

石英砂-聚乙烯二元混合体系的太赫兹光谱特性研究

冷文秀, 孟昭晖, 宝日玛

中国石油大学(北京)油气光学探测技术北京市重点实验室, 北京 102249

摘要 太赫兹时域光谱技术目前逐渐应用于对岩石的研究中。在制备样品时通常需要将岩石磨碎后与粘合剂混合压片, 岩石的含量、粒径等都会对测试结果造成影响。将自然界中常见的石英砂粉末(不同粒径)与聚乙烯(PE)微粒以不同的比例混合, 通过压片的手段将其制成适用于太赫兹系统测试的样品, 用以探究样品中石英砂的含量以及其粒径对实验结果的影响。首先研究石英砂含量对实验结果造成的影响。在保持样品中石英砂的粒径不变的情况下, 发现不同石英砂含量样品的时域光谱图中, 时间延迟以及峰值都呈现出非单调的变化趋势。为了探究出现这种现象的原因, 对样品的折射率以及吸收系数做了进一步的分析。结果表明样品的折射率会随着样品中石英砂含量的增加而逐渐增大, 通过适用于本实验的有效介质理论能够解释这一现象。样品对于太赫兹波段的吸收系数随着石英砂含量的增加呈现出先增大后减小的现象, 并且在石英砂质量分数为60%时达到最大值。为了解释这一现象产生的原因, 利用扫描电子显微镜对样品的微观形貌进行观察, 发现随着石英砂含量的增加, 在压制样品时PE颗粒破碎程度加剧, 导致PE的粒径变小。根据米氏散射以及瑞利散射的原理, 石英砂粒径不变而PE粒径减小, 随之降低的散射强度与石英砂的吸收效应发生竞争, 从而导致了吸收系数先增大后减小的现象。进一步研究了石英砂粒径对实验结果的影响, 对不同粒径的石英砂样品进行测试, 发现折射率不随石英砂粒径的变化而改变, 但其吸收系数随着石英砂粒径的减小而逐渐减小。根据米氏散射, 样品吸收系数的变化是由于散射强度随石英砂粒径的减小而逐渐减小。研究表明, 样品中石英砂的含量和粒径都会对实验结果产生影响。石英砂粒径相同时, 样品的吸收系数随石英砂含量的增加呈现先增大后减小的趋势, 样品的折射率随石英砂含量的增加而逐渐增大; 石英砂含量相同时, 样品的吸收系数随石英砂粒径的减小而逐渐减小, 而样品的折射率基本不变。这一结论对矿物样品的制备以及对混合物的实验结果分析有一定程度的指导意义。

关键词 有效介质理论; 散射; 混合物; 石英砂; 太赫兹光谱

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)06-1695-05

引言

岩石作为地球上广泛存在的矿物材料, 蕴藏着能源、稀有元素、化石群等矿产, 是产生石油、天然气的关键中间体, 其成分与结构在油气勘探中起着关键性的作用, 因此对岩石进行分析检测具有重要的意义。太赫兹波为频率在0.1~10 THz的电磁波, 由于其穿透性强、信噪比高、入射波光子能量低以及指纹识别等特性, 已经逐渐被应用于探测油页岩石油产量, 岩石的组成成分的定性定量分析, 岩心的油水分布等多个方向的测试表征^[1-5]。

目前利用压片手段制成的岩石样品能够进行多种方面的测试。将油页岩粉末进行热解处理, 通过对升温速度以及最终温度等因素的调节制备不同含油量的样品, 利用太赫兹手

段对其进行表征^[6]; 将不同种类的岩石粉末通过压片手段制成的样品进行太赫兹透射分析, 通过对其主成分进行分析, 能够定性的区分岩石种类^[7]; 利用太赫兹手段表征半焦的有机物质以及优化热解效率, 对油页岩粉末与粘合剂混合, 利用岩石粉末中的干酪根对太赫兹脉冲的不同响应所导致的折射率之间的差异, 能够探测油页岩中的含油量^[8]; 利用实验室中人工对岩石粉末增加温度和压力, 模拟自然状态下干酪根热解过程, 将热解过后的岩石粉末与粘合剂的混合压片, 利用太赫兹手段对样品进行吸收系数等方面的测试, 从而对干酪根油气生成演化过程进行检测^[9-10]; 将沙粒与聚乙烯以1:2的比例混合, 利用太赫兹透射手段对样品进行分析, 得到其折射率与吸收系数, 通过利用太赫兹反射脉冲的时间间隔测量样品中缝隙大小^[11]。

随着太赫兹手段的逐渐发展, 对测试样品的标准化变得

收稿日期: 2018-05-02, 修订日期: 2018-08-30

作者简介: 冷文秀, 女, 1976年生, 中国石油大学(北京)油气光学探测技术北京市重点实验室副教授 e-mail: lengwenxiu@126.com

愈发重要。在样品制作过程中,岩石粉末的粒径大小以及岩石粉末与粘合剂的混合比会影响到最终的测试结果。本文中不同粒径的石英砂颗粒与 PE 微粉以不同混合比进行混合,测试其折射率以及吸收系数的变化规律,对样品制备以及结果分析有一定的指导意义。

1 实验部分

将不同粒径的石英砂颗粒(80~250 目)与 PE 微粉以不同比例(石英砂占比为 10%~90%)混合,控制样品的总质量为 1.6 g。将两组分粉末在直径为 3 cm 模具中混合均匀后,在压力为 20 MPa 的条件下压实 2 min。使用太赫兹透射系统对样品进行测试,为减少水蒸气对太赫兹波的吸收,在装置中通入氮气,保证测试温度为 21 °C,湿度小于 4%。图 1 为 250 目的石英砂与 PE 微粉以不同比例混合的样品的太赫兹时域光谱图。从图中能够观察到,参考峰值大概在 4 ps 左右出现,信号幅值能够达到 2.3 V 左右,每个样品与参考相比存在一定的时间延迟以及吸收现象出现。

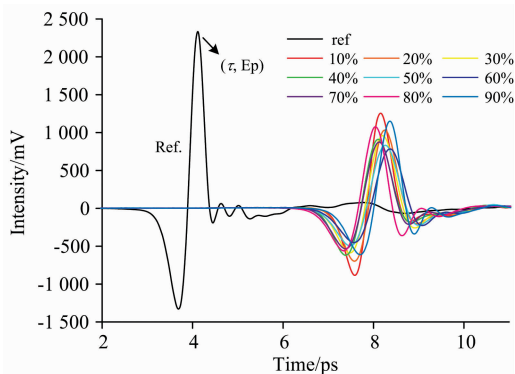


图 1 不同配比条件下的太赫兹光谱时域图

Fig. 1 Time-domain spectrum of samples with different ratio

2 结果与讨论

图 2 为时间延迟以及峰值随石英砂质量百分比变化的图像。样品的时间延迟随石英砂含量的增加,在 3.95~4.25 ps 的范围内波动。随石英砂含量从 10% 增加到 60% 的过程中,时域谱峰值从 1.27 V 减小到 0.75 V;石英砂含量从 60% 增加到 90% 的过程中,时域谱峰值从 0.75 V 增大到 1.15 V,在石英砂含量为 60% 左右达到最小值。

2.1 相同颗粒度不同配比条件下折射率的变化规律

图 3 为不同石英砂含量样品的折射率图像。图 3(a)中能够观察到,随石英砂含量的逐渐增加,样品的折射率呈现出逐渐增大的趋势。为了明确样品中石英砂的体积百分数对折射率的影响,将样品中石英砂的质量换算为体积百分比

$$P = \frac{m}{d} \frac{1}{\pi r^2 \rho} \quad (1)$$

式(1)中, P 为样品中石英砂体积百分数, m 为样品中所含石英砂的质量, r 为样品半径, d 为样品厚度, ρ 为石英砂密度。绘制 n 与 m/d 之间的关系曲线,如图 3(b)所示。根据有效介

质理论,应用适用于本实验的理论公式。当混合物两组分均为固体且样品成型时两组分物质体积与初始时期体积相等时,可认定为样品中两组分物质的最初体积相加与得到的样品体积相等,在此条件下的二元混合物的折射率可以根据布魯格曼理论进行计算,样品的总折射率与样品中各组分的折射率以及组分在样品中的占比有密切的联系。

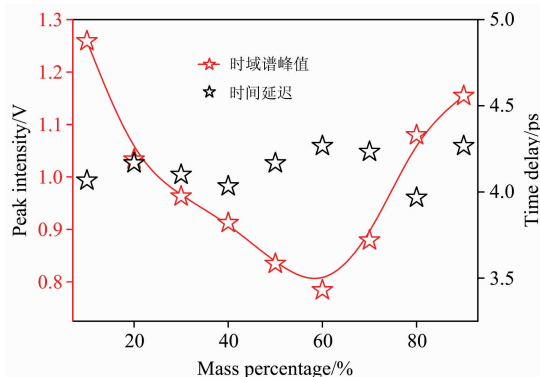


图 2 不同配比条件下的太赫兹光谱时域峰值以及时间延迟图像

Fig. 2 Time-domain peak and time delay of samples with different ratio

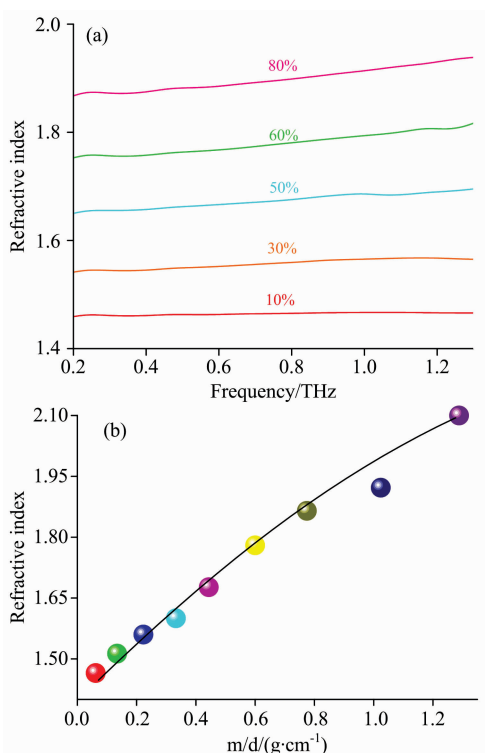


图 3 (a)不同石英砂质量百分数的折射率,(b)折射率随不同石英砂质量(m)与样品厚度(d)比值的变化图像

Fig. 3 (a) Refractive index of samples with different ratio of quartz sand, (b) Refractive index changes with specific value of mass of quartz sand (m) with thickness of samples (d)

$$\frac{n^2 - n_1^2}{n^2 + 2n_1^2} = P \frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \quad (2)$$

以石英砂与 PE 的混合物为例, n_1 , n_2 分别为石英砂以及 PE 的折射率。

将式(1)代入式(2), 能够得到如式(3)

$$\frac{m}{d} = \frac{(n^2 - n_1^2)(n_2^2 + 2n_1^2)}{(n^2 + 2n_1^2)(n_2^2 - n_1^2)} \pi r^2 \rho \quad (3)$$

从式(3), 能够观察到随着 m/d 逐渐增大, 样品的折射率也会随之单调增加, 与图 3(b)所示的测试结果中折射率随 m/d 变化规律相同。

2.2 相同颗粒度不同配比条件下吸收系数变化规律

对样品的吸收系数进行分析计算。图 4(a)为不同石英砂质量百分数的样品吸收谱。从图 4(a)中能够观察到在同一频率下, 样品的吸收系数不随石英砂含量的增加而单调增加。为了清楚的观察样品的吸收系数随石英砂含量增加的变化趋势, 取 0.9, 1.1 和 1.3 THz 三个不同频率条件下不同配比的样品的吸收系数绘制成图 4(b)。如图 4(b)所示, 不同测试频率下, 当石英砂含量在 60%左右时, 样品的吸收系数都会达到最大值, 这与图 1 中石英砂含量 60%时, 时域峰值最小的结果相对应。从中能够发现石英砂的含量对样品的吸收系数有着至关重要的影响。

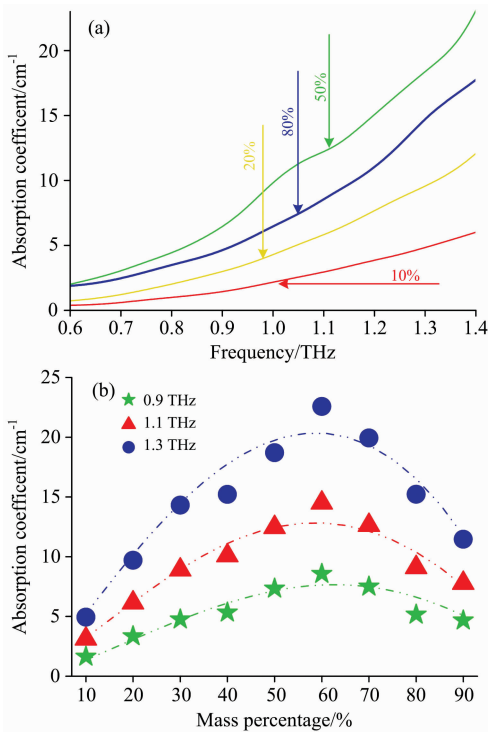


图 4 (a)不同质量百分数石英砂吸收系数, (b)三种不同频率条件下的不同质量百分数石英砂吸收系数

Fig. 4 (a) Absorption index of samples with different ratio of quartz sand, (b) The absorbance of samples in three frequencies

仅通过太赫兹光谱图不能直接解释吸收系数出现峰值的原因, 因此对不同配比的样品进行了扫描电子显微镜(SEM)测试, 通过样品的微观形貌解释吸收系数变化趋势出现的原

因。通过对样品进行扫描, 能够观察不同石英砂含量的样品的微观形貌差异。图 5 中(a), (b), (c)和(d)中石英砂质量百分比分别为 0%, 20%, 50%, 和 80%, 图中不规则的球体为 PE 颗粒, 棱角较为分明的为石英砂颗粒。能够观察到随石英砂含量的逐步增加, 样品中 PE 的颗粒尺寸会有一定程度的减小。

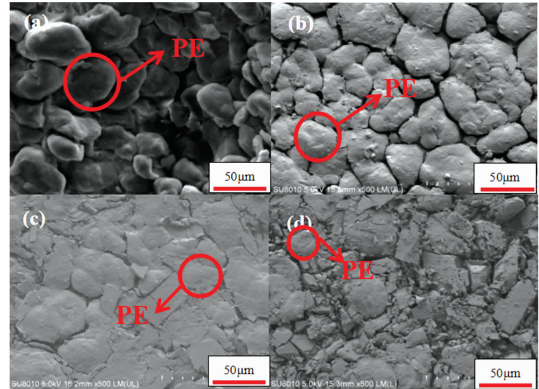


图 5 四种石英砂质量百分数样品的 SEM 图像 (a), (b), (c)和(d)中石英砂质量百分比分别为 0%, 20%, 50%和 80%

Fig. 5 Surface morphology of samples with four kinds of ratio of quartz sand

The ratio of quartz sand in (a), (b), (c), (d) are 0%, 20%, 50% and 80% respectively

在二元混合物中, 样品中各个组分所占比例以及各组分对太赫兹波的吸收能力对样品的整体吸收能力有决定性的影响, 但实验中测试得到的吸收系数表征的不仅是样品对太赫兹波的吸收作用, 而是吸收与散射相互作用所得到的结果。在石英砂与 PE 的混合物当中, 石英砂对太赫兹波段的光波具有较为明显的吸收, 而 PE 对太赫兹波段的光波吸收现象并不明显^[12], 因此样品的吸收作用会随着石英砂的含量增加而增强。在样品压制过程中, PE 微粒与石英砂相互作用, 会使得样品中的 PE 颗粒破碎, 样品中颗粒的粒径大小以及颗粒浓度发生改变, 会影响样品散射强度。当外界压力不变时, 样品的内应力不发生改变, 可以假设得到的样品中散射颗粒的体积浓度也不发生变化。因此影响样品的散射强度的原因主要为样品的粒径。由于粒径的影响, 散射能够分为米散射以及瑞利散射。当入射光的波长大小与样品的颗粒粒度接近时, 会产生米散射现象。米散射的散射现象较为复杂, 且散射强度较大; 当散射颗粒的粒度远小于入射光的波长, 散射现象符合瑞利散射规律, 散射强度小于米散射的散射强度^[13]。在石英砂与 PE 的混合物中, 初始时石英砂颗粒大小为 0.053~0.061 mm, PE 粉末的颗粒大小为 0.05 mm 左右, 太赫兹光波的测试波长范围为 0.075~0.030 mm, 因此初始的石英砂颗粒以及 PE 颗粒的粒径大小均符合米散射的适用范围, 但由于 PE 的硬度与石英砂相比较小, 在样品制作的过程中, 会随石英砂含量的增加而使得 PE 颗粒破碎程度增加, 破碎后的 PE 颗粒粒径减小, 符合瑞利散射的适用范围, 在石英砂组分不改变的情况下, 整体上减弱了样品的散射强

度。因此随石英砂含量的增加,吸收作用的增强与散射程度的减弱相互作用,会使得实验测得的吸收系数不随石英砂含量的增加而单调的增大。通过太赫兹谱图与 SEM 图像相结合,能够更好、更加准确地对实验结果进行分析。

2.3 不同颗粒度不同配比条件下折射率及吸收系数的变化趋势

为进一步研究样品中石英砂的粒径对实验测试结果的影响,实验选取了粒径为 80 目、120 目、140 目、180 目以及 250 目的石英砂,以不同的配比与 PE 微粉进行混合压片,利用太赫兹光谱进行测试。如图 6(a)所示样品折射率图像,能够发现不同石英砂粒径的样品折射率不存在明显的差异,且

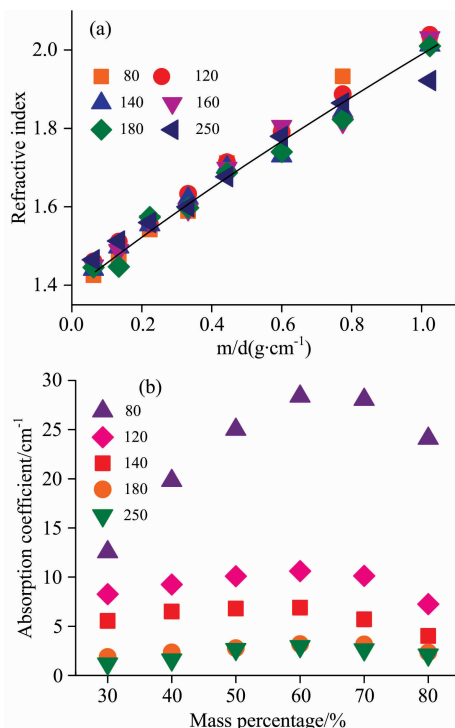


图 6 (a) 折射率随不同石英砂质量 (m) 与样品厚度 (d) 比值的变化图像, (b) 不同石英砂粒径大小在不同配比条件下的吸收系数

Fig. 6 (a) Refractive index changes with specific value of mass of quartz sand (m) with thickness of samples (d), (b) Absorption index of samples with different ratio of quartz sand and different graininess

与图 3(b)所示结果相同,随石英砂含量的增加,样品的折射率呈现出逐渐增大的趋势,进一步验证了有效介质理论能够解释不同粒径条件下样品的折射率变化趋势。图 6(b)所示为样品在 0.6 THz 频率下的吸收谱,从图 6(b)中能够观察到同一粒径条件下,随石英砂含量的增加,吸收系数呈现出先增大后减小的现象,与图 3 中的结果相同;并且能够发现在同一混合比例条件下,随石英砂的粒径减小(目数增大),样品的吸收系数出现逐渐减小的现象。在相同的混合比条件下,由于样品的总质量相等,石英砂对于太赫兹波的吸收大致相同,但测试的石英砂粒径范围处在米散射的适用范围内,因此随石英砂粒径的减小,石英砂颗粒对于太赫兹波的散射强度呈现出逐渐减小的趋势,散射作用会导致样品出现所测得的吸收系数减小的现象。

3 结 论

将石英砂和聚乙烯颗粒混合,研究不同石英砂含量、不同粒径的样品折射率和吸收系数变化规律。实验发现,随着二元混合物中石英砂的体积分数增加,折射率逐渐增大,光谱特征符合有效介质理论。当石英砂粒径大小变化时,样品的折射率没有明显的变化趋势,证明折射率与样品中颗粒尺寸大小无关。进一步研究发现,在相同混合比例下,样品的吸收系数随着太赫兹频率的增加而增大,但在相同频率下,随着石英砂含量的增加,吸收系数呈现出先增大后减小的现象,并在石英砂含量为 60% 左右达到最大值。通过扫描电子显微镜的测试结果,能够发现由于随着石英砂比例的增加,PE 颗粒破碎程度加剧,石英砂粒径不变而 PE 颗粒粒径减小,使得样品的散射强度降低,并与石英砂的吸收效应产生竞争,因此,相同石英砂粒径条件下吸收系数随着石英砂含量的增加先增大后减小。而相同样品配比条件下,石英砂对于太赫兹波的吸收作用近似相等,随石英砂粒径的逐渐减小,石英砂颗粒对太赫兹波的散射作用呈现减弱的趋势,从而使得样品的吸收系数呈现出逐渐减小的趋势。

在样品制备时不同的混合比例会生不一样的实验结果,在探究样品不同方面的性质时,需要不同的样品制备方式。吸收系数的大小,能够影响到测试结果所包含的信息量,较大的吸收系数能够使样品的吸收峰被明显的观察到,而当吸收系数较小时,可能会忽略实验结果中包含的重要内容。因此得到的结论能够对混合样品的制备以及实验结果的分析有着一定程度的指导意义。

References

- [1] Miao X, Zhan H, Zhao K, et al. Energy & Fuels, 2016, 30(12): 10365.
- [2] CHEN Chen, LIU Jin-song, YAO Jian-quan, et al(陈晨, 刘劲松, 姚建铨, 等). SCIENTIA SINICA Physica, Mechanica & Astronomica(中国科学: 物理学 力学 天文学), 2015, 45(8): 84206.
- [3] GAO Shi-chen, YUAN Zhao-wei, ZHAN Hong-lei, et al(高世臣, 袁照威, 詹洪磊). SCIENTIA SINICA Physica, Mechanica & Astronomica(中国科学: 物理学 力学 天文学), 2016, (3): 34202.
- [4] Bao R M, Miao X Y, Feng C J, et al. SCIENCE CHINA Physics, Mechanics & Astronomy, 2016, 59(6): 664201.
- [5] Bao R M, Li Y Z, Zhan H L, et al. SCIENCE CHINA Physics, Mechanics & Astronomy, 2015, 58(11): 114211.

- [6] Li Y Z, Wu S X, Yu X L, et al. *Energy*, 2017, 126; 202.
- [7] Miao X, Li H, Bao R, et al. *Applied Spectroscopy*, 2017, 71(2); 186.
- [8] Li Y, Miao X, Zhan H, et al. *Journal of Energy Resources Technology*, 2018, 140(3); 34501.
- [9] Bao R M, Wu S X, Zhao K, et al. *SCIENCE CHINA Physics, Mechanics & Astronomy*, 2013, 56(8); 1603.
- [10] BAO Ri-ma, WU Shi-xiang, ZHAO Kun, et al(宝日玛, 吴世祥, 赵 昆, 等). *SCIENTIA SINICA Physica, Mechanica Astronomica(中国科学: 物理学 力学 天文学)*, 2012, 42(5); 458.
- [11] Bao R, Wu Z, Wang F, et al. *Analytical Sciences*, 2017, 33(9); 1077.
- [12] Balachandran R M, Lawandy N M, Moon J A. *Optics Letters*, 1997, 22(5); 319.
- [13] Callebaut H, Kumar S, Williams B S, et al. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(5); 645.

Spectroscopy Studies on Quartz Sand-Polyethylene Hybrid System in the Terahertz Range

LENG Wen-xiu, MENG Zhao-hui, BAO Ri-ma

Beijing Key Laboratory of Optical Detection Technology for Oil and Gas, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

Abstract Terahertz time-domain spectroscopy has been gradually used in the study of ores. Usually, the rock should be ground and mixed with a binder to prepare samples. The content and particle size of rock will affect the test result. Therefore, in this paper, the quartz sand (different particle size) was mixed with polyethylene(PE) particles in different proportions, and made into suitable samples for terahertz system by means of tableting. The purpose was to explore the effect of quartz sand content and its particle size on the experimental results. Firstly, the effect of scattering particles content on the experimental results was studied. Particle size of quartz sand remain unchanged. It can be found that the time delay and peak values of time-domain signals show a non-monotonic trend. To explore this phenomenon, the refractive indexes and absorption coefficients of samples were further analyzed. The results showed that the refractive indexes of samples will gradually increase with the increase of the content of quartz sand in samples. Because the refractive index of quartz sand was larger than that of PE, which can be explained by the effective medium theory applicable to this experiment phenomenon. However, the absorption coefficients of samples increased first and then decreased with the increase of quartz sand content, and reached the maximum value when the mass fraction of quartz sand was about 60%. In order to explain this phenomenon, the microstructure of the sample was observed by scanning electron microscope(SEM). It can be found that with the increase of quartz sand content, the breakage of PE particles during the pressing caused the particle size of PE to become smaller. According to the principle of Mie scattering and Rayleigh scattering, with decreasing particle size of PE, the scattering intensity decreased, resulting in the phenomenon that absorption coefficients first increased and then decreased. In this paper, the influence of particle size of quartz sand on experimental results was studied. Samples with different particle sizes of quartz sand were tested. It can be found that refractive indexes of samples remained constant with the change of particle size of quartz sand. However, with the gradual decrease of particle size of quartz sand, the absorption coefficients of samples under the same ratio showed gradual decrease. According to Mie scattering principle, it could be inferred that the scattering intensities of samples gradually decrease with the decrease of the silica sand particle, so that the absorption coefficients of samples decrease with the decrease of the quartz sand particle. The research in this paper showed that the volume fraction and the particle size of quartz sand affect the experimental results. Under the condition of the same particle size, the absorption coefficient of quartz sand increased first and then decreased with the increase of the quartz sand content. With the same quartz sand content, the absorption coefficients of the samples gradually decreased with the decrease of the particle size of quartz sand. While the refractive index of samples increased with the increase of content of quartz sand, but the refractive index was broadly stable to the particle size of quartz sand. Through the analysis of the refractive index and the absorption coefficient of the quartz sand and the mixture of PE particles in this paper, it has a certain degree of significance to the preparation of the mineral sample and the experimental results of the mixture.

Keywords Effective medium theory; Scattering; The mixture; Quartz sand; Terahertz spectroscopy

(Received May 2, 2018; accepted Aug. 30, 2018)