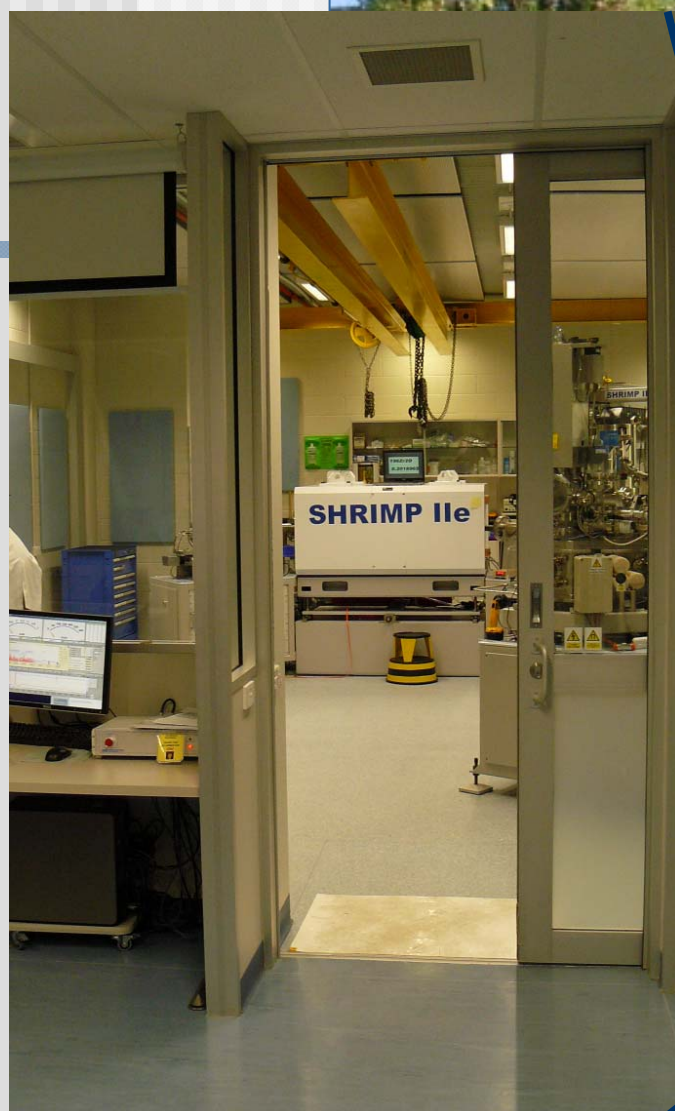




Mikrosonda jonowa SHRIMP IIe MC w PIG-PIB

Kwiecień-maj, 2014



Zdjęcie instrumentu SHRIMP
wykonane w Laboratorium Geoscience Australia,
Canberra

SHRIMP czuła wysokorozdzielcza mikrosonda jonowa —
Sensitive High Resolution Ion MicroProbe SHRIMP II/e MC

to spektrometr mas jonów wtórnych o największej geometrii

(secondary ion mass spectrometer = SIMS)

Zakup dzięki dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa
Wyższego Grant **FNiTP-562/2010**



Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl



**Konstrukcja, konfiguracja oraz testy instrumentu SHRIMP IIe w wersji
multikolektora MC
trwają
około 20 miesięcy**

**Foto: Hala manufaktury ASI,
w Canberze- październik 2012**



Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl

 **Australian Scientific
Instruments** Pty Ltd

Spektrometry mas jonów wtórnych

- określają skład izotopowy substancji, co m.in. umożliwia wskazanie cech ich źródła pochodzenia.

W klasycznym układzie pomiarowym (np. ID-TIMS) próbka stała jest homogenizowana i/lub przeprowadzana do roztworu;

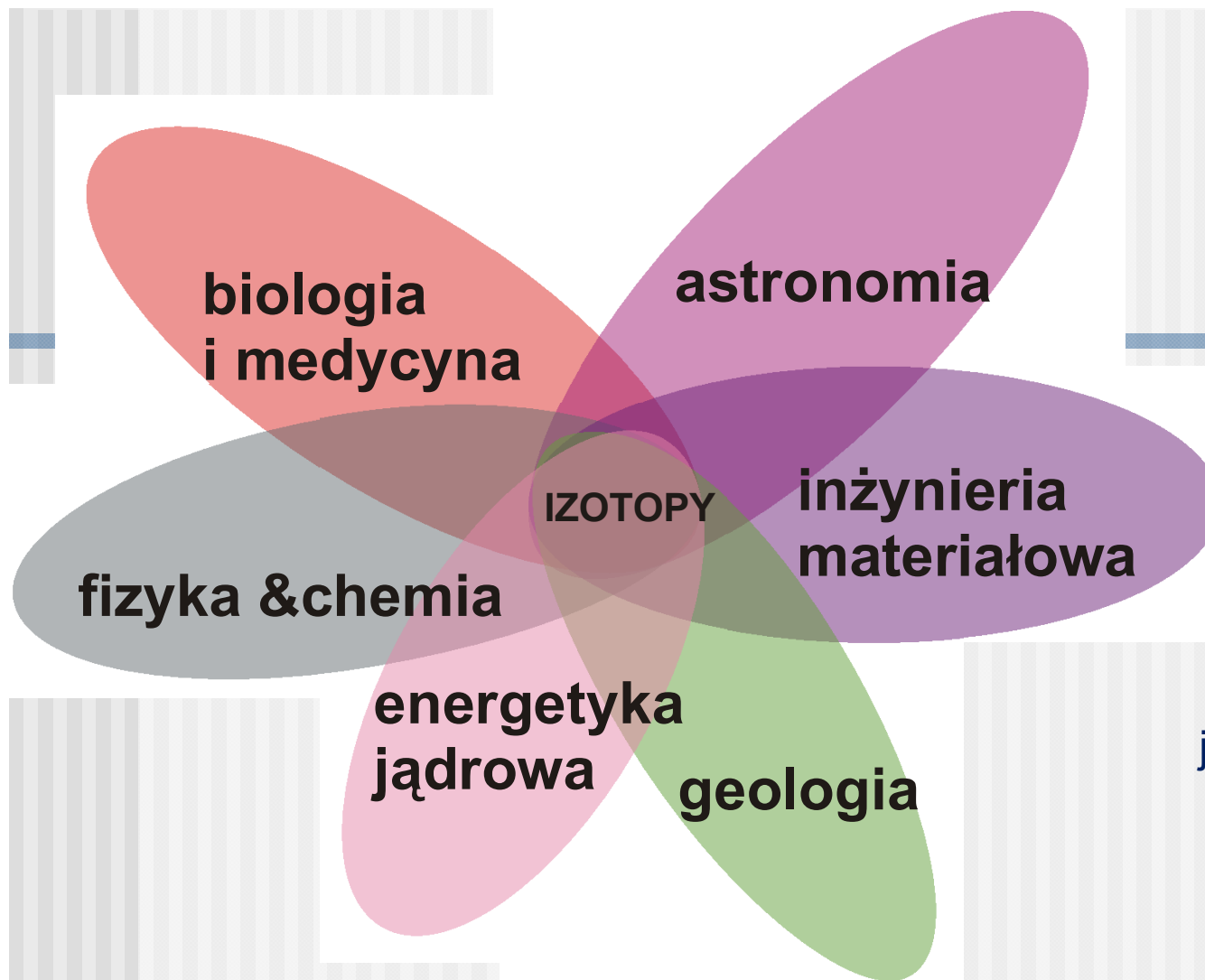
**Mikrosonda jonowa umożliwia punktowe analizy próbek w stanie stałym, bez roztwarzania
w tym detekcję zmian w układzie trójwymiarowym –x-y-z.**

Foto: SHRIMP IIe/Mc
Korea Pd
Basic Science Institute,
Ochang



Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl



Geologia i nauki o ziemi
jest jedną z wielu dyscyplin,
w których wykorzystuje się
diagnostykę izotopową
w szerokim zakresie
układu okresowego
pierwiastków.

Mikrosonda jonowa SHRIMP
jest uniwersalnym
interdyscyplinarnym
narzędziem badawczym.



Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl

SHRIMP umożliwia oznaczanie różnorodnych wskaźników izotopowych w materiałach geologicznych. W zależności od konfiguracji konkretnego instrumentu analizowane mogą być jony pierwiastków od H do Am czyli masy od 1 do 248

hydrogen 1 H 1.0079																		helium 2 He 4.0026					
3 Li 6.941	4 Be 9.0122																	5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
11 Na 22.990	12 Mg 24.305																	13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80						
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29						
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-70 ★		71 Lu 174.97	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]				
87 Fr [223]	88 Ra [226]	89-102 ★ ★		103 Lr [262]	104 Rf [261]	105 Db [262]	106 Sg [266]	107 Bh [264]	108 Hs [269]	109 Mt [268]	110 Uun [271]	111 Uuu [272]	112 Uub [277]	114 Uuq [289]									

* Lanthanide series

lanthanum 57 La 138.91	cerium 58 Ce 140.12	praseodymium 59 Pr 140.91	neodymium 60 Nd 144.24	promethium 61 Pm [145]	samarium 62 Sm 150.36	europium 63 Eu 151.96	gadolinium 64 Gd 157.25	terbium 65 Tb 158.93	dysprosium 66 Dy 162.50	holmium 67 Ho 164.93	erbium 68 Er 167.26	thulium 69 Tm 168.93	ytterbium 70 Yb 173.04
actinium 89 Ac [227]	thorium 90 Th 232.04	protactinium 91 Pa 231.04	uranium 92 U 238.03	neptunium 93 Np [237]	plutonium 94 Pu [244]	americium 95 Am [243]	curium 96 Cm [247]	berkelium 97 Bk [247]	californium 98 Cf [251]	einsteinium 99 Es [252]	fermium 100 Fm [257]	mendelevium 101 Md [258]	nobelium 102 No [259]

* * Actinide series



Po
Na

Zakupiony przez PIG instrument SHRIMP IIe /MC przeznaczony jest do detekcji jonów ujemnych oraz dodatnich

Detekcja jonów ujemnych i dodatnich



Detekcja jonów ujemnych



Detekcja jonów dodatnich



hydrogen 1 H 1.0079																	helium 2 He 4.0026				
lithium 3 Li 6.941	beryllium 4 Be 9.0122															boron 5 B 10.811	carbon 6 C 12.011	nitrogen 7 N 14.007	oxygen 8 O 15.999	fluorine 9 F 18.998	neon 10 Ne 20.180
sodium 11 Na 22.990	magnesium 12 Mg 24.305															aluminium 13 Al 26.982	silicon 14 Si 28.086	phosphorus 15 P 30.974	sulfur 16 S 32.065	chlorine 17 Cl 35.453	argon 18 Ar 39.948
potassium 19 K 39.098	calcium 20 Ca 40.078	scandium 21 Sc 44.956	titanium 22 Ti 47.867	vanadium 23 V 50.942	chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	copper 29 Cu 63.546	zinc 30 Zn 65.39	gallium 31 Ga 69.723	germanium 32 Ge 72.61	arsenic 33 As 74.922	selenium 34 Se 78.96	bromine 35 Br 79.904	krypton 36 Kr 83.80				
rubidium 37 Rb 85.468	strontium 38 Sr 87.62	yttrium 39 Y 88.906	zirconium 40 Zr 91.224	niobium 41 Nb 92.906	molybdenum 42 Mo 95.94	technetium 43 Tc [98]	ruthenium 44 Ru 101.07	rhodium 45 Rh 102.91	palladium 46 Pd 106.42	silver 47 Ag 107.87	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82	tin 50 Sn 118.71	antimony 51 Sb 121.76	tellurium 52 Te 127.6	iodine 53 I 126.905	xenon 54 Xe 131.29				
caesium 55 Cs 132.91	barium 56 Ba 137.33	57-70 ★				hafnium 72 Hf 178.49	tantalum 73 Ta 180.95	tungsten 74 W 183.84	rhenium 75 Re 186.21	osmium 76 Os 190.23	iridium 77 Ir 192.22	platinum 78 Pt 195.08	gold 79 Au 196.97	mercury 80 Hg 200.59	thallium 81 Tl 204.38	lead 82 Pb 207.2	bismuth 83 Bi 208.98	polonium 84 Po [209]	astatine 85 At [210]	radon 86 Rn [222]	
francium 87 Fr [223]	radium 88 Ra [226]	89-102 ★ ★				lawrencium 103 Lr [262]	rutherfordium 104 Rf [261]	dubnium 105 Db [262]	seaborgium 106 Sg [266]	bohrium 107 Bh [264]	hassium 108 Hs [269]	meitnerium 109 Mt [268]	unnilium 110 Uun [271]	ununium 111 Uuu [272]	unbibium 112 Uub [277]	ununquadium 114 Uuq [289]					

* Lanthanide series

** Actinide series

lanthanum 57 La 138.91	cerium 58 Ce 140.12	praseodymium 59 Pr 140.91	neodymium 60 Nd 144.24	promethium 61 Pm [145]	samarium 62 Sm 150.36	europium 63 Eu 151.96	gadolinium 64 Gd 157.25	terbium 65 Tb 158.93	dysprosium 66 Dy 162.50	holmium 67 Ho 164.93	erbium 68 Er 167.26	thulium 69 Tm 168.93	ytterbium 70 Yb 173.04
actinium 89 Ac [227]	thorium 90 Th 232.04	protactinium 91 Pa 231.04	uranium 92 U 238.03	neptunium 93 Np [237]	plutonium 94 Pu [244]	americium 95 Am [243]	curium 96 Cm [247]	berkelium 97 Bk [247]	californium 98 Cf [251]	einsteinium 99 Es [252]	fermium 100 Fm [257]	mendelevium 101 Md [258]	nobelium 102 No [259]



Pol
Nat

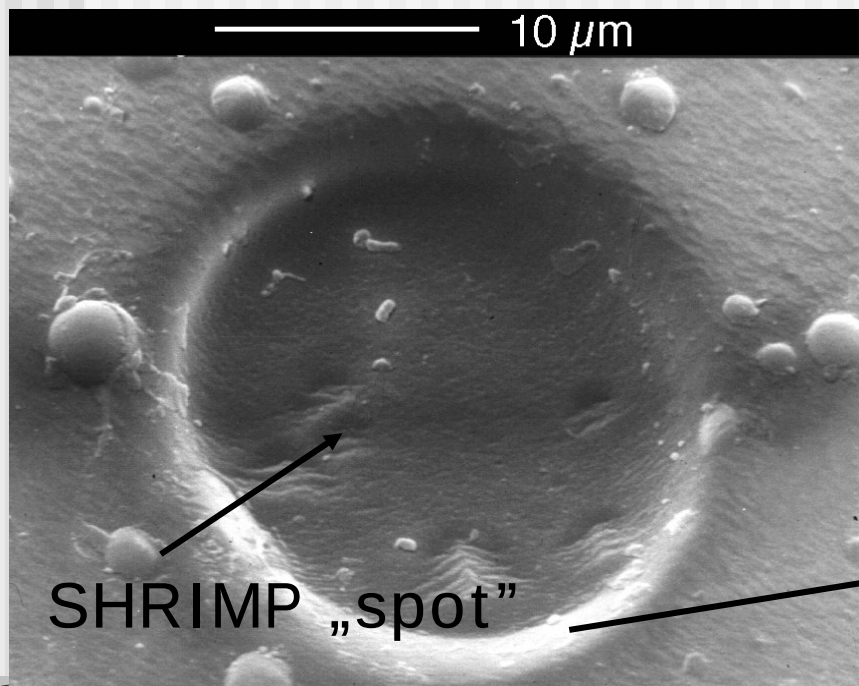
www.pgi.gov.pl

Jest to technika **mikro-próbkowania**

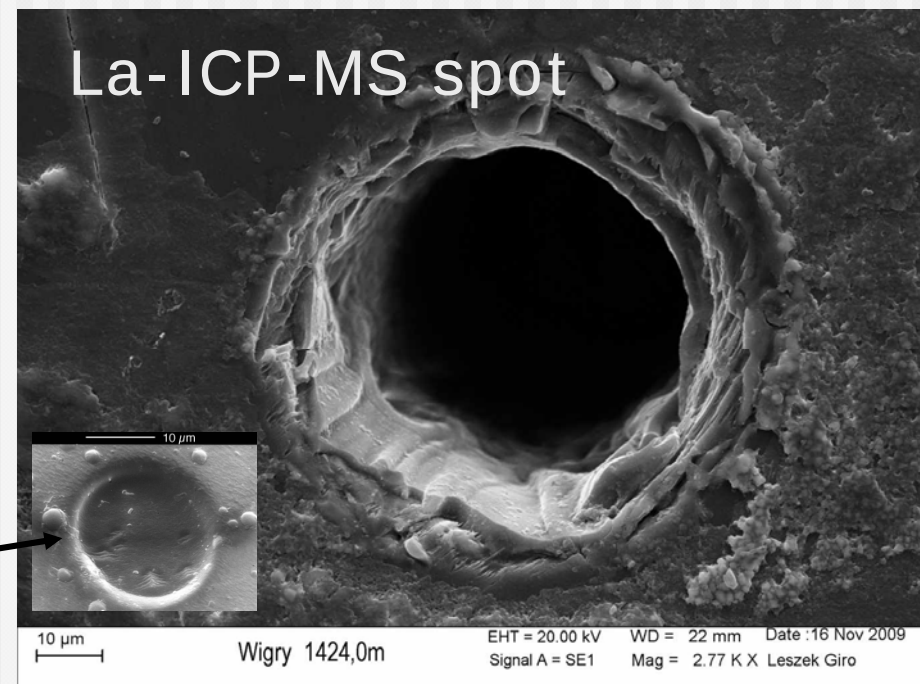
SHRIMP umożliwia praktycznie nieniszczące analizy *in-situ* zawartości izotopów w stałych próbkach geologicznych

„niedestrukcyjne” analizy izotopowe jednak krater po analizie zwykle ma średnicę 10-30 μm i głębokość kilku mikrometrów

Mikrosonda jonowa zużywa
~2ng materiału próbki



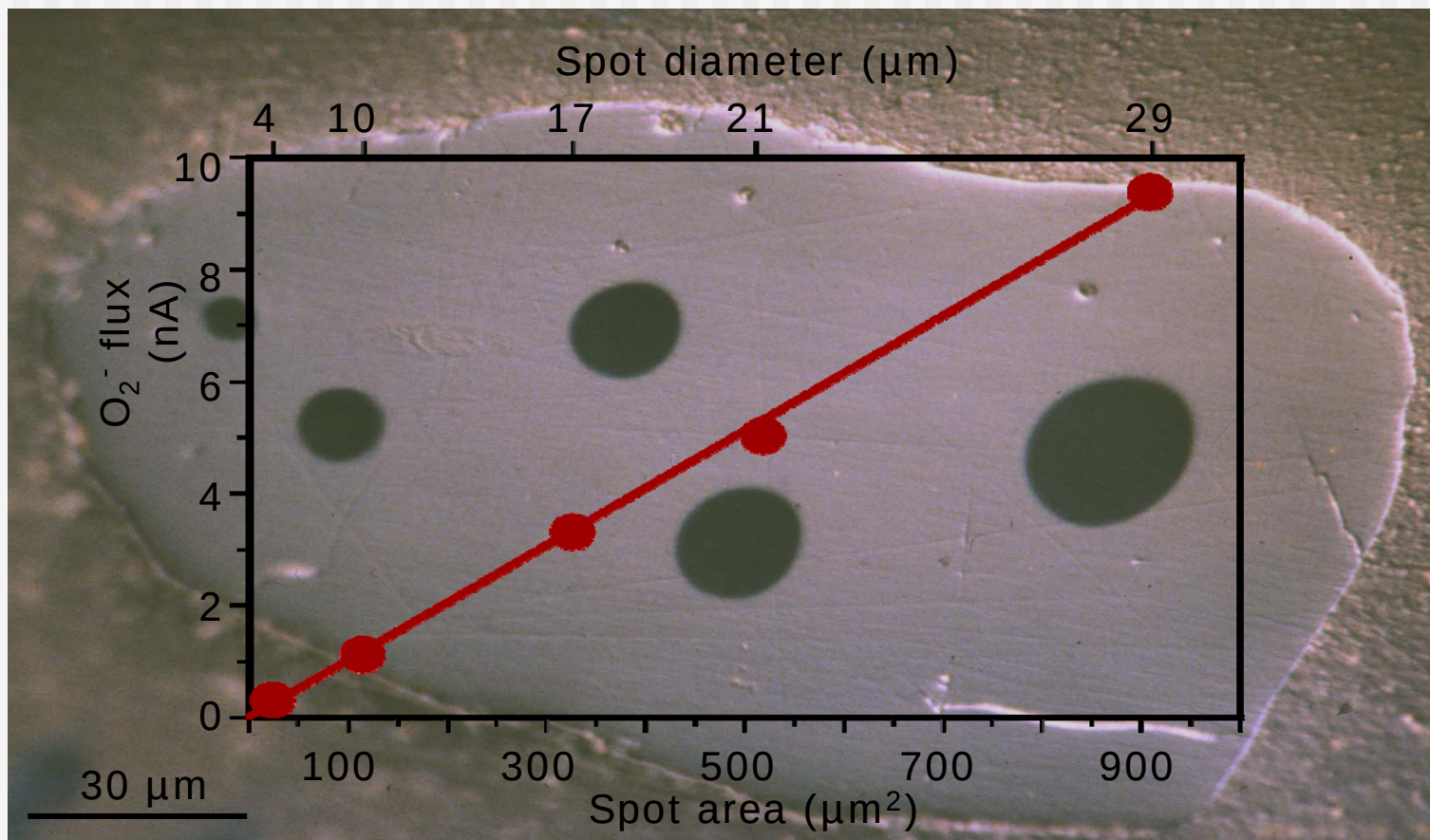
La-ICP-MS zużywa ~ 100 ng materiału próbki



Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl

Średnica wiązki może być regulowana:
jej wielkość nie jest uzależniona
od gęstości wiązki jonów wtórnych.



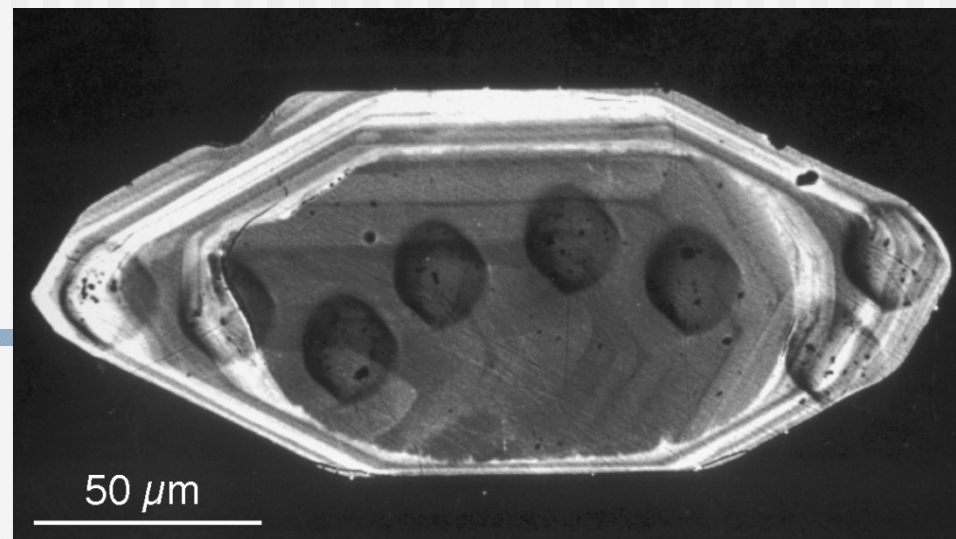
Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl

Próbki mogą być stale
obserwowane

(obraz elektrony).

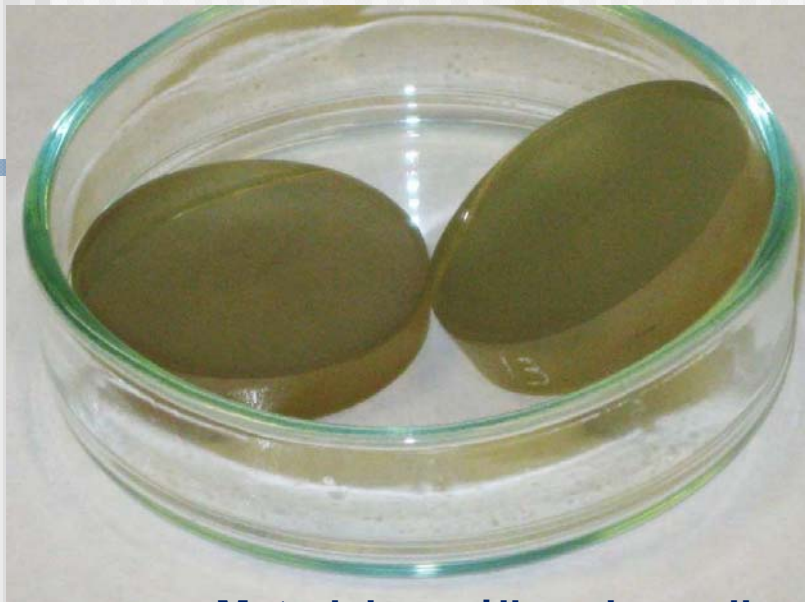
Miejsce do analizy
precyzyjnie wybrane
może być nawet
zlokalizowane
po analizie.



Polish Geological Institute
National Research Institute

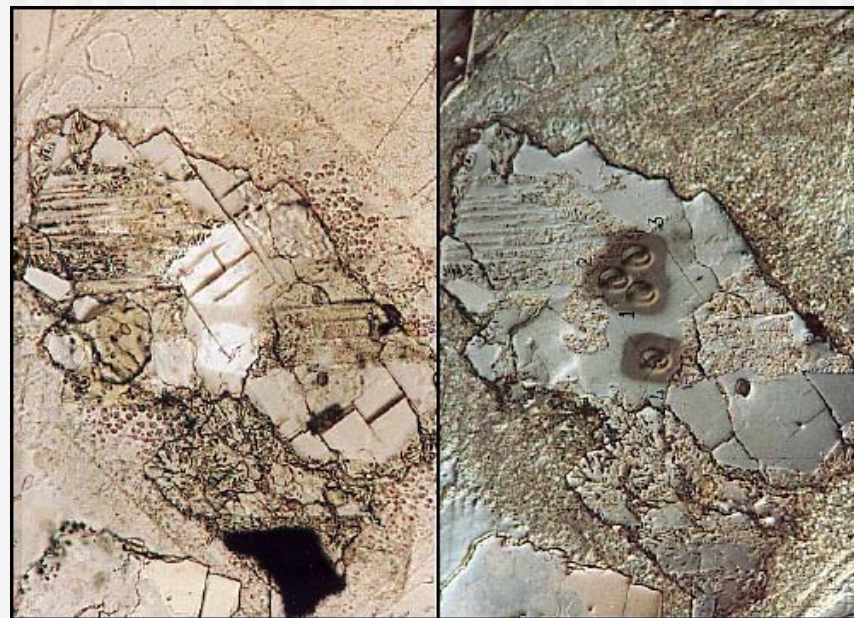
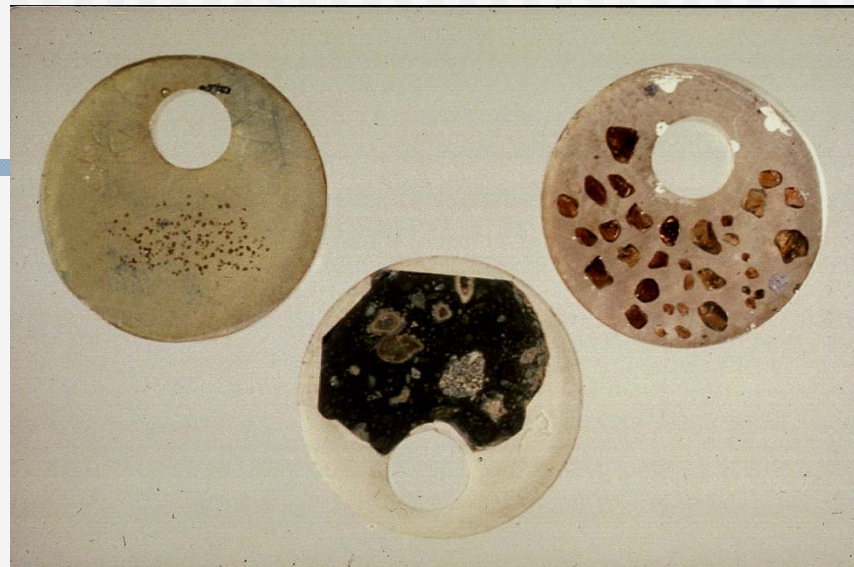
www.pgi.gov.pl

Rodzaje próbek do analiz izotopowych



Materiały możliwe do analizy to:
polerowane
wierzchnie minerału
pojedyncze ziarna zatopione w żywicy,
skały (zglądy)
a także szlify skał.

Ogólnie - ciała stałe, które będą stabilne
w warunkach
wysokiej próżni
<3x 10⁻⁸ Torr



Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl

GA6215

Version: September 2012 Sheet 1 of 3



Foto mikroskop optyczny, światło odbite 2134795 Klewno 1781.5

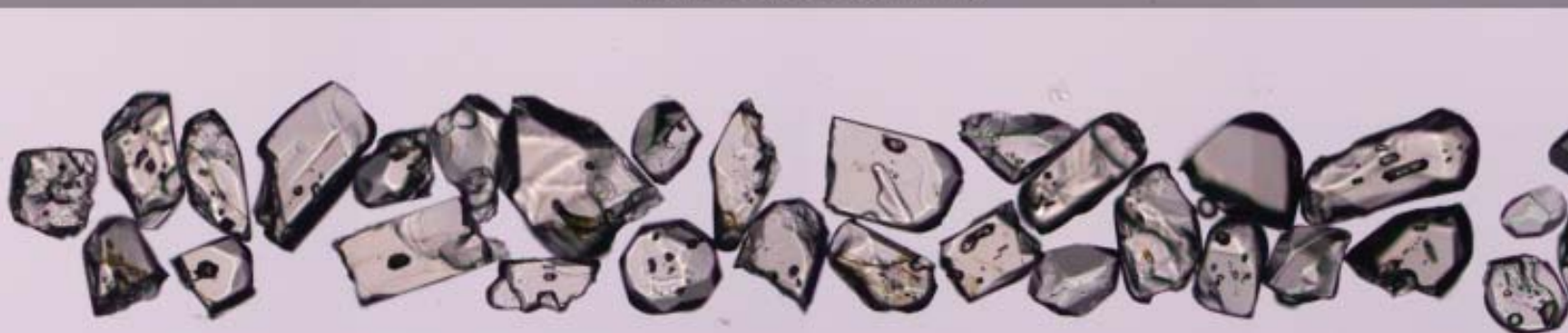


Foto mikroskop optyczny, światło przechodzące

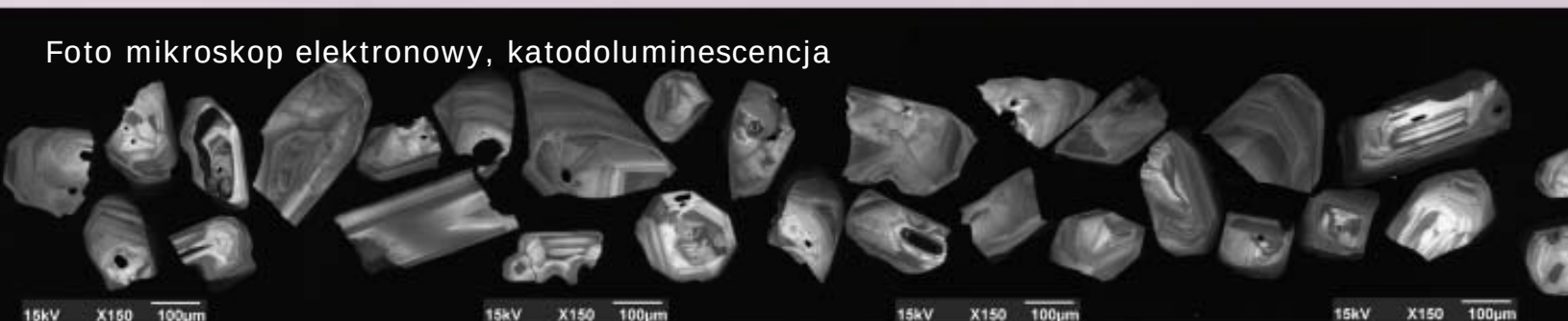


Foto mikroskop elektronowy, katodoluminescencja

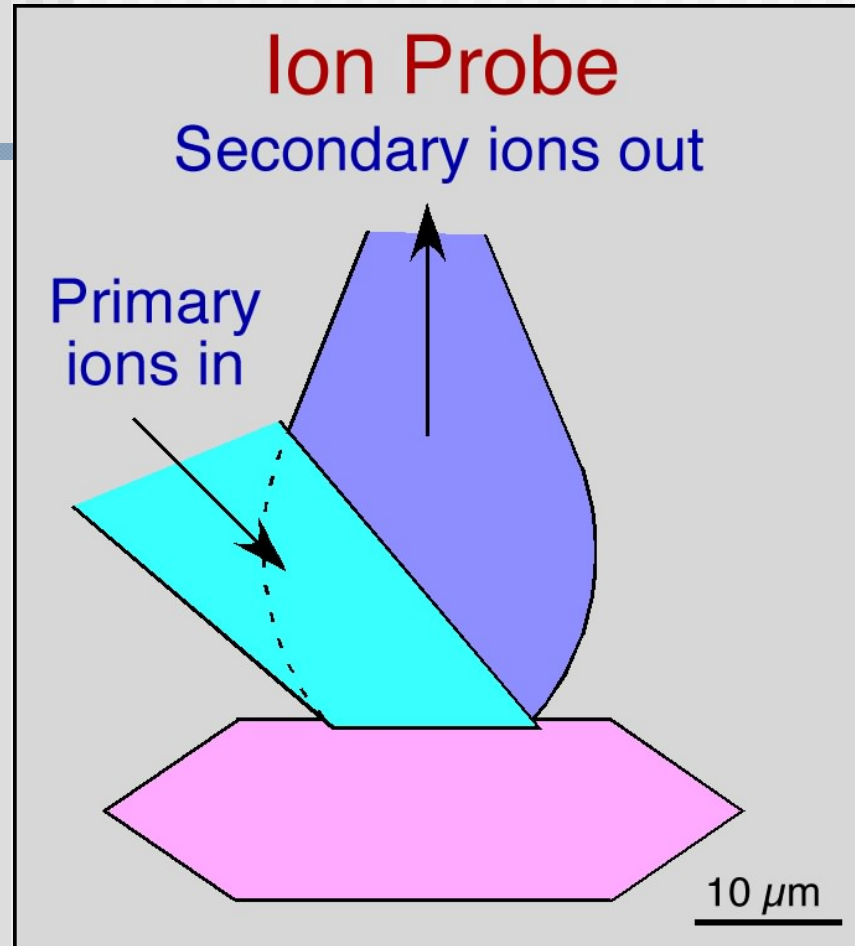
Próbka monomineralna: ziarna cyrkonów do badań geochronologicznych
zatopione w żywicy, wraz z wzorcami i ścięte i wypolerowane



Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl

Mikrosonda jonowa = spektrometr mas jonów wtórnych



Mikrosonda jonowa SHRIMP wykorzystuje zogniskowaną wiązkę jonów o wysokiej energii do erozji powierzchni próbek.

Materiał pochodzący z powierzchni ulega jonizacji (jony wtórne) i jest elektrostatycznie wciągnięty do spektrometru masowego.

Metoda SIMS polega na bombardowaniu próbki umieszczonej w komorze ultra wysoko-próżniowej wiązką jonową oraz zbieraniu i analizie przez spektrometr mas jonów wtórnych.

SHRIMP

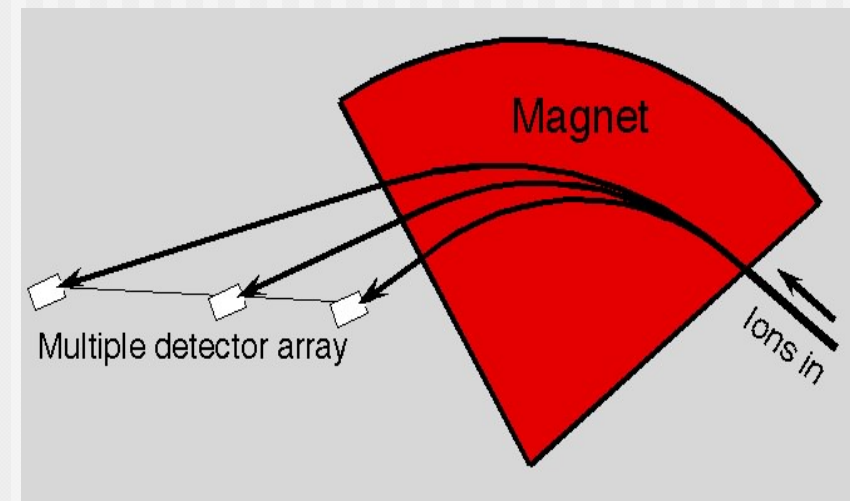
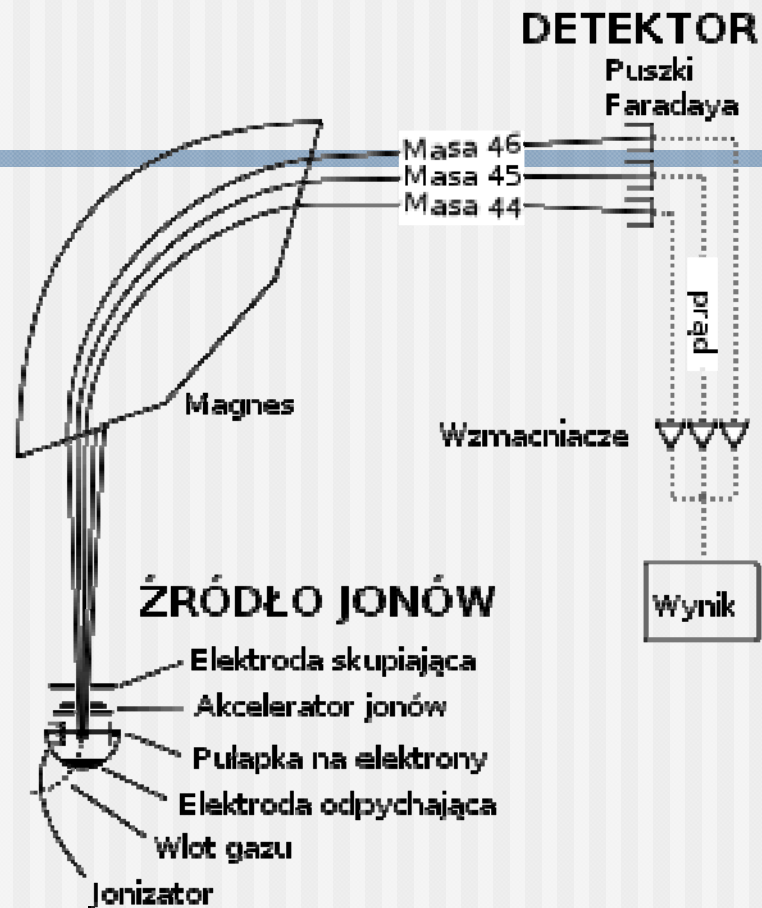
**Wiązka jonów pierwotnych to (O₂-)
lub (Cs +)**



Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl

Spektrometr mas jonów wtórnych:



Multikolektor (MC):
kilka detektorów
ustawionych w szczy;
SHRIMP IIe MC ma 5 detektorów



Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl

Specyfika SHRIMP IIe

*duży promień spektrometru;
**podwójne zogniskowanie

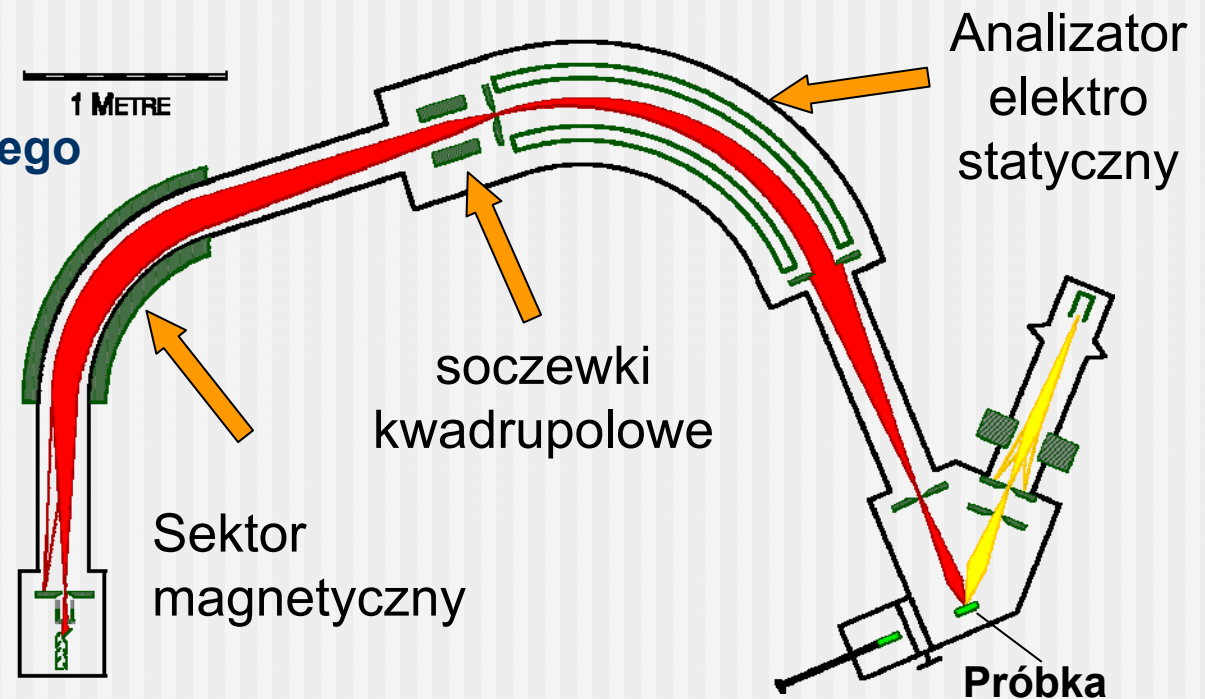
Duży rozmiar spektrometru mas:

promień analizatora
elektrostatycznego ~1272mm

promień sektora magnetycznego
~1000mm

SHRIMP IIe/MC
elementy budowy
mikrosondy jonowej
Schemat:

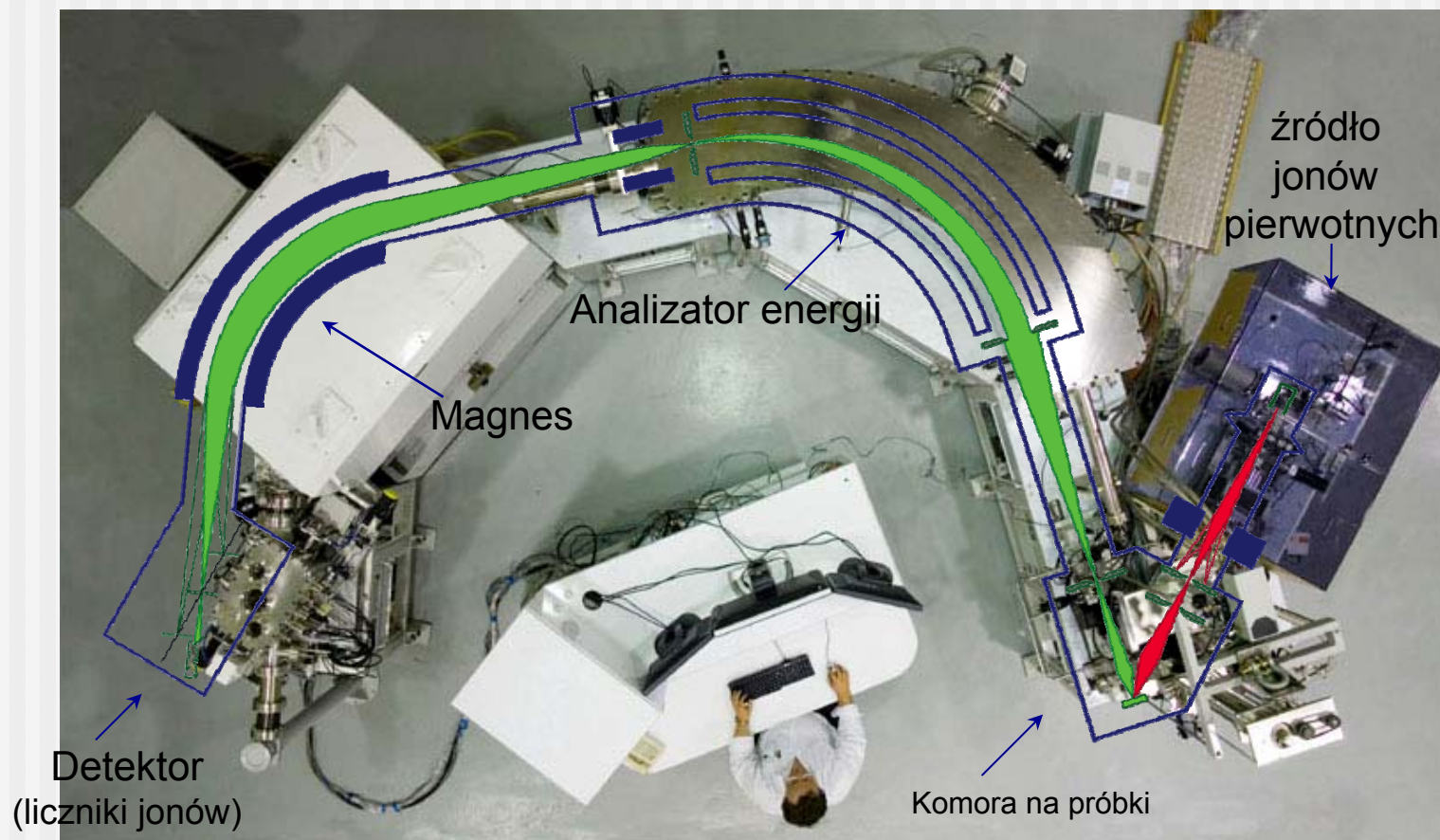
trzy
główne elementy
optyki jonów wtórnych:



Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl

SHRIMP IIe/MC elementy budowy



Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl

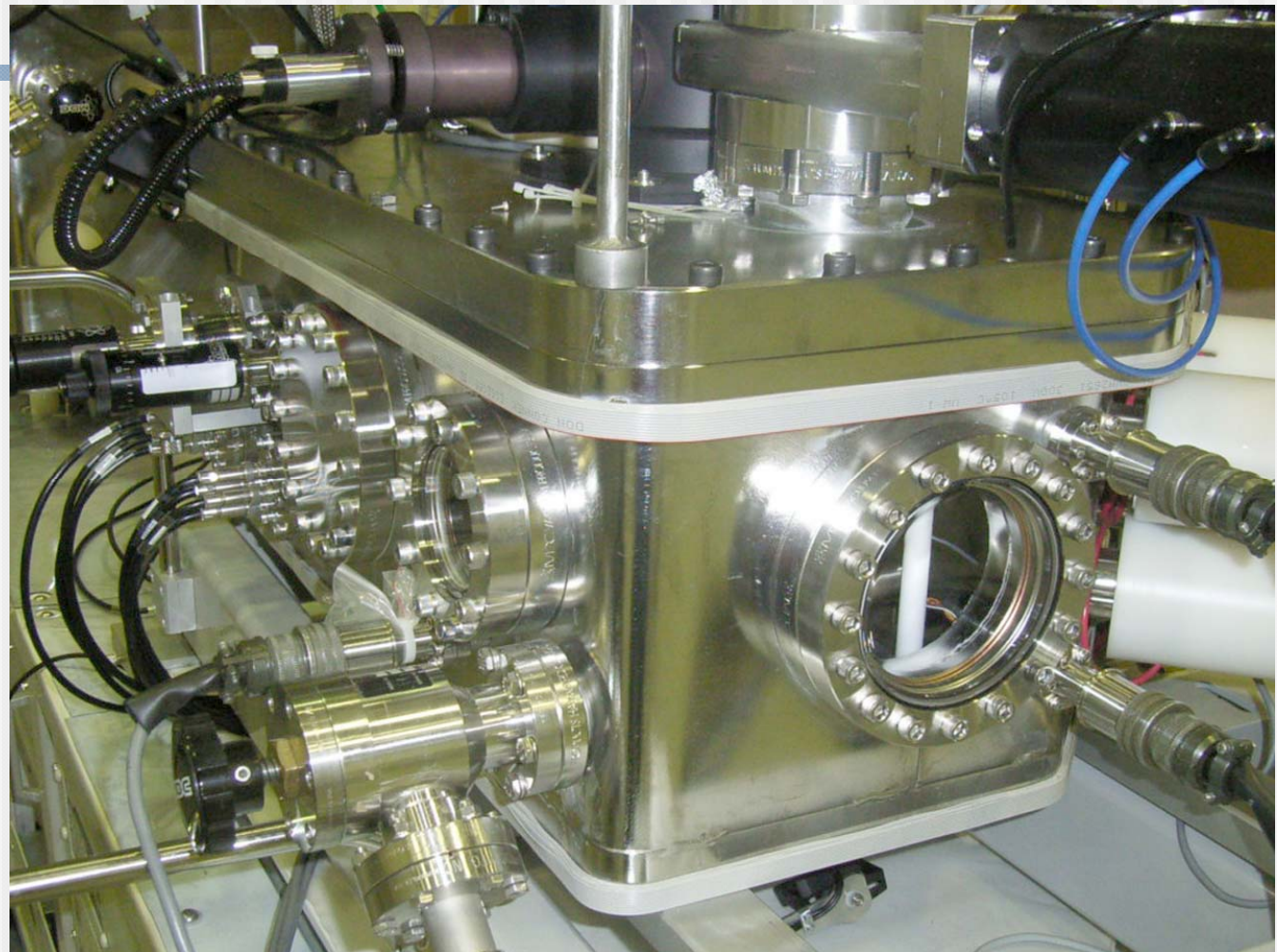
Specyfika SHRIMP IIe/ MC:

Neutralizacja pola magnetycznego

za pomocą
cewki Helmholtza

czyli – układu cewek,
wewnątrz, którego istnieje
duży obszar o w
przybliżeniu stałym
wektorze indukcji pola
magnetycznego.

Cewki używane do
wytwarzania
jednorodnego pola
magnetycznego i
kompensacji pola
zewnętrznego głównie
ziemskiego.



Polish Geological Institute
National Research Institute

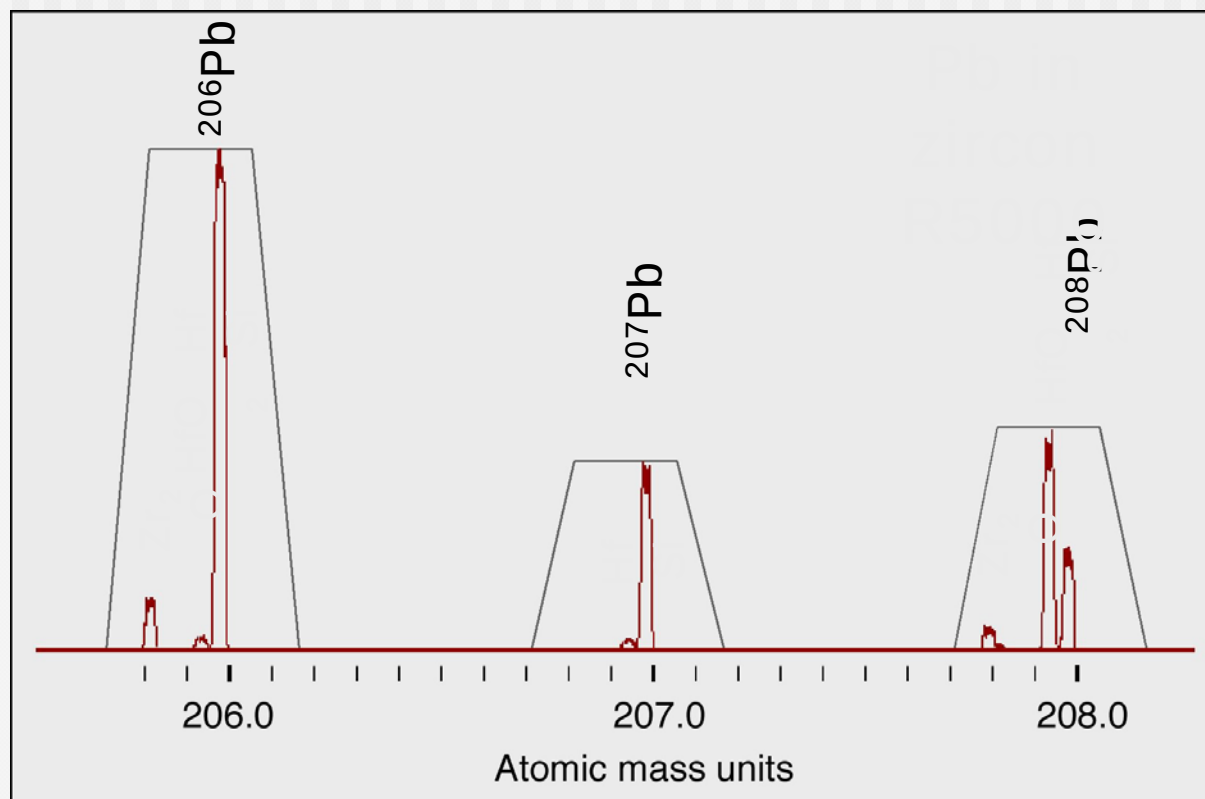
www.pgi.gov.pl

Specyfika SHRIMP IIe/ MC: wysoka rozdzielczość

Spektrometr masowy SHRIMP ma wysoką zdolność rozdzielczą oddzielenia mas niewiele różniących się od siebie.

W celu zachowania wymaganej czułości analizy dla jonów pierwiastków śladowych w kilku nanogramów materiału zastosowano duże wymiary układu.

Przy rozdzielczości
mas 10.000 (M /DM)
czułość SHRIMP IIe /
MC jest około 6 razy
wyższa niż czułość
mikrosondy jonowej
o promieniu
o 30 cm

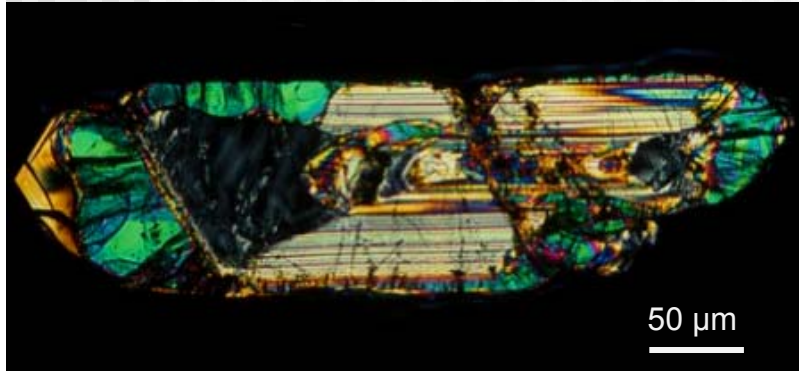


Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl

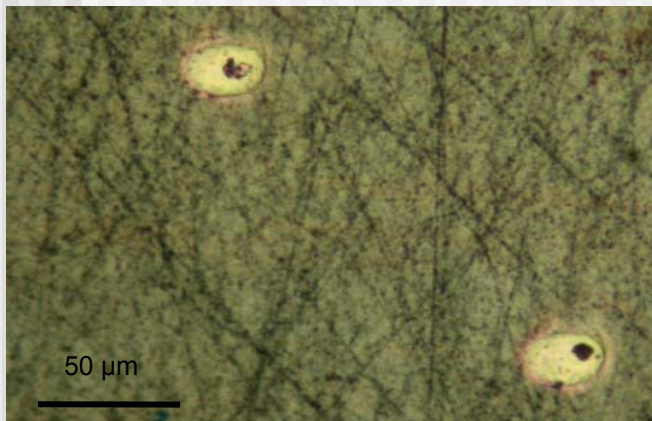
Typowe zastosowanie mikrosondy jonowej

źródło jonów pierwotnych O²-



WIEK

-Geochronologia U-Pb (cyrkon i inne)



Monitoring paliwa nuklearnego i jego pozostałości



Paletemperatury:

Geotermometria
-Ti w ziarnach cyrkonów)

300 μm

Badania meteorytów i materii kosmicznej



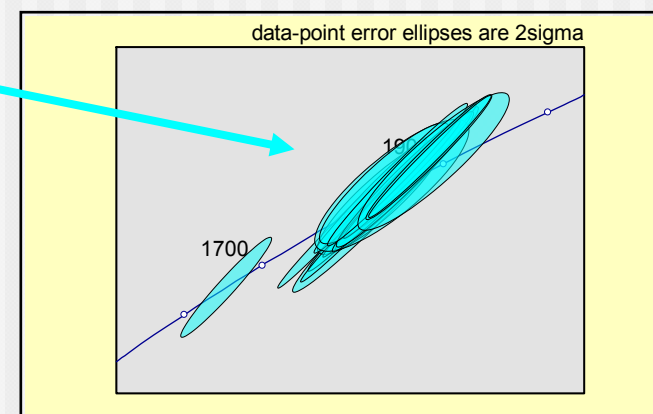
Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl

Wiek skał, procesów i wydarzeń geologicznych:

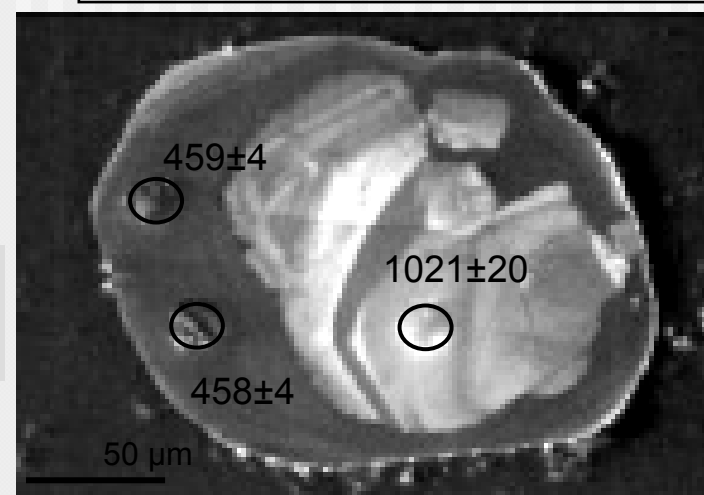


geochronologia izotopowa U-Pb-Th na cyrkonach



Precyzyjny wiek krystalizacji skał
magmaowych i innych procesów
geologicznych

w tym wiek metamorfizmu
– obwódki na cyrkonach,

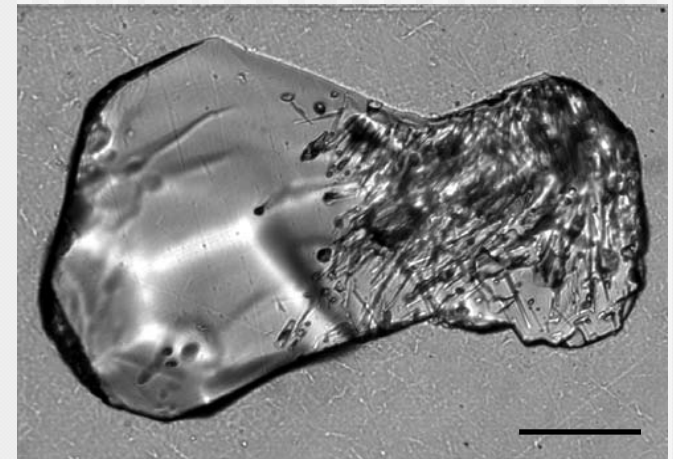
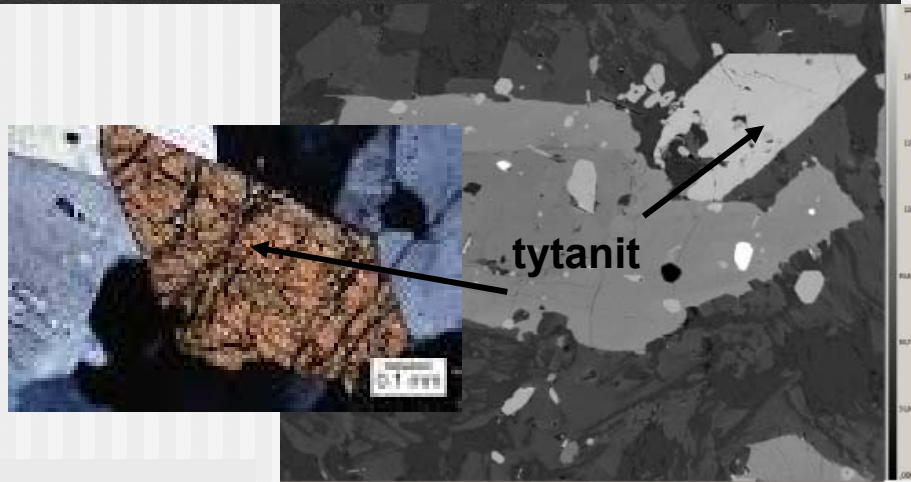
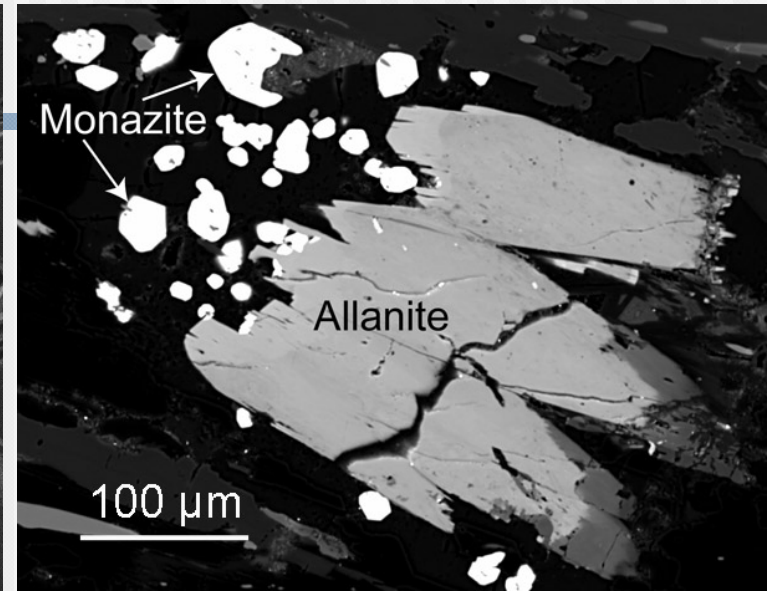
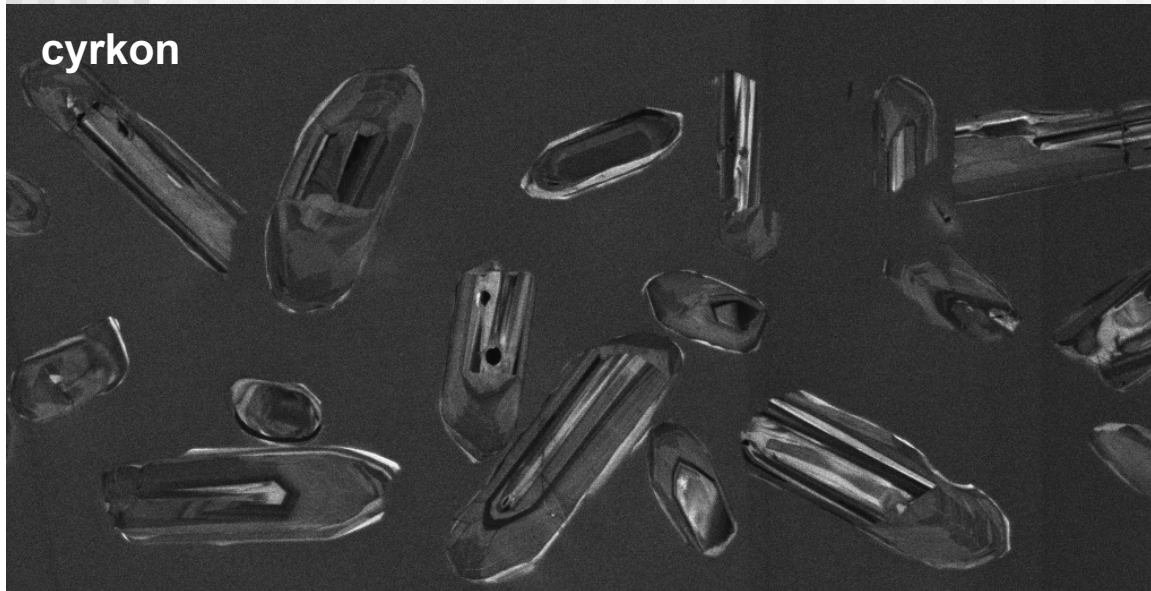


Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl

Geochronometry U-Pb-Th:

cyrkon, monacyt, tytanit, baddeleyit, allanit, perowskit, opal

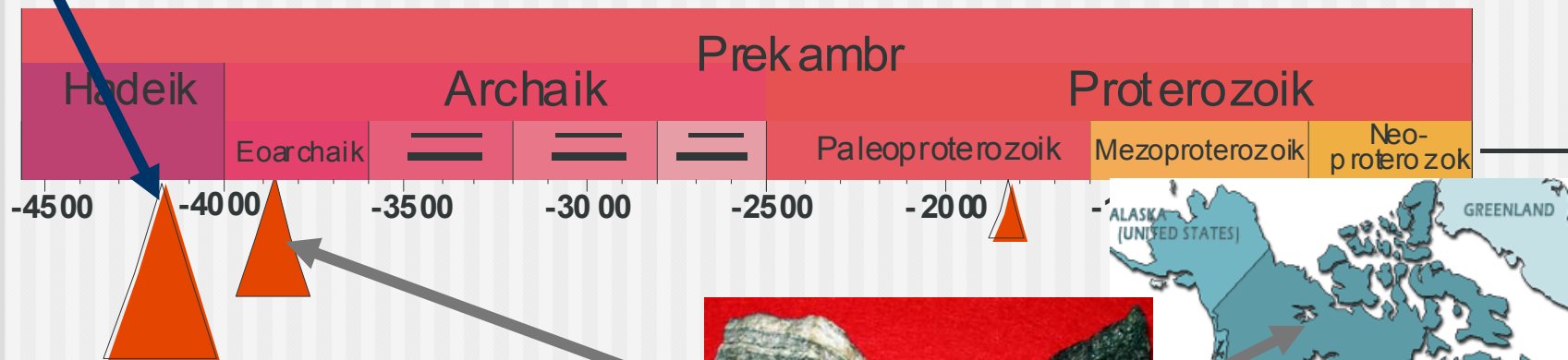
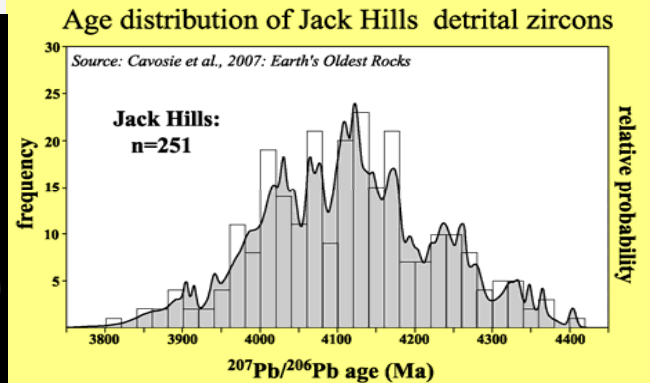
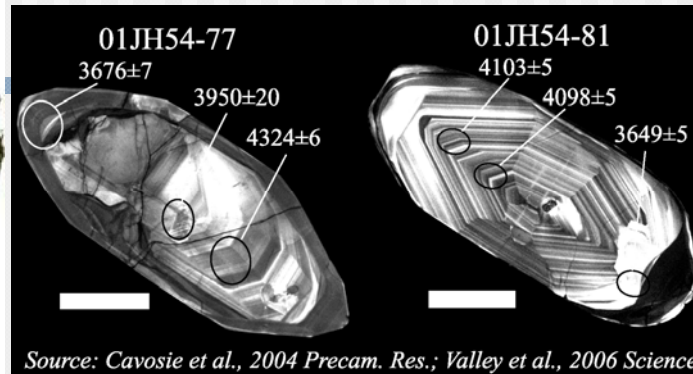


Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl

Osiągnięcia mikrosondy jonowej: kalibracja skali czasu geologicznego oraz wiek najstarszych skał na Ziemi

Jack Hills, W Australia, materiał detrytyczny ~4,404 mld lat



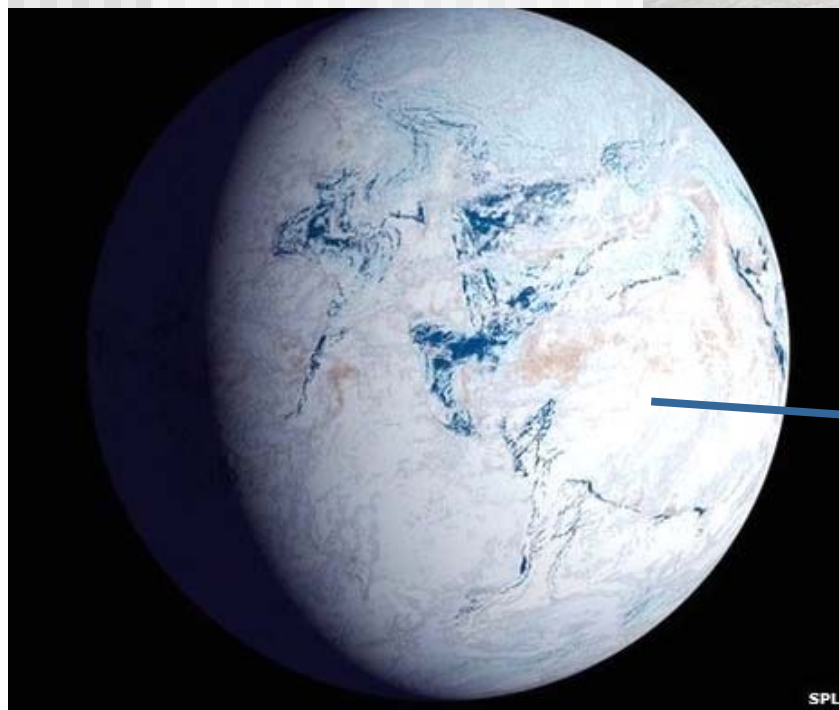
**Gnejsy Acasta
NW Kanada
~4,03 mld lat
4,2 mld,
3,9 mld lat**



Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl

Wiek istotnych wydarzeń geologicznych np: ramy czasowe globalnego zlodowacenia pod koniec prekambru– kalibracja okresu kriogen ~630 -850 mln lat



Neoproterozoic	Ediacaran	630-542 Ma
	Cryogenian	850-630
	Tonian	1000-850
Mesoproterozoic	Stenian	1200-1000
	Ectasian	1400-1200
	Calyemnian	1600-1400
Paleoproterozoic	Statherian	1800-1600
	Orosirian	2050-1800
	Rhyacian	2300-2050
	Siderian	2500-2300



Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl



Gondwana

Korelacje i rekonstrukcje paleokontynentów

Pochodzenie osadów w super basenach



Fig. 15. Położenie geograficzne płyty bałtyckiej w późnym wendzie. Opracował J. Nawrocki. MDB- blok Małopolski-Dobruży, BTA - zbiór terranów brunovistuliankich. AV- Avalonia, AR- Armoryka, PR- Perrunika.



Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl

A photograph of the Moon against a black background. The Moon's surface is covered in craters and dark, flat areas known as maria. Two blue arrows point to specific dark regions: the Mare Imbrium on the left and the Mare Tranquillitatis on the right.

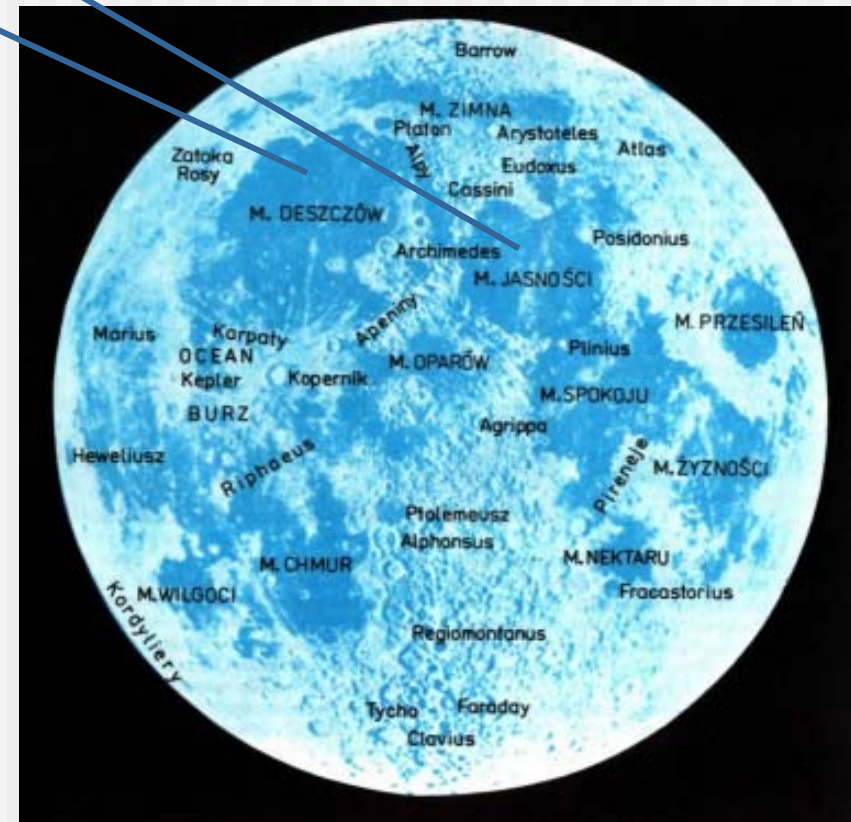
~ 4,37 mld lat,

Rejon – Morza Jasności (Serenites) i Morza Deszczów (Imbrium)

Brakcja księżycowa pr. 73217

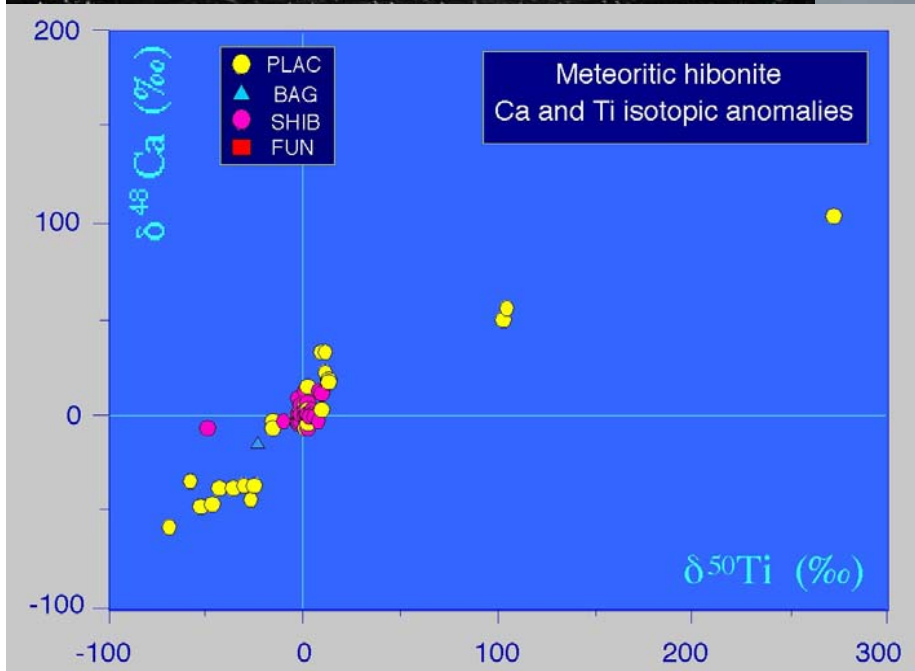
~4 356 mln lat

~ 3,9 mnl lat



www.pgi.gov.pl

Charakterystyka izotopowa, anomalie składu i wiek materiału kosmicznego



Stosunki izotopowe:
Mn/Cr i anomalie Cr
w meteorytach zawierających oliwiny;

Wiek izochronowy;
czas formowania się asteroid ;
stosunki izotopowe: $^{61}\text{Ni}/^{60}\text{Ni}$ -
 ^{50}Ti ;
Mg;
O



Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl

W planach badania genetyczne materii kosmicznej kolekcji polskich meteorytów

Baszkówka

(25 sierpnia 1994 r. ok. godz. 16-ej)

chondryt zwyczajny L5

Waga 15,5 kg,

chondryt

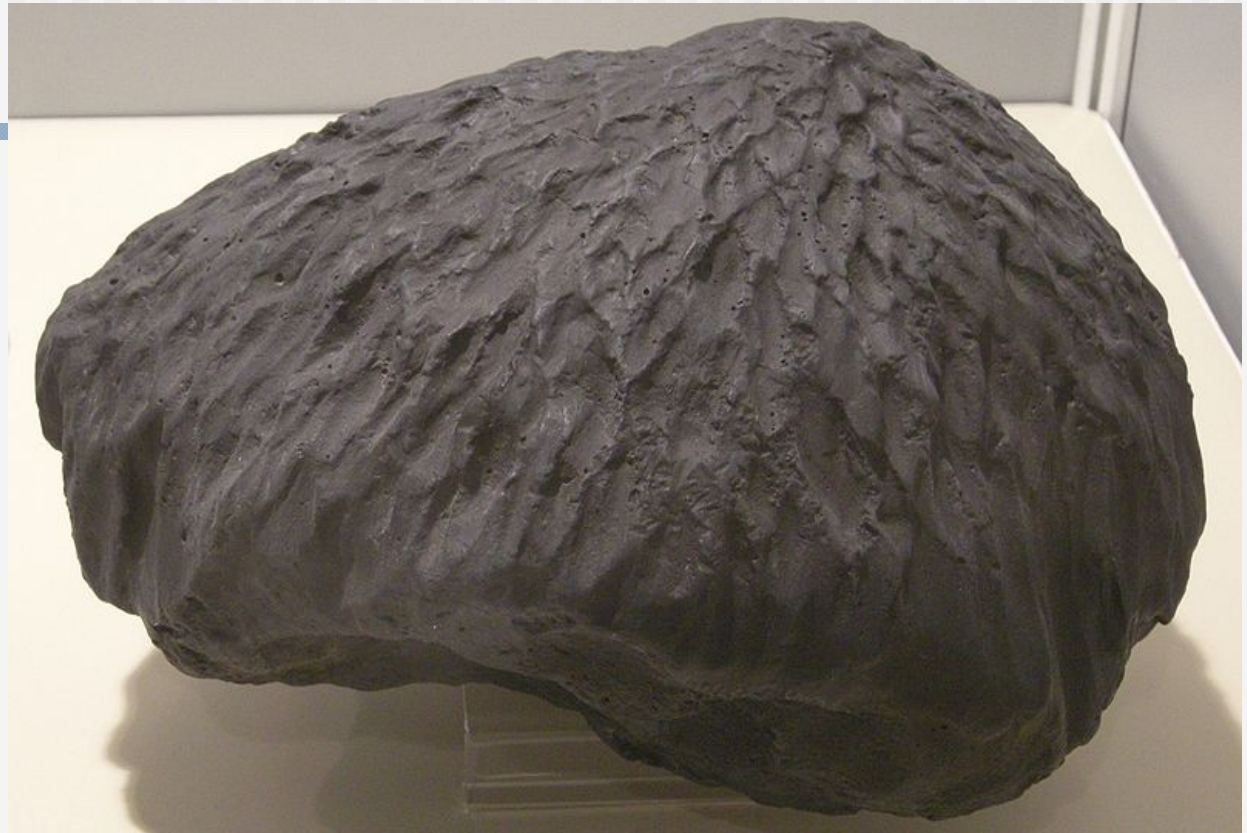
oliwinowo-bronzytowy;

(Stępniewski, 1995; 1998)

Wiek (?) metoda

K-Ar ~3,8 mld lat

(Hałas, Wójtowicz, Stępniewski)



Meteoryt Baszkówka, z kolekcji Muzeum PIG-PIB
jeden z najpiękniejszych w zbiorach w polskich i światowych;
przykład tzw. orientowanego meteorytu. Doskonale
zachowane regmaglipty



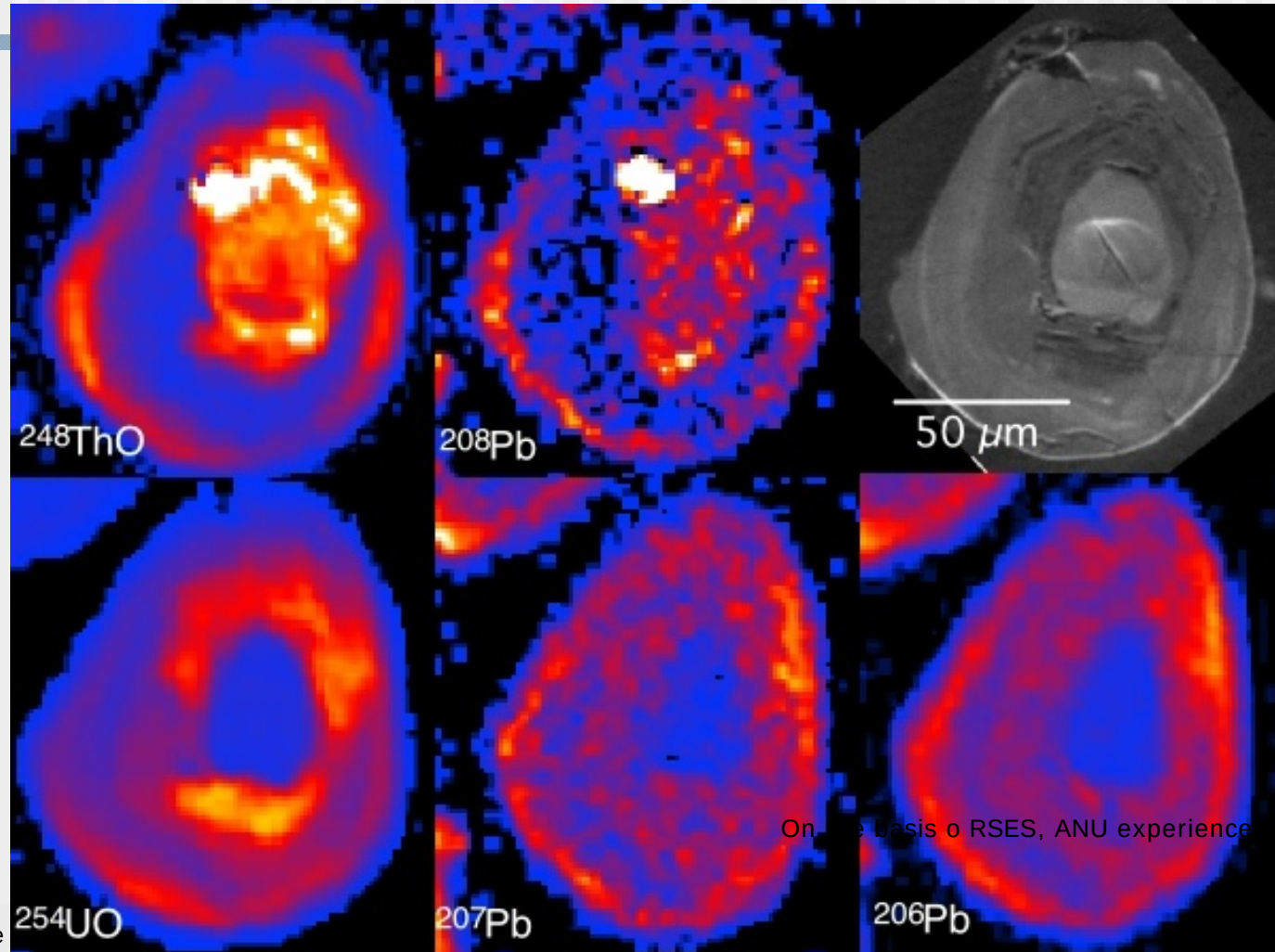
Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl

Ekspertyzy i diagnostyka: pierwiastki w ilościach śladowych i izotopy & także mapping

Sygnatury izotopowe i obrazy zawartości rozkładu na badanej powierzchni;

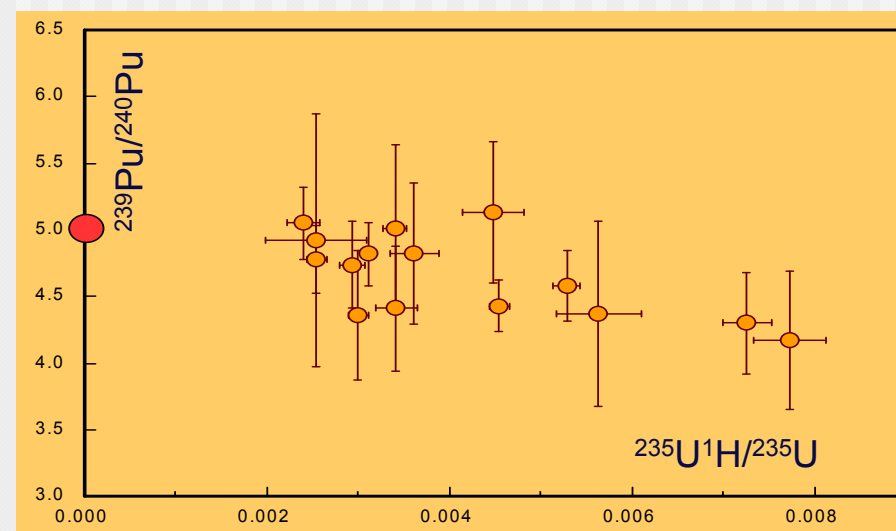
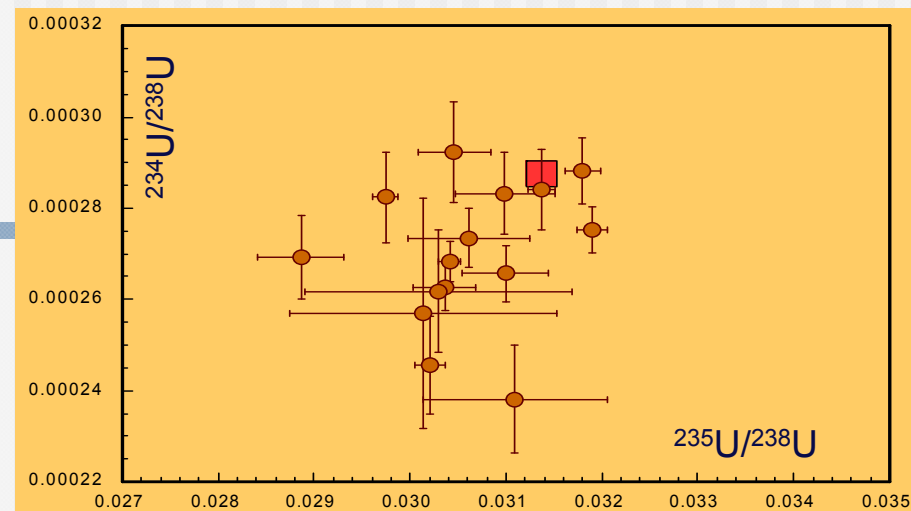
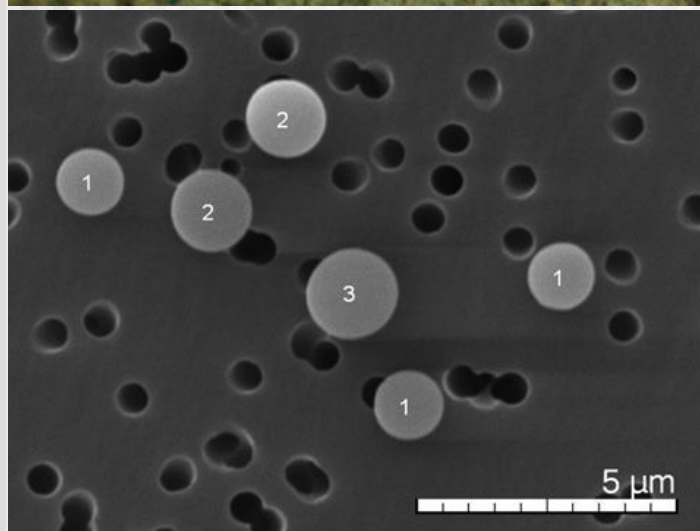
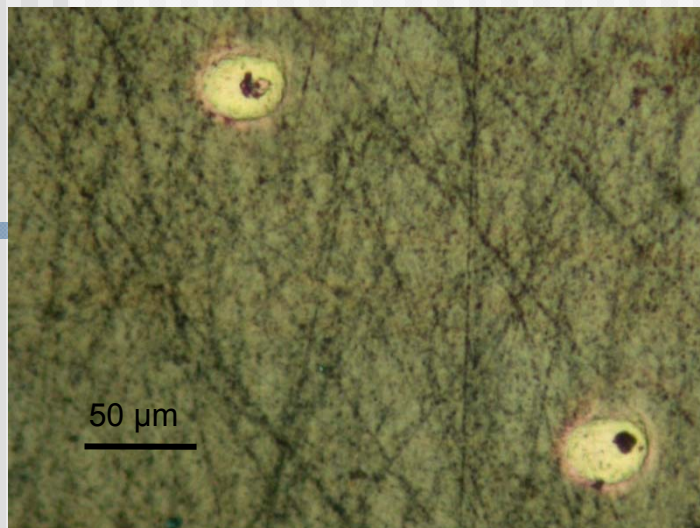
Różne izotopy;
Poziom detekcji ppm



Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl

Ochrona nuklearna i monitoring paliwa jądrowego



analizy U-Pu pyłów i cząstek radioaktywnych;

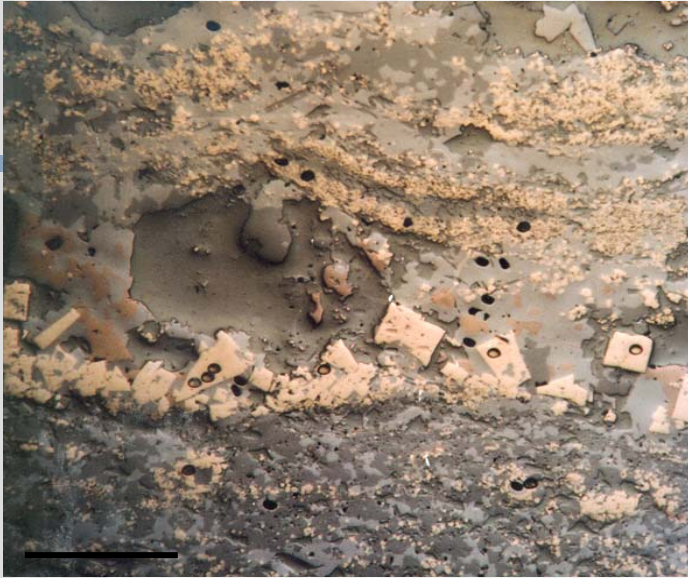


Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl

Typowe zastosowanie mikrosondy jonowej

źródło jonów pierwotnych Cs^+ ,



Badania genetyczne złóż
poprzez
analizy izotopów siarki
(złoża siarczków)
i tlenu.



Palaeoklimatologia
via analizy izotopów tlenu



Archaeologia/biologia



Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl

Stabilne izotopy siarki, tlenu i węgla
mają zastosowania w geologii, biologii, archeologii,
paleoklimatologii (rejestr zmian klimatycznych)
i w badaniach geosładowiska.

Analiza izotopowa S, O, C odnosi się do problemów:
ewolucja życia, pochodzenie magmy,
paleoklimatu, źródła cementów osadów,
i tworzenia mineralizacji rudnej

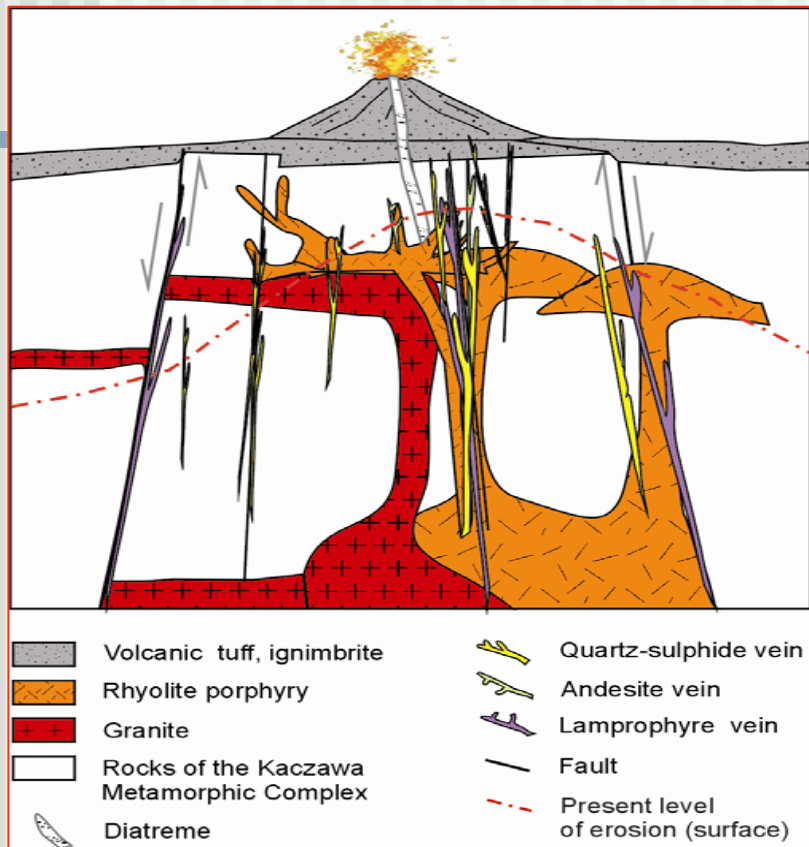
Stabilne izotopy są również wykorzystywane w badaniach
pozaziemskich materiałów, w tym pochodzenia i klasyfikacji
meteorytów.



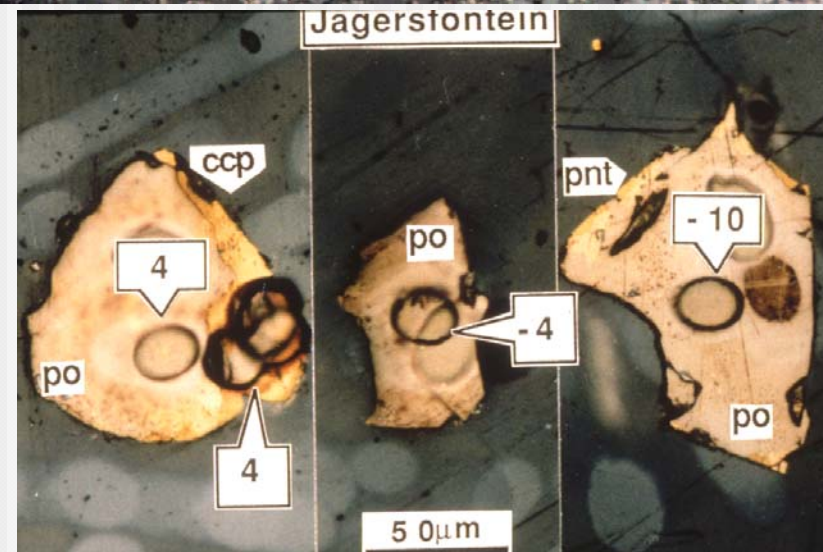
Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl

Stabilne izotopy siarki



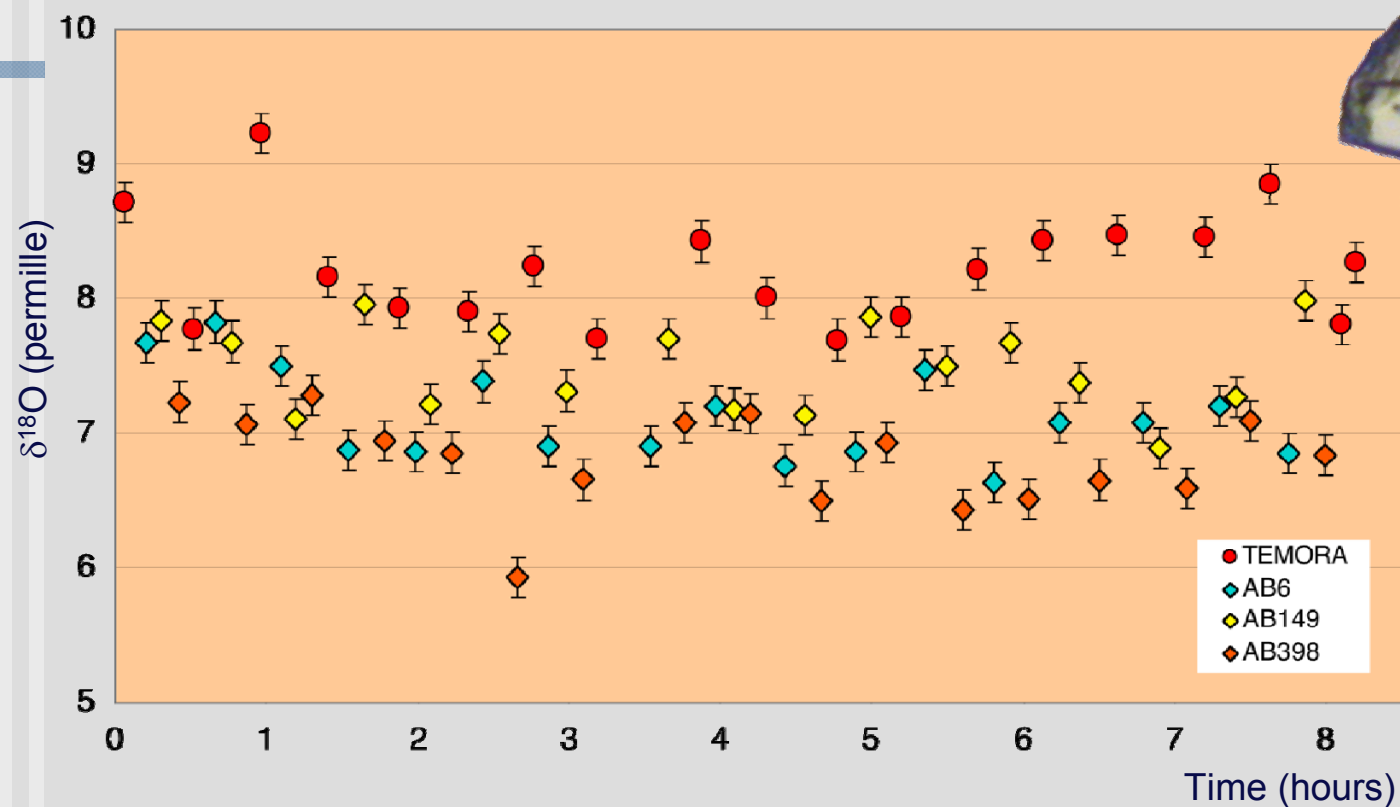
genetyczne wskaźniki złożach siarczkowych
Izotopy: ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S



Polish Geological Institute
 National Research Institute

www.pgi.gov.pl

Izotopy tlenu w cyrkonach



Informacje o źródłach magmy

Np. Cyrkony pochodzenia płaszczowego

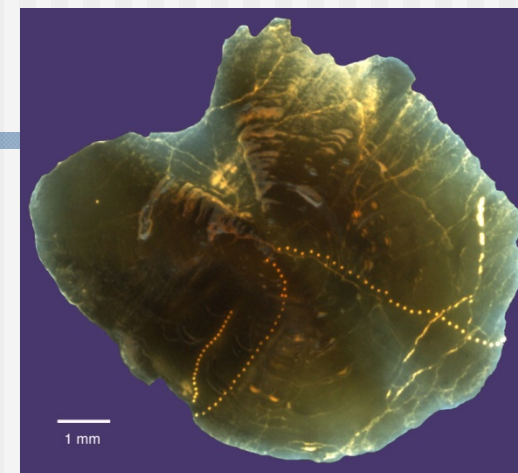
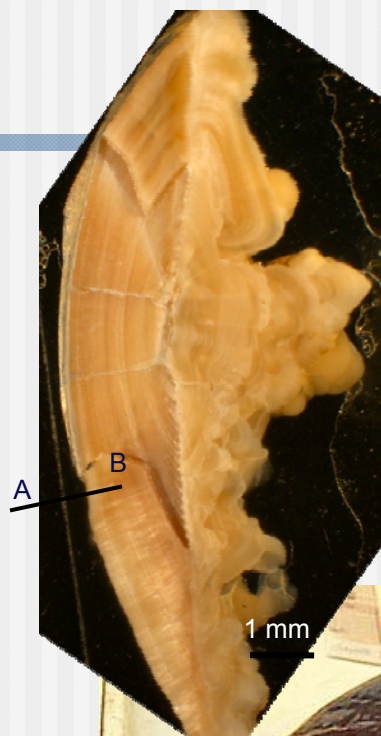
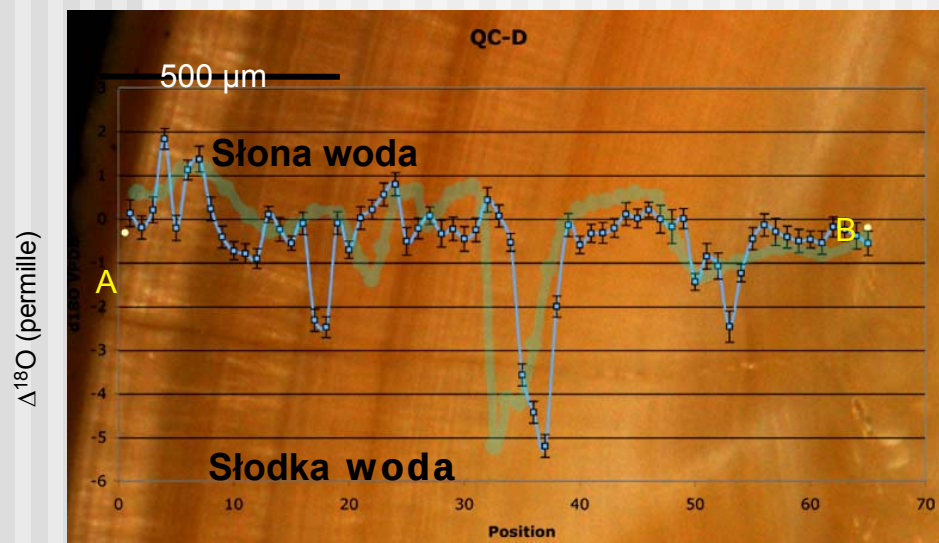


Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl

Izotopy tlenu w minerałach biogenicznych

Otolity (receptory grawitacyjne ryb)-
z fosforanu- lub węglanu wapnia
zapisują zmiany temperatury i
zasolenia wód



On the basis of RSES, ANU experience



Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl



Izotopy tlenu w skamieniałościach

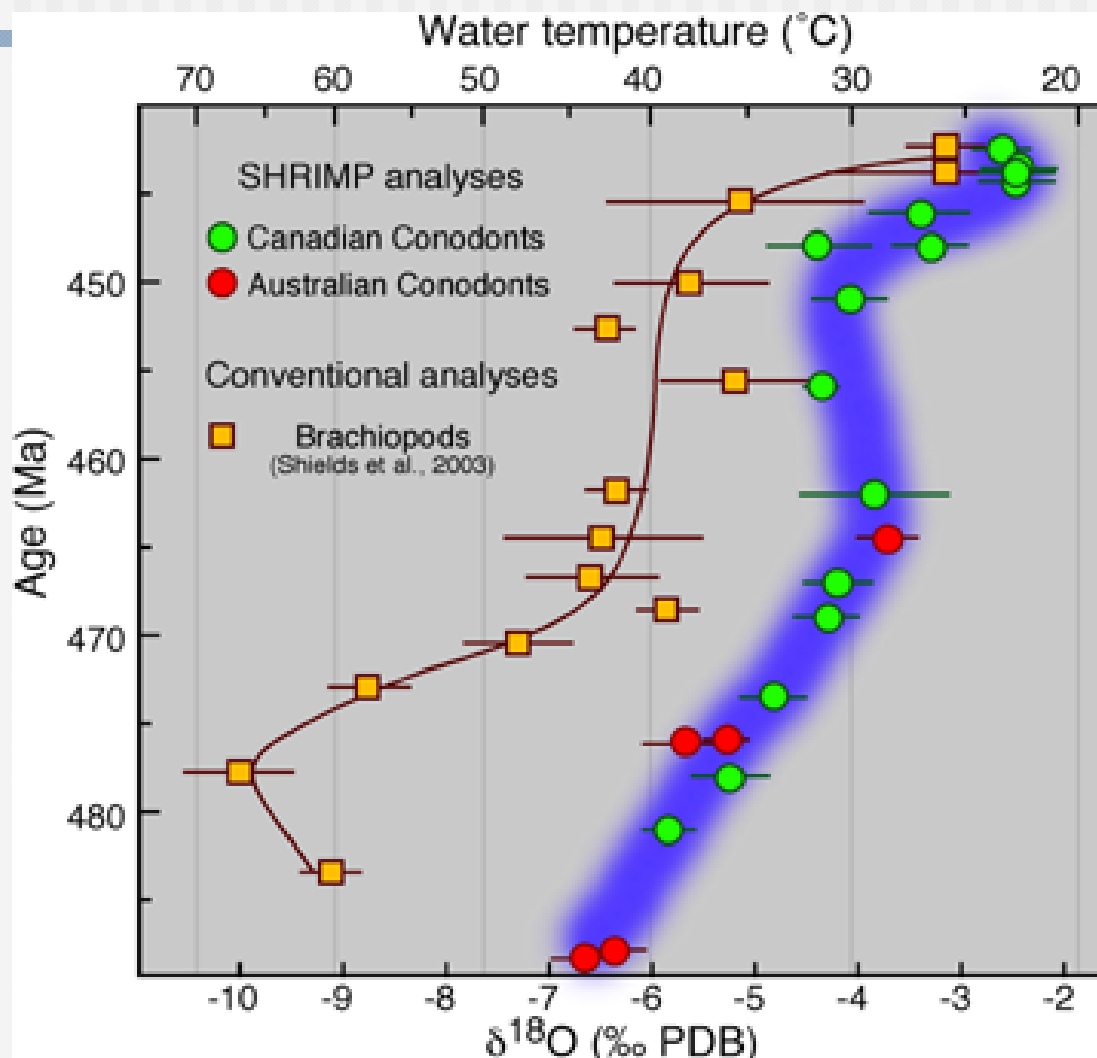
-potencjał termometru konodontowego,
Uzyskiwany zakres temperatur jest bardziej realistyczny

$\delta^{18}\text{O}$ analizowane *in situ* w skamieniałościach (np. bioapatyt)

1) Uściślenie warunków środowiskowych życia badanych organizmów;

2) wpływ temperatury środowiska na bioróżnorodność

Trotter, Williams, 2008, Science, 321



Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl

Konodonty

są mikroskamieniałościami fosforanowymi zwierząt żyjących w tropikalnych oceanach od kambru do triasu



On the basis of RSES, ANU experience



Apatyt konodontowy zachowuje lepiej oryginalny skład izotopowy tlenu niż powłoki węgla wapnia, konodonty są niezwykle małe są bardzo trudne analizować konwencjonalnie

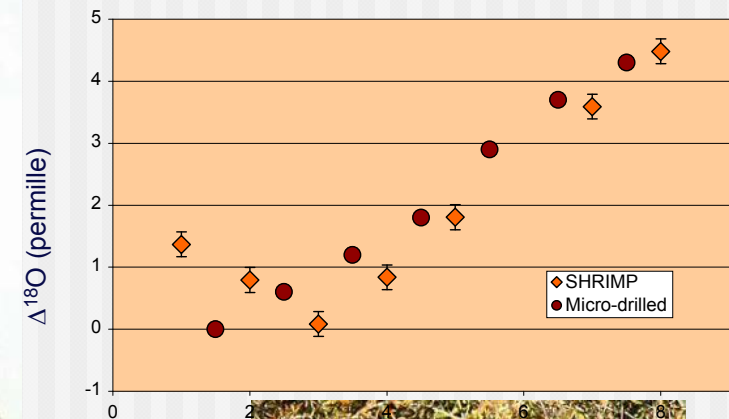
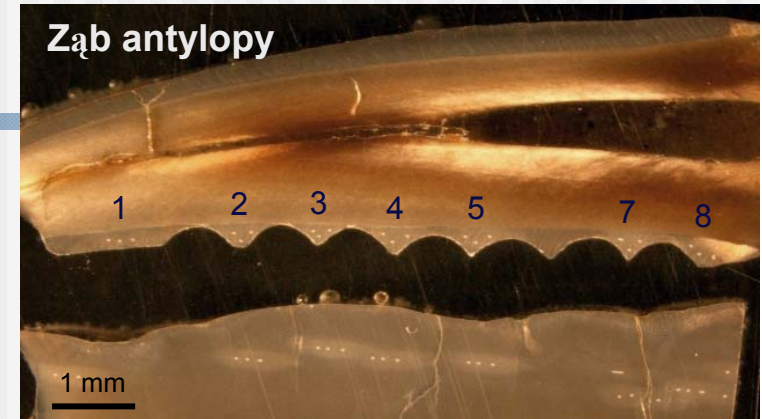
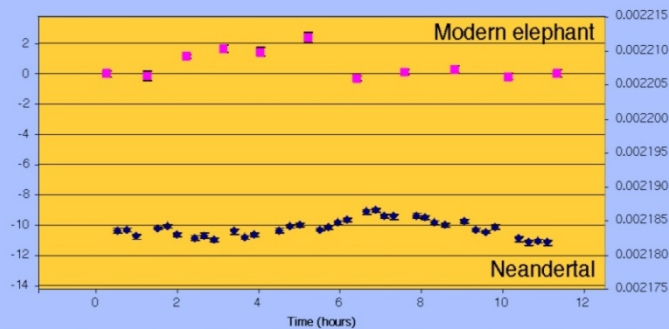
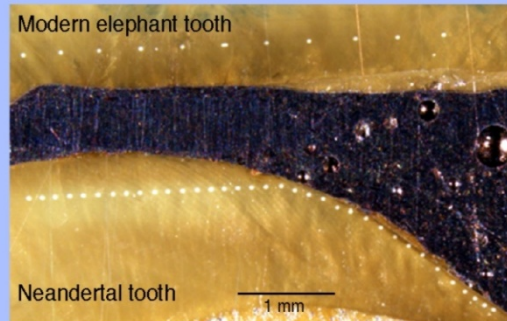


Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl

izotopy tlenu w biogenicznych minerałach

Szklivo zębów zwierząt i wczesnych ludzi rejestruje zmiany w diecie i środowisku



Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl

Lokalizacja mikrosond jonowych SHRIMP na świecie



Polish Geological Institute
National Research Institute

www.pgi.gov.pl