

基于微区 LIBS 菊石化石中钙元素分布的研究

何强^{1,2}, 万雄^{1,2*}, 王泓鹏¹, 袁汝俊^{1,2}

1. 中国科学院上海技术物理研究所, 中国科学院空间主动光电技术重点实验室, 上海 200083
2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 化石的研究可帮助科学家了解生物的演化进程, 并帮助地质学家确定地层年代等地质信息, 其中不同年代地层地质元素的变化是地质研究的热门课题。为研究不同年代地层地质元素的变化, 搭建了一套微区 LIBS 实验系统, 研究菊石化石中 Ca 元素的分布情况。采用非对称最小二乘法去除光谱数据的基线, 并确定了最优的拟合参数。采用平均值归一化算法以减小光谱强度的相对标准偏差, 多元线性回归算法计算模型的回归方程。首先, 通过前期实验确定微区 LIBS 实验系统的最佳测试参数: 激光波长为 1 064 nm, 激光脉冲频率为 30 Hz, 光谱仪采集延时为 700 ns。其次, 选取 12 块经过定量标定的天然岩石样品, 从中随机抽取 9 块样品(闪长岩、闪长玢岩、辉长辉绿岩、粗玄岩、碱长粗面岩、角闪闪长岩、黑色浮岩、斑状角闪石花岗岩、玄武玻璃)作为测试集, 其余 3 块样品(辉石闪长岩、辉石岩、斜长花岗岩)作为预测集。选取 Ca II 393.186 nm, Ca I 422.856 nm, Ca I 445.572 nm, Ca II 559.031 nm, Ca I 616.61 nm 五个特征峰的谱线强度作为自变量, 测试样品的实际 Ca 元素含量为因变量, 利用多元线性回归算法建立 Ca 元素的定量分析模型, 经预测集检验后得平均预测精度为 92.9%。对表面经打磨的菊石化石进行 5×5 点阵扫描, 得到一系列原子光谱数据。根据 Ca 元素的定量分析模型, 计算后得到菊石化石 Ca 元素的横向分布图, 其横向分辨率优于 100 μm。作为纵向对比, 选取每个测试点的第 6, 11 和 16 组光谱数据进行处理, 分别得到 Ca 元素的横向分布图。对比可以得到菊石化石 Ca 元素的纵向分布情况, 结果表明菊石化石在平面和空间内均呈现不均匀分布的状态, 推测实验所选取的菊石化石在形成的过程中所处周围地层地质的元素及其含量是动态变化的。菊石化石不仅可以作为判定地层年代的证据, 还可以通过对菊石化石的元素分布及含量的研究推测该化石所处地层的元素信息。研究工作对于浅海地层地质的演变、环境的变化具有一定指导意义。

关键词 微区激光诱导击穿光谱; 定量分析; 元素分布; 菊石化石

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)09-2917-05

引言

微区激光诱导击穿光谱技术(micro laser induced breakdown spectroscopy, 微区 LIBS)是利用显微物镜, 将激光脉冲聚焦到目标表面, 烧蚀聚焦点产生等离子体, 根据等离子体中原子、离子的特征光谱对目标进行定性和定量分析^[1]。与传统的 LIBS 技术对比, 微区 LIBS 技术的优势是烧蚀坑体积和质量非常小, 烧蚀坑体积约为 10~1 000 μm³, 烧蚀质量约为 10 pg~1 ng^[2-4]。

目前, 利用微区 LIBS 技术进行元素区域分析的报道很多。Kaiser 等用微区 LIBS 技术对向日葵叶子中的 Pb, Mg 和

Cu 元素进行区域测试, 分辨率为 200 μm^[5]。Sancey 等将微区 LIBS 技术应用于动物组织的元素分析, 获得器官内 Gd 元素的定量化学图像^[6]。Pagnotta 等利用微区 LIBS 技术分析古罗马迫击炮的元素组成, 分析区域为 10 mm²^[7]。中国海洋大学利用微区 LIBS 技术对贝壳进行区域分析, 横向分辨率率为 0.5 mm^[8]。

化石的研究可帮助科学家了解生物的演化过程并有助于确定地层年代等地质信息, 其中不同年代地层地质元素的变化是地质研究的重要课题。菊石化石分布广、演化快, 生长于浅海沉积的地层中, 与许多海生生物化石共生, 是划分和对比地层最有效的标准化石^[9]。而菊石化石在形成过程中经历了矿物质填充、交替以及升馏作用。对菊石化石进行元素分

收稿日期: 2018-07-16, 修订日期: 2018-11-24

基金项目: 民用航天技术预先研究项目(D030207), 载人航天领域预先研究项目(0209), 上海技术物理研究所创新专项(CX-110)资助

作者简介: 何强, 1994年生, 中国科学院上海技术物理研究所硕士研究生 e-mail: heqiang1029@126.com

* 通讯联系人 e-mail: wanxiong@mail.sitp.ac.cn

析,可以了解地质演变过程中环境元素的变化^[10]。本研究采用微区 LIBS 技术分析菊石化石,对 Ca 元素进行区域定量分析,并选取 3 组数据进行纵向对比。

1 实验部分

1.1 样品

实验样品是 12 块经过定量标定的天然岩石和 1 块未知元素含量的天然菊石。12 块天然岩石样品通过 X 射线荧光光谱法测得其主要元素成分及含量,从中随机抽取 9 块岩石

作定量分析实验的训练集,3 块岩石作为预测集。9 块训练集样品分别为:闪长岩(Diorite)、闪长玢岩(Dioritic-prophyrite)、辉长辉绿岩(Gabbro diabase)、粗玄岩(Dolerite)、碱长粗面岩(Alkali-feldspar trachyte)、角闪闪长岩(Amphibole-diorite)、黑色浮岩(Black pumice)、斑状角闪石花岗岩(Macular hornblende granite)、玄武玻璃(Basalt glass)。3 块预测集样品分别为:辉石闪长岩(Pyroxene-diorite)、辉石岩(Pyroxenite)、斜长花岗岩(Plagio granite)。其主要成分及含量如表 1。

表 1 天然岩石样品的主要成分及含量

Table 1 The main components and content of natural rock samples

Sample	SiO ₂ /%	CaO/%	Sample	SiO ₂ /%	CaO/%
Diorite	46.809	15.328	Alkali-feldspar trachyte	51.482	8.282
Dioritic-prophyrite	53.642	14.708	Amphibole-diorite	46.879	7.664
Pyroxene-diorite	50.546	13.381	Black pumice	55.136	6.615
Gabbro diabase	46.433	12.555	Hornblende granite	64.015	5.133
Pyroxenite	42.343	11.873	Basalt glass	48.979	4.216
Dolerite	49.545	10.464	Plagio granite	70.652	2.880

1.2 仪器及参数

微区 LIBS 实验系统主要包括脉冲激光器、显微物镜、三维扫描平台、数字延时器、光谱仪及计算机,系统结构如图 2。激光器发射脉冲激光,通过扩束镜、1 064 nm 向色镜和显微物镜后聚焦到样品表面,烧蚀产生等离子体,等离子体沿着聚焦光路返回,聚焦到收集透镜端面,进入光谱仪分光,得到 LIBS 光谱图。扫描是完全自动的, x 方向和 y 方向上的测试点数量、测试点之间的距离以及每个测试点的激光发射数量均通过上位机软件设置。上位机软件由 python 语言编写。

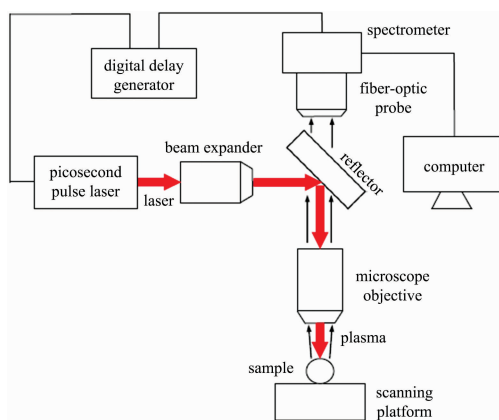


图 1 微区 LIBS 实验系统

Fig. 1 The experiment system of Micro LIBS

实验使用的激光器是 standa 公司生产的 STA-01-8-1000-LP 脉冲激光器,工作波长为 1 064 nm,单发脉冲能量为 1 mJ,脉冲宽度为 800 ps,工作频率为 1~100 Hz;光谱仪采用 Avantes 公司生产的 Avanspec-USB2 光谱仪,采集波

段为 190~750 nm;SRS 公司生产的 DG645 数字延时发生器延时精度为 5 ps,延时范围为 0~2 000 s。通过数字延时器调整光谱仪的捕捉时间窗口,提高特征谱线信噪比。

1.3 参数优化

为提高 LIBS 信号的信噪比和稳定性,对实验参数进行优化,分别选取 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 和 100 Hz 的激光脉冲进行测试,对比发现激光脉冲频率为 30 Hz 时,LIBS 光谱的信噪比最优,且稳定性较好。光谱仪采集最优延迟为 700 ns,每幅光谱图由 10 次探测取平均值。考虑到目标样品表面存在灰尘与其他干扰物质,每个 LIBS 测试点的前 5 组光谱数据不参与数据分析,直接舍去。

训练集中的 12 块天然岩石,每块岩石选择 4 个不同的测试点获取 LIBS 光谱,取其平均值作为该岩石的光谱数据。菊石点阵扫描区域为 5×5,共 25 个测试点,每个测试点采集 20 组光谱数据,各个测试点的横向间距和纵向间距均为 100 μm。

1.4 数据处理

通过延迟光谱仪的探测时间窗口,可以滤掉大部分背景信号,但部分背景信号与 LIBS 光谱有共存时间,无法完全滤除。采用非对称最小二乘法校正 LIBS 光谱,拟合参数如下:不对称因子 0.001,阈值 0.003 5,平滑因子 2.5,迭代次数 1 000。利用以上参数拟合出光谱基线,将初始谱线减去基线即得到校正后的谱线。

激光脉冲能量波动及光谱仪时序波动会造成光谱强度的波动,数据归一化处理可以减小光谱强度的相对标准偏差。本实验对 LIBS 光谱进行平均值归一化,公式如下

$$I'(\lambda_i) = \frac{I(\lambda_i)}{\sum_{i=1}^n I(\lambda_i)/n}$$

式中, n 为光谱仪的像元数, i 为光谱仪像元序号, λ_i 为第 i

个像元的波长, $I(\lambda_i)$ 为波长 λ_i 光谱强度, $I'(\lambda_i)$ 为波长 λ_i 处归一化处理后光谱强度值。

2 结果与讨论

2.1 建立定量分析模型

图 2 是闪长岩样品 4 个测试点经预处理后的光谱图。将其与 NIST 原子光谱数据库对比, 可以得到 Ca 元素的 5 个特

征峰(Ca II 393.186 nm, Ca I 422.856 nm, Ca I 445.572 nm, Ca II 559.031 nm, Ca I 616.61 nm)。

利用 Ca 元素 5 个特征峰对应的谱线强度和 12 个天然岩石样品的 Ca 元素含量分别作为 \mathbf{X} 和 \mathbf{Y} 矩阵, 建立回归方程 $\mathbf{Y}_{n \times 1} = \mathbf{X}_{n \times m} \mathbf{B}_{m \times 1} + \epsilon$ 。式中 n 表示样品数目, m 表示特征峰数目, \mathbf{B} 表示回归模型的系数矩阵, ϵ 表示模型误差。其中, \mathbf{X} 和 \mathbf{Y} 矩阵分别为

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} 83.416 & 11 & 34.757 & 09 & 16.973 & 89 & 13.557 & 21 & 5.390 & 17 \\ 82.788 & 90 & 39.538 & 99 & 29.598 & 82 & 22.514 & 15 & 11.487 & 67 \\ 78.483 & 21 & 41.811 & 93 & 24.815 & 29 & 20.776 & 80 & 9.223 & 09 \\ 64.105 & 23 & 30.884 & 02 & 19.802 & 32 & 15.652 & 04 & 8.110 & 74 \\ 64.163 & 04 & 32.983 & 63 & 23.195 & 60 & 15.800 & 53 & 8.646 & 47 \\ 55.952 & 14 & 27.033 & 26 & 17.308 & 83 & 12.260 & 83 & 5.902 & 89 \\ 76.153 & 40 & 41.277 & 04 & 23.411 & 45 & 16.850 & 02 & 8.747 & 05 \\ 65.628 & 63 & 33.171 & 54 & 13.971 & 10 & 9.844 & 01 & 5.108 & 57 \\ 46.764 & 76 & 24.478 & 17 & 21.110 & 74 & 11.568 & 56 & 5.688 & 07 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{Y} = [9.29 \quad 8.194 \quad 6.342 \quad 5.02 \quad 4.645 \quad 4.009 \quad 3.111 \quad 2.555 \quad 7.61]^T$$

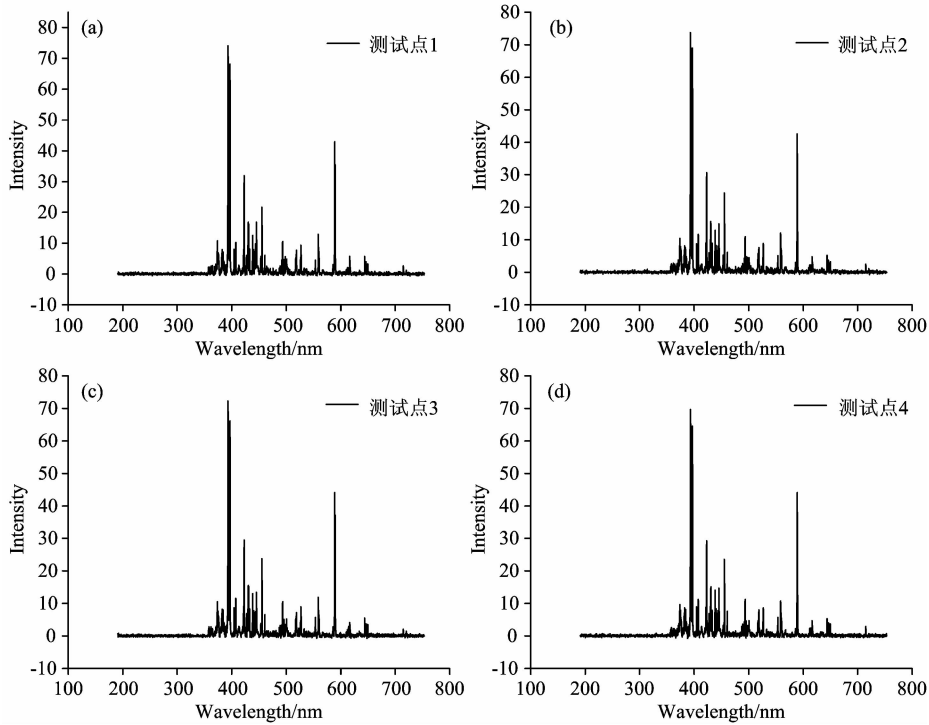


图 2 闪长岩样品四个测试点的光谱图

Fig. 2 Spectrogram of four test points of Diorite sample

通过求解超定方程的最小二乘解, 得到最终的回归方程为

$$Y = 0.23763x_1 - 0.59025x_2 + 0.74429x_3 + 0.50679x_4 - 1.89072x_5 - 1.77097$$

利用回归方程求得预测集中 3 种样品的 Ca 元素含量, 结果如表 2, 其平均预测精度为 92.9%。结果表明模型预测效果良好。

表 2 Ca 元素真实值和预测值对比/%

Table 2 The true and predicted values of Ca/%

Sample	True value of Ca element (Y_1)	Predict value of Ca element (Y_2)	$Y_2 - Y_1$	$ Y_2 - Y_1 / Y_1$
Pyroxene-diorite	8.110	8.463	0.353	0.044
Pyroxenite	7.196	6.921	-0.275	0.038
Plagio granite	1.746	1.518	-0.228	0.131

2.2 钙元素区域分析

从菊石的 25 组光谱数据中随机抽取一组, 进行预处理后的光谱图像如图 3。对该光谱图进行寻峰处理后可以发现, Ca 元素的 5 个特征峰 (Ca II 393.186 nm, Ca I 422.856 nm, Ca I 445.572 nm, Ca II 559.031 nm, Ca I 616.61 nm) 明显可见。选取每个测试点的第 6 组 LIBS 数据进行预处理并代入回归方程计算, 可以得到 Ca 元素在区域内的分布情况, 如图 4。

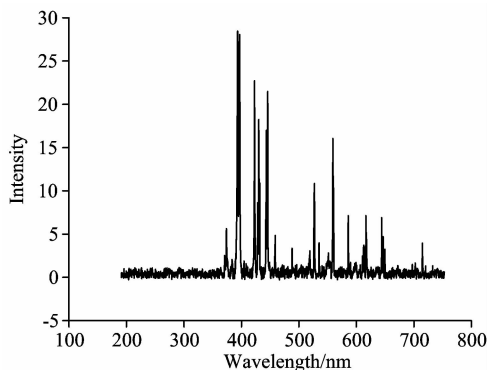


图 3 菊石光谱图

Fig. 3 Spectrogram of ammonite

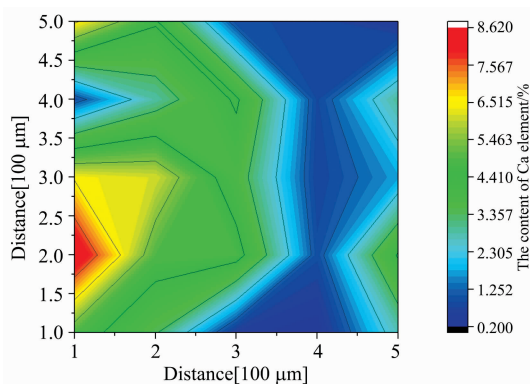


图 4 第 6 组数据处理后得到的 Ca 元素分布图

Fig. 4 The map of Ca from the sixth data

在纵向方向上, 选取每个层试点的第 11、16 组 LIBS 数据进行预处理并代入回归方程计算, 得到 Ca 元素的区域分布情况, 如图 5、图 6。结果表明, 实验所选取的菊石中 Ca 元素在横向和纵向上呈现不均匀分布, 推测该菊石化石的形成

过程中环境中 Ca 元素含量是动态变化的。

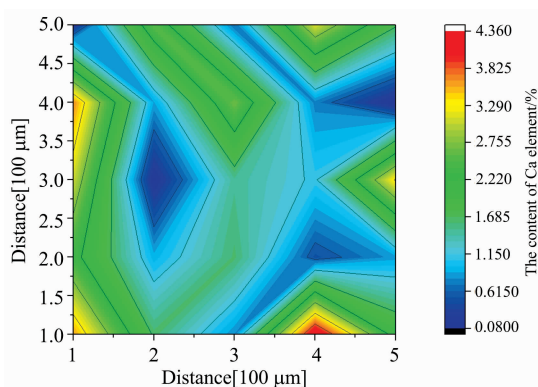


图 5 第 11 组数据处理后得到的 Ca 元素分布图

Fig. 5 The map of Ca from the eleventh data

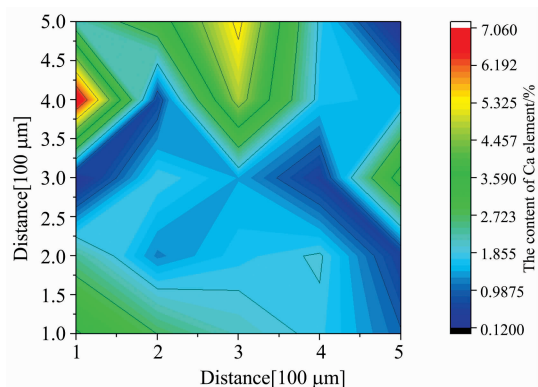


图 6 第 16 组数据处理后得到的 Ca 元素分布图

Fig. 6 The map of Ca from the sixteenth data

3 结 论

利用 12 块经过定量标定的天然岩石建立 Ca 元素的定量分析模型并进行预测, 平均预测精度为 92.9%。在此基础上对菊石化石中 Ca 元素的分布进行研究, 得到了 3 幅深度方向上的 Ca 元素含量分布图。这些图可以表征其所处地层地质钙元素的变化。通过对菊石化石钙元素空间分布的研究, 推测实验所选取的菊石化石在形成的过程中所处周围地层地质的元素及其含量是一直动态变化的。后期工作将重点针对多元素的空间分布及其含量的研究, 推测菊石化石在形成的过程中周围环境及气候的演变过程。

References

- [1] Hahn D W, Omenetto N. Applied Spectroscopy, 2012, 66(4): 347.
- [2] Gondal M A, Dastageer M A. Elemental Analysis of Soils by Laser Induced Breakdown Spectroscopy. Springer Berlin Heidelberg, 2014. 293.
- [3] Moros J, Fortes F J, Vadillo J M, et al. LIBS Detection of Explosives in Traces, 2014, 182: 349.
- [4] Anabitarte F, Cobo A, Lopezhiguera J M. ISRN Spectroscopy, 2014, 2012(1): 1.
- [5] Kaiser J, Galiová M, Novotny K, et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009, 64(1): 67.
- [6] Sancey L, Mottoros V, Kotb S, et al. Journal of Visualized Experiments, 2014, 42(88): 378.
- [7] Pagnotta S, Lezzerini M, Ripoll-Seguer L, et al. Applied Spectroscopy, 2017, 71(4): 721.

- [8] LI Yuan-dong, LU Yuan, QI Fu-jun, et al(李远东, 卢 渊, 亓夫军, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2016, 36(7): 2238.
- [9] BU Jian-jun, WU Jun, CHEN Gao-chao, et al(卜建军, 吴 俊, 陈高潮, 等). Geological Science and Technology Information(地质科技情报), 2014, (2): 50.
- [10] Kruta I, Landman N, Rouget I, et al. Science, 2011, 331(6013): 70.

Study on the Distribution of Ca Elements in Ammonite Stones Based on Micro LIBS

HE Qiang^{1,2}, WAN Xiong^{1,2*}, WANG Hong-peng¹, YUAN Ru-jun^{1,2}

1. Key Laboratory of Space Active Opto-Electronics Technology, Shanghai Institute of Technical Physics of Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China

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

Abstract The research on fossils can help scientists understand the biological evolution and judge the stratigraphic age. The change of geological elements in different ages is a popular topic in geological research. In order to study the changes of geological elements in different ages, we used Micro LIBS to study the element distribution in the ammonite stones. The asymmetric least squares method is used to remove the baseline of the spectral data, and we determine the optimal fitting parameters. The average normalization algorithm is used to reduce the relative standard deviation, and the multiple linear regression algorithm is used to calculate the regression equation of this model. First, the optimal experimental parameters were determined by preliminary experiments; the wavelength of laser is 1 064 nm, the frequency of laser pulse is 30 Hz, and the acquisition delay is 700 ns. Secondly, 12 pieces of rocks whose contents were already known were selected, 9 samples were randomly extracted for testing, and the remaining 3 samples were for predicting. Ca II 393.186 nm, Ca I 422.856 nm, Ca I 445.572 nm, Ca II 559.031 nm and Ca I 616.61 nm were selected to establish the quantitative analysis model of Ca element with a prediction accuracy of 92.9%. Then, a 5×5 area was scanned to get a series of atomic spectrum data. According to the quantitative analysis model of Ca element, the lateral distribution map of Ca element can be got, and its horizontal resolution is better than 100 μm. Finally, the 6th, 11th, and 16th spectra data of each test point were selected for processing to get a lateral distribution map of Ca elements. The longitudinal distribution of Ca element in ammonite stones can be got by comparison. The Ammonite can not only be used as evidence to judge the age of the bottom layer, but also the elemental information of the bottom layer of the fossil can be inferred by studying the element distribution and content of Ammonite. This research has guiding significance for the evolution of the geology of shallow sea stratum and environmental changes.

Keywords Micro laser induced breakdown spectroscopy; Quantitative analysis; Element distribution; Ammonite stone

(Received Jul. 16, 2018; accepted Nov. 24, 2018)

* Corresponding author