

# 用于火星表面生命信息探测的激光拉曼技术进展

薛彬<sup>1</sup>, 刘生润<sup>1,2</sup>, 杨建峰<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 西安光学精密机械研究所, 西安 710119;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 生命信息探测一直是深空探测中重要的一个部分。简要介绍了拉曼光谱技术探测有机物的优势和火星生命信息探测进展, 以及常见的火星生命信息探测技术; 重点概述了国内外用于火星有机物和生命信息探测的激光拉曼光谱技术的进展, 分析总结了火星表面有机物质探测技术的发展趋势; 最后简要概述了拉曼光谱技术在火星探测领域的发展前景。

**关键词:** 火星探测; 生命信息; 有机物质; 拉曼光谱; LIBS; LIF

**中图分类号:** O433.1; V476.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 2095-7777(2019)05-0503-10

**DOI:** 10.15982/j.issn.2095-7777.2019.05.012

**引用格式:** 薛彬, 刘生润, 杨建峰. 用于火星表面生命信息探测的激光拉曼技术进展[J]. 深空探测学报, 2019, 6(5): 503-512.

**Reference format:** XUE B, LIU S R, YANG J F. Advancements in detection of life information on Mars with Raman laser spectroscopy[J]. Journal of Deep Space Exploration, 2019, 6(5): 503-512.

## 引言

火星作为太阳系中距离地球最近的一颗类地行星, 探寻火星是否存在或曾经存在过生命, 研究火星的气候特征、地貌特征、地质特征<sup>[1-2]</sup>以及其表面的化学元素和岩石矿物的丰度与分布特征可以更好地了解火星的形成及其地质历史<sup>[3]</sup>。关于火星上是否存在“生命证据”, 许多科学家争论不休。2003年《科学》杂志有文章<sup>[4]</sup>指出30多年前科学家们提出的火星大气模式存在着明显的错误。最近的研究表明, 火星上的永久极冰带大部分是水结成的冰, 而不是以前所认为的二氧化碳。2004年12月美国《科学》杂志评选出2004年“十大科学突破”。其中, “勇气号”(Spirit)和“机遇号”(Opportunity)火星车在火星表面找到水可能曾长时间存在的证据<sup>[5]</sup>, 这一发现引发了科学家们对火星更大的探索热情。2013年1月美国新墨西哥大学(University of New Mexico)的研究人员<sup>[6]</sup>指出21亿年前火星陨石曾饱含水分。2014年《陨石学与行星科学》报道<sup>[7]</sup>称火星陨石中发现了碳颗粒, 并证明了这种碳颗粒是有机物质, 而且认为这种有机物质有可能是生物形成的。这一发现, 是对火星曾有过生命的迄今为止最令人鼓舞的科学论据。2015年9月, NASA<sup>[8]</sup>从火星勘测轨道飞行器(Mars Recon-

naissance Orbiter, MRO)获取的图像中指出, 在火星陨石坑内和山坡上, 均发现了有相当长度的“季节性斜坡纹线”, 而其是盐水在火星表面流动形成的, 表明火星表面可能存在生命。但是NASA的研究还指出, 太阳风是导致火星大气层和水消失的原因, 探测结果也表明, 形成之后不久, 这颗星球上出现生命的机会便已不复存在, 火星表面可能从未存在过生命。尽管到目前为止, 在火星表面没有发现任何生命活动的迹象, 但是历届探测任务表明火星表面存在海洋盆地等接近地球表面环境的独特地形, 科学家仍然相信火星表面以前存在过生命活动, 因此火星表面有机物质探测和寻找生命迹象的任务一直是热点问题。而在众多火星有机物探测方法中, 激光拉曼光谱技术将激光技术与拉曼光谱相结合, 实现无需采样、无损无接触探测, 而且谱峰尖锐、特异性好、每种待测物质具有“指纹特征”等优点, 其在火星表面物质探测的前景是很可观的。

文章第1节列举对比了几种常见的火星生命信息探测技术, 主要介绍了拉曼光谱技术的优势。第2节主要介绍了国内外用于火星探测的激光拉曼光谱技术的进展, 最后分析总结了火星表面有机物质探测技术的发展趋势——多技术联合探测和远程探测等, 简要叙述了拉曼光谱技术在火星生命信息探测中的应用前景。

## 1 常见火星生命信息探测技术

各国寻找火星生命存在迹象的探测任务一直在持续,其中探测火星表面有机物质就是其中很重要的一项任务。有机物是生命产生的物质基础,所有的生命体都含有有机化合物。物质成分分析的方法有很多种,用于火星探测的有:X射线衍射仪(X-Ray Diffractometer, XRD)<sup>[9]</sup>、X射线荧光谱仪(X-Ray Fluorescence, XRF)<sup>[10]</sup>、穆斯堡尔谱仪(Mossbauer)<sup>[11]</sup>及激光诱导击穿光谱(Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)<sup>[12]</sup>等。

1975年“海盗1号”<sup>[13]</sup>着陆器采用XRF分析了目标点待测样品的元素成分,最终探测出了待测样品的元素种类和含量,结果表明样品中Fe是含量最多的金属元素,但缺点在于不能探测到原子序数较小的元素,比如在后期的火星探测中发现的磷元素等较轻的元素均没有被XRF探测到。

2003年“机遇号”<sup>[14]</sup>上携带的穆斯堡尔谱仪MI-MOSII,其目标是鉴定矿物中铁元素的氧化态,定量探测这些含铁相中铁的分布,并且得到矿物微粒尺寸和结晶度的相关信息,为了解火星风化现象提供有用的工具。穆斯堡尔谱仪在探测含铁类物质方面很有优势。比如借助穆斯堡尔谱仪在火星表面已经探测到黄钾铁矾,该矿物含有羟基,可以证明在早期的火星表面存在与水相关的活动。但是该探测手段的缺点在于,只有少数的原子核具有穆斯堡尔效应,因此穆斯堡尔谱仪的使用范围受到限制。

2011年“好奇号”(Curiosity)<sup>[15]</sup>搭载的Chem-Cam首次采用激光诱导击穿光谱仪LIBS来分析待测样品所包含元素的种类。LIBS主要用来探测待测样品的元素成分,但得不到具体的物质成分和结构信息。科学家们更多的是提出将LIBS和拉曼光谱结合,这样既可以探测物质的元素成分,又可以得到物质具体的成分。

通过以往的探测结果发现,这些光谱技术都可以得到待测物质的特征谱,而且不同的物质成分特征差异明显,但是除了LIBS之外,其余技术共同的缺点在于这些谱的特征峰较宽,在一定的谱范围内,存在特征峰的重叠,由此导致物质成分识别困难,反演精度不高。

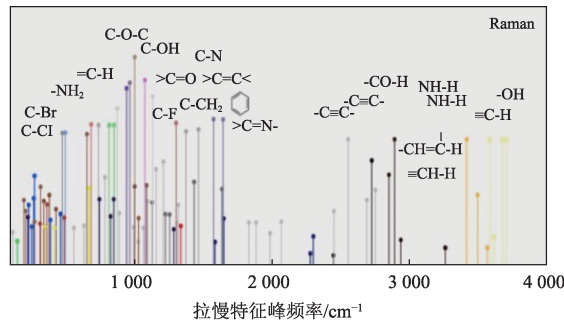
拉曼光谱技术作为一种探测有机物的有力手段,得到了各国科学家的广泛重视。拉曼效应是印度物理学家C.V拉曼于1928年发现的一种光散射效应。在随后几十年的发展中,一直是以汞灯为激发光源,拉

曼光谱信号弱,而且只有在透明的液体当中才适合做实验,导致拉曼光谱技术在物质分析方面的发展受到严重的限制。直到20世纪60年代激光器的诞生,拉曼技术才开始迅速发展。激光具有单色性好、方向性强、能量集中、输出功率大等优点,可以增加拉曼信号的激发效率。发展至今,激光一直是激发拉曼信号的首选。

激光拉曼光谱(RS)技术将激光技术与拉曼光谱相结合,是由分子振动或者转动时的极化率变化所引起的,其对应于分子转动能级或振动能级跃迁,因此是一种分子谱。其中由分子振动或者转动引起的频率变化 $\Delta\nu$ 为拉曼位移,是拉曼散射中能量变化的度量,其大小与分子的振动和转动有关。根据能级跃迁理论,每一种物质分子的基态的振动方式都不一样,对应的能级间的能量变化是不一样的,因此每种物质的拉曼谱具有“指纹特征”,通过该特征可以作物质的定性分析;根据拉曼特征峰强度与物质浓度成线性关系,可以实现对物质的定量分析。

作为一种新型的火星表面原位探测技术,激光拉曼是通过分析被测物质分子的转动和振动信息来识别未知物质的一种分析手段,具有很多优点,比如拉曼谱波峰很窄且不重叠<sup>[6]</sup>,分析速度快,准确度高,样品不需要预处理,对样品几乎是无损的,在拉曼散射中,拉曼光谱频率位移与入射光频率无关,只反映分子的转动和振动信息,拉曼光谱技术在古生物学<sup>[17]</sup>、刑侦<sup>[18]</sup>、炸药物检测<sup>[19]</sup>、食品质量安全检测<sup>[20]</sup>等领域都有广泛的应用,并且在Mars2018和Mars2020火星探测中均计划搭载拉曼光谱仪。

部分单质和大部分化合物材料都具有典型的拉曼特征光谱,也叫“指纹特征”,如C-C伸缩振动在棕榈酸中对应 $1\ 100\text{ cm}^{-1}$ ,而在月桂酸中对应 $1\ 084\text{ cm}^{-1}$ ,在肉豆蔻酸中则对应 $1\ 092\text{ cm}^{-1}$ 。通过获取待测有机物的拉曼特征谱图,分析每个特征峰对应的分子振动模式,由此可以来推断有机物的种类。例如,通过实验所获得甲醇的拉曼频移分别为 $670$ 、 $1\ 025$ 、 $1\ 109$ 、 $1\ 159$ 、 $1\ 430$ 、 $1\ 475$ 、 $2\ 914\text{ cm}^{-1}$ 等,结合拉曼数据库和物质的指纹特征一一反演出每个频移所对应的化学键及其振动形式,由此推断出有机物种类。拉曼特征谱图包含了拉曼特征峰的频率、谱峰强度、峰宽等。图1列举了常见有机化合物的拉曼特征峰频率和其对应的振动基团。



频率/cm <sup>-1</sup>	振动基团	化合物	频率/cm <sup>-1</sup>	振动基团	化合物
480~510	S-S 伸缩振动	二烷基二硫化物	1 290~1 314	平面 C-H 形变振动	反式二炔乙炔
615~630	环形变	单基取代苯	1 330~1 350	C-H 形变振动	异丙基基团
650~660	C-Cl 伸缩振动	初级氯烷烃	1 368~1 385	CH <sub>3</sub> 对称形变振动	n 烷烃
620~715	C-S 伸缩振动	二烷基二硫化物	1 370~1 390	环伸缩振动	萘
585~740	C-S 伸缩振动	烷基硫化物	1 385~1 415	环拉伸振动	萘
820~825	C <sub>3</sub> O 骨架伸缩振动	仲醇	1 465~1 466	CH <sub>3</sub> 形变振动	n 烷烃
720~830	环振动	对位双取代苯	1 446~1 473	CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> 形变振动	n 烷烃
749~835	骨架伸缩振动	异丙基基团	1 550~1 630	环拉伸(双对)	苯衍生物
877	O-O 伸缩振动	过氧化氢	1 590~1 650	NH <sub>2</sub> 剪切振动	伯胺
850~900	对称 C-N-C 伸缩振动	仲胺	1 649~1 654	对称 C=O 伸缩振动	羧酸, 环二聚物
837~905	C-C 骨架伸缩振动	n 烷烃	1 700~1 725	C=O 伸缩振动	酯族酮
830~930	对称 C-O-C 伸缩振动	酯族醚	1 720~1 740	C=O 伸缩振动	酯族醛
990~1 010	三角环呼吸振动	单基取代苯	2 100~2 160	C≡C 伸缩振动	烷基乙炔
990~1 010	三角环呼吸振动	偏取代苯	2 232~2 251	C≡N 伸缩振动	酯族腈
1 015~1 030	平面 C-H 形变振动	单基取代苯	2 231~2 301	C≡C 伸缩振动	二炔基乙炔
1 020~1 060	环振动	原取代苯	2 560~2 590	S-H 伸缩振动	硫醇
950~1 150	C-C 伸缩振动	n 烷烃	2 849~2 861	对称 CH <sub>2</sub> 伸缩振动	n 烷烃
1 188~1 196	对称 SO <sub>2</sub> 伸缩振动	烷基硫酸盐	2 883~2 884	对称 CH <sub>3</sub> 伸缩振动	n 烷烃
1 205	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C 振动	烷基苯	2 912~2 929	反对称 CH <sub>2</sub> 伸缩振动	n 烷烃
1 200~1 230	环振动	对位双取代苯	2 965~2 969	反对称 CH <sub>3</sub> 伸缩振动	n 烷烃
1 251~1 270	平面 C-H 形变振动	顺式二炔乙炔	3 000~3 100	芳香族 C-H 伸缩振动	苯衍生物
1 295~1 305	CH <sub>2</sub> 平面扭曲振动	n 烷烃	3 300~3 400	键合反对称 NH <sub>2</sub> 伸缩振动	伯胺
1 175~1 310	CH <sub>2</sub> 扭曲和摆动	n 烷烃			

图1 有机化合物的拉曼特征峰频率和振动基团

Fig. 1 Raman shifts and corresponding vibrational groups of organic compounds

## 2 激光拉曼光谱在火星有机物和生命信息探测方面的技术进展

在拉曼散射中，由于拉曼光谱频率位移与入射光频率无关，只反映分子的转动和振动信息，拉曼光谱可以快速有效地探测和鉴定物质。而且由于拉曼谱波峰很窄且不重叠，强度与物质浓度成线性关系，据此可以实现对物质结构、成分、浓度等的检测。拉曼光谱的锐度使得它对于模糊探测，尤其是混合矿物探测非常有效<sup>[21]</sup>。在深空探测中，拉曼光谱技术最大的优势在于能够识别无机物、有机物和生物组分，这将极大地有利于火星生命痕迹的探寻。

如果火星表面存在或者曾经存在过生命迹象，在火星表面肯定会残留有相关活动的生命信息，如生物分子或者古微生物。而激光拉曼光谱可以有效判定有机物质与形成过程和水相关的矿物，例如碳酸盐和硫酸盐等。因此拉曼光谱可以提供生命形式的证据。

### 2.1 国外研究进展

1995年 Wang Alian 等<sup>[22]</sup>首次提出应用拉曼光谱

技术探测月球表面物质成分。实验成功获取月球表面常见硅酸盐物质斜长岩、辉石、橄榄石等的拉曼光谱曲线，通过与其他学者的研究结果比对，准确得到待测物质的拉曼特征峰。在实验过程中，没有探测到钛铁矿（在月球表面是大量存在的）等类似氧化物的拉曼谱图，分析表明拉曼光谱技术对含铁物质不敏感，而且 Wang Alian 等的研究表明，铁的氧化物和硫化物的拉曼散射信号比其他的硫化物的信号要弱，因此可以将拉曼与穆斯堡尔谱联合实现更充分的月球表面矿物探测。1997年，Haskin Larry A. 等<sup>[23]</sup>提出将拉曼光谱技术应用于火星探测。

2003年，Wang Alian 等<sup>[24]</sup>发明了一种用于近距离探测火星表面物质的微型拉曼光谱仪 MMRS，该系统采用 532 nm 的半导体倍频激光器，并且使用短焦距镜头使光谱仪结构更加紧凑，实物及结构简图如图 2 所示。由于工作距离的限制，该光谱仪的光谱分辨率取决于镜头焦距和 CCD 象元大小。将 MMRS 和实验室级拉曼光谱仪 HoloLab5000 探测表面经过处理过的橄榄石、辉石、长石、石英、方解石等矿物质以及有机物氨基乙酸和丙氨酸的拉曼光谱图进行比对，发现

二者的结果基本一致，证明MMRS可以用于火星物质探测。由于火星矿物表面粗糙，应用MMRS探测矿物时，基本处于离焦的状态，这样探测到的拉曼信号就会比在焦面处测得的拉曼信号弱很多。为了研究不同深度颜色的矿物的离焦极限，作者采集了不同离

焦量下石英（无色）、橄榄石（浅色）、辉石（深色）的拉曼谱，最终结果表明对于无色矿物、浅色矿物、深色矿物，离焦量分别为 $\pm 7\text{ m}$ ， $\pm 2\text{ mm}$ ， $\pm 1.2\text{ mm}$ ，并且得出了不同矿物的离焦量与拉曼谱强度之间的非线性关系。

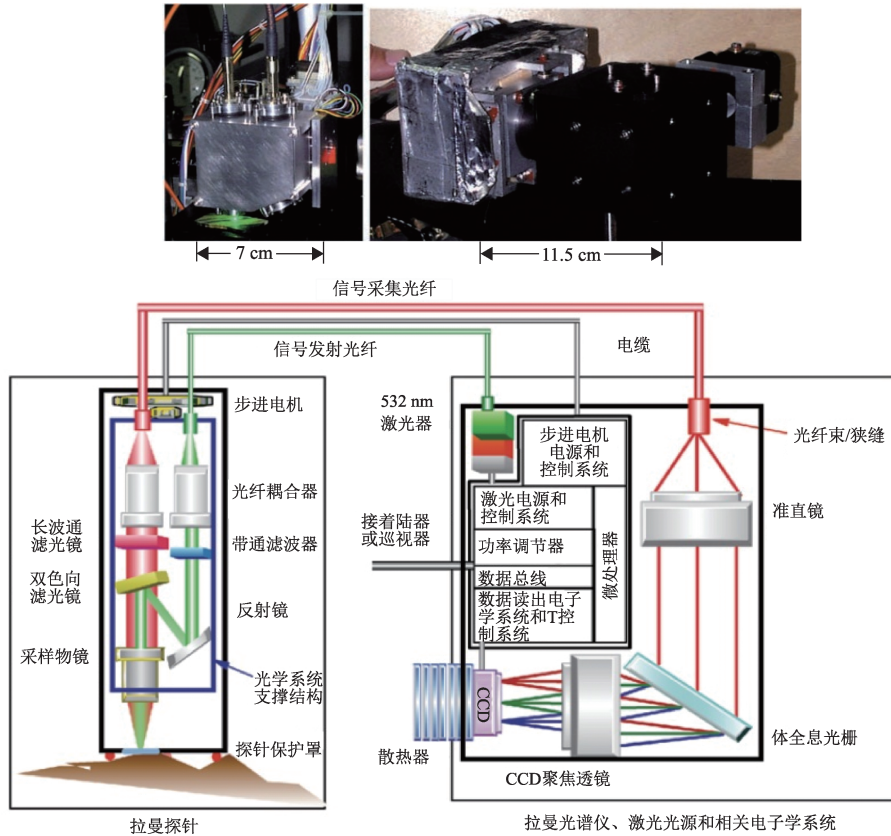


图2 MMRS 样机及其结构简图  
Fig. 2 Prototype and its structural diagram of MMRS

2005年，Sharma S. K. 等<sup>[25]</sup>在MMRS的基础上，提出将其与马克苏托夫-卡塞格林望远镜系统结合实现火星表面物质的远距离探测。该远程探测系统采用532 nm的Nd:YAG倍频激光器，脉冲宽度8 ns，光束发散角0.8 mrad，如图3所示。最终在8.5 m处成功得

到了石英、斜长石、透闪石、方解石、石膏、重晶石的拉曼谱图。该研究最终验证了运用类似MMRS的小型远程拉曼光谱仪探测行星表面物质的可行性，但是该系统缺陷在于不能探测到橄榄石和其他一些拉曼横截面积比较小的矿物质，并且只能在暗室环境下进行试验。原因为MMRS自身的限制，很难将望远系统得到的拉曼信号高效率的耦合进MMRS。

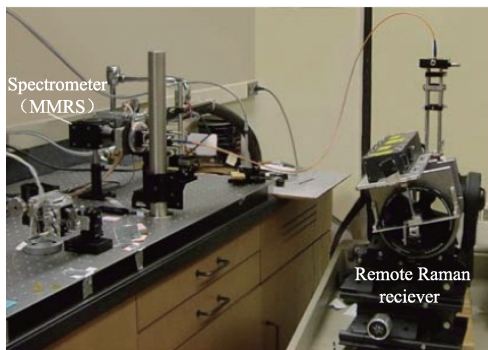


图3 MMRS和望远镜结合实现远程探测  
Fig. 3 Combination of MMRS and telescope for remote detection

2009年，Jehlicka等<sup>[26]</sup>在使用商用Renishaw拉曼光谱仪得到脂肪族烃、芳香烃、羟化物、萜类化合物、含氧有机物5类有机物的拉曼谱图，得到每种待测样品的拉曼特征频移，并且得到每个频移对应的振动模式。最后用514 nm和785 nm的激发波长对混合在石膏中不同含量的 $\beta$ -胡萝卜素进行鉴别，通过实验发现514 nm激发得到的谱信号更强。 $\beta$ -胡萝卜素含量为 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时，C=C、C-C对应的 $1518\text{ cm}^{-1}$ 和 $1155\text{ cm}^{-1}$ 在两种波长的激发下都可以探测到；当含

量降到  $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  时，在  $514 \text{ nm}$  的波长下仍然可以探测到这两个特征峰，而在  $785 \text{ nm}$  的波长下只能探测到一个峰。探测不同含量的有机物可以通过调节激发能量和光谱采集时间来得到高信噪比的拉曼谱图。结果表明拉曼光谱技术适合并且有利于探测火星表面可能存在的有机物组分。

欧洲航天局 (European Space Agency, ESA) 的 ExoMars 探测项目计划将 Raman 和 LIBS 联合探测技术作为重要载荷<sup>[27]</sup>，但由于经费等原因，该载荷最终被激光拉曼光谱仪 (RLS)<sup>[28]</sup> 替代，发射时间为 2018 年。ExoMars 2018 主要的科学任务是寻找火星上过去与现在有生命存在的证据，这也是首次将拉曼光谱技术应用于火星探测中<sup>[29]</sup>。RLS 主要由 4 个模块构成：SPU (Spectrometer Unit)，IOH (Internal Optical Head)，ICEU (Instrument Control and Excitation Unit) 和其他软件控制等部分。RLS 采用  $532 \text{ nm}$  可见光激光器，光谱范围为  $150 \sim 3\,800 \text{ cm}^{-1}$ ，低波数段光谱分辨率为  $6 \text{ cm}^{-1}$ ，高波数段为  $8 \text{ cm}^{-1}$ ，光谱精度为  $1 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[30]</sup>。结构如图 4 所示。

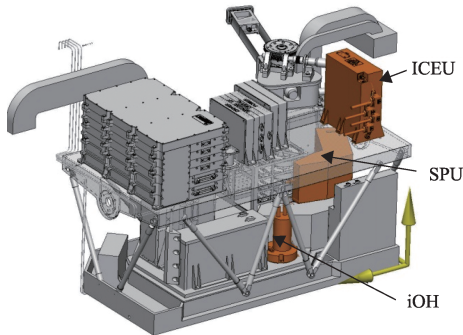


图4 RLS的模型  
Fig. 4 Model of RLS

2012 年，Howell 等<sup>[31]</sup> 使用 UKBB (the UK Breadboard instrument) 模拟 RLS 对有机物与无机物的混合

粉末样品进行鉴定探测，该装置的基本结构参数与 RLS 一致。Edwards 首先使用 UKBB 与商用光谱仪 In-Via 分别获得方解石与石膏的拉曼谱图，特征峰值基本一致，表明 UKBB 可以准确测量其他物质。最终分析了海藻糖、萘、氨基乙酸、方解石的谱图，得到混合物 1 (25% 氨基乙酸，75% 石膏) 和混合物 2 (25% 苯基丙氨酸，75% 方解石) 的拉曼谱。

为了探测火星表面可能存在的生命迹象或者生命存在的重要元素，研究有机物质的分布，以及寻找后续火星探测中可以带回地球的火星岩石矿物样本，NASA 于 2014 年<sup>[32]</sup> 提出在 Mars2020 火星探测任务中携带载荷 SHERLOC<sup>[33]</sup>，该载荷将荧光光谱与共振拉曼谱结合，并且集合了自聚焦和扫描成像功能，工作距  $48 \text{ mm}$ ，自聚焦调节范围为  $\pm 12.5 \text{ mm}$ 。SHERLOC 由机械臂控制，采用  $248.6 \text{ nm}$  的脉冲激光器，在深紫外波段  $245 \sim 360 \text{ nm}$  实现原位探测，如图 5 所示。因为有机物的荧光谱段一般是  $270 \text{ nm}$  到可见光范围内，矿物中源于晶体或者杂质的荧光在深紫外波段很弱，一般是  $360 \text{ nm}$  到近红外波段，而且荧光的散射截面比拉曼散射的散射截面大  $10^7$  倍，可以探测到含碳量小于  $1 \text{ pg}$  的有机物组分，是探测痕量有机物的一种有效手段。SHERLOC 的探测灵敏度因探测物质种类不同而不同，芳香族化合物、脂 (肪) 族化合物、矿物的灵敏度分别为  $<1 \text{ ppm}$ 、 $100 \text{ ppm}$ 、 $<20 \mu\text{m}$  的粒度。最终成功得到了石膏、白云石等无机物，以及苯六甲酸、草酸、氨基乙酸、蛋白质等有机物分子的拉曼谱和荧光光谱。2016 年 Carrier B. L. 等<sup>[35]</sup> 模拟 SHERLOC 探测了火星灰尘模拟物 MMS 覆盖下的有机物，最终在 MMS 下  $161 \pm 19 \mu\text{m}$  的范围内得到菲的荧光谱，在  $168 \pm 11 \mu\text{m}$  的范围内得到苯基丙氨酸的荧光谱，在  $99 \pm 10 \mu\text{m}$  的范围内得到丙胺酸的拉曼谱。

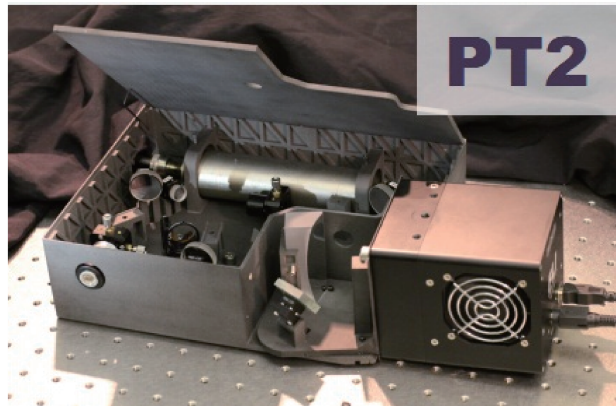
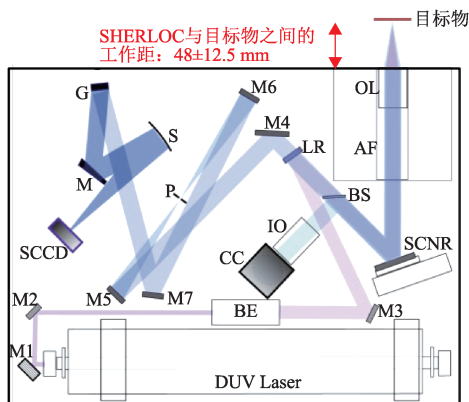


图5 SHERLOC的模型  
Fig. 5 Model of SHERLOC

2015年, Patrick J. Gasda 等<sup>[34]</sup>发明了一套集 LIBS、Raman、荧光光谱于一体, 并且应用调Q激光器和 ICCD 的时间分辨率型的光谱仪, 如图6所示, 可以实现远程(5 m)探测。通过该设备和海洋光学 LIBS 光谱仪探测方解石和火星表面矿物模拟物 OW-181 的 LIBS 谱, 结果表明该光谱仪的信噪比是海洋光学 LIBS 光谱仪的2~7倍, 并且信号采集能力也比较强, 该光谱仪可以在火星环境中5m的距离处探测到50~500 ppm量级的 Fe、Mg、Ca 等元素, 并且在5 m的距离处探测到H和O元素, 这是单独的拉曼光谱做不到的。由于拉曼光谱对浅色物质比较敏感, LIBS 对深色物质比较敏感, 所以二者结合几乎可以探测到任何物质。该光谱仪在7 m处, LIBS 的空间分辨率为200~300  $\mu\text{m}$ , 3 m处拉曼的空间分辨率为1 mm。该系统的另外一个优势在于, 可以通过控制门限宽度和信号采集时的延迟来收集有机物质产生的荧光信号, 这是根据有机物和矿物质产生的荧光寿命不同的特性实现的。

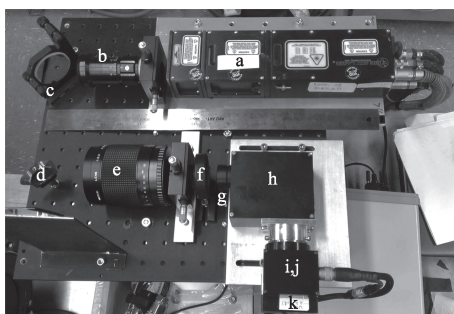


图6 LIBS-Raman 联合样机

Fig. 6 Prototype of combination of LIBS and Raman

## 2.2 国内研究进展问题

相比于国外拉曼光谱在深空探测中的进展, 目前国内的研究大多使用的是显微拉曼光谱技术, 而且大多都仅限于实验室物质分析, 国内的研究还相对比较落后。

2013年中国科学院西安光学精密机械研究所朱香平等<sup>[36]</sup>公开了一种行星表面物质及大气远程原位综合测试系统, 该系统集合了激光诱导击穿光谱技术、拉曼光谱技术以及激光雷达技术, 实现了多种探测任务的融合。系统由双波长脉冲固体激光器(532 nm和1 064 nm, 532 nm用于Raman系统, 1 064 nm用于LIBS系统)、连续光指示定位激光器(650 nm)、卡塞格林望远系统、ICCD、相机等光学元器件组成, 最终可以获取行星表面的远程显微图片, 并且可以实现对行星表面的物质定性和定量分析。图7为西安光机所研制的台式LIBS/RS光谱仪。



图7 西安光机所研制的台式LIBS/RS光谱仪

Fig. 7 Table LIBS/RS spectrometer developed by XIOPM

同一年, 朱香平等<sup>[37]</sup>提出了一种共聚焦显微拉曼(Raman)和激光诱导击穿光谱(LIBS)联用激光光谱分析仪。主要由连续激光器(Raman激发光源, 532 nm或785 nm)、固体脉冲激光器(LIBS激发光源, 1 064 nm)、光谱接收系统、带有门控技术的ICCD相机等组成。该光谱分析仪结合了拉曼光谱和激光诱导击穿光谱二者优点, 最终可以实现同一位置物质元素和物质分子结构的定性和定量分析, 待测样品尺度可以达到微米量级。并且由于该系统包含高分辨率显微成像系统, 还可以得到待测样品物理条件的空间分布图像等信息。最终测试得到石膏的LIBS和Raman图谱, 并且发现石膏的拉曼特征峰为415、495.1、618.5、668.4、1 008.9及1 136.7  $\text{cm}^{-1}$ 。

2015年, 张丹<sup>[38]</sup>提出一种火星表面物质探测的远程拉曼光谱结构, 如图8所示。该结构采用卡塞格林望远镜, 532 nm的脉冲激光器和ICCD等器件。在实验室搭建基本光路, 采用dark探测、多次叠加探测等探测手段得到方解石、橄榄石、辉石、赤铁矿和葡萄糖等样品的拉曼光谱的原始数据图。由于在采集原始拉曼谱图的过程中, 会受到随机噪声以及荧光背景的干扰, 要想正确分析待测物质的成分, 就需要后期对原始拉曼光谱进行处理。随机噪声在拉曼谱图中处于高频部分, 荧光背景处于低频部分, 作者采用小波变换中的Mallat算法剔除随机噪声, 采用求导和多项式拟合剔除荧光背景干扰。最终得到2.5 m处方解石的拉曼特征峰为307、722、1 096、1 150、1 451  $\text{cm}^{-1}$ , 2 m处橄榄石的拉曼特征峰为230、303、437、591、823、856、876、923、968  $\text{cm}^{-1}$ , 2.3 m处辉石的拉曼特征峰为269、290、354、479、509、571、603、701、910、1 090  $\text{cm}^{-1}$ , 1.8 m处赤铁矿的拉曼特征峰

为228、292、407、534、606  $\text{cm}^{-1}$ ，以及葡萄糖样品的拉曼特征峰为218、344、370、413、512、562、

772、857、916  $\text{cm}^{-1}$ 等，与已公布的数据对比发现结果准确，证明该结构可以实现远程拉曼探测。

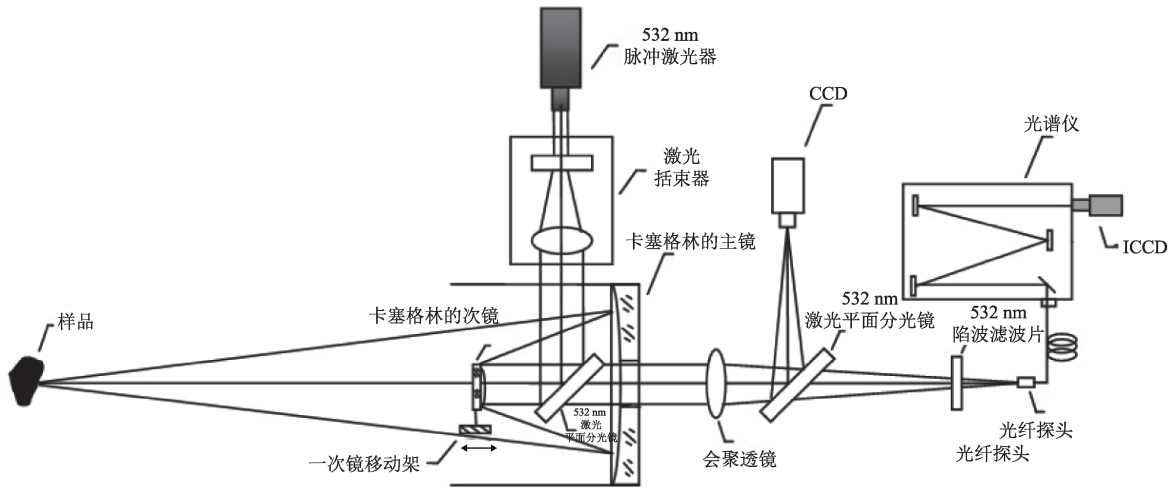


图8 远程拉曼光谱仪结构示意图  
Fig. 8 Schematic diagram of remote Raman spectrometer

2015年，中国科学院，上海技术物理研究所舒嵘等<sup>[39]</sup>提出了基于主被动结合光谱技术的火星物质成分测试系统及方法，该系统将主动LIBS、Raman谱与被动红外谱联合，实现物质元素以及分子结构信息的探测，进而实现物质种类的识别，该系统结合3种技术的优势可以实现火星表面物质成分的远距离探测。胡亚超等<sup>[40]</sup>在实验室搭建微型化拉曼光谱系统，结构如图9所示，并且研究了雄黄的拉曼光谱。凌宗成等<sup>[41]</sup>按照Basciano和Peterson的方法人工合成了具有不同K、Na含量的黄钾铁矾，借助拉曼光谱技术分析得到K-Na黄钾铁矾中K的摩尔比率计算公式，该成果对后续火星探测任务很有指导意义。

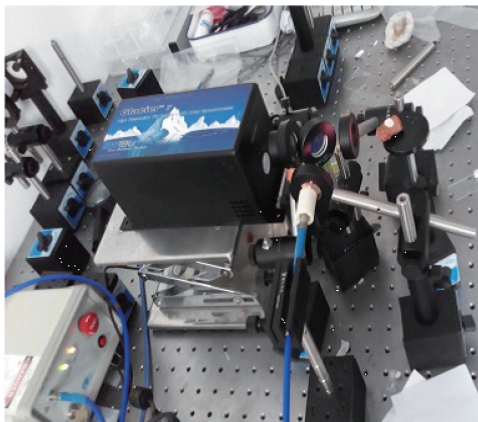


图9 微型化拉曼光谱系统  
Fig. 9 Miniaturized Raman system

### 2.3 发展趋势讨论

#### 2.3.1 多技术联合探测

随着火星探测任务的复杂化和多元化，单一的探

测手段已经不能满足目前的探测需求，这就需要多项技术的融合。目前主要的行星表面物质探测技术受到尘埃以及岩石表面风化层等的影响，给行星表面物质探测带来很多困扰。比如美国在“勇气号”和“机遇号”火星探测器上面搭载X射线荧光光谱仪和阿尔法粒子X射线谱仪，用来探测火星表面岩石矿物的成分，最终也没有得到准确的结果，就因为在获取相关信息的过程中，无法排除尘埃和岩石表面风化层的干扰<sup>[42]</sup>。这一困扰可以通过结合LIBS来解决。LIBS利用激光脉冲聚焦后轰击待测样品，样品被分解形成高温等离子体状态，通过检测等离子体冷却过程中发射谱线的波长与强度，就可以得到待测样品的元素成分与浓度信息。在火星表面原位探测中，LIBS技术最主要的优势在于其穿透能力强。ESA曾经计划在火星表面探测中应用拉曼光谱和激光诱导击穿光谱远程联合探测技术，但是由于种种原因，该技术未能被应用。但是该联合探测技术被称为是“下一代探测火星有机物、矿物、岩石和土壤样本元素组成的重要仪器”<sup>[43]</sup>。

激光诱导荧光光谱（LIF）可以实现火星表面有机物质的快速探测，而且LIF是探测有机物质、生物分子等最灵敏的技术之一。Sharma S. K.等<sup>[44]</sup>提出将LIF、Raman、米氏-瑞利散射雷达3项技术结合，实现火星表面矿物、有机物、生命物质以及火星大气远距离（100 m）探测，系统结构如图10所示。该探测系统的主要部分有：1 060 nm的半导体倍频固体激光器Nd:YAG、口径12.5 cm的望远镜、3个独立的探测

器（光栅光谱仪、时间分辨率型光电倍增管、多谱段 CCD 相机）。最终测得环己烷、冰、石膏的拉曼谱以

及用同样的拉曼光谱仪测得叶绿素 a 和红宝石的荧光谱，验证了联合探测技术的可行性。

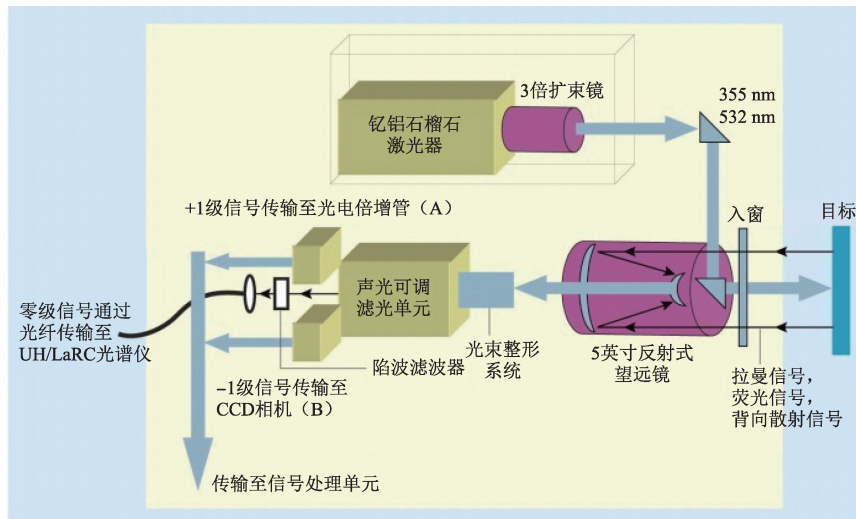


图 10 LIF-Raman-米氏瑞利散射雷达联合系统结构简图

Fig. 10 System structure diagram of LIF-Raman-Mie Rayleigh scattering radar system

### 2.3.2 远程、近程联合探测

由于火星表面地形复杂，很多区域是火星车无法到达的，而且不可控干扰因素很多，近距离探测存在很多挑战，远程探测可以在不接触待测样品的情况下快速准确地鉴定待测物质。但是远程拉曼探测存在一些挑战。首先，瑞利散射的强度是入射光的  $10^{-3}$  倍，而拉曼散射强度是入射光强度的  $10^{-6} \sim 10^{-8}$  倍，拉曼信号很微弱，很容易被瑞利散射光所湮埋。再者，在激光激发出拉曼光谱的过程中，会产生荧光，给物质探测带来很大困扰。在拉曼系统中，激光波长的选择也很重要，因为拉曼散射的强度与入射光波长的 4 次方成反比，波长越短，得到的拉曼散射强度就越大，随之产生的荧光就会越强，对拉曼的干扰增大。目前抑制荧光的主要手段是通过增加光谱仪灵敏度，将拉曼光谱仪入射波长提高到避免荧光产生的近红外波段。在室外远程探测中，还有一个重要的干扰因素就是太阳光，但是由于太阳光是一个稳定的干扰，可以通过纳秒带宽的脉冲激光激发、采用具备纳秒级高精度同步触发技术和时间门控功能的光谱接收设备来分离拉曼和瑞利散射等信号。Blacksberg J. 等<sup>[45]</sup>的研究表明，使用时间分辨率型的拉曼光谱仪，可以减小荧光干扰和太阳光干扰，并且时间分辨率型的探测器可以增强信号的接收。随着高精度 CCD 和相关激光技术的快速发展，以及与其他探测技术的联合，这些挑战也逐渐得到改善。

一般在火星探测任务中，需要确定重点探测区域，对其进行更深入的探测研究。此时，对重点区域

样品进行近距离探测或者取样进行显微拉曼探测，优势在于可以减少环境背景光和荧光等杂散光的干扰，将近程、远程探测结果联合分析，更准确地确定探测结果。比如 Mars2018 中，对火星表面样品采样，通过拉曼光谱仪 RLS 进行显微探测分析。Mars2020 中，NASA 将 SHERLOC 安置在机械臂上对火星表面及浅表面物质在  $48 \pm 12.5$  mm 的范围内进行探测。

### 2.3.3 紫外、多波长激发

由于拉曼散射属于受激辐射，激发波长等因素都会对目标物质的拉曼光谱质量产生影响。拉曼散射强度与入射光波长的 4 次方成反比，目前常用的激发光波长为 532 nm 或 785 nm，获取的拉曼信号比较弱而且容易受到荧光的干扰。紫外或者深紫外激发也是一种选择，根据波长与长度之间的关系，紫外激发可增强拉曼散射强度，甚至出现共振增强，更重要的是当激发波长小于 250 nm 时，拉曼信号不受荧光干扰。但是存在一个缺点，在有机物探测中，激光能量过大对有机物会产生光分解。另外，在紫外波段，相比单波长激发，多波长激发可以提高准确度和灵敏度。

## 3 结束语

激光拉曼光谱技术自激光器问世以来，就得到了很快的发展，应用于很多领域，但是在火星探测方面是最近几年才开始应用。激光拉曼光谱的优点在于谱峰尖锐，样品不需要预处理，而且对样品几乎是无损的，以及每种物质都具有自己独特的拉曼谱，可以有效判定火星表面的岩石矿物成分、形成过程和水相关



的物质以及有可能存在的有机物组分，是火星生命痕迹探寻的一种有效手段。

随着火星探测任务的多元化和复杂化，对相关拉曼探测载荷的探测距离、快速探测能力等方面的要求会越来越高，和其他探测手段的联合探测技术将会越来越多地被火星探测所采用。

### 参 考 文 献

- [1] 许春,王成良. 火星探测技术综述[J]. 红外, 2008, 29(7): 1-8.  
XU C, WANG C L. Overview of Mars exploration technology [J]. Infrared, 2008, 29(7):1-8.
- [2] CRAIG P M. Why choose Raman spectroscopy for the exploration of Mars[J]. materials AUSTRALIA, 2006, 39(5): 26-28.
- [3] 刘建军, 李春来. 行星表面物质成分就位分析仪器的研究进展[C]// 中国宇航学会深空探测技术专业委员会学术会议. 北京:中国宇航学会深空探测技术专业委员会学术会议, 2005:391-394.
- [4] BYRN E, INGERSOLL A P. A sublimation model for martian south polar ice features[J]. Science, 2003, 299(5609): 1051-1053.
- [5] HERKENHOFF K E, SQUYRES S W, ARVIDSON R, et al. Evidence from Opportunity's Microscopic Imager for water on Meridiani Planum [J]. Science, 2004, 306(5702): 1727-1730.
- [6] AGEEC B, ELARDOS M. Unique meteorite from early Amazonian Mars: water-rich basaltic breccia Northwest Africa 7034. [J]. Science, 2013, 339(6121): 780-785.
- [7] LIN Y, EL GORESY A, HU S, et al. NanoSIMS analysis of organic carbon from the Tissint Martian meteorite: evidence for the past existence of subsurface organic - bearing fluids on Mars[J]. Meteoritics& Planetary Science, 2015, 49(12): 2201-2218.
- [8] NASA. NASA confirms evidence that liquid water flows on today's Mars[EB/OL]. [2017-07-10]. <https://phys.org/news/2015-09-evidence-brine-mars.html>.
- [9] LALLA E A, SANZ-ARRANZA A, LOPEZ-REYES G, et al. Raman-Mössbauer-XRD studies of selected samples from "Los Azulejos" outcrop: a possible analogue for assessing the alteration processes on Mars[J]. Advances in Space Research, 2016, 57(11): 2385-2395.
- [10] MADERAZZO M, HUGUENIN R. Petrologic interpretation of viking XRF analysis based on reflectance spectra and the photochemical weathering model[J]. Investigative Ophthalmology & Visual Science, 1977, 16(9): 779-86.
- [11] KLINGELHÖFER G, MORRIS R V, DE SOUZA P A, et al. Two Earth years of Mössbauer studies of the surface of Mars with MIMOS II[J]. Hyperfine Interactions, 2006, 170(1-3): 169-177.
- [12] SCHRÖDER S, MESLIN P Y, COUSIN A, et al. First analysis of hydrogen in ChemCam spectra at Curiosity landing site[C]// European Geosciences Union. Vienna: [s.n.], 2013.
- [13] WÄNKE H. Chemistry, accretion, and evolution of Mars[J]. Space Science Reviews, 1991, 56(1-2): 1-8.
- [14] BISHOP J L, ROTHSTEIN Y, DYAR M D, et al. Distinguishing Na, K, and H<sub>2</sub>O+ jarosite and alunite on Mars using VNIR, emittance and mossbauer spectroscopy on the MER and Mars express/OMEGA missions[C]// AGU Fall Meeting Abstracts. [S.l.]: AGU, 2005.
- [15] WIENS R C, MAURICE S, BARRACLOUGH B, et al. The ChemCam instrument suite on the Mars Science Laboratory (MSL) rover: body unit and combined system tests[J]. Space Science Reviews, 2012, 170(1-4): 167-227.
- [16] SHARMA S K, LUCEY P G, GHOSH M, et al. Stand-off Raman spectroscopic detection of minerals on planetary surfaces[J]. Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 2003, 59(10): 2391-2407.
- [17] LALLA E A, LOPEZ-REYES G, SANSANO A, et al. Raman-IR vibrational and XRD characterization of ancient and modern mineralogy from volcanic eruption in Tenerife Island: implication for Mars[J]. Geoscience Frontiers, 2016, 7(4): 673-681.
- [18] 韩伟, 黄建同, 苏乐, 等. 基于激光显微拉曼技术鉴别印章盖印时间[J]. 光散射学报, 2015, 27(4): 359-363.  
HAN W, HUANG J T, SU L, et al. Application of Micro-Raman spectroscopy technology in testing the again of stamp impressions[J]. The Journal of Light, 2015, 27(4): 359-363.
- [19] HOLLOWAY J H. Explosives standoff detection using Raman spectroscopy: from bulk towards trace detection[J]. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2010, 7664(8): 76441K1-76441K12.
- [20] 刘燕德, 刘涛, 孙旭东, 等. 拉曼光谱技术在食品质量安全检测中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(11): 3007-3012.  
LIU YD, LIU T, SUN X D, et al. Application of Raman spectroscopy technique to food quality and safety detection[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(11): 3007-3012.
- [21] ANGEL S M, GOMER N R, SHARMA S K, et al. Remote Raman spectroscopy for planetary exploration: a review. [J]. Applied Spectroscopy, 2012, 66(2): 137-150.
- [22] WANG A, JOLLIFF B L, HASKIN L A. Raman spectroscopy as a method for mineral identification on lunar robotic exploration missions[J]. Journal of Geophysical Research Planets, 1995, 100(E10): 21189-21199.
- [23] HASKIN L A, WANG A, Rockow K M, et al. Raman spectroscopy for mineral identification and quantification for in situ planetary surface analysis: a point count method[J]. Journal of Geophysical Research Planets, 1997, 102(E8): 19293-19306.
- [24] WANG A, HASKIN L A, LANE A L, et al. Development of the Mars microbeam Raman spectrometer (MMRS)[J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2003, 108(E1): 233-236.
- [25] SHARMA S K, WANG A, HASKIN L A. Remote Raman measurements of minerals with Mars microbeam Raman spectrometer (MMRS)[J]. Aorn Journal, 2005, 58(1): 370-4.
- [26] JEHLÍČKA J, EDWARDSH G M, VÍTEK P. Assessment of Raman spectroscopy as a tool for the non-destructive identification of organic minerals and biomolecules for Mars studies[J]. Planetary & Space Science, 2009, 57(5): 606-613.
- [27] BAZALGETTE C G, AHLERS B, PÉREZ F R. Combined Raman spectrometer/laser-induced breakdown spectrometer for the next ESA mission to Mars. [J]. SpectrochimicaActa Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 2007, 68(4): 1023-1028.
- [28] MORAL A G, COLOMBO M. ExoMars Raman laser spectrometer for Exomars[J]. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2011, 8152(1): 81520J1-81520J13.
- [29] EDWARDS H G M, HUTCHINSON I, INGLEBY R. The ExoMars Raman spectrometer and the identification of biogeological spectroscopic signatures using a flight-like prototype[J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2012, 404(6-7): 1723.
- [30] MORAL A G, RAMOS G, COLOMBO M. ExoMars Raman laser spectrometer breadboard overview[J]. Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering, 2011, 8152: 81520L1-81520L13.

- [31] EDWARDS H G M, HUTCHINSON I, INGLE Y R. The ExoMars Raman spectrometer and the identification of biogeological spectroscopic signatures using a flight-like prototype[J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2012, 404(6-7): 1723.
- [32] BEEGLE L, BHARTIA R, WHITE M, et al. SHERLOC: scanning habitable environments with Raman & luminescence for organics & chemicals[C]//IEEE Aerospace Conference .Montana: IEEE, 2015.
- [33] BEEGLE L W, BHARTIA R, DEFLORES L, et al. SHERLOC: an investigation for Mars 2020[J]. *Lpi Contributions*, 2016, 18: 1-9.
- [34] MISRA A K, TAYLOR G J, GASDA P J, et al. Next generation laser-based standoff spectroscopy techniques for Mars exploration[J]. *Applied Spectroscopy*, 2015, 69(2): 173-192.
- [35] CARRIER B L, BEEGLE L W, BHARTIA R, et al. Measurement of UV fluorescence and raman signatures of organic compounds in the subsurface of Mars relevant minerals to constrain detection Depth for the SHERLOC Mars 2020 instrument[C]// Lunar and Planetary Science Conference. [S.l.]: Lunar and Planetary Science Conference, 2016.
- [36] 朱香平, 张文松, 汤洁, 等. 一种行星表面物质及大气远程原位综合测试系统: 中国, 201310675957.1 [P]. 2013-12-11.
- [37] 朱香平, 张文松, 汤洁, 等. 共聚焦显微拉曼和激光诱导击穿光谱联用激光光谱分析仪: 中国, 201320817233.1 [P]. 2013-12-11.
- [38] 张丹. 用于火星表面物质探测的拉曼光谱技术研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.  
ZHANG D. Study of Raman spectrum technique for material detection on Mars surface[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015.
- [39] 舒嵘, 万雄, 徐卫明, 等. 基于主被动结合光谱技术的火星物质成分测试系统, 201510868730.8 [P]. 2015-12-01.
- [40] HU Y C, ZHANG L L, WU Z C, et al. Developing mini Raman spectral system in mineral spectral analysis[J]. *Physics eperimentation*, 2016, 36(10): 34-36.
- [41] LING Z C, CAO F K, NI Y H, et al. Raman spectroscopic study of the K-Na jarosite solid solutions[C]//Lunar and Planetary Science Conference. [S.l.]: Lunar and Planetary Science Conference, 2015.
- [42] DIGREGORIO B E. Uncovering the secret of the rocks with LIBS [J]. *Spectroscopy*, 2003, 18(3): 30-31.
- [43] BAZALGETTE C G, AHLERS B, PÉREZ F R. Combined Raman spectrometer/laser-induced breakdown spectrometer for the next ESA mission to Mars[J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2007, 68(4): 1023-1028.
- [44] SHARMA S K, ISMAIL S, ANGEL S M, et al. Remote Raman and laser-induced fluorescence (RLIF) emission instrument for detection of mineral, organic, and biogenic materials on Mars to 100 meters radial distance[C]//Instruments, Science, and Methods for Geospace and Planetary Remote Sensing. Honolulu: [s.n.], 2004.
- [45] BLACKSBERG J, MARUYAMA Y, CHOUKROUN M, et al. Combined Raman and LIBS for planetary surface exploration: enhanced science return enabled by time-resolved laser spectroscopy [J]. *International Workshop on Instrumentation for Planetary Missions*, 2012, 1683: 1044.

作者简介:

薛彬(1979-), 男, 研究员, 主要研究方向: 嫦娥探测工程数据挖掘及新型光学遥感方法的研究, 空间光学观测技术和光谱成像技术研究。本文通讯作者。

通讯地址: 陕西省西安市高新区新型工业园信息大道17号(710119)

电话: (029)88859771

E-mail: xuebin@opt.ac.cn

## Advancements in Detection of Life Information on Mars with Raman Laser Spectroscopy

XUE Bin<sup>1</sup>, LIU Shengrun<sup>1,2</sup>, YANG Jianfeng<sup>1</sup>

(1. Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics of Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Life information detection is one of the most significant part of deep space exploration. This paper introduces briefly The advantages of Raman spectroscopy for detecting organic matter and advancements of the detection of life information on Mars are briefly introduced, as well as the common techniques for detecting information of Martian life. The development of detecting organic matter and life information on Mars with laser Raman spectroscopy is described in detail. The technology trend for the detection of organic matters on Mars surface is analyzed. The prospects for development of Raman spectroscopy in the field of Mars exploration are briefly summarized.

**Keywords:** Mars exploration; life information; organic matter; Raman spectroscopy; LIBS; LIF

### Highlights:

- The common techniques for detecting information of Martian life are summarized.
- The development of detecting organic matter and life information on Mars with laser Raman spectroscopy is described in detail at home and abroad.
- Prospects for development of Raman spectroscopy in the field of Mars exploration are briefly summarized and analyzed.

[责任编辑: 高莎, 英文审校: 朱恬]