

文章编号: 1001-3806(2021)04-0492-08

基于 LIBS 的元素成像技术在古气候研究中的应用

王琪¹, 游利兵^{2,3*}, 王宏伟², 张艳琳^{2,4}, 胡泽雄^{2,5}, 范军^{2,4}, 方晓东^{4,5}, 罗乐^{1,6}

(1. 合肥工业大学 电子科学与应用物理学院, 合肥 230009; 2. 中国科学院 安徽光学精密机械研究所 安徽省光子器件与材料重点实验室, 合肥 230031; 3. 深圳技术大学 新能源与新材料学院, 深圳 518118; 4. 中国科学技术大学 科学岛分院, 合肥 230026; 5. 中国科学技术大学 环境科学与光电技术学院, 合肥 230026; 6. 合肥工业大学 智能制造研究院, 合肥 230009)

摘要: 古气候学是研究地球的过往气候的一门学科, 可以预测未来气候变化, 解决有关环境、资源等问题。基于激光诱导击穿光谱的元素成像技术可以快速、准确、原位分析复杂多样的大面积古气候样本, 获得能够与气候建立联系的元素信息, 在气候变化研究中展现出很好的应用前景。首先介绍了基于激光诱导击穿光谱的元素成像技术的基本原理, 其次回顾了目前常用的成像系统的仪器配置, 包括激光光源、聚焦系统和光谱探测系统等, 最后介绍了国内外基于激光诱导击穿光谱元素成像技术分析古气候代理物的典型案例。该研究对基于激光诱导击穿光谱的元素成像技术在古气候研究中的应用有很好的指导作用。

关键词: 光谱学; 激光诱导击穿光谱技术; 元素成像; 古气候学; 洞穴沉积物; 海洋动物外壳

中图分类号: O433 **文献标志码:** A **doi:** 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2021.04.013

Application of elemental imaging based on LIBS in paleoclimate research

WANG Qi¹, YOU Libing^{2,3}, WANG Hongwei², ZHANG Yanlin^{2,4}, HU Zexiong^{2,5},
FAN Jun^{2,4}, FANG Xiaodong^{4,5}, LUO Le^{1,6}

(1. School of Electronic and Applied Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 3. College of New Materials and New Energies, Shenzhen Technology University, Shenzhen 518118, China; 4. School Science of Island, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 5. School of Environmental Science and Optoelectronic, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 6. Institute of Intelligent Manufacturing, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Paleoclimatology is a discipline that studies the past climate of the earth, and its purpose is to predict the future climate change, to solve problems related to the environment, resources and so on. Based on laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), the complex and diverse large area paleoclimatology samples can be quickly, accurately and in situ analyzed by the element imaging technology, and the element information that can be linked with the climate can be obtained. LIBS thus has a good application prospect in climate change research. This paper first introduces the basic principles of element imaging technology based on LIBS. Secondly, it reviews the instrument configuration of the currently commonly used imaging system, including laser light source, focusing system and spectral detection system. Finally, typical cases of analyzing paleoclimate agents based on LIBS element imaging technology at home and abroad is introduced. Therefore, this paper has a good guiding role for the application of element imaging technology based on LIBS in paleoclimate research.

Key words: spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; elemental imaging; paleoclimatology; cave deposits; marine animal shell

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41627803); 安徽省重点研究和开发计划资助项目(1804a0802219); 深圳市海外高层次人才创新创业专项资金资助项目(KQTD20170331115422184)

作者简介: 王琪(1996-), 女, 硕士研究生, 主要从事激光诱导击穿光谱技术等方面的研究。

* 通讯联系人。E-mail: lbyou@aiofm.ac.cn

收稿日期: 2020-08-27; 收到修改稿日期: 2020-10-21

引言

古气候学研究对于气候变迁、自然演变发展、环境污染等有重要作用。通过气候研究代理物中的元素空间分布, 让人们在过去、现在和未来的气候及其环境变化有了更加深入的理解。

目前, 应用于古气候研究的元素检测方法种类繁

多。根据已报道的文献,常用的元素检测技术主要有以下几种:同位素分析法^[1]、电子探针显微分析仪(electron probe micro-analyzer, EPMA)、电感耦合等离子体-原子发射光谱法(inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, ICP-AES)^[2]、电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma-mass spectroscopy, ICP-MS)、原子吸收光谱(atomic absorption spectroscopy, AAS)、X射线荧光分析法(X-ray fluorescence, XRF)、二次离子质谱仪(secondary ion mass spectroscopy, SIMS)^[3]等。以上这些技术的空间分辨率都达到了微米级别。EPMA在矿物元素检测中应用最为广泛,前期样品制备简易、测定元素范围广,但耗时间久、价格昂贵;ICP-AES能够快速、准确地测定大量金属元素,不足之处在于一般样本需要预先转化为溶液,并且成本较高;ICP-MS检测灵敏度高,测定元素范围广、速度快,但样本制备过程复杂,检测环境要求高。

在合理成本和简单样本制备的情况下,对大面积复杂样本的迅速、准确分析,取得较长且连续的古气候数据,这一任务需要新的元素成像技术。近年来,基于激光诱导击穿光谱(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)的元素成像技术备受关注。基于LIBS的元素成像技术因为其固有优势:少量甚至无需样品制备、快速分析、高空间分辨率、高灵敏度以及低成本投入,使得在古气候研究中显现出巨大潜力。已有报道基于LIBS的元素成像技术从碳酸盐、硅酸盐中提取Si, Al, Fe, Ca, Mg, Li, K等元素分布信息,成为研究元素沉积环境和沉积过程的证据;提取化石样本中P, Ca元素含量来确定灭绝物种的饮食与环境之间的相互作用;研究洞穴沉积物中Mg, Sr, Mn等元素解释了与植被和气候变化有关的层状结构;同时,利用海洋动物外壳中的微量元素为表征海洋温度、盐度和污染提供了非常有价值的数

1 基于激光诱导击穿光谱的成像技术

LIBS也称为激光诱导等离子体光谱(laser-induced plasma spectroscopy, LIPS)或激光诱导等离子体发射光谱(laser-induced plasma-optical emission spectroscopy, LIP-OES),是一种原子发射光谱技术。激光诱导击穿光谱技术,是高能脉冲激光光束聚焦于样品表面,击穿样品表面并产生等离子体,等离子体在膨胀的过程中快速冷却,处于激发态的粒子回到基态,会释放出光子,光信号经透镜收集耦合到光纤,传输到光谱仪中进行光谱检测^[4]。根据发射光谱特征波长及

其强度,可以定性或定量分析样本材料。

基于LIBS技术的元素成像,是在样本表面的不同位置上,激光诱导等离子体以预定的顺序产生,获得目标元素的光谱强度,根据目标元素的光谱强度数据以及相应的位置信息进行定性或定量分析,构建伪彩图以获得相应的元素分布图像。

自从该技术于1962年首次用于元素分析以来,LIBS技术及其分析方法在这些年里取得了巨大进步。例如,双脉冲LIBS的引入^[5]、手持式LIBS系统的商业化^[6]、纳米粒子增强的LIBS(nanoparticle enhanced laser-induced breakdown spectroscopy, NELIBS)系统^[7-8]以及自由标定程序^[9]、化学计量学的使用^[10],促使LIBS技术在生物医学、古气候研究、矿物材料、工业生产、考古和环境检测方面取得很好的发展。

2 激光诱导击穿光谱元素成像系统

基于LIBS的元素成像系统,需要保持较高空间分辨率的同时实现大面积复杂样本的快速元素检测,因此需要激光器、电动位移台、光谱仪以及光谱数据处理软件之间高速协同运作。基于LIBS的元素成像系统装置图如图1所示。系统主要分为4个部分:激光光源、聚焦系统、光谱检测系统以及成像系统。激光光源提供的高能量的脉冲激光束,通过光路整形扩束后利用光阑进行截取,得到的圆形光斑经过聚焦系统后轰击样本表面,激光束与样本相互作用,样本表面发生快速的熔化和蒸发,材料在这个过程中被激发电离产生等离子体,等离子体冷却过程中发出特定元素的辐射光子,被光谱检测系统收集并检测,通过光谱数据处理软件分析特征波长以及对应的光谱强度,绘制元素分布图。成像系统则可以实现对样本表面、剥蚀位置和剥蚀状态进行实时成像观察。

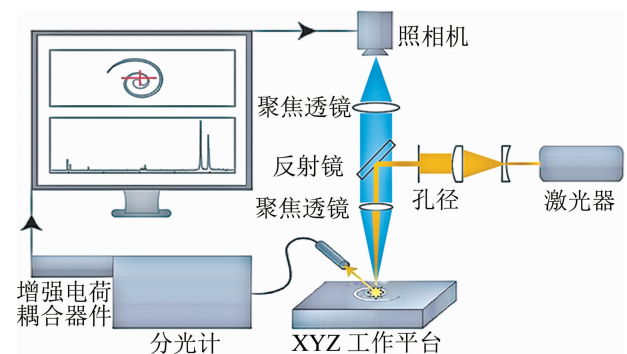


图1 基于LIBS的元素成像系统装置图

2.1 激光光源

在LIBS元素成像系统中,激光光源是十分重要的

部分。在等离子体产生的过程中,不同的激光具有不同的吸收特性;不同激光诱导产生的等离子体状态也不同。因此,等离子体的激发主要取决于脉冲激光的物理参量:波长、脉冲持续时间、脉冲能量、光束质量等。

目前,在 LIBS 元素成像技术中,应用比较广泛的是固体激光器、气体激光器以及准分子激光器。准分子激光是紫外波段光源,相比于红外激光,紫外激光作为光源,具有空间分辨率高、分馏效应小、屏蔽效应少等优点,因此,对生物组织的检测主要是利用紫外波段光源。此外,一些研究小组将飞秒激光光源应用于成像技术中,如 ZORBA 等人验证了使用频率加倍的 Ti:sapphire 激光器发射 100 个飞秒量级脉冲到样本表面上,达到亚微米空间分辨率的可能性^[11]。飞秒激光的脉冲持续时间从几十飞秒到几百飞秒不等,由于这种非常窄的脉冲持续时间,能量沉积率非常高,导致与样本的相互作用与纳秒激光有很大的不同。表 1 中是几种常见的激光光源及其参量。如表 1 所示,利用非线性频率变换技术,可以将 Nd:YAG 激光器的基本波长(1064nm)转换为短波长(2 次谐波 532nm、3 次谐波 355nm 和 4 次谐波 266nm),拓宽了 Nd:YAG 激光器的应用领域。

表 1 常见的激光光源及其参量

激光器	波长/nm	脉宽/ns	能量脉冲/mJ	参考文献
Nd:YAG 激光器	1064	4.5	40	[12]
Nd:YAG 2 次谐波	532	5	200	[13]
Nd:YAG 3 次谐波	355	5	48	[14]
Nd:YAG 4 次谐波	266	5	40	[15]
Nd:YLF 激光器	1047	6	—	[16]
KrF 准分子激光器	248	—	2.5	[17]
ArF 准分子激光器	193	20	160	[18]
Ti:sapphire 激光器	800	3.5×10^{-5}	4	[19]

2.2 聚焦系统

LIBS 元素成像技术中,为了增加与样品相互作用处的辐照度,激光辐射通常通过光学系统聚焦到一个非常小的点上,该光学系统就称为聚焦系统。聚焦系统的特性对空间分辨率的提高至关重要,使用焦距为几个毫米、放大倍数大于 5 倍的物镜来聚焦光束,达到几个微米的空间分辨率^[20]。此外,在聚焦系统中通入惰性气体,有利于提高光谱信号的稳定性,减少光路中激光能量的损耗,大多数实验中用到的惰性气体为氩气(Ar)、氦气(He)以及氩气和氦气的混合气体^[21-22]。例如,美国 QUARLES 实验小组对聚焦光路以及样本台中通入氦气,使得地质样本中氟元素的检测限增加

了几个数量级^[23];法国 DARWICHE 等人研究了混合气体对信背比的影响,最后得出结论:在气压 6000Pa 下,氩气和氦气体积比为 85:15 时,使得谱线信背比达到最大^[24]。

2.3 光谱检测系统

LIBS 成像技术中另一个关键部分是光谱检测系统,由光谱仪和探测器组成。光谱仪的重要参量有:谱线范围、分辨率、灵敏度、采集速度,这些直接决定了光谱检测系统的性能。基于已发表的文献,使用较广泛的是 Echelle 型光谱仪和 Czerny-Turner 型光谱仪,Paschen-Runge 型光谱仪使用较少。Echelle 光谱仪具有光谱范围广的优点,特别适用于多元素探测(一般从紫外到近红外),但与其它光谱仪相比,Echelle 光谱仪的入射狭缝比较窄(通常约为 50 μm),这会减少有效到达衍射光栅的光量并限制其灵敏度。此外,Echelle 光谱仪需要读取整个电荷耦合器件图像来获得光谱,这导致了读出时间的增加,并将采集速率和运行速度降低到只有几赫兹。由于入口狭缝较大,Czerny-Turner 光谱仪具有更高的灵敏度,当与电荷耦合器件结合使用时,采集速率也更快。然而,Czerny-Turner 型光谱仪有一个主要的缺点:检测的光谱范围有限。有研究小组提出在测量过程中使用多个 Czerny-Turner 光谱仪^[25-27],然而这一想法导致了系统成本的显著提高。

2.4 兼容技术

LIBS 成像系统为全光学系统,并且仪器相当简单,使其易于与其它兼容技术直接耦合。喇曼光谱技术与 LIBS 成像技术结合,两种基于激光的分析技术共享部分仪器,可以集合在一起研究样本表面的分子和元素,提供较全面的样品信息。HOESHE 等人已经证明了这种结合在成像研究中的可行性,他们提出使用配备了双 Echelle 型光谱仪的双激光 LIBS-Raman 自动化微分析系统来表征铁矿石样品^[28]。此外,LIBS 元素成像技术与激光诱导荧光(laser-induced fluorescence, LIF)相结合,是一种增强光谱信号强度、减少背景干扰、提高信背比的很有效的方法。LI 等人研究这种组合,通过分析在等离子体的不同位置激发荧光光谱,发现在等离子体的中心和外围,基质和目标元素的激发效率存在很大差异^[29]。LIBS 元素成像技术还与诸如激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry, LA-ICP-MS)这类不完全基于光学技术相结合,RUSSO 团队开发并研究了串联式 LA-LIBS 仪器,并将其应用于各种领域^[30-31]。

3 激光诱导击穿光谱成像技术在古气候研究的应用

在时间或空间尺度上重建过去的气候变化已经成为理解当今和未来气候的一个关键任务。因为仪器数据仅限于过去的几十年或几个世纪,重建必须依赖于气候档案代理物,大致可分为两类:洞穴沉积物和海洋动物外壳。

3.1 洞穴沉积物

洞穴沉积物,如石笋、钟乳石和流石,是洞穴中形

成的次生矿床,是陆相古气候信息的丰富记录者。在沉积过程中,微量元素 Mg, Ba, Sr, Na, Zn 等微量元素与 Ga 结合,形成彩色层状结构,其对季节性的降雨、植被变化十分敏感。

2010 年,法国里昂大学的 MA 研究小组实现了对洞穴沉积物样本剖面的 2 维元素映射^[32],分析了样本所包含的主、次以及微量元素的分布。图 2 是不同元素的质量分数相对变化的 2 维映射图。其中图 2i 是自然光下的样本图。对于某些元素,如 Al, Si, Fe, K 的质量分数的相对变化非常明显,达到 250% 以上的水平,而对于 Na, Mg, Sr 等元素,质量分数的相对变化较小,在 80% ~ 120% 之间。值得注意的是,所观察到的元素质量分数的相对变化的空间特征与自然光照片中可见的彩色层流结构非常吻合,揭示了沉积物中元素质量分数的相对变化与生长环境的季节性变化存在一定的关联性。

2018 年,西安交通大学全球环境变化研究小组利用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术分析了石笋作为古气候研究代理物的元素分布^[33],在国内开创先例。石笋样本(KS08-2)来自中国新疆科桑洞,已经利用 LA-ICP-MS 定量测量了石笋中 Ba, Sr, Mg 等微量元素。将 LIBS 测量的元素光谱强度比与 LA-ICP-MS 测量的元素质量分数相比较,如图 3 所示。从图中可以看出,LIBS 测量的 Ba/Ga, Mg/Ga 和 Sr/Ga 光谱强度比值与 LA-ICP-MS 测量的 Ba, Mg, Sr 质量分数变化趋势一致,

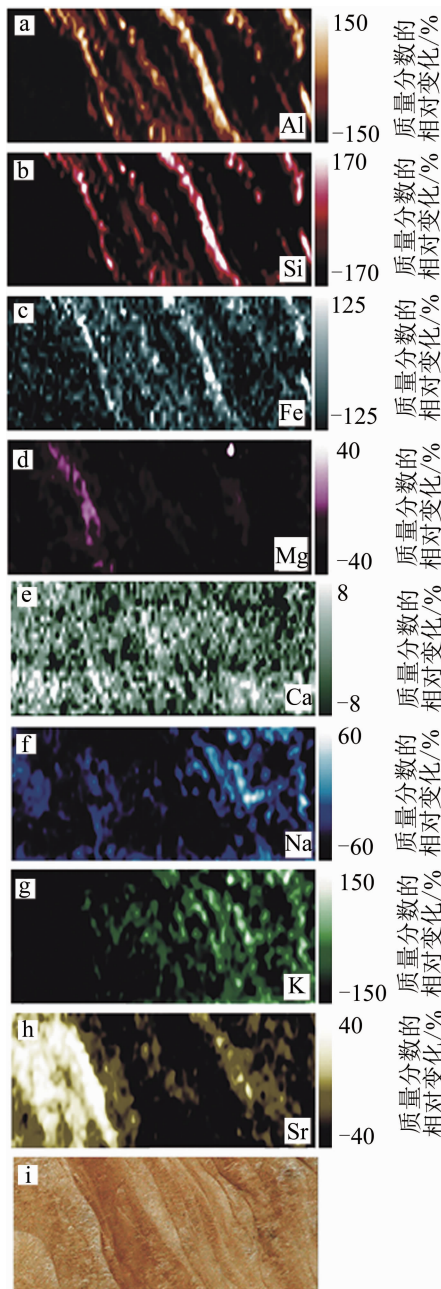


图 2 a ~ h—不同元素质量分数相对变化的 2 维映射图 i—自然光下的样本图

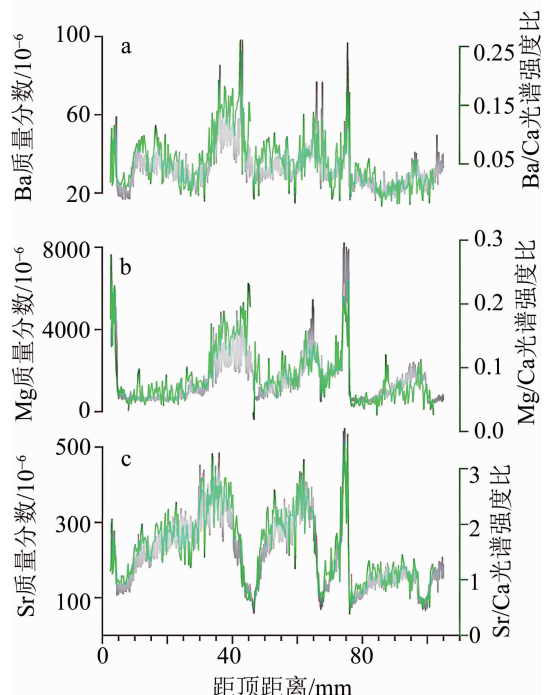


图 3 LA-ICP-MS 与 LIBS 的测量结果

数值图像基本重合。

3.2 海洋动物外壳

海洋动物外壳是记录矿床生长和海洋生态系统进化的生物矿化产物,被广泛用作海洋地表温度、海洋酸化、海洋污染等环境研究的代理物。外壳中的元素含量波动与周围环境变化息息相关,因此,通过外壳中的微量元素(Mg, Sr, Ba 等)可以分析海洋动物的生长发育情况以及周围环境的气候变化。

3.2.1 珊瑚 2017年,西班牙马德里孔普鲁顿大学的CACERES研究小组实现了对大面积洞穴沉积物和珊瑚样本的多元素扫描^[25]。该实验小组基于双光谱仪系统、高速度扫描系统、新型自动对焦系统以及快速分析数据的LabVIEW软件,将样本的空间分辨率提升至10 μm ,扫描频率100Hz,检测灵敏度用溶液质量分数来表示。同时,将大规模地质样本的元素成像技术首次提升至百万级像素。文中指出,对大规模地质样本进行元素成像的关键在于激光聚焦的精准控制,要求聚焦物镜和样本表面之间保持恒定距离。在这项实验中,提出了适用于任何LIBS元素成像实验的新型对焦系统,它依赖于测量和控制等离子体发射的垂直高度,新型自动对焦系统的提出,赋予LIBS技术分析复杂样本的能力。图4是洞穴沉积物中不同位置上的元素分布伪彩图,图中清楚地显示了年生长层。

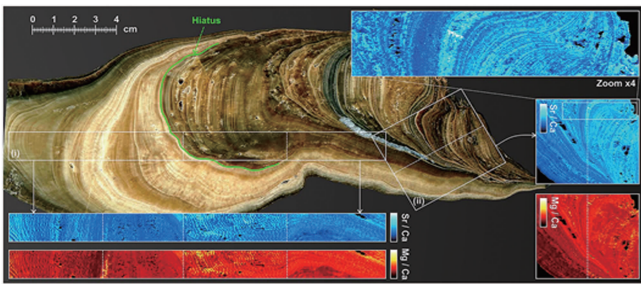


图4 洞穴沉积物中不同位置上的Sr/Ca, Mg/Ca 比值伪彩图

图5为不同元素在珊瑚石剖面中不同位置的分布图。从图中看出,沿着珊瑚石生长轴,元素浓度降低,高浓度的Sr, Mg元素集中于珊瑚石分支及边缘,而Na元素分布于珊瑚石的根部及躯干,这可能是由于气候和环境特征所引起的。

3.2.2 贝壳 2015年,中国海洋大学光学与光电实验室将LIBS与喇曼光谱相结合的方法引入到扇贝壳的成分分析中^[34]。在表面不进行任何预处理的情况下,在样本上进行点对点的LIBS-Raman测量,每个采样位置进行5次。图6是平均5次激光照射后的样本成分分布伪彩图。白色虚线表示贝壳的2个年轮,从底部到顶部将贝壳分为3个连续的生长期。从图7

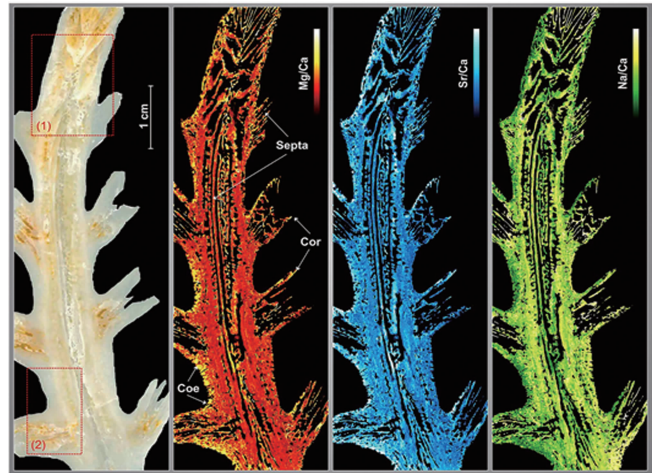


图5 不同元素在珊瑚石剖面中的分布伪彩图

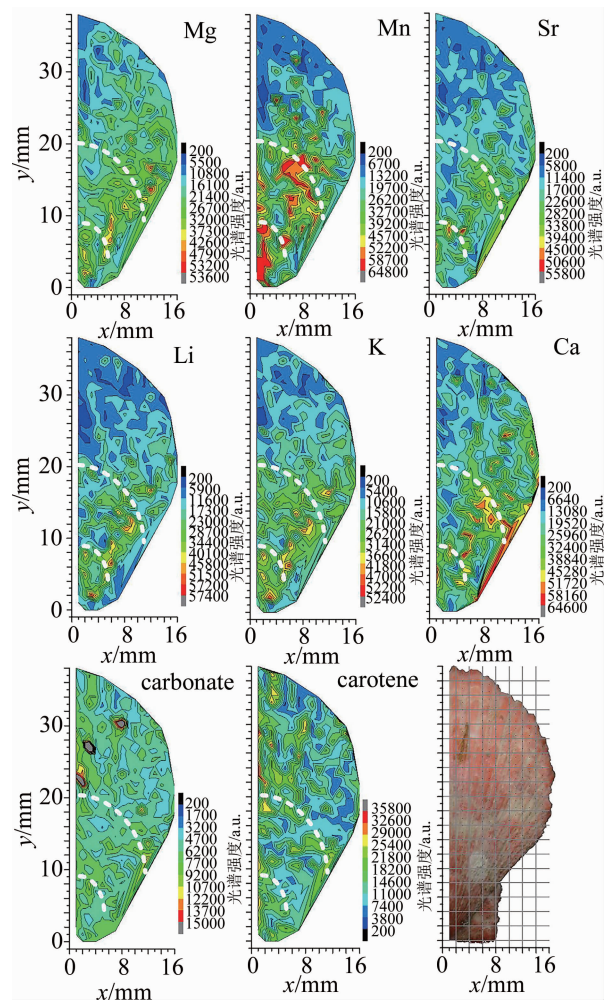


图6 平均5次激光照射后的样本成分分布伪彩图

中看出,在贝壳的前两个生长周期中积累了大量的元素;元素Mg, K, Li主要集中在第1个生长期;元素Sr和Ca在第2生长期较为丰富;而在第3个生长期,壳层的元素分布较少。此结果表明了元素分布与壳体的生长发育存在较强的相关性,不仅表现在水平方向

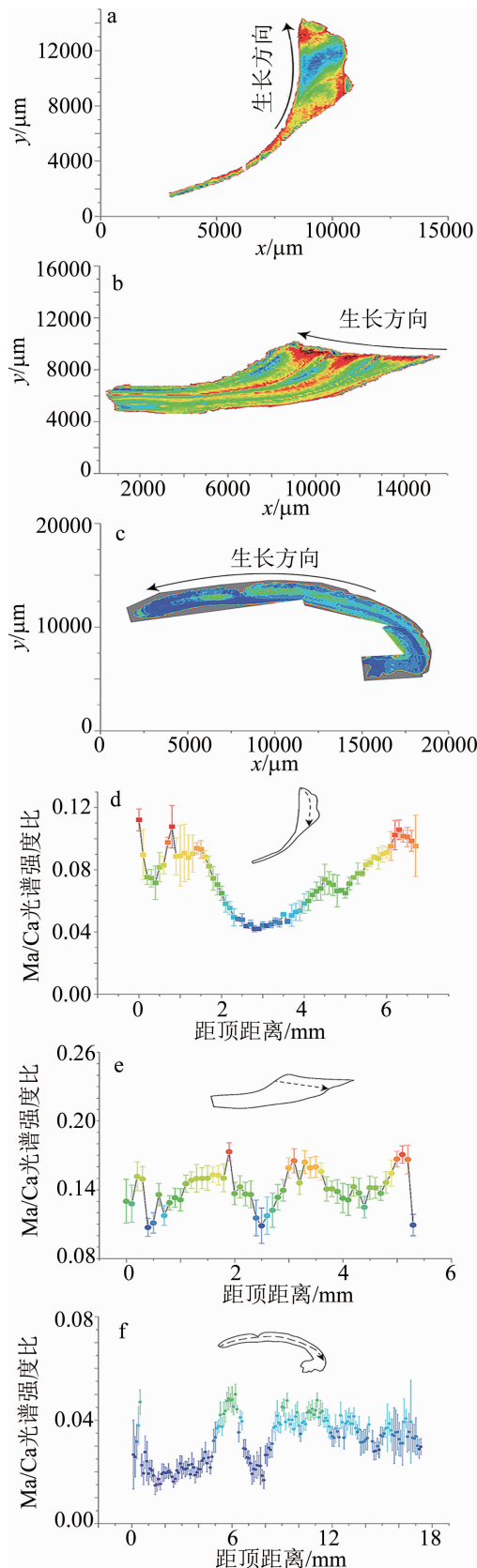


图7 3种样本面扫描的伪彩图以及沿生长方向上线扫描的 Mg/Ca 光谱强度比值

上,同时表现在垂直方向上。

2017年,英国约克大学考古专业的 HANSMANN 研究小组快速分析了3种软体动物外壳生长方向上的 Mg/Ga 光谱强度比值^[35]。3种软体动物的外壳分别取自黑线凤凰螺(1778年,乃样本存在年份,下同)、欧洲牡蛎(1758年)和突畸心蛤(1767年),通过环氧树脂固定后,用低速切割机沿生长轴方向切开并用砂纸打磨抛光切面。实验小组采用了面扫描和线扫描两种扫描模式,图7a、图7b和图7c是样本面扫描的伪彩图,图7b、图7e和图7f是沿生长方向上线扫描的 Mg/Ga 光谱强度比值。图中黑色箭头表示生长方向,黑色

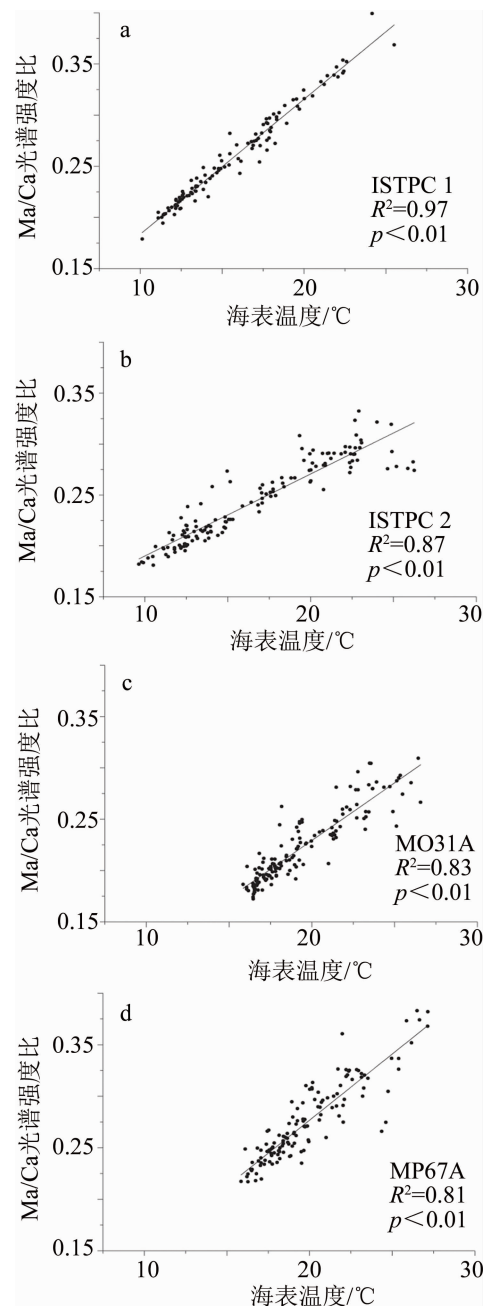


图8 4个样本中 Mg/Ga 光谱强度比与海表温度的年相关性

虚线箭头表示线扫描的采样路径。从图中可以看出,两种扫描方式下光谱强度比值变化趋势是一致的,同时3种软体动物外壳上都存在明显的分层现象,这是由于环境季节性变化导致的。

2019年,HANSMANN 研究小组进一步研究软体动物贝壳中微量元素与环境季节性变化之间的联系^[36],采用线扫描模式获得4个样本中的Mg/Ga光谱强度比值,并与海表温度对比。图8为4个样本中Mg/Ga光谱强度比值与海表温度的年相关性。从图中可以看出,Mg/Ga光谱强度比值与海表温度成正比,相关系数 R^2 分别为0.97,0.87,0.83和0.81,这种相关性表明了微量元素掺入生物碳酸盐中很大程度上受温度影响,也就是环境季节性变化。图中 p 表示显著水平,ISTPC,MO31A和MP67A为样本编号简称。

4 结束语

近些年来,LIBS元素成像技术在仪器配置和古气候元素检测方面都取得了显著的发展。与传统的成像技术相比,LIBS成像技术成本低、样本制备简单、自动化程度高、检测速度快以及极小的样本损耗等优点,使其在古气候元素成像等研究领域展现巨大的潜力。然而,在实现大面积复杂样本(即由几种基质组成)扫描成像、平衡空间分辨率和检测灵敏度间的关系、快速采集和保存光谱数据、定量分析等方面上,仍然存在一些技术障碍需要克服。未来,自由标定、化学计量等方法的引入,以及与Raman、ICP-MS等技术相结合,将会使得LIBS成像技术在古气候研究方面迈进一个新的阶段。与国外相比,国内利用LIBS成像技术探究古气候的研究处于起步阶段,已有报道相对较少,且数据采集速度慢,成像分辨率低。因此,基于激光诱导击穿光谱的元素成像技术在古气候中的研究应用就显得尤为重要。

参 考 文 献

- [1] BRIARD J, PUCEAT E, VENNIN E, *et al.* Seawater paleotemperature and paleosalinity evolution in neritic environments of the mediterranean margin: insights from isotope analysis of bivalve shells [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2020, 543: 109582.
- [2] FORTES F J, VADILLO I, STOLL H, *et al.* Spatial distribution of paleoclimatic proxies in stalagmite slabs using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27(5): 868-873.
- [3] YAN H, LIU C C, AN Z S, *et al.* Extreme weather events recorded by daily to hourly resolution biogeochemical proxies of marine giant clam shells [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2020, 117(13): 7038-7043.
- [4] HAHN D W, OMENETTO N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), Part I: Review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: Still-challenging issues within the analytical plasma community [J]. *Applied Spectroscopy*, 2010, 64(12): 335A-336A.
- [5] ONGE L S, DETALLE V, SABSABI M. Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using the combination of fourth-harmonic and fundamental Nd:YAG laser pulses [J]. *Spectrochimica Acta*, 2002, B57(1): 121-135.
- [6] RAKOVSKY J, CERMAK P, MUSSET O, *et al.* A review of the development of portable laser induced breakdown spectroscopy and its applications [J]. *Spectrochimica Acta*, 2014, B101: 269-287.
- [7] GIACOMO A D, RAUDIUSO R, KORAL C, *et al.* Nanoparticle-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy of metallic samples [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 84(21): 10180-10187.
- [8] DELL'AGLIO M, ALRIFAI R, GIACOMO A D, *et al.* Nanoparticle enhanced laser induced breakdown spectroscopy (NELIBS), a first review [J]. *Spectrochimica Acta*, 2018, B148: 105-112.
- [9] LASHERAS R J, PAULES D, ESCUDERO M, *et al.* Quantitative analysis of major components of mineral particulate matter by calibration free laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta*, 2020, B171: 105918.
- [10] CHEN X, LI X H, YU X, *et al.* Diagnosis of human malignancies using laser-induced breakdown spectroscopy in combination with chemometric methods [J]. *Spectrochimica Acta*, 2018, B139: 63-69.
- [11] ZORBA V, MAO X L, RUSSO R E, *et al.* Femtosecond laser induced breakdown spectroscopy of Cu at the micron/sub-micron scale [J]. *Spectrochimica Acta*, 2015, B113: 37-42.
- [12] RAKOVSKY J, MUSSET O, BUONCRISTIANI J, *et al.* Testing a portable laser-induced breakdown spectroscopy system on geological sample [J]. *Spectrochimica Acta*, 2012, B74/75: 57-65.
- [13] VARELA J A, AMADO J M, TOBAR M J, *et al.* Characterization of hard coatings produced by laser cladding using laser-induced breakdown spectroscopy technique [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 336: 396-400.
- [14] LOPEZ-QUINTAS I, MATEO M P, PINON V, *et al.* Mapping of mechanical specimens by laser induced breakdown spectroscopy method: Application to an engine valve [J]. *Spectrochimica Acta*, 2012, B74/75: 109-114.
- [15] LIN L Y, YAN X L, LIAO X Y, *et al.* Migration and arsenic adsorption study of starch-modified Fe-Ce oxide on a silicon-based micromodel observation platform [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 338 (17): 202-207.
- [16] BOUE-BIGNE F. Laser-induced breakdown spectroscopy applications in the steel industry: Rapid analysis of segregation and decarburization [J]. *Spectrochimica Acta*, 2008, B63 (10): 1122-1129.
- [17] ROMPPANEN S, HAKKANEN H, KASKI S. Singular value decomposition approach to the yttrium occurrence in mineral maps of rare earth element ores using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta*, 2017, B134: 69-74.
- [18] CHEN L, YOU L B, LUO X F, *et al.* Detection of Cd in table salt by LIBS technology [J]. *Laser Technology*, 2019, 43(1): 6-10 (in Chinese).
- [19] STRYCKER B D, WANG K, SPRINGER M, *et al.* Chemical-specific imaging of shallowly buried objects using femtosecond laser pul-

- ses [J]. *Applied Optics*, 2013, 52(20): 4792-4796.
- [20] MENUT D, FICHET P, LACOUR J L, *et al.* Micro-laser-induced breakdown spectroscopy technique: A powerful method for performing quantitative surface mapping on conductive and nonconductive samples [J]. *Applied Optics*, 2003, 42(30): 6063-6071.
- [21] SANCEY L, MOTTO-ROS V, BUSSER B, *et al.* Laser spectrometry for multi-elemental imaging of biological tissues [J]. *Scientific Reports*, 2016, 4(1): 6065.
- [22] BONNORS B, SOMERS A, DAY D. Application of handheld laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) to geochemical analysis [J]. *Applied Spectroscopy*, 2016, 70(5): 810-815.
- [23] QUARLES C D, GONZALEZ J J, EAST L J, *et al.* Fluorine analysis using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(7): 1238-1242.
- [24] DARWICHE S, BENMANSOUR M, ELIEZER N, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy for photovoltaic silicon wafer analysis [J]. *Progress in Photovoltaics*, 2012, 20(4): 463-471.
- [25] CACERES J O, PELASCINI F, MOTTOROS V, *et al.* Megapixel multi-elemental imaging by laser-induced breakdown spectroscopy, a technology with considerable potential for paleoclimate studies [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 5080.
- [26] LOPEZ-LOPEZ M, ALVAREZ-LLAMAS C, PISONERO J, *et al.* An exploratory study of the potential of LIBS for visualizing gunshot residue patterns [J]. *Forensic Science International*, 2017, 273: 124-131.
- [27] SWEEYAPPLE M T, TASSIOS S. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as a tool for in situ mapping and textural interpretation of lithium in pegmatite minerals [J]. *American Mineralogist*, 2015, 100(10): 2141-2151.
- [28] HOESHE M, GORNUSHKIN L, MERK S, *et al.* Assessment of suitability of diode pumped solid state lasers for laser induced breakdown and Raman spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(2): 414-424.
- [29] LI J M, HAO Z Q, ZHAO N, *et al.* Spatially selective excitation in laser-induced breakdown spectroscopy combined with laser-induced fluorescence [J]. *Optics Express*, 2017, 25(5): 4945-4951.
- [30] MANARD B T, QUARLES C D, WYLIE E M, *et al.* Laser ablation-inductively couple plasma-mass spectrometry/laser induced breakdown spectroscopy: A tandem technique for uranium particle characterization [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32(9): 1680-1687.
- [31] BRUNNBAUER L, MAYR M, LARISEGGER S, *et al.* Combined LA-ICP-MS/LIBS: Powerful analytical tools for the investigation of polymer alteration after treatment under corrosive conditions [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 103-114.
- [32] MA Q L, MOTTO-ROS V, LEI W Q, *et al.* Multi-elemental mapping of a speleothem using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta*, 2010, B65(8): 707-714.
- [33] LI H Y, CHENG H, WANG J, *et al.* Applications of laser induced breakdown spectroscopy to paleoclimate research: Reconstructing speleothem trace element records [J]. *Quaternary Sciences*, 2018, 38(6): 1549-1551 (in Chinese).
- [34] LU Y, LI Y D, LI Y, *et al.* Micro spatial analysis of seashell surface using laser-induced breakdown spectroscopy and Raman spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta*, 2015, B110: 63-69.
- [35] HAUSMANN N, SIOZOS P, LEMONIS A, *et al.* Elemental mapping of Mg/Ca intensity ratios in marine mollusc shells using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32(8): 1467-1472.
- [36] HAUSMANN N, PRENDERGAST A L, LEMONIS A, *et al.* Extensive elemental mapping unlocks Mg/Ca ratios as climate proxy in seasonal records of mediterranean limpets [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 3698.