

火星车载激光诱导击穿光谱仪(MarsCoDe) 在轨定标样品选取研究

蔡婷妮^{1,2}, 李春来^{1*}, 任鑫¹, 刘斌¹, 刘大卫¹

1. 中国科学院月球与深空探测重点实验室, 中国科学院国家天文台, 北京 100012
2. 中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049

摘要 我国首次火星全球遥感与区域巡视探测任务已获批立项, 首个火星探测器也即将前往火星。为满足火星物质成分分析的需求, 我国研制了不同类型的火星物质成分分析仪器, 其中包括火星表面成分探测仪(MarsCoDe), 应用了激光诱导击穿光谱技术(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)。火星表面覆盖尘埃, 探测仪器想要准确获取火星尘埃之下的物质成分, 必须剥去尘埃或者进行破坏从而深入岩层取样。LIBS可以用激光烧蚀待测物体表面, 获得深部物质光谱信息, 在火星表面探测中具有其他仪器无法取代的优势。LIBS在火星探测中几乎适用于探测每一个元素, 包括轻元素H, Li, Be, B, C, N, O等, 帮助寻找有机物和含水地质过程的证据。由于LIBS在火星环境工作, 等离子体的物理性质与地球上完全不同。为了确保火星车载LIBS返回数据的光谱质量, 需要对LIBS在着陆后开展在轨定标。借助火星车的携带在轨定标样品, 对探测数据进行在轨定标, 确保返回数据的可靠性。定标样品的选择是一项十分重要的工作, 存在仪器工程条件限制、定标样品类型的代表性、元素成分分布范围、样品稳定性等多种考虑因素, 需满足科学任务的同时达到加工工艺要求。总结了国外已有的火星车载LIBS在轨定标的研究进展, 重点分析了LIBS在轨定标样品选择依据、国外选择样品的优缺点, 并总结经验提出了几点建议, 为我国在轨定标工作提供参考。对火星探测数据的正确解译, 对未来研究火星的起源、火星的长期地质演变过程等具有重要的科学意义。

关键词 火星探测; 激光诱导击穿光谱仪; 在轨定标

中图分类号: P691 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)05-1623-07

引言

2020年中国、美国等多个国家将执行火星探测任务^[1]。在中国的火星探测任务中, 十分重要的一项就是物质成分探测, 要了解火星及其演化历史, 就需要对其岩石成分组成特征、分类、形成和演化进行系统的研究^[2]。目前探测地外行星物质成分的技术主要有 α 粒子X射线光谱仪(APXS)^[3-4]、X射线荧光分析仪^[1, 5]、激光诱导击穿光谱仪(LIBS)^[6-7]、拉曼光谱^[8]等。其中APXS和X射线荧光分析仪在地外物质探测中应用较为成熟, 但存在一定的局限性, 如受灵敏度限制, 探测距离必须在厘米量级, 且探测需在结合除尘或钻孔装置, 否则不适用于火星表面覆盖尘埃的探测条件。LIBS作

为表征物质元素的新方法, 能发射脉冲激光束聚焦到探测目标上, 分解目标物质并产生等离子体, 等离子体中激发的电子发射特征波长的光, 收集光谱信号可以鉴定被测目标的元素丰度(见图1)^[9]。该项技术首次应用在2011年NASA发射的火星科学实验室(MSL, 即好奇号)的ChemCam(Chemistry and Camera complex)中^[6], 产出了丰富的科研成果^[7, 10-13]。同时LIBS也将搭载在Mars2020的SuperCam及我国火星车的MarsCoDe上^[14]。目前该技术在行星探测中存在无法取代的优势: 远程分析能力, 快读分析, 同时进行多元素分析及微量元素检测, 剥蚀样品表层并深入样品内部测量等。对于火星表面遍布尘埃的情况, LIBS的激光剥蚀能力可以有效提高火星化学元素识别和定量探测的能力。

LIBS光谱数据蕴含元素丰度信息, 在火星表面获取原

收稿日期: 2018-03-14, 修订日期: 2018-08-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(11403049, 41601374)资助

作者简介: 蔡婷妮, 女, 1991年生, 中国科学院国家天文台博士研究生 e-mail: caitn@nao.cas.cn

* 通讯联系人 e-mail: licl@nao.cas.cn

始数据后,需与地面数据库进行比对以完成定量反演^[14-15]。由于 LIBS 在火星环境下工作,探测过程中存在许多影响因素无法在地面试验中准确预测,包括环境因素(如大气压力等)及仪器自身状况(如激光功率、聚焦能力等)^[6, 14-15],导致原始数据质量的可靠性存在问题。因此,LIBS 在火星上工作时,使用已知成分的样品进行在轨定标,对原始数据进行校正达到定量分析的目的^[14-15]。火星科学实验室的 ChemCam

和 Mars2020 的 SuperCam 针对 LIBS 在轨定标,均携带了含数种样品的定标板^[12, 16-17]。我国火星车 MarsCoDe 的 LIBS 设备同样也存在相同的定标需求,对定标样品的选择需要大量调研工作支持。本文分析 LIBS 在轨定标样品选取依据,总结国外已有 LIBS 在轨定标装置设计和定标样品选取经验,提供建议,为未来我国开展 LIBS 在轨定标提供参考。

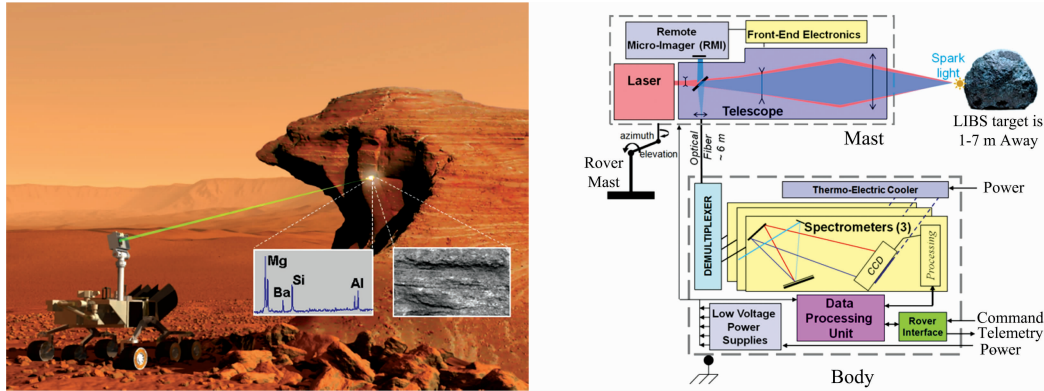


图 1 ChemCam 示意图及工作原理^[6]

Fig. 1 ChemCam schematic diagram and working principle^[6]

1 LIBS 在轨定标介绍

在 LIBS 探测中,确定物质元素丰度主要通过将目标光谱与已有数据库光谱进行比对^[15]。但是,火星上大气压为 500~700 Pa,大气成分几乎为 CO₂(~96%),在这种环境

下,等离子体的物理性质与地球上完全不同^[18],会产生光谱偏差。见图 2,ChemCam 在轨定标样品 Shergottite 在 240~900 nm 三波段光谱中,火星光谱和实验室光谱之间的多个特征峰存在差异^[14]。好奇号在发射前对 ChemCam 做地面测试,研究地-火探测数据差异性及影响因素^[6, 15, 18]。结果表明,相比地球大气环境,在火星大气条件下 LIBS 谱线强度

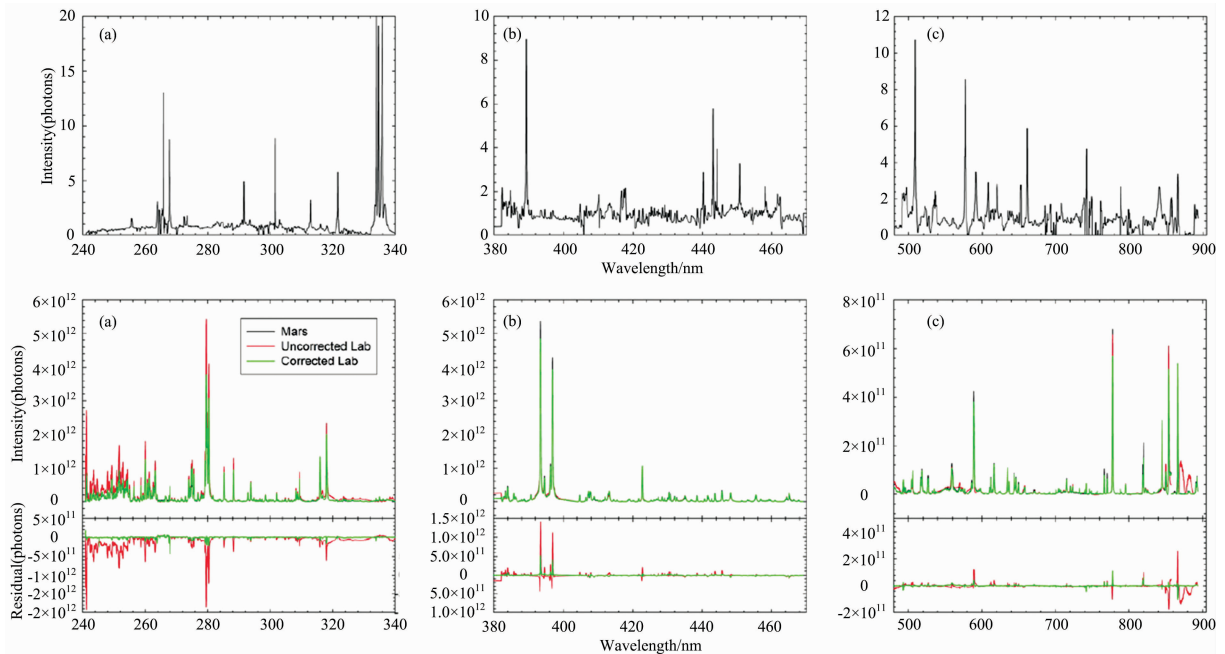


图 2 ChemCam 在轨定标样品 Shergottite 地球-火星光谱校正^[14]

(a): 火星光谱(黑色); (b): 校正前实验室光谱(红色); (c): 校正后实验室光谱(绿色)

Fig. 2 Earth-Mars spectral correction of Shergottite on ChemCam^[14]

(a): Mars spectra (black); (b): Uncorrected laboratory spectra (red); (c): Corrected laboratory spectra (green)

增强, 谱线增宽和自吸收效应减少。LIBS 的谱线位置会向长波方向发生漂移^[6, 18]。玄武岩样品在地球大气和模拟火星大气条件下 Al 和 Ca 元素谱线不仅半高宽存在差异, 且地球环境下 LIBS 谱线存在 25%~70% 的信号损失^[6, 18]。

以上由探测环境、仪器特性等多种因素引起的光谱偏差, 需通过在轨定标进行修正。火星车载 LIBS 通常携带已知元素成分的样品(定标样品)^[17], 在火星环境下采集该样品光谱, 并与该样品在地面实验室的光谱比对, 进行校正并获得校正系数, 将此校正系数应用于在火星探测 LIBS 光谱, 继而开展后续定量分析^[15]。

同时, 多个已知成分的定标样品可以建立元素定标曲线, 进行单变量分析^[12]; 或者结合地面建立的火星光谱库, 建立元素多变量反演模型^[19-23]。

2 ChemCam 在轨定标样品

ChemCam 自 2012 年好奇号着陆后, 至今仍在火星上正常运行, 主要任务有火星表面物质的化学元素组成分析及火星表面矿物分析和岩石识别。ChemCam 在轨定标样品设计要求: 包含至少一种着陆区可能出现的岩石类型; 定标样品尺寸满足探测角度范围 ≥ 10 mrad; 定标样品要求能达到 100 次使用寿命。因此, ChemCam 选择了 10 种人工/天然的样品(见图 3)。除钛金属板之外的 9 个样品是圆柱形的薄片, 直径 22 mm, 厚度 5 mm^[6]。

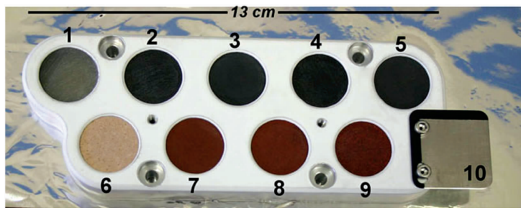


图 3 ChemCam 定标板示意图^[17]

Fig. 3 Schematic diagram of ChemCam calibration board^[17]

ChemCam 定标样品共 10 个, 8 个火星模拟岩石样品(①—④, ⑥—⑨), 其中 4 个模拟岩石样品是玄武质玻璃(①—④)^[27], 另外 4 个是由硬石膏、玄武岩、绿脱石及高岭石烧结而成的陶瓷混合物(⑥—⑨)^[17]。1 个石墨样品(⑤), 分析碳元素时做参考。1 个钛金属板(⑩), 用于 LIBS 波长定标。在轨定标样品在考虑火星全球与着陆区的地质背景的同时, 针对部分元素设计成分配比(见图 4), 并添加了不同含量的微量元素(如 Ba, Sr, Cr 和 Li)^[17]。为了保证在 LIBS 激光光束内(约 350 μm)样品的均质性, 玻璃和陶瓷样品不选用天然样品, 而由人工制作加工而成。

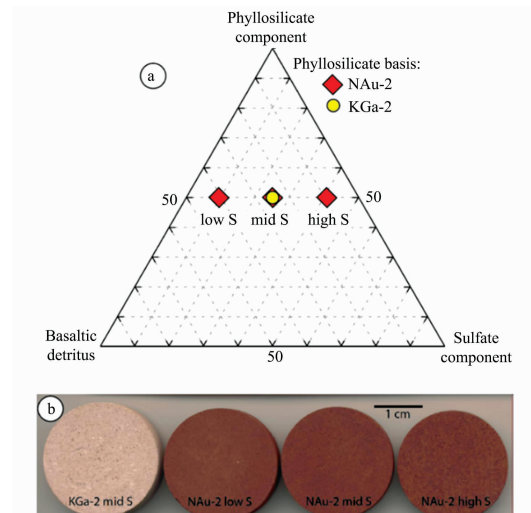


图 4 陶瓷混合样品(# 6—9)成分配比三角图^[17]

Fig. 4 Three end component of ceramic mixed sample (# 6—9)^[17]

ChemCam 的 10 种样品覆盖了玄武岩、苏长岩等常见岩石, 火星表面粘土矿物、硫酸盐矿物等^[17, 24], 满足研究着陆区土壤和沉积物质的要求, 并提供过去含水环境的指示。表 1 为样品选择优缺点分析。

表 1 ChemCam 定标样品分析

Table 1 Analysis of ChemCam calibration samples

样品	用途	说明
(1) 玻璃混合物	混合富橄榄石玄武岩等火星典型岩类, 有助于分析着陆区地质背景; 利用苏长岩分析原始地壳; 添加微量元素(如 Ba, Sr, Cr, Li 等)	玻璃样品表现出化学基质效应, 影响元素定量分析
(2) 石墨	大气中有 CO ₂ , 用以区别样品中 C; 探测碳酸盐类	仅为 C 元素定标占用样品数量
(3) 陶瓷混合物	混合玄武岩、蒸发岩、层状硅酸盐, 利于分析火星沉积物和土壤; 分析着陆区硫酸盐形成作用; 提供含水矿物指示	陶瓷样品在激光光束范围内存在显著的异质性
(4) 钛金属	每个谱段信号强, 利于波长定标	

ChemCam 在轨定标样品加工工艺复杂, 坚实牢固, 通过显微相机拍摄早期定标样品影像图和后期进行比对(见图 5), 肉眼判断定标样品整体结构完整, 没有发生碎裂、脱落等情况。同时, 每间隔数百个火星日比对定标样品光谱数据

(见图 6), 光谱质量没有发生明显变化, 元素成分稳定。由此, 证明 ChemCam 定标样品选择的玻璃及陶瓷样品具有稳定性和环境适应性, 加工工艺具有参考价值。

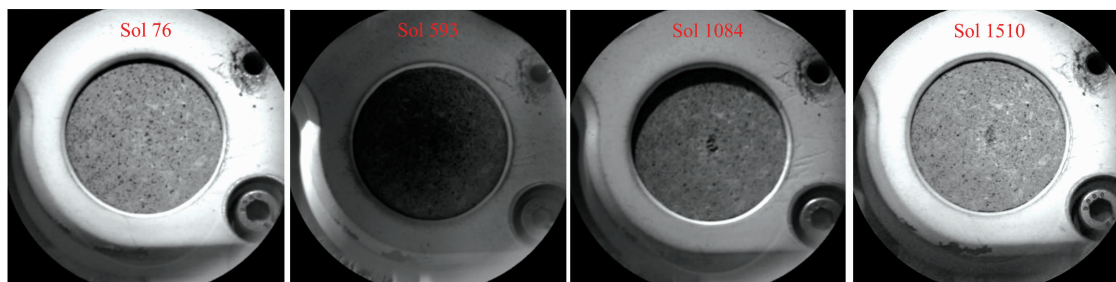


图 5 各个火星日获取的玻璃定标样品影像数据比对

Fig. 5 Comparison of image data of glass calibration samples obtained from various days

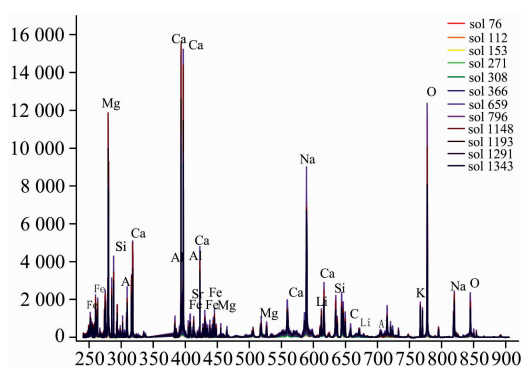
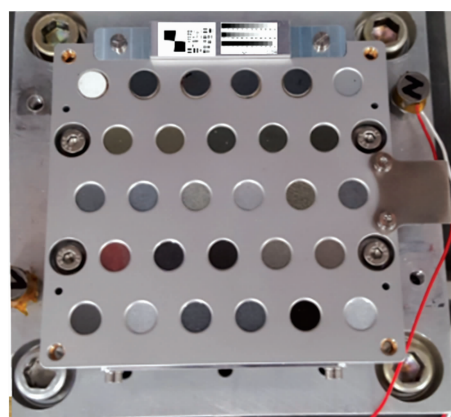
图 6 各个火星日获取的玻璃定标样品光谱数据比对^[28]Fig. 6 Comparison of spectral data of glass calibration samples obtained from various days^[28]

图 7 SuperCam 定标板

Fig. 7 SuperCam calibration targets

3 SuperCam 在轨定标样品

SuperCam 搭载于 Mars2020 火星车上, 目前处于发射前准备阶段。与 ChemCam 不同, SuperCam 结合 LIBS、拉曼光谱和红外光谱一起开展物质成分分析, 其在轨定标装置集 LIBS、拉曼光谱和相机等多种定标需求, 携带了含数十种样品的定标板(见图 7)。

SuperCam/LIBS 定标样品总计 22 块^[29], 分为五种类

型: (1) 单晶体矿物; (2) 岩石粉末样品; (3) 含微量元素的样品; (4) 含 P, H, Cl 和 F 的磷灰石; (5) 与 ChemCam 交叉定标的样品。SuperCam 定标样品覆盖主要岩石、矿物类型, 且考虑了主要元素比值的化学计量学。此外, 还满足微量元素定标及波长定标, 具体分析见表 2。目前 SuperCam 仍处于样品测试阶段, 在上述几类样品之外提出多个备选, 以替换地面试验中不理想的样品。

表 2 SuperCam 定标样品分析^[29]Table 2 Analysis of SuperCam calibration samples^[29]

样品	内容	用途
(1) 单晶体矿物	长石、辉石和橄榄石各端元共六种: 长石由正长石、中长石为代表; 橄榄石以 Fo70 橄榄石为代表; 辉石由铁辉石、顽火辉石、透辉石	主要造岩矿物, 约束重要成分的化学计量学
(2) 岩石粉末样品	玄武岩、安山岩、火星模拟土壤、硫酸钙、碳酸钙、铁矿石、层状硅酸盐, 富 Mn 结节	有助于校正化学基质效应
(3) 含微量元素的样品	九种不同成分含量的微量元素 (Sr, Rb, Ba, Cr, Cu, Li, No, Zn, Mn), 且含量成比例	地球化学指示剂, 利于微量元素定量分析
(4) 含 P, H, Cl, F 的磷灰石	在磷灰石中人工添加 P, H, Cl, F	利于感兴趣元素定量分析
(5) 与 ChemCam 交叉定标的样品	沿用 ChemCam 定标板的 Shergottite	与 ChemCam 交叉定标

4 我国 MarsCoDe 在轨定标样品初步研究

4.1 在轨定标样品选择

火星表面成分探测器(MarsCoDe)是搭载在我国首个火星车上的有效载荷之一,其主要探测任务包括火星表面物质的化学元素组成分析及火星表面矿物分析和岩石识别,任务要求探测火星表面物质的化学元素种类不少于 10 种。

MarsCoDe 定标样品的选择应考虑以下因素:样品所含的元素种类应尽可能多地涵盖常见元素(如 Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, O, C, H, Ti 和 S 等),能满足常见岩石矿物识别的要求,在定标样品中加入着陆区感兴趣元素(如 Sr, Rb, Ba, Cr, Cu, Li, No, Mn 和 Zn 等)。其次,每种常见元素至少存在于两种以上定标样品中,以达到定标精度要求及定标曲线的获得。定标样品自身应考虑火星地质背景,且覆盖着陆区典型物质组成和主要岩石类型,同时充分考虑国际火星物质新的发现成果。

分析国外在轨定标样品可知,我国 LIBS 在轨定标样品应该注意以下几方面:

(1)样品避免成分复杂:ChemCam 携带的样品以混合物为主,在同一块样品中掺入多种矿物及岩石,成分复杂,导致部分元素定标精度不理想。SuperCam 基本以单晶体矿物或岩石为主,数量在前者基础上增加了一倍多,能完成端元矿物的识别,极大提升了岩石识别和分类能力。因此样品选择时应增加数量,且选用成分简单的物质。

(2)样品加工工艺:ChemCam 陶瓷样品在激光光束范围具有显著的异质性^[17],影响与激光器的光学耦合,玻璃样品则表现出化学基质效应^[24]。不建议我国在轨定标样品采用多种岩石矿物混合烧制的方法,且加工时注意样品的均质性问题。

(3)波长定标:ChemCam 和 SuperCam 均选择了钛金属样品,用于对 LIBS 的波长定标,因为钛与激光器良好耦合,并且在每个光谱仪的光谱范围内都可以收到高密度的发射线产生相对强的信号,故用钛金属样品对波长校正有明显优势,建议放入我国在轨定标样品中。

(4)仪器间交叉定标:ChemCam 和 SuperCam 选择 Shergottite 作为两个仪器之间交叉定标的样品,利于返回数据分析,建议我国在轨定标样品可以加入 Shergottite,与国外数据交叉定标。

基于以上考虑,我国 MarsCoDe 在轨定标样品初步选择如表 3 所示。由于仪器工程要求,样品数量需加以控制。因此初步选了 4 大类样品:钛金属(①)、单晶体矿物(②—⑩)、岩石(⑪)及与 SuperCam/ChemCam 交叉定标样品(⑫)。

(1)为避免样品成分复杂,大部分样品为单晶体矿物。在火星表面存在的单晶体矿物为主要为以下几种类型,硅酸盐矿物、硫酸盐矿物、碳酸盐矿物、金属氧化物等,因此样品选取其中具有代表性的矿物。其中硅酸盐矿物的长石、橄榄石和辉石为造岩矿物,在岩石识别与分类中不可或缺;蒙脱石为粘土矿物,存在于火星土壤中且可做含水地质过程分析^[25-26];在火星上碳酸盐矿物是比较受关注的矿物之一^[16],

故建议选用含 Ca 和 Mg 的白云石加入定标样品;硫酸盐矿物是好奇号最近的研究热点,在多处发现有硫酸钙矿脉,因此具有研究价值,建议选择石膏为定标样品^[27-28];火星表面遍布赤铁矿,建议选择其为定标样品;磷灰石和石盐的选择原因是做微量元素识别与定量分析。

表 3 建议在轨定标样品

Table 3 Recommends on onboard calibration samples

定标样品	类型	备注
①钛	金属	同 ChemCam 与 SuperCam
②橄榄石	硅酸盐矿物	同 SuperCam
③辉石	硅酸盐矿物	同 SuperCam
④长石	硅酸盐矿物	同 SuperCam
⑤蒙脱石	硅酸盐;粘土矿物	同 SuperCam
⑥白云石	碳酸盐矿物	
⑦石膏	硫酸盐矿物	
⑧赤铁矿	金属氧化物	
⑨石盐	氯化物	
⑩含氯-氟-羟基-磷灰石	磷灰石富集 Cl, F 和 H	同 SuperCam
⑪玄武岩	基性火成岩	同 SuperCam
⑫Shergottite	火星陨石	同 ChemCam 与 SuperCam

(2)岩石样品选择了火星表面常见的岩石,即玄武岩^[29]。加入岩石样品有助于分析化学基质效应^[33]。参考了 ChemCam 相关文献,建议采用钛样品用于波长定标。与此同时,建议选用 Shergottite 样品,用于与 ChemCam 和 SuperCam 交叉定标。

值得注意的是,岩石和矿物样品存在多种端元^[30](图 8),选择时考虑火星表面出露情况及感兴趣元素分布。如橄榄石样品,可以从多方面进行考虑:火星陨石中橄榄石在结晶过程中,通常核的中心富镁(Fo 70-85),边缘相对富铁(Fo 45-60),而 SuperCam 选择携带富镁橄榄石(Fo 70)。同时,在对 ChemCam 定标板进行定标时,Mg 单变量定量反演相比于 Fe 而言具有更准确的定标曲线^[11]。因此,建议选择富镁端元的橄榄石。以此类推其他矿物,建议结合着陆区地质背景选取成分端元。

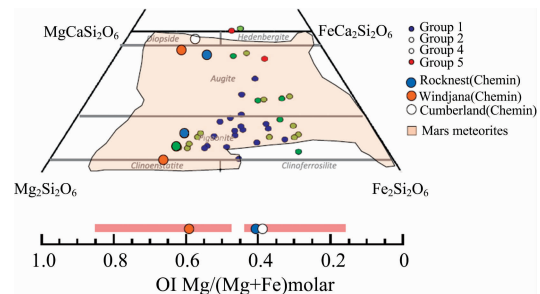


图 8 橄榄石和辉石端元矿物^[30]

Fig. 8 End member of olivine and pyroxene

4.2 在轨定标样品分析与后续工作

LIBS 在轨定标需要借助地面样品光谱进行比对,因此这些样品需在地面测试分析。包括测试元素组成及含量,如

X 射线衍射分析, X 射线荧光光谱分析, 扫描电子显微镜和电感耦合等离子体质谱仪等技术^[31], 同时还需采集光谱, 建立成分-光谱联系, 提供在轨定标支持。

由于在轨定标样品数量较少, 不足以完成对所有探测元素的精确识别, 因此建议在地面建立大量样品的火星光谱库, 计算单变量或多变量的反演模型, 为分析未来返回数据提供支持。建议设计并搭建类似 ChemCam 和 SuperCam 的

模拟火星实验环境(图 9)^[18], 测试地-火大气、距离、温度等对 LIBS 光谱的影响, 得到最优仪器响应函数以最小化地-火光谱差异。但是, ChemCam 在建立火星数据库时, 采用的是 ChemCam 工程备份件的光谱数据, 虽然与 ChemCam 正样件(飞行件)性能相似, 建议我国 LIBS 在条件允许的情况下, 应采集 LIBS 正样件的一组地面数据, 提高火星光谱库的精度。

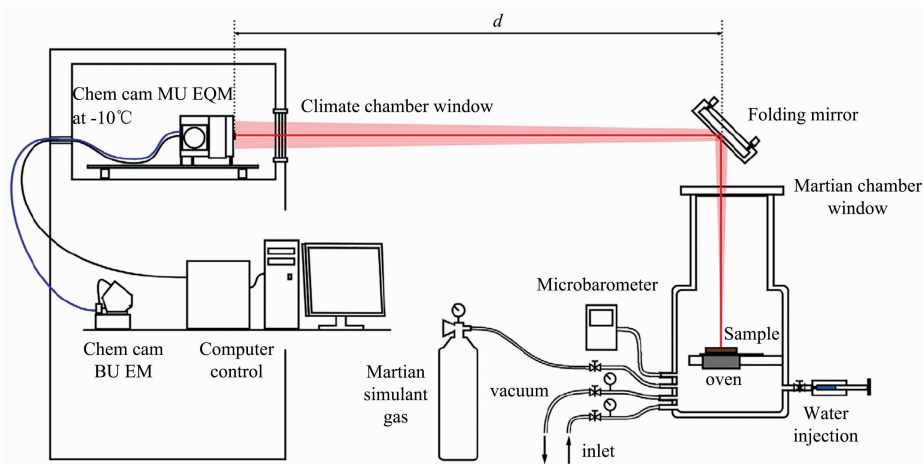


图 9 ChemCam 地面试验设备搭建^[32]

Fig. 9 ChemCam replica setup in the laboratory^[32]

5 结 论

在我国首次火星探测任务中, 火星表面成分探测仪(MarsCoDe)将运用 LIBS 探测技术对火星物质成分进行分析。LIBS 其能够主动从岩石中剥除灰尘和风化壳, 多点快速数据采集, 确定主量、微量元素丰度, 具有其他仪器不可替

代的优势。火星车载 LIBS 由于探测环境及仪器特性等与地面实验测试不同, 需携带在轨定标样品, 对 LIBS 进行在轨定标, 确保火星车载 LIBS 返回数据的光谱质量。本文综述了国外火星车载 LIBS 在轨定标样品选择进展, 分析并总结经验, 提出了 12 种建议选择的在轨样品及后续应该开展的工作, 为将来我国火星车载 LIBS 在轨定标工作提供参考。

References

- [1] Allwood A. Spectroscopy, 2015, 30(7): 22.
- [2] Chevrier V, Mathé P E. Planetary and Space Science, 2007, 55(3): 289.
- [3] Ming D W, Gellert R, Morris R V, et al. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2008, 113: 1029.
- [4] Campbell J L, King P L, Burkemper L, et al. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 2014, 323(3): 49.
- [5] Blake D F, Vaniman D T, Yen A S, et al. Mineralogical Capabilities of the CheMin XRD/XRF Instrument on Mars Science Laboratory (MSL'11). AGU Fall Meeting, 2009. 43A.
- [6] Wiens R C, Maurice S, Barraclough B, et al. Space Science Reviews, 2012, 170(1-4): 167.
- [7] Jackson R S, Wiens R C, Vaniman D T, et al. Icarus, 2016, 277: 330.
- [8] Maurice. S, Wiens R C, Mouélic S L, et al. The SuperCam Instrument for the Mars2020 Rover. European Planetary Science Congress, 2015, 10.
- [9] Maurice S, Wiens R C, Saccoccio M, et al. Space Science Reviews, 2012, 170(1-4): 95.
- [10] Melikechi N, Mezzacappa A, Cousin A. Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, 2014, 96(6): 51.
- [11] Fabre C, Cousin A, Wiens R C, et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2014, 99: 34.
- [12] Maurice S, Clegg S M, Wiens R C, et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2016, 31(4): 863.
- [13] Forni O, Maurice S, Gasnault O, et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2013, 86: 31.
- [14] Clegg S M, Wiens R C, Anderson R, et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2017, 129: 64.
- [15] Wiens R C, Maurice S, Lasue J. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2013, 82: 1.
- [16] Lanza N L, Wiens R C, Clegg S M, et al. Applied Optics, 2010, 49(13): C211.

- [17] Vaniman D, Dyar M D, Wiens R, et al. *Space Science Reviews*, 2012, 170(1-4): 229.
- [18] Cousin A, Forni O, Maurice S. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2011, 66(11/12): 805.
- [19] Unnikrishnan V K, Mridul K, Nayak R, et al. *Pramana, Journal of Physics*, 2012, 79(2): 299.
- [20] Boucher T F, Ozanne M V, Carmosino M L, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, 107: 1.
- [21] Dyar M D, Carmosino M L, Breves E A. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, 70: 51.
- [22] Anderson R B, Morris R V, Clegg S M, et al. *Icarus*, 2011, 215(2): 608.
- [23] Forni O, Maurice S, Gasnault O. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 86: 31.
- [24] Fabre C, Maurice S, Cousin A, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2011, 66(3-4): 280.
- [25] Rapin W, Meslin P Y, Maurice S, et al. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 452: 197.
- [26] Schroeder S, Meslin P Y, Gasnault O, et al. *Icarus*, 2015, 249: 43.
- [27] Lanza N L A, Ollila A M B, Cousin A A, et al. *Icarus*, 2015, 249(SD): 62.
- [28] Nachon M, Clegg S M, Mangold N, et al. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2014, 119(9): 1991.
- [29] Cousin A, Sautter V, Fabre C, et al. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2012, 117(E10): e10001.
- [30] Cousin A, Sautter V, Payre V, et al. *Icarus*, 2017, 288: 265.
- [31] Fabre C, Maurice S, Cousin A. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2011, 66(3-4): 280.
- [32] Rapin W, Meslin P Y, Maurice S, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2017, 130: 82.

Research on the Selection of Mars Onboard Laser Induced Breakdown Spectrometer (MarsCoDe) Calibration Samples

CAI Ting-ni^{1,2}, LI Chun-lai^{1*}, REN Xin¹, LIU Bin¹, LIU Da-wei¹

1. Key Laboratory of Lunar and Deep Space Exploration, National Astronomical Observatories, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100012, China
2. School of Physical and Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract The first Mars Global remote sensing and regional survey mission of China has been approved for the first time, and the first Mars probe is going to Mars. In order to meet the needs of Mars material composition analysis, different types of instruments on Mars rover have been developed in China, including Mars Surface composition detection Package (MarsCoDe) using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technology. Because the surface of Mars is covered with dust, we must get rid of the dust layer or destroy rock surface if we want to detect the material composition under the Mars dust accurately. LIBS can be used to ablate the surface of the object by its laser, and obtain the spectral information of deep rock. In addition, LIBS is almost suitable for detecting every element in Mars exploration, including light elements H, Li, Be, B, C, N, O, etc., which helps to find evidence for organic matter and water-bearing geological process. Due to Mars environment, the physical properties of the plasma are completely different from those on earth. In order to ensure the quality of the returned LIBS spectral data, it is necessary to carry out onboard calibration after landing, meanwhile carrying calibration board with specific standard samples on Mars rover, for data correction, ensuring the reliability of the returned data and more accurately interpreting the Martian surface material. The selection of calibration samples is a very important work. There are various factors such as the limitation of equipment engineering conditions, the representativeness of the calibration sample types, the distribution range of the elements and the stability of the samples. In this paper, we summarized the research progress of onboard calibration of Mars onboard LIBS and focused on analyzing the selection criteria of LIBS calibration samples and the advantages and disadvantages of foreign sample selection. After summarizing experiences, some suggestions were put forward to provide reference for our onboard calibration work. This article is of scientific significance to the correct interpretation of Mars exploration data and future research on the origin of Mars and the long-term geological evolution of Mars.

Keywords Mars exploration; Laser-induced breakdown spectrometer; Onboard calibration

* Corresponding author

(Received Mar. 14, 2018; accepted Aug. 15, 2018)