探测器将探测光转化为电信号，该电信号的强度随太赫兹脉冲的场强变化而变化，改变时间延迟就可以采集到完整的太赫兹脉冲时域波形数据。

2.2　实验样品制备

太赫兹时域光谱测试样品的制备在实验过程中占有重要的地位，该实验样品的制备方法与红外光谱测试样品的制备方法相似，常见的样品制备方法有压片法、切片法、薄膜法，液体样品采用液体样品槽直接测量。本实验研究对象为岩石矿物，在实验过程中主要采用压片法进行制样。其制样过程主要分为以下步骤：1）研磨。天然岩石矿物在开采或购买后，如果不是粉末状，需对样品进行粉碎研磨处理。当样品形状较大时，应先进行破碎，然后再放入玛瑙研钵进一步研磨，放入玛瑙研钵中的样品量不宜太多，以保证对样品充分研磨，通过不同目数的目筛获得不同尺度的粉末。2）干燥。在被测样品进行压片前，应用干燥箱对样品进行干燥，避免样品中水分对太赫兹波的强烈吸收，影响实验测量结果。干燥前应注意，了解样品本身物理化学性质，针对不同样品确定不同的干燥时间、干燥温度，避免因干燥操作而破坏样品的原有属性。3）称量混合。可以直接压制成片的样品在称取一定重量后便可直接压片制样。若原样品很难直接压片或样品本身在太赫兹波段存在吸收较强的情况，一般需要在样品中掺杂聚四氟乙烯（PTFE）然后压制成片。选择聚四氟乙烯作为混合物，是因为聚四氟乙烯在太赫兹波段的吸收非常小，折射率比较稳定。也可以选择性质相似的聚乙烯来替代聚四氟乙烯使用。4）压片。称取适量样品放入压片模具中，操作压片机进行压片。通常情况下，压力一般选择几兆帕，压制时间为几分钟。5）厚度测量及保存。压制而成的样品使用螺旋测微器测量其厚度。样品的厚度测量完之后，将其装入样品袋，并进行编号贴签，防止样品混乱，最后放入干燥箱内保存。

3　太赫兹光谱技术对岩石矿物的光学性质研究

岩石矿物是构成地壳的基本单元，岩石矿物的谱

学特征可以反映其岩石的成分、成因、演化及其与矿化的关系及类别，可为研究其他诸多相关地学问题提供参考。通常情况下，受环境因素的影响伴生矿物种类较多，使得岩石的成分、形态和结构较为复杂，常规鉴定方法通常无法得到准确的结果。太赫兹时域光谱作为一种新型的探测手段，由于其对极性分子和大分子基团敏感的特性，可用来对岩石性质及其内部构造形态进行表征，例如岩石的非均匀性、各向异性等。此外，对某些特定的岩石矿物如油页岩、碳酸岩等更是呈现出指纹特征峰的表征优势。

目前，国际上已有很多学者从事太赫兹相关的研究工作，国内在太赫兹研究方面的科研院校主要有中国科学院物理研究所、中国科学院上海应用物理研究所、中国科学院西安光学精密机械研究所、天津大学、上海理工大学、首都师范大学、北京航空航天大学、北京工业大学等诸多单位，各单位的研究内容及研究方向也有很大差异。中国地质大学(北京)研究团队的主要研究方向是将太赫兹光谱技术应用于地学相关领域，以解决地学中的相关问题。国内诸多团队开展了将太赫兹光谱技术应用于地学相关领域的研究，比较典型的是中国石油大学(北京)团队建立了涵盖石油产业链的油气资源-产品太赫兹光谱数据库，数据库涵盖原油痕量水、含水率、储层孔隙度、动力学吸附等相关内容，为准确鉴定和定量分析储层评价提供了基础[9-10]。

Wilke 等[11]对黏土矿物蒙脱石进行了太赫兹测量，得到了蒙脱石的光学参数，拓展了岩石矿物特性的太赫兹技术的表征测量。Janek 团队[12]对蛭石、白云母、金云母进行了测试，发现2种云母的消光系数在太赫兹波段变化不大。买买提明等[13]对和田玉进行了光谱分析，获得了和田玉的吸收系数和折射率曲线，发现不同种类的和田玉吸收系数差别很大，这为无损鉴别玉石提供了一种新型的方法。陈晨等[14]对砂岩、页岩、碳酸岩等几种沉积岩进行了测量，结果表明不同类型的岩矿表现出不同的太赫兹波吸收和折射性质，这为油气开发和地质勘探过程中分析沉积岩提供了新方法。赵昆团队[10,15]对辉长岩、花岗岩、碎屑岩等几种常见矿石进行了太赫兹分析，认为太赫兹技术可以为岩石的成因、演化与矿化之间的关系提供数据参考。高世臣等[16]对鄂尔多斯盆地上碎屑沉积岩的太赫兹光谱特征进行分析，结果表明全岩的光谱特征是其各个组分光谱特征的叠加，该结果表明可以利用沉积岩全岩的光谱及其特征参数对岩石中单矿物组分含量进行预测。Scales 等[17]对岩石内部的流体进行了亚太赫兹波段的节点测量，该工作便于对岩石的组分和微结构进行分辨，有利于观测岩石内部流体的蒸发及毛细管流动等动态过程。Deng 等[18]利用太赫兹技术将煤从矿石中鉴别出来，以提高煤矿生产效率及减少矿井作业危险。Hao 等[19]对不同煅烧温度下的白云石进行了太赫兹表征，如图2所示，特别是图2(b)中的折射率区分非常明显，这也为太赫兹光谱技术评价白云石的孔隙度及煅烧产物奠定了基础。宝日玛等[20]对太赫兹波在含油沉积岩样品中的传播情况进行了分析，如图3所示。图3非常形象地给出了太赫兹波在沉积岩样品中的入射、散射和吸收过程，并标明这一过程中的吸收系数与岩石本身的孔隙度、岩石成分、组成颗粒大小等因素有关。

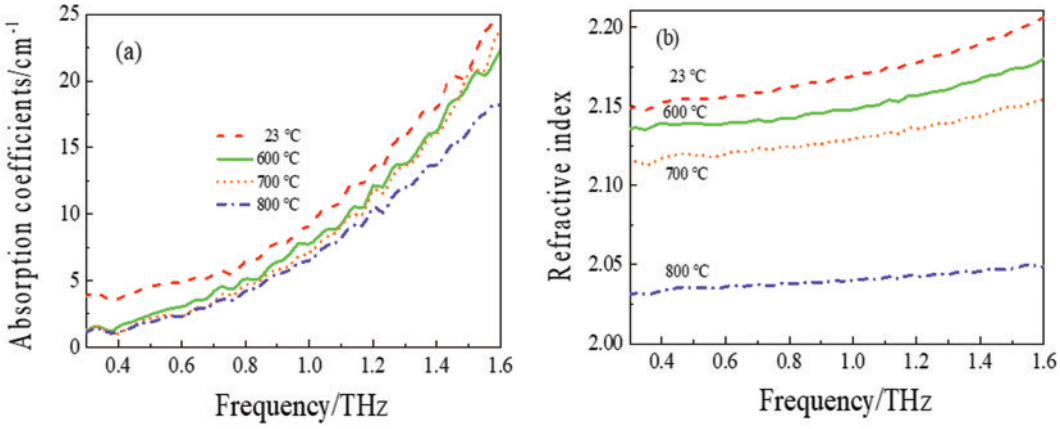

图2　不同温度下白云石的太赫兹光谱[19]。(a)吸收系数；(b)折射率

Fig. 2　Terahertz spectroscopy of dolomite under different temperatures[19]. (a) Absorption coefficients; (b) refractive indices

在研究中发现一些矿物岩石在太赫兹波段具有很强的吸收峰，例如韩国 Han 团队[21]首次对天然绿泥岩进行了太赫兹表征，发现在0.8、0.96、1.2 THz处有明显的特征峰，作者所在的团队也在天然绿泥石中发现了明显的吸收峰[22](对天然矿物而言，产地不同，谱线会略有差别)，结果如图4所示。由图4可知，绿泥石样品的吸收系数曲线在1.15 THz左右出现明显的特征吸收峰，其特征吸收峰峰形尖锐且峰值较高。作为一种层状硅酸盐矿物，绿泥石在太赫兹波段出现特征吸收峰的原因与其声子极化有关[23]。在光子-声子耦合作用下，绿泥石的晶格与太赫兹辐射形成共振，进而产生特征吸收峰，绿泥石的这一指纹特性，为制作太赫兹

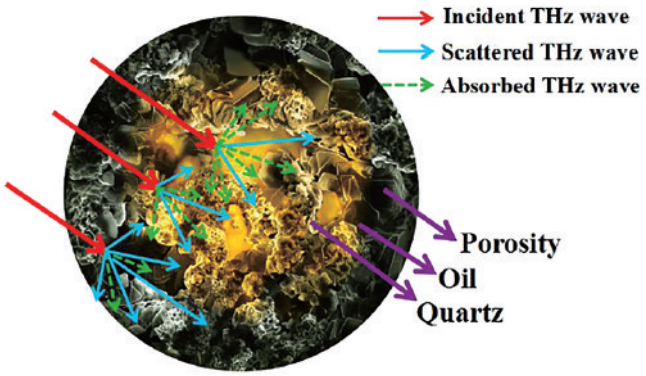

图 3　太赫兹波在沉积岩矿物中的入射、散射、吸收示意图[20]

Fig. 3　Schematic diagram of the transmission process of terahertz waves in rock sample[20]

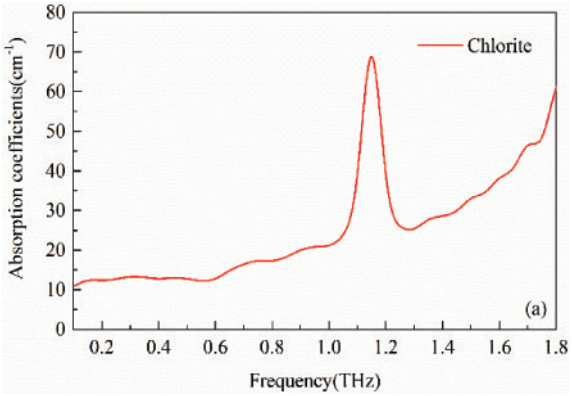

图 4　太赫兹光谱测试天然绿泥岩的吸收系数[22]

Fig. 4　Terahertz absorption coefficients of nature seraphinite gemstone[22]

波段的滤波光学器件奠定了基础。

4　太赫兹光谱技术对矿物中水含量的表征探索

在地学中有一类矿物叫“名义上无水矿物”(NAMs)，如橄榄石、辉石、石榴子石、斜长石、石英等。这些矿物虽然化学分子式中不含有氢元素，但可以含有痕量至微量的氢，这种氢与晶格中的氧相结合以羟基(—OH)的形式存在。因为上地幔主要由NAMs组成，所以NAMs中羟基的发现促使了对水在地幔中赋存方式的新思考，即水可以以羟基的形式存在于整个上地幔的矿物中[24-25]。而水的这个分布形式能显著改变矿物的物理化学性质，进而影响地球深部许多重要的地质过程以及地球的发展演化，甚至会影响全球的水循环。比如地球层圈边界是否发生部分熔融与边界两侧的NAMs的储水能力密切相关[26]。再比如水对NAMs的流变强度有很大影响，可大幅降低其力学强度，从而影响岩石圈地幔的稳定性[27]。这项工作对正确认识岛弧岩浆作用、板块汇聚边界的地震形成机制、推算岩浆上升的速率以及水的地球深部循环有着重要意义。

矿物中的水主要以3种状态存在，分别是吸附水、结晶水和结构水。通常吸附水呈中性状态，不参与矿物构成，可在常压约110 ℃的温度下脱水。结晶水也以中性水分子形式存在于矿物中，但其参与晶格构成并在矿物晶体结构中具有特定位置及数目。结晶水的脱水温度为200～500 ℃，在结晶水脱水期间会伴随晶格结构的改变。结构水以H^+、OH^-、H_3O^+离子形式存在，其参与晶格构成，脱水温度为600～1000 ℃，甚至更高。最近越来越多的研究指出矿物含水量对提高电导率，控制离子扩散速率以及其热稳定性有一定影响[28]。

傅里叶变换红外(FTIR)光谱方法因其对氢键的高灵敏度，低成本，操作便捷，能同时获取羟基的含量、种类和空间占位信息，在矿物中水含量的研究领域具有诸多优点，是目前最常用的测量手段。例如，中国矿业大学张芳等[29]利用红外光谱对砂岩中吸附水的含量进行了测试分析，并利用光谱面积求得水含量。太赫兹的波段比通常的红外波段更靠近电磁波，波长更长，对水更敏感，但利用太赫兹光谱技术直接测量矿物中水含量的文献报道较少，目前仅采用该技术对其他物质的水含量进行了研究。比如Lee等[30]利用太赫兹技术对土壤中的水含量进行探索，Oh等[31]利用该技术对木材中水的输运过程进行实时监测研究。作者所在的小组利用太赫兹光谱对矿物中的水含量研究进行了探索。众所周知，$CuSO_4\cdot 5H_2O$晶体中含有水分子的数量与温度有关，例如：当温度为60 ℃时，会失去2个水分子变为$CuSO_4\cdot 3H_2O$；当温度为100 ℃时，会失去另外2个水分子变为$CuSO_4\cdot H_2O$；当温度为260℃时，会失去最后一个水分子变为$CuSO_4$。所有利用太赫兹光谱对$CuSO_4\cdot 5H_2O$失水过程的分析，就可以为太赫兹技术表征含水矿物的失水过程乃至含水量提供重要参考。图5为$CuSO_4\cdot 5H_2O$在不同加热温度下测得的太赫兹时域谱的吸收系数与折射率[22, 32]。由图5可知，随着加热温度的升高，相应的折射率及吸收系数有明

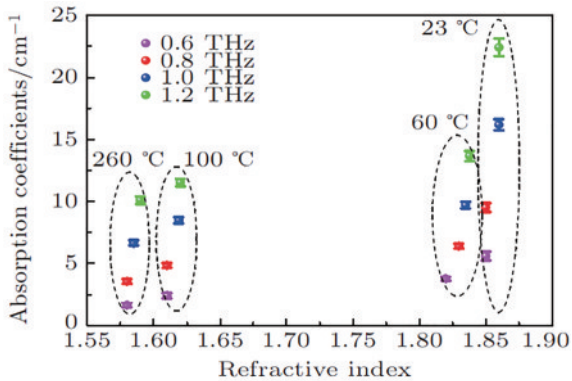

图 5　$CuSO_4\cdot 5H_2O$在不同加热温度下测得的太赫兹时域谱的折射率与吸收系数[32]

Fig. 5　Refractive index and absorption coefficient distributions of $CuSO_4\cdot 5H_2O$ under different temperatures [32]

显的区域分布，证明了太赫兹时域谱对矿物中水含量进行探索研究的可行性。

为进一步探索太赫兹时域谱对吸附水、层间水和结构水的表征，对矿物石英进行了加热处理[33]。图 6 展示了温度分布为 23、300、600、900、1200 ℃热处理后矿物石英的太赫兹波吸收系数，由图 6 可知，5 个温度的吸收系数均呈非线性增长，在高频和低频之间存在较大差异。为进一步探索高频和低频的影响，选取样品在 0.8 THz 和 1.6 THz 的吸收系数进行对比，如图 6 插图所示。结果发现，1.6 THz 处的吸收系数比 0.8 THz 处的吸收系数衰减幅度更大，其由矿物石英中羟基的弯曲振动在较高频率下更为强烈引起。

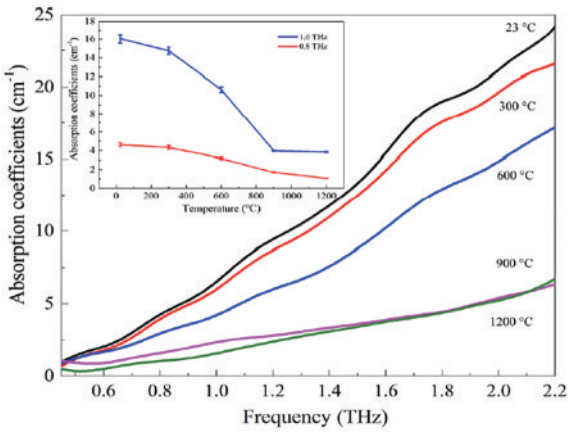

图 6　不同温度下矿物石英（含水石英）的吸收系数[33]

Fig. 6　Absorption coefficients of mineral quartz heated to different temperatures[33]

傅里叶红外光谱是目前测试手段中普遍采取的一种方法，为了进一步确认不同温度热处理后矿物石英中水的状态，对矿物石英样品同时进行傅里叶红外光谱测量，如图 7 所示。可以看出所有样品在 1090 cm^{-1} 处有一强而宽的 Si—O—Si 键反对称伸缩振动峰，在 790、695、515、470 cm^{-1} 处的吸收峰由 Si—O 键的对称拉伸振动导致。在 23、300 ℃条件下，样品的红外光谱在 3435 cm^{-1} 处有一较宽的羟基（—OH）反对称伸缩振动峰，说明矿物石英中含有吸附水。300 ℃时的红外光谱与 23 ℃时的略有不同，羟基（—OH）反对称伸缩振动峰的强度比 23 ℃时有所减弱，这表明通过升高温度逐渐降低了样品中水的含量，即吸附水被去除。随着热处理温度升高至 600 ℃，3435 cm^{-1} 处羟基（—OH）的反对称伸缩振动峰消失，证明矿物石英中的结构水被完全去除。900 ℃热处理后样品的红外光谱特征吸收峰位置与 600 ℃差别不大；但在 1200 ℃热处理后，650 cm^{-1} 处的 Si—O 键振动吸收峰的蓝移以及 470 cm^{-1} 处的 Si—O 键吸收峰的合并，表明此时矿物石英的物相已转化为方石英。

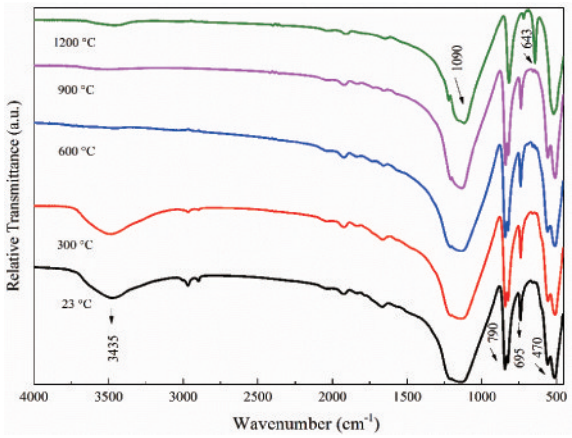

图 7　不同温度热处理后矿物石英的傅里叶红外光谱[33]

Fig. 7　FTIR spectra of mineral quartz heated to different temperatures[33]

通过分析图 5～图 7，太赫兹时域光谱可以对矿物中水的含量的相对值进行表征，但对矿物水含量的绝对值测定有待进一步定标和后期数据处理。

5　岩石矿物对太赫兹波调制的探索

在太赫兹成像领域和太赫兹光谱领域需要很多特定材料制成的器件对太赫兹波进行操控和调制，例如波导、偏振器和光栅等，缺少可利用的制作器件的材料一直以来都是限制太赫兹技术发展的重要原因之一。Siemion 等[34]尝试用不同折射率的纸片制作太赫兹波段透镜，Squires 等[35]尝试用 3D 打印技术制作太赫兹波段的透镜和光栅，张忠琪等[36]同样采用 3D 打印技术实现了太赫兹波段双凸透镜的制作。目前，无论商用太赫兹器件和自制器件的材料一般为高分子聚合物，例如 PTFE、高密度聚乙烯（HDPE），聚-4-甲基-1戊烯（TPX）等高分聚合物子材料，这类材料在太赫兹波段虽然具有很低的吸收和色散，但是其在太赫兹波段折射率较低，一般只有 1.5 左右（PTFE 为 1.42、HDPE 为 1.53），这导致聚合物透镜对太赫兹波的聚焦效果欠佳。此外，用这类聚合物制作太赫兹透镜要经过繁琐的加工程序，造价相对昂贵，因此有必要探索矿物材料在太赫兹光学器件领域的应用。韩国 Han 小组[37]对几种典型矿物材料的光学参数进行了对比，并选取白云石制作了双凸透镜。硅作为半导体的基石材料，虽在太赫兹波段具有较高的折射率（折射率为 3.4），但消光系数仅为 0.46。太赫兹波最常用的高分子聚合物聚四氟乙烯的折射率为 1.42，消光系数仅为 0.17。而白云石在太赫兹波段呈现出几乎稳定的折射率（折射率为 2.7），同时具有较高的消光系数（消光系数为 4.1）。高折射率意味着透镜具有短焦距，这一点在光路设计中具有很大优势。郝思博等[38]在 Han 小组的研究基础上，进一步研究了白云石晶簇与普通白云石的区别，同时也对比了白云石晶簇及普通白云石制作的双凸透镜效果，由于晶簇含杂质较少，聚焦效果更好。图 8（a）为 Han 等制作的天然白云石双凸透镜，

图 8(b)为郝思博等制作的天然白云石晶簇双凸透镜，图 8(c)为白云石晶簇双凸透镜的聚焦效果。同时分析发现，聚焦光斑的横向强度具有高斯分布，说明白云石是制作太赫兹波段透镜的理想矿物材料之一，这也为太赫兹光学器件的制作提供了新的思路和探索方向。

图 8　白云石制作的双凸透镜实物及聚焦效果。(a)天然白云石双凸透镜[37]；(b)白云石晶簇透镜[38]；(c)白云石晶簇透镜的聚焦效果[38]

Fig. 8　Biconvex lenses made by nature dolomite and the image of focused beam. (a) Biconvex lens made by nature dolomite[37]; (b) biconvex lens made by nature dolomite cluster crystal[38]; (c) beam intensity image at the focal point of biconvex lens made by nature dolomite cluster crystal[38]

6　太赫兹光谱对填料矿物的表征研究

在塑料工业生产中，填料含量的在线监测一直是一个难题。填料又名填加剂，加入物料中可以改善物料性能，降低物料成本。常用的矿物填料有高岭土、硅藻土、滑石粉、碳酸钙等，其中碳酸钙作为一种无机填料，是最普通和最廉价的填充物，广泛应用于塑料加工行业，可以降低成本，提高产品的尺寸稳定性、强度和表面光泽度。在塑料制品中起到稳定产品骨架的作用，为加工成形创造条件。高岭土是一种以高岭石族黏土矿物为主的黏土和黏土岩，提高填充塑料的防水性、抗氧渗透性。由于太赫兹波对高分子材料的塑料具有很好的穿透性[39-40]，所以在塑料工业领域，可以利用太赫兹光谱技术对其中的矿物填料含量进行表征。以高岭土和碳酸钙 2 种典型的填料为例，对这 2 种填料在 3 种典型塑料高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)及聚氯乙烯(PVC)中的含量进行太赫兹时域谱表征[41-42]。

图 9 为太赫兹时域光谱对碳酸钙和高岭土在质量分数为 0%～50% 范围内的混合物表征结果。其中，图 9(a)为碳酸钙的吸收系数，图 9(b)为高岭土的吸收系数。由图 9 可知，随着碳酸钙和高岭土含量的增加，吸收系数和折射率都呈现出增加的趋势，但 3 种塑料各自的吸收系数和折射率明显不同。就吸收系数而言，PVC 的变化较 HDPE 和 PP 更加明显；而折射率方面，PVC 对填料的含量变化敏感程度不如 HDPE 和 PP，所以在折射率方面，HDPE 和 PP 分辨能力更强。结果表明，太赫兹光谱技术可以对填料矿物的含量进行有效表征，从而促进塑料工业中填料含量的在线监测，提高产品效率和质量。

7　太赫兹光谱在其他方面对矿物的研究应用

1) 染料矿物的表征。相对于传统电子计算机断层扫描(CT)中 X 射线的 keV 量级的光子能量，太赫兹波的光子能量只有 4.14 meV，所以太赫兹波对绘画艺术品没有损伤，这就使得太赫兹波比 X 射线适合文物的鉴别与分析。在古文物作品中，颜料都由天然矿物研磨而得，由于太赫兹光谱可以用于矿物的表征，所以采用太赫兹光谱技术对文物，特别是壁画和字画的鉴别成为一种新的手段和方法[43]。首都师范大学团队对 7 种中国传统颜料(铅丹、雌黄、雄黄、牡蛎白、石青、石绿、朱砂)进行了太赫兹光谱监测[44]，结果表明 7 种颜料在太赫兹光谱中呈现出不同的吸收峰。韩国 Hong 等[45]对韩国 6 种传统颜料(牡蛎白、铅黄、黄蓝、石青、石绿、铅丹)进行了太赫兹分析表征。中央民族大学 Yang 等[46]对古代艺术品中的 7 种红色矿物颜料(天然朱砂、人工朱砂、猩红、铅丹、赭石、镉红、茜草)进行了检测，不同颜料的太赫兹光谱曲线能很好区分开来，而且有的颜料呈现出非常明显的特征峰，例如朱砂在 1.14 THz 处具有明显的特征吸收峰。该小组将以上结果成功运用到 19 世纪的紫禁城富臣寺壁画的分析，成功发现了壁画中存在朱砂颜料。以上这些研究表明，太赫兹光谱技术对矿物的表征可以有效地应用到文物的鉴别。

2) 矿物吸附重金属离子的研究。鉴于地质中一些矿物的分布广泛，获取便捷，价格经济兼具吸附以及强还原等特性特点，利用矿物去除重金属离子的方法成为继传统物理、化学、生物法治理重金属污染后的一种新的方法，这也是近些年来天然矿物在环境治理中的一个重要应用方向。比如黄铁矿，由于其活性强，原矿本身及热解产物都可以作为吸附重离子的载体。通过太赫兹时域谱对矿物中重离子含量的表征，可以获得对环境去污程度的有效监测[47-48]。

3) 矿物中流体包裹体的探测。流体包裹体是矿物结晶生长过程中，被捕获在矿物晶格内、至今与宿主矿物有相的界限、没有与外界发生物质交换的成矿母

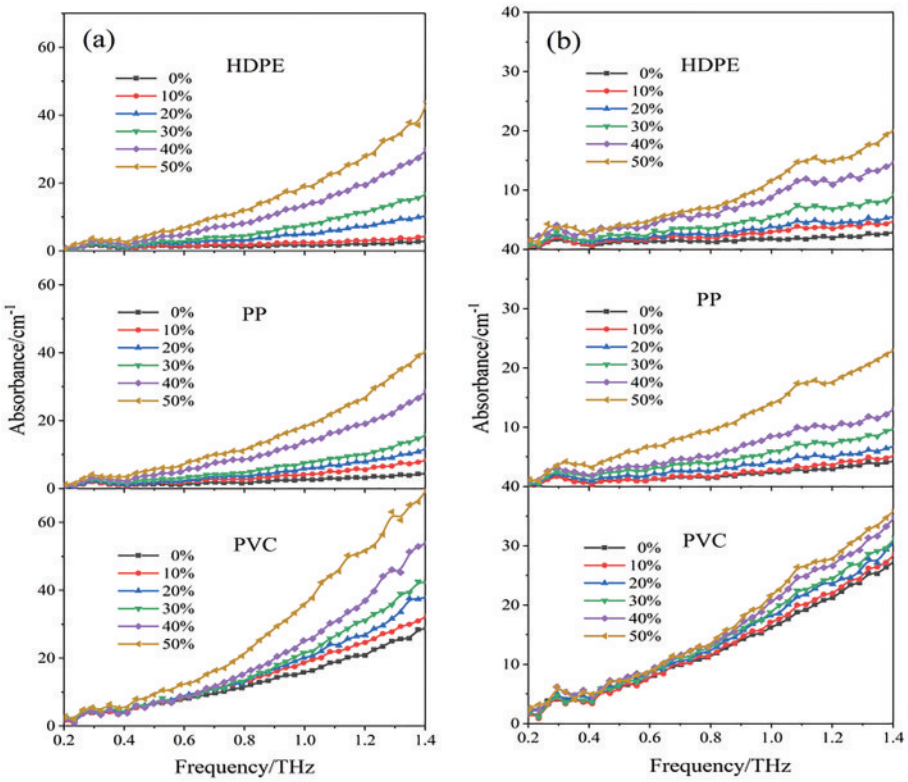

图 9　不同填料的 HDPE、PP 及 PVC 的吸收系数[42]。(a)碳酸钙与 HDPE、PP 及 PVC 混合后的吸收系数；(b)高岭土与 HDPE、PP 及 PVC 混合后的吸收系数

Fig. 9　Absorption coefficients of HDPF, PP and PVC mixed with different fillers[42]. (a) Absorption coefficients of HDPF, PP and PVC mixed with $CaCO_3$; (b) absorption coefficients of HDPF, PP and PVC mixed with Kaolin

液。由于包裹体的形成时间贯穿于整个地质作用过程，因此其是用来研究古成岩环境中唯一而直接的方法，记录并保存了地质作用不同阶段的环境特征。因此，包裹体对研究成岩成矿的物理化学条件、矿床成因、古环境等方面有重要意义。由于包裹体中含有液体，利用太赫兹光谱对液体的高敏感性，可以对矿物中的流体包裹体进行有效表征[15, 49]。此外，太赫兹光谱技术在岩石矿物的年代测定[50]、矿物中药[51-52]、矿物保健品[53]等方面都有应用。

8　总　　结

与传统的探测手段相比，太赫兹光谱具有诸多优势，但同时岩石矿物本身具有的特点也造成太赫兹光谱技术在表征其性质时的局限性。众所周知，矿物在形成过程中会受到诸多环境条件的影响比如温度、压力、湿度等。同时在漫长的形成过程中会发生变质、沉积，并与其他矿物伴生。岩石又是多种矿物的集合体，所以成分更加复杂。目前在地学领域的研究中，通常是将某种单一矿物从全岩挑选出来进行分析(全岩就是从野外采集回来的原石)，太赫兹光谱对单一矿物或几种矿物混合体的分析相对可行，对全岩的定量分析仍有一定的难度。

太赫兹技术在岩石矿物研究中的运用才刚起步，仍有许多问题亟待解决。比如建立相应矿物的光谱数据库，建立统一的监测标准，开发适用于野外使用的太赫兹谱仪等。太赫兹光谱技术在地学领域的运用也可以看作是一个新型的交叉学科，相信未来除了在岩石矿物研究方面的应用外，其在地学领域的其他方面也会发挥重要作用。

参　考　文　献

[1] Li X, Qiu T, Zhang J H, et al. Terahertz field-induced ferroelectricity in quantum paraelectric $SrTiO_3$[J]. Science, 2019, 364(6445): 1079-1082.

[2] Ajito K, Ueno Y, Kim J Y, et al. Capturing the freeze-drying dynamics of NaCl nanoparticles using THz spectroscopy[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(42): 13793-13797.

[3] Grechko M, Hasegawa T, D'Angelo F, et al. Coupling between intra- and intermolecular motions in liquid water revealed by two-dimensional terahertz-infrared-visible spectroscopy[J]. Nature Communications, 2018, 9: 885.

[4] 徐德刚，王与烨，胡常灏，等. 光学太赫兹辐射源及其在脑创伤检测中的应用[J]. 中国激光，2021，48(19): 1914002.
Xu D G, Wang Y Y, Hu C H, et al. Optical terahertz radiation sources and terahertz application in traumatic brain injury[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(19): 1914002.

[5] 张真真，王长，谭智勇，等. 面向 6G 无线通信应用的太赫兹收发器[J]. 无线电通信技术，2021，47(6): 772-779.

Zhang Z Z, Wang C, Tan Z Y, et al. Terahertz transceivers for 6G wireless communication[J]. Radio Communications Technology, 2021, 47(6): 772-779.

[6] 卢雪晶, 葛宏义, 蒋玉英, 等. 太赫兹技术在农产品检测中的应用研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(11): 3330-3335.
Lu X J, Ge H Y, Jiang Y Y, et al. Application progress of terahertz technology in agriculture detection[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(11): 3330-3335.

[7] 邓秋卓,张红旗,张鹿,等.光子太赫兹通信技术[J].太赫兹科学与电子信息学报,2022,20(8):790-803.
Deng Q Z, Zhang H Q, Zhang L, et al. Terahertz photonic communication technologies[J]. Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology, 2022, 20(8): 790-803.

[8] Guerboukha H, Nallappan K, Skorobogatiy M. Toward real-time terahertz imaging[J]. Advances in Optics and Photonics, 2018, 10(4): 843.

[9] Zhan H L, Chen M X, Zhao K, et al. The mechanism of the terahertz spectroscopy for oil shale detection[J]. Energy, 2018, 161: 46-51.

[10] 苗昕扬, 刘学聪, 陈梦溪, 等. 不同种类岩石的太赫兹光谱特征研究(英文)[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(4): 1314-1319.
Miao X Y, Liu X C, Chen M X, et al. Terahertz spectral characteristics of rocks with different lithologies [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(4): 1314-1319.

[11] Wilke I, Ramanathan V, La Chance J, et al. Characterization of the terahertz frequency optical constants of montmorillonite[J]. Applied Clay Science, 2014, 87: 61-65.

[12] Janek M, Bugár I, Lorenc D, et al. Terahertz time-domain spectroscopy of selected layered silicates[J].Clays and Clay Minerals, 2009, 57(4): 416-424.

[13] 买买提明·艾尼瓦尔, 熊伟, 郭雪娇, 等. 和田玉的太赫兹光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(10): 2597-2600.
Maimaitiming A, Xiong W, Guo X J, et al. Study on tearhertz spectroscopy of hotan jade[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(10): 2597-2600.

[14] 陈晨, 刘劲松, 姚建铨, 等. 几种沉积岩的太赫兹光谱特性研究[J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2015, 45(8): 084206.
Chen C, Liu J S, Yao J Q, et al. Spectroscopy studies on several kinds of sedimentary rocks in the terahertz range[J]. Scientia Sinica: Physica, Mechanica & Astronomica, 2015, 45(8): 084206.

[15] 宝日玛, 孟倩, 王春连, 等. 地质成岩成矿演化过程的太赫兹光谱研究[J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2015, 45(8): 084203.
Bao R M, Meng Q, Wang C L, et al. Terahertz spectroscopic characteristics of the geological diagenetic and metallogenic evolution[J]. Scientia Sinica: Physica, Mechanica & Astronomica, 2015, 45(8): 084203.

[16] 高世臣, 袁照威, 詹洪磊, 等. 鄂尔多斯盆地延长组矿物成分的太赫兹光谱研究[J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2016, 46(3): 034202.
Gao S C, Yuan Z W, Zhan H L, et al. Terahertz spectral features and quantitative analysis of minerals in Ordos Basin Yanchang Formation[J]. Scientia Sinica: Physica, Mechanica & Astronomica, 2016, 46(3): 034202.

[17] Scales J A, Batzle M. Millimeter wave spectroscopy of rocks and fluids[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(6): 062906.

[18] Deng J J, Ornik J, Zhao K, et al. Recognition of coal from other minerals in powder form using terahertz spectroscopy[J]. Optics Express, 2020, 28(21): 30943-30951.

[19] Hao S B, Huang H C, Ma Y Y, et al. Sensitive characterizations of natural dolomite by terahertz time-domain spectroscopy[J]. Optics Communications, 2020, 456: 124524.

[20] Bao R M, Qin F K, Chen R, et al. Optical detection of oil bearing in reservoir rock: terahertz spectroscopy investigation[J]. IEEE Access, 2019, 7: 121755-121759.

[21] Han D, Jeong H, Song Y, et al. Lattice vibrations of natural seraphinite gemstone probed by terahertz time-domain spectroscopy[J]. IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, 2015, 5(6): 1021-1027.

[22] 马媛媛. 硅酸盐矿物的太赫兹时域光谱研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.
Ma Y Y. Research on silicate minerals by terahertz time domain spectroscopy[D]. Beijing: China Univercity of Geoscience (Beijing), 2020.

[23] 张细利. 半导体低维结构中的等离激元、光学声子和极化激元性质的研究[D]. 北京: 中国科学院物理研究所, 2004.
Zhang X L. Study on the properties of plasmons, optical phonons and polaritons in semiconductor low-dimensional structures[D]. Beijing: Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, 2004.

[24] 梁金龙, 孙晓明, 徐莉, 等. CCSD 超高压变质岩中金红石结构水(OH^-)的傅里叶变换红外光谱测定及其地球动力学意义[J]. 地质论评, 2007, 53(2): 267-272.
Liang J L, Sun X M, Xu L, et al. Structural hydroxyl of rutile in UHP metamorphic rocks from Chinese continental scientific drilling project (CCSD) and areas nearby and its implication for geodynamics[J]. Geological Review, 2007, 53(2): 267-272.

[25] 蒋素会, 王志民, 陈仁旭, 等. 大别山金河桥超高压榴辉岩石榴石中的水[J]. 地球科学, 2020, 45(4): 1168-1186.
Jiang S H, Wang Z M, Chen R X, et al. Water of garnet in eclogite from jinheqiao area in the dabie orogen[J]. Earth Science, 2020, 45(4): 1168-1186.

[26] Hwang H, Seoung D, Lee Y, et al. A role for subducted super-hydrated kaolinite in Earth's deep water cycle[J]. Nature Geoscience, 2017, 10(12): 947-953.

[27] 严薇, 刘曦. 名义上无水矿物中水的定量方法及其优缺点: FTIR 方法及其存在问题[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2021, 40(2): 425-447.
Yan W, Liu X. On the quantification methods of water in nominally anhydrous minerals: their strengths and weaknesses, with emphasis on FTIR method[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2021, 40(2): 425-447.

[28] 杨晓志，夏群科，于慧敏，等. 大陆下地壳高电导率的起源：矿物中的结构水[J]. 地球科学进展，2006，21(1): 31-38.
Yang X Z，Xia Q K，Yu H M，et al. The possible effect of hydrogen on the high electrical conductivity in the lower continental crust[J]. Advances in Earth Science，2006，21(1): 31-38.

[29] 张芳，户佐乐，侯欣莉，等. 不同含水量的岩石近红外光谱的特征选择[J]. 光谱学与光谱分析，2019，39(11): 3395-3402.
Zhang F，Hu Z L，Hou X L，et al. Feature selection of near-infrared spectra of rock with different water contents [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis，2019，39(11): 3395-3402.

[30] Lee G J，Kim S，Kwon T H. Effect of moisture content and particle size on extinction coefficients of soils using terahertz time-domain spectroscopy[J]. IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology，2017，7(5): 529-535.

[31] Oh G H，Kim H S，Park D W，et al. *In-situ* monitoring of moisture diffusion process for wood with terahertz time-domain spectroscopy[J]. Optics and Lasers in Engineering，2020，128: 106036.

[32] Ma Y Y，Huang H C，Hao S B，et al. Investigation of copper sulfate pentahydrate dehydration by terahertz time-domain spectroscopy[J]. Chinese Physics B，2019，28(6): 060702.

[33] Ma Y Y，Huang H C，Hao S B，et al. Insights into the water status in hydrous minerals using terahertz time-domain spectroscopy[J]. Scientific Reports，2019，9: 9265.

[34] Siemion A，Siemion A，Makowski M，et al. Diffractive paper lens for terahertz optics[J]. Optics Letters，2012，37(20): 4320-4322.

[35] Squires A D，Constable E，Lewis R A. 3D printed terahertz diffraction gratings and lenses[J]. Journal of Infrared，Millimeter，and Terahertz Waves，2015，36 (1): 72-80.

[36] Zhang Z Q，Wei X L，Liu C M，et al. Rapid fabrication of terahertz lens via three-dimensional printing technology [J]. Chinese Optics Letters，2015，13(2): 022201.

[37] Han D，Lee K，Lim J，et al. Terahertz lens made out of natural stone[J]. Applied Optics，2013，52(36): 8670-8675.

[38] Hao S B，Zhang Z L，Ma Y Y，et al. Terahertz lens fabricated by natural dolomite[J]. Chinese Physics Letters，2019，36(12): 124205.

[39] Sommer S，Koch M，Adams A. Terahertz time-domain spectroscopy of plasticized poly(vinyl chloride)[J]. Analytical Chemistry，2018，90(4): 2409-2413.

[40] Farman N，Mumtaz M，Mahmood A，et al. Investigation of optical and dielectric properties of polyvinyl chloride and polystyrene blends in terahertz regime[J]. Optical Materials，2020，99: 109534.

[41] Zhang T，Huang H C，Zhang Z L，et al. Sensitive characterizations of polyvinyl chloride using terahertz time-domain spectroscopy[J]. Infrared Physics & Technology，2021，118: 103878.

[42] 张彤，黄昊翀，张自力，等. 基于太赫兹时域光谱技术的塑料检测[J]. 中国激光，2022，49(13): 1311001.
Zhang T，Huang H C，Zhang Z L，et al. Detection of plastics based on terahertz time-domain spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers，2022，49(13): 1311001.

[43] 杨静，邱杰夫，姜辉，等. 太赫兹技术在绘画类文物上的应用与展望[J]. 红外与毫米波学报，2022，41(1): 218-229.
Yang J，Qiu J F，Jiang H，et al. The application of terahertz technology in paintings[J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves，2022，41(1): 218-229.

[44] Li C Y，Shi N C，Li G H，et al. Study of the traditional Chinese pigments by terahertz time-domain and Fourier-transform infrared spectroscopy[J]. Proceedings of SPIE，2017，10459: 1045902.

[45] Hong T，Choi K，Ha T，et al. Terahertz time-domain and Fourier-transform infrared spectroscopy of traditional Korean pigments[J]. Journal of the Korean Physical Society，2014，64(5): 727-731.

[46] Yang Y P，Zhai D W，Zhang Z W，et al. THz spectroscopic identification of red mineral pigments in ancient Chinese artworks[J]. Journal of Infrared，Millimeter，and Terahertz Waves，2017，38(10): 1232-1240.

[47] Cheng H，Huang H C，Yang M F，et al. Characterization of the remediation of chromium ion contamination with bentonite by terahertz time-domain spectroscopy[J]. Scientific Reports，2022，12: 11149.

[48] 牟诗怡，杨美慧，陈钦清，等. 太赫兹光谱技术对土壤污染物检测分析的研究[J]. 实验技术与管理，2021，38 (4): 89-93.
Mu S Y，Yang M H，Chen Q Q，et al. Study on detection and analysis of soil pollutants by terahertz spectroscopy[J]. Experimental Technology and Management，2021，38(4): 89-93.

[49] 武志魁，宝日玛，王芳，等. 太赫兹时域光谱技术在流体包裹体研究中的应用[J]. 光谱学与光谱分析，2017，37(12): 3689-3692.
Wu Z K，Bao R M，Wang F，et al. Application of terahertz time-domain spectroscopy in fluid inclusion study[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis，2017，37 (12): 3689-3692.

[50] Leng W X，Li Q Y，Bao R M，et al. Characterizing the rock geological time by terahertz spectrum[J]. Science China Physics，Mechanics & Astronomy，2019，62(1): 014221.

[51] Kawase K，Ogawa Y，Watanabe Y，et al. Non-destructive terahertz imaging of illicit drugs using spectral fingerprints[J]. Optics Express，2003，11(20): 2549-2554.

[52] Hao S B，Huang H C，Ma Y Y，et al. Characterizations of the Calamine Tablets by terahertz time-domain spectroscopy[J]. Optik，2019，187: 278-284.

[53] Tang W C，Zhang Z L，Xiao K，et al. Terahertz frequency characterization of anisotropic structure of tourmaline[J]. Frontiers of Optoelectronics，2017，10(4): 409-413.