

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ TOF-SIMS: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ, ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΚΟΣΜΟΧΗΜΕΙΑ

ΗΛΙΑΣ ΧΑΤΖΗΘΕΟΔΩΡΙΔΗΣ¹, ΙΑΝ C. LYON²,
ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΓΚΟΝΤΕΛΙΤΣΑΣ³,
ΜΙΧΑΛΗΣ ΣΑΜΟΥΧΟΣ⁴,
ΑΝΔΡΕΑΣ ΒΓΕΝΟΠΟΥΛΟΣ¹

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η τεχνική ανάλυσης Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (φασματομετρία μάζας με βάση τον χρόνο πτήσης ιόντων) ανήκει σε μια ομάδα μοντέρνων τεχνικών χημικής μικροανάλυσης φυσικών και συνθετικών στερεών υλικών με φυσικές μεθόδους. Βασίζεται στον βομβαρδισμό του δείγματος με ιόντα από μια πρωτογενή δέσμη και την δημιουργία δευτερογενών ιόντων που προέρχονται από το δείγμα και αναλύονται με τον φασματογράφο μάζας. Είναι γρήγορη μέθοδος με πολύ μεγάλη ευαισθησία, και ο όγκος που αναλύεται είναι πάρα πολύ μικρός και ελεγχόμενος από την ένταση της πρωτογενούς δέσμης. Ταυτόχρονα, υπάρχει και η δυνατότητα σάρωσης της πρωτογενούς δέσμης με αποτέλεσμα την δημιουργία χημικών χαρτών κυρίων στοιχείων και

ιχνοστοιχείων ή των ισοτόπων τους. Στην ορυκτολογία και πετρολογία χρησιμοποιείται τα τελευταία λίγα χρόνια σε σπάνια δείγματα όπου μας ενδιαφέρει η χημεία σε μικρο- ή νανοκλίμακα, π.χ. στην ανάλυση των μετεωριτών και κοσμικής σκόνης ή στην ανάλυση πολύτιμων λίθων για τον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων που ευθύνονται για τον χρωματισμό τους. Ιδιαίτερα στην έρευνα των μετεωριτών χρησιμοποιείται για την αναζήτηση ιχνών βιογενούς προέλευσης. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζουμε μια εισαγωγή στην τεχνική αυτή αλλά και παραδείγματα από νέες αναλύσεις σε ανθρακικά συσσωματώματα που υπάρχουν σε δείγμα μετεωρίτη που προέρχεται από τον πλανήτη Άρη, τα οποία πιθανότατα περιέχουν ενδείξεις ζωής στον πλανήτη.

Εισαγωγή

Η μέθοδος μικροανάλυσης TOF-SIMS είναι μια μέθοδος φασματομετρίας μάζας που χρησιμοποιεί τα άτομα αυτά καθαυτά του δείγματος για την ανά-

λυση, οπότε σημειακά το δείγμα καταστρέφεται. Αυτό μπορεί να φαίνεται αρχικά μη επιθυμητό αλλά η επιπλέον δυνατότητα να αποκαλύπτει βαθύτερα σημεία κάτω από την αρχική επιφάνεια του δείγματος δίνει την δυνατότητα για την εύρεση της κατανομής σε βάθος. Ο συνδυασμός αυτού με την σάρωση της δέσμης στην επιφάνεια του δείγματος μας δίνει την δυνατότητα να διερευνούμε την λεπτομερή χημική σύσταση του δείγματος στις τρεις πλέον διαστάσεις.

¹ Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργιών

² The Manchester University, School of Earth, Atmospheric and Environmental Sciences

³ Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος

⁴ Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών

Η τεχνική αυτή έχει μεγάλη ευαισθησία (για ορισμένα στοιχεία κάτω του ppb) οπότε είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την ανάλυση ιχνοστοιχείων. Τα καλύτερα συστήματα μπορούν εύκολα να διαχωρίσουν και τα ισότοπα των περισσότερων από τα στοιχεία για ισοτοπικές αναλύσεις. Είναι προφανές πλέον ότι μας δίνει την δυνατότητα να μελετήσουμε στις τρεις διαστάσεις και με διακριτικότητα πολύ μικρότερη του ενός μικρού ζωνώσις, βαθμό και ταχύτητα διάχυσης ιχνοστοιχείων ή ισοτόπων αυτών μεταξύ δύο φάσεων σε επαφή, απομιξίσεις και γενικά όλες τις περιπτώσεις χημικής ανομοιογένειας στον όγκο του δείγματος. Τέλος, μας δίνει την δυνατότητα να δούμε όλες τις μάζες από το υδρογόνο έως και μάζες μοριακών ιόντων με μάζα πάνω από 600amu (atomic mass units –μονάδες ατομικής μάζας) και αυτό σε πάρα πολύ μικρό χρόνο.

Είναι προφανές ότι για τους παραπάνω λόγους η μέθοδος αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε στην ανάλυση και χαρακτηρισμό τεχνολογικών ανόργανων και οργανικών υλικών, όπως π.χ. στην ανάλυση επιφανειών, στον χαρακτηρισμό λεπτών υμενίων ή ημιαγωγών (Chatzitheodoridis *et al*, 2002), όπου θα έπρεπε να είναι γνωστή η σταθερότητα των κατασκευών για να εκτιμήσουμε την καλή λειτουργία τους αλλά και τον χρόνο ζωής τους. Εκτός από την επιστήμη υλικών έχει βρει πολλές εφαρμογές και στην ιατρική, βιολογία, περιβαλλοντικές επιστήμες, τεχνολογία των τροφίμων, καλλυντικών και φαρμάκων, καταλύτες. Τα τελευταία δεκαπέντε περίπου χρόνια χρησιμοποιείται στην κοσμοχημεία (Stephan, 2001) και με τον χρόνο επεκτείνεται και σε άλλες γεωχημικές εφαρμογές σε δείγματα από την γη.

Βασική αρχή λειτουργίας της τεχνικής TOF-SIMS

Όπως ήδη αναφέραμε, η τεχνική αυτή είναι μια καταστρεπτική τεχνική, σε νανοκλίμακα, που απελευθερώνει άτομα από την επιφάνεια ενός υλικού μετά από βομβαρδισμό με άλλα ιόντα, τα ιονίζει και τα οδηγεί με μια συστοιχία ηλεκτροστατικών φακών στον φασματογράφο μάζας όπου τα αναλύει. Στο δείγμα δημιουργείται κρατήρας ο οποίος στα μοντέρνα συστήματα είναι πάρα πολύ μικρού βάθους, π.χ. ο ρυθμός αφαίρεσης υλικού μπορεί να είναι και μικρότερος από ένα ατομικό επίπεδο σε πολλά λεπτά έως και ώρες.

Με ειδικά συστήματα, τις ιοντικές πηγές, δημιουργούμε αρχικά μια πρωτογενή δέσμη από ιόντα που έχουν μεγάλη κινητική ενέργεια. Αυτά συνήθως είναι ιόντα ^{69}Ga , ^{133}Cs , ^{18}O ή άλλων στοιχείων, όπως

τα ευγενή αέρια. Πρόσφατα μάλιστα έχουν κατασκευαστεί και χρησιμοποιούνται μοριακές ιοντικές πηγές όπως π.χ. με φουλερένια C_{60} . Η δέσμη αυτή κατευθύνεται με συστοιχία ηλεκτροστατικών φακών προς το δείγμα και εστιάζεται στην επιφάνεια αυτού. Η διάμετρος της δέσμης ιόντων διαφέρει από στοιχείο σε στοιχείο και για μέταλλα όπως το ^{69}Ga μπορεί να φτάσει τα $0.2\mu\text{m}$ ή και λιγότερο. Τα ιόντα αυτά συγκρούονται με άτομα από τα ανώτερα ατομικά επίπεδα της επιφάνειας του δείγματος και τα παρασύρουν σε κινήσεις (recoil atoms), ώστε μερικά από αυτά να οπισθοσκεδάζονται και να απελευθερώνονται από το δείγμα. Ένα μικρό τους μέρος, περίπου 1%, είναι ιονισμένα (φορτισμένα) ενώ τα υπόλοιπα έχουν ουδέτερο φορτίο. Τα ιόντα αυτά μπορεί να έχουν θετικό ή αρνητικό φορτίο, να είναι μονοατομικά ή και πολυατομικά θραύσματα μορίων.

Με την εφαρμογή ενός μεγάλου ηλεκτρικού δυναμικού στην επιφάνεια του δείγματος μέρος των ιόντων αυτών κατευθύνεται προς τον φασματογράφο μάζας με την μορφή επίσης μιας ιοντικής δέσμης που την ονομάζουμε δέσμη δευτερογενών ιόντων. Η εφαρμογή αρνητικού δυναμικού θα παρασύρει τα αρνητικά ιόντα, ενώ θετικού τα θετικά ιόντα. Δεν μπορούμε δηλαδή να αναλύσουμε ταυτόχρονα τα θετικά και τα αρνητικά. Για να γίνει αυτό απαιτείται αλλαγή της πολικότητας σε κάποια μέρη του αναλυτικού μηχανήματος με χειροκίνητο τρόπο.

Κατάλληλοι χειρισμοί των ηλεκτροστατικών δυναμικών στην περιοχή εξόδου των ιόντων από το δείγμα δίνουν σε όλα τα ιόντα σχεδόν την ίδια αρχική ταχύτητα. Δηλαδή, εφαρμόζοντας ένα σταθερό δυναμικό U για όλα τα ιόντα ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$\frac{m}{q} = kt^2, \text{ όπου } k = \frac{2eU}{s^2} = \text{σταθερά}$$

Στην παραπάνω σχέση το e είναι το φορτίο ενός ηλεκτρονίου, δηλαδή μια σταθερή τιμή, και το q είναι το σθένος του ιόντος. Επιτρέπουμε σε όλα τα ιόντα να τρέξουν ένα συγκεκριμένο μήκος που ορίζεται από την επιφάνεια του δείγματος μέχρι το σημείο που έχουμε τοποθετήσει τον συλλέκτη. Αυτό το μήκος είναι το s , μια γνωστή και σταθερή τιμή που εξαρτάται από το μήκος της κατασκευής του οργάνου. Οι μεταβλητές που υπολείπονται είναι το m και το t , η μάζα του ιόντος και ο χρόνος που κάνει να διανύσει την διαδρομή s . Είναι προφανές τώρα ότι τα διαφορετικά στοιχεία με διαφορετικές αναλογίες m/q φτάνουν τελικά στον συλλέκτη σε διαφο-

ρετικούς χρόνους t . Διευκρινίζουμε εδώ ότι εάν ένα ιόν έχει φορτίο π.χ. 2 τότε θα εμφανιστεί στο φάσμα μαζών σαν να έχει την μισή του μάζα.

Ο φασματογράφος μάζας είναι ένας κυλινδρικός σωλήνας συγκεκριμένου μήκους και περιέχει ένα σύνολο ηλεκτροστατικών φακών για την καθοδήγηση των ιόντων. Στο τέλος του σωλήνα υπάρχει ένας συλλέκτης. Το όλο σύστημα βρίσκεται κάτω από πολύ υψηλό κενό αέρος (της τάξης των 10^{-9} έως 10^{-11} Torr) ώστε να αποφεύγονται οι συγκρούσεις με άλλα άτομα οπότε και η διασπορά τους λόγω αλλαγής της κινητικής τους ενέργειας. Κατά την κίνησή τους οι διαφορετικές μάζες διαχωρίζονται και τα ιόντα με μικρότερη μάζα φτάνουν στον συλλέκτη πρώτα ενώ αυτά με την μεγαλύτερη μάζα τελευταία. Οι χρόνοι που φτάνουν στον συλλέκτη οι διαφορετικές μάζες καταγράφονται από ηλεκτρονικές συσκευές που έχουν πολύ μεγάλη διακριτική ικανότητα στην κατάτμηση του χρόνου. Με την χρήση της προηγούμενης εξίσωσης μπορούμε να μετατρέψουμε τον χρόνο πτήσης σε μάζα. Τα αποτελέσματα σώζονται σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή σαν αριθμός ιόντων που χτύπησαν τον συλλέκτη στην μονάδα του χρόνου.

Θα πρέπει τώρα να διευκρινίσουμε ότι η πρωτογενής δέσμη είναι παλμική, στέλνει δηλαδή ομάδες ιόντων σε περιοδικά διαστήματα ενώ η καταγραφή των δευτερογενών ιόντων γίνεται στα διαστήματα μεταξύ αυτών των παλμών. Κατ' επέκταση και τα ηλεκτρικά δυναμικά που εφαρμόζονται σε όλα τα μέρη του οργάνου είναι παλμικά και ειδικά ηλεκτρονικά συγχρονίζονται τα διάφορα γεγονότα. Η δέσμη εναποθέτει στο δείγμα ηλεκτρικό φορτίο που δημιουργεί ρεύμα της τάξης λίγων nA. Αυτά τα φορτία θα παρέμεναν στο δείγμα επηρεάζοντας την θέση της δέσμης για αυτό επικαλύπτουμε το δείγμα με κάποιο μέταλλο για να αποφορτίζεται η επιφάνειά του. Τέτοια μέταλλα είναι ο χρυσός ή ο άνθρακας, ακριβώς όπως και στα δείγματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας –το ίδιο δείγμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και με τα δύο όργανα.

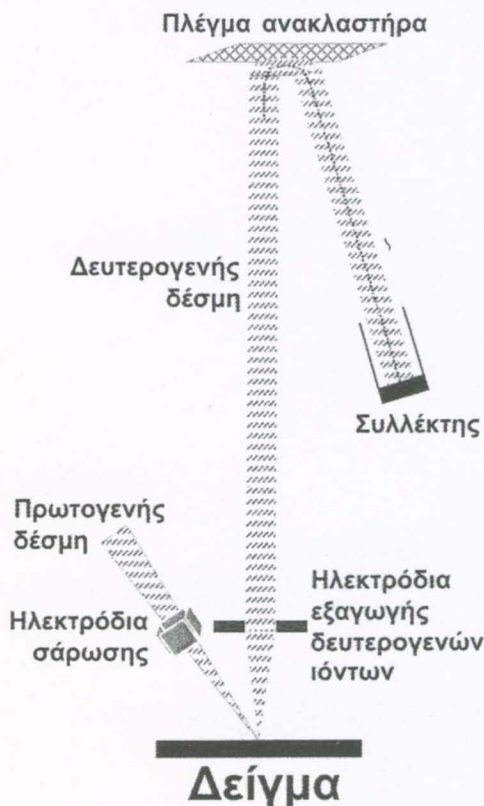
Για την αύξηση της διακριτικής ικανότητας κατά μάζα μπορούμε να αυξήσουμε την απόσταση που διανύουν τα δευτερογενή ιόντα. Αυτό γίνεται χωρίς να αυξήσουμε το μήκος του οργάνου με την τοποθέτηση πλέγματος που βρίσκεται σε υψηλό δυναμικό το οποίο ανακλά τα δευτερογενή ιόντα προς τα πίσω και υπό μικρή γωνία, διπλασιάζοντας σχεδόν την διαδρομή ενώ τοποθετούμε τον συλλέκτη κοντά στο δείγμα (Σχήμα 1).

Τα φάσματα μάζας που παίρνουμε και μελετάμε

περιέχουν στον οριζόντιο άξονα τον χρόνο διαιρεμένο σε μονάδες χρόνου ίσες με τον χρόνο καταμερισμού που είναι ικανά τα ηλεκτρονικά μέρη του συστήματος να κάνουν. Η μονάδα χρόνου μπορεί να μεταβληθεί ανάλογα με τον στόχο μας και μπορεί να φτάσει και κάτω από 20ns. Με τον τύπο που δώσαμε προηγουμένως μπορούμε να μετατρέψουμε τον χρόνο σε μάζα, η καλύτερα στην ιοντική μάζα διαιρεμένη δηλαδή με το φορτίο του ιόντος (m/q για $q=1$ έχουμε το ατομικό βάρος του στοιχείου). Στον κάθετο άξονα έχουμε το πλήθος των ιόντων που κτύπησαν τον συλλέκτη στον συγκεκριμένο χρόνο καταμερισμού, π.χ. μέσα στα 20ns. Στο Σχήμα 2 φαίνεται ένα παράδειγμα τέτοιου διαγράμματος που αντιστοιχεί στο φάσμα των μαζών. Εδώ χρησιμοποιήσαμε σαν χρόνο καταμερισμού τα 200ns.

Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση

Η ποιοτική ανάλυση είναι εύκολη με την μέθοδο αυτή αλλά η ποσοτική ανάλυση είναι πολύ δύσκολη. Παράγοντες που κάνουν την ερμηνεία πολύπλοκη είναι:



ΣΧΗΜΑ 1: Σχηματική αναπαράσταση ενός οργάνου TOF-SIMS.

FIGURE 1: Schematic of a TOF-SIMS instrument.

- το είδος της πρωτογενούς δέσμης
- η κινητική ενέργειά της
- η γωνία πρόσκρουσης στο δείγμα
- κλασμάτωση λόγω χημικής σύστασης
- η κρυσταλλικότητα η μη του υλικού
- κλασμάτωση κατά τον ιονισμό
- κλασμάτωση κατά την διαδρομή των ιόντων στον σωλήνα του φασματομέτρου λόγω μικρών διαφοροποιήσεων στην ενέργειά τους
- η ύπαρξη πολλαπλά φορτισμένων ιόντων (π.χ. $^{28}\text{Si}^{2+}$ αντί $^{28}\text{Si}^{+}$) και τέλος,
- ο χρόνος απόκρισης του συλλέκτη, ο οποίος πολλές φορές μετρά πολλαπλά γεγονότα σαν ένα (dead time, νεκρός χρόνος).

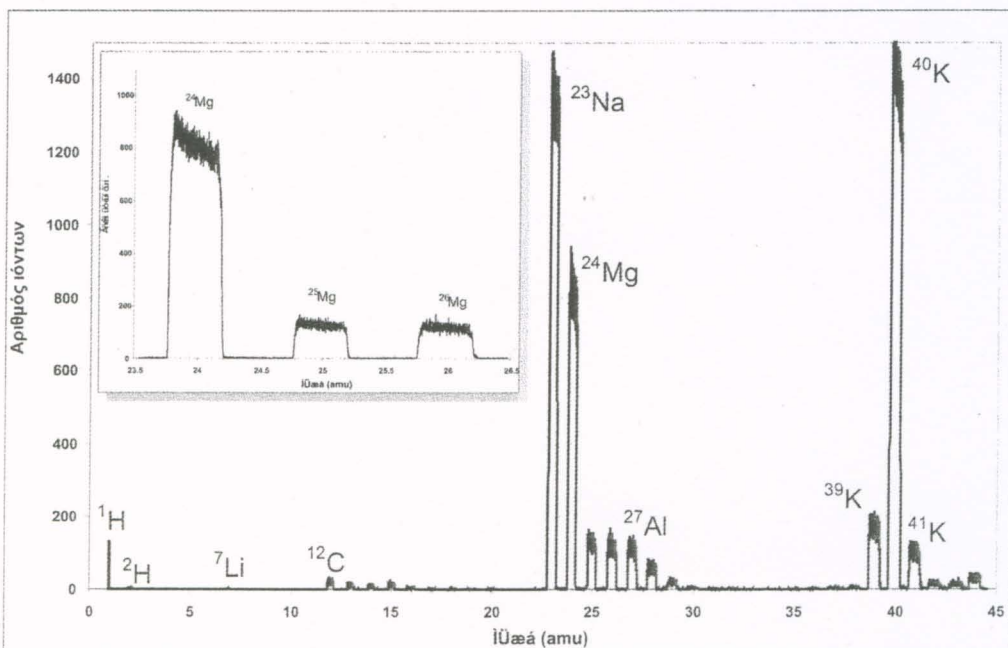
Ένα παράδειγμα είναι η μέτρηση της αναλογίας $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ όπου το ^{16}O είναι τουλάχιστον 500 φορές περισσότερο από το ^{18}O , και ο συλλέκτης δεν ανταποκρίνεται με τον ίδιο τρόπο στα δύο ισότοπα (dynamic range του συλλέκτη). Την κλασμάτωση λόγω χημικής σύστασης την ονομάζουμε και “επίδραση υλικού” (matrix effect). Ο χημισμός επιδρά έτσι ώστε το ίδιο στοιχείο να έχει διαφορετική απόδοση ιονισμού όταν βρίσκεται σε υλικά με διαφορετικό χημισμό.

Τα παραπάνω προβλήματα όμως μπορούν να μειωθούν σημαντικά με την χρήση μοντέρνων μηχανημάτων αρχικά τα οποία μπορούν να λειτουργούν

πολύ σταθερά (μειωμένη επίδραση οργάνου –instrumental effect) και οπωσδήποτε με την χρήση υλικών αναφοράς με κύρια χημική σύσταση που προσεγγίζει το άγνωστο υλικό. Τα υλικά αναφοράς έχουν βοηθήσει να οριστούν και παράμετροι που ονομάζονται “παράμετροι σχετικής ευαισθησίας” (relative sensitivity factors, RSF) γιατί πάντα γίνεται μια κανονικοποίηση των στοιχείων βάση ενός στοιχείου που συνήθως βρίσκεται σε μεγάλη περιεκτικότητα, π.χ. το πυρίτιο στα πυριτικά.

Τα ισότοπα του ίδιου στοιχείου επηρεάζονται βέβαια λιγότερο από τα παραπάνω, ωστόσο για αναλύσεις μεγάλης ακριβείας η σύγκριση με υλικά αναφοράς είναι πάλι απαραίτητη.

Σημαντικό είναι επίσης να αναφέρουμε ότι την ποσοτική αλλά πολλές φορές και την ποιοτική ανάλυση δυσκολεύουν οι παρεμβολές μάζας, δηλαδή μοριακά ιόντα τα οποία έχουν συνολική μάζα σχεδόν ίση με την μάζα του προς ανάλυση ισότοπου. Ένα παράδειγμα είναι η μέτρηση του ^{17}O το οποίο έχει μάζα 16.99916amu και η περιεκτικότητά του στα υλικά είναι πολύ μικρή και στο οποίο παρεμβάλλεται το μοριακό ^{16}OH με συνολική μάζα 17.00274amu, δηλαδή μόλις 0.003564amu μεγαλύτερη. Επειδή και το ^{16}O αλλά και το H βρίσκονται σε μεγάλες περιεκτικότητες στην φύση, τελικά ακόμη και σε άνυδρα δείγματα η περιεκτικότητα του ^{16}OH είναι τουλάχι-



ΣΧΗΜΑ 2: Μέρος ενός φάσματος που ξεκινά από το υδρογόνο στα αριστερά (μάζα 1) και φτάνει μέχρι την μάζα 45. Στο ένθετο φαίνεται μεγέθυνση μέρους αυτού του φάσματος που εστιάζει στα τρία ισότοπα του μαγνησίου.

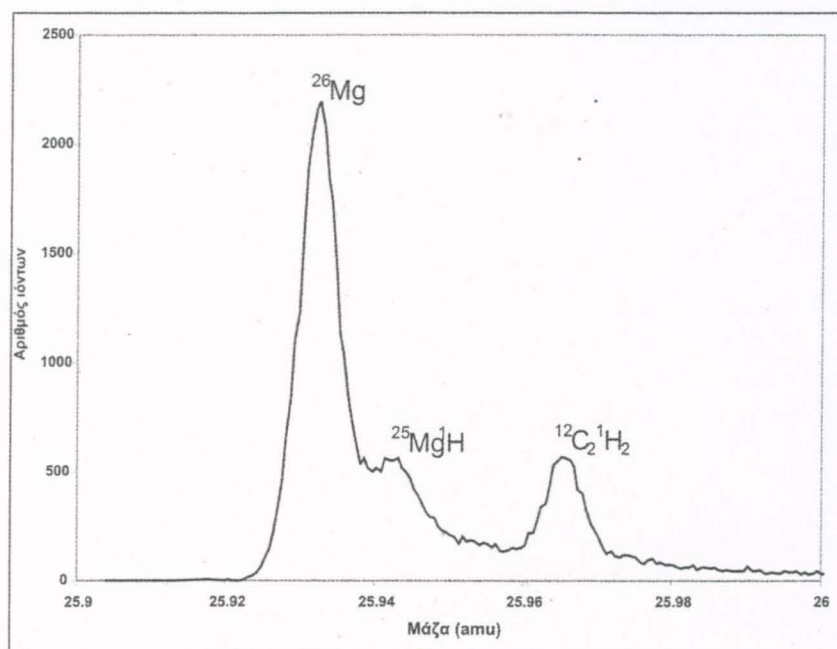
FIGURE 2: Part of a sample mass spectrum, starting from the hydrogen mass at mass 1amu (left) and finishing at mass 45. The inset shows a close up of the same spectrum, zooming on the there isotopes of magnesium.

στον 100 φορές μεγαλύτερη του ^{17}O και το υπερκαλύπτει κάνοντας αδύνατη την μέτρησή του. Στο Σχήμα 3 βλέπουμε της παρεμβολές μάζας που έχει το ^{26}Mg το οποίο δύσκολα διαχωρίζεται από το μοριακό $^{25}\text{Mg}^1\text{H}$, ωστόσο η διακριτική ικανότητα του οργάνου είναι ικανή να το διαχωρίσει από το $^{12}\text{C}_2^1\text{H}_2$. Διακριτική ικανότητα του οργάνου ονομάζουμε την τιμή $m/\Delta m$, όπου m είναι η μάζα του ισότοπου και Δm είναι το πλάτος της κορυφής στο μέσον του ύψους της (FWHM). Για παράδειγμα, εάν πάρουμε το ^{24}Mg από το φάσμα που φαίνεται στο Σχήμα 2 το οποίο έχει γίνει με διακριτική ικανότητα 200ps αντιστοιχεί σε $\Delta m=0.4449$. Η μάζα του ^{24}Mg είναι 23.98505, οπότε το $m/\Delta m$ για το μαγνήσιο είναι περίπου 54. Όσο πιο μεγάλος ο αριθμός αυτός –για το συγκεκριμένο στοιχείο πάντα– τόσο καλύτερη η διακριτική ικανότητα. Εάν υπολογίσουμε το ίδια τιμή για το ^{26}Mg που βλέπουμε στο Σχήμα 3 τότε προσεγγιστικά αυτή θα ήταν 1200.

Επεξεργασία των δεδομένων

Κάθε εργασία με την μέθοδο αυτή καταλήγει σε μεγάλο όγκο δεδομένων, που περιλαμβάνει το λιγότερο έναν πίνακα αριθμών που αντιστοιχούν σε ένα φάσμα μαζών το οποίο προκύπτει από την ανάλυση ενός και μόνο σημείου, ή όταν χρησιμοποιούμε την σάρωση ταυτόχρονα με προφίλ βάθους τότε καταλήγουμε σε ένα πίνακα αριθμών τεσσάρων διαστάσεων XYZT, όπου XYZ είναι σημεία στο εσωτερικό

χώρο του δείγματος που αντιστοιχούν σε ένα πολύ μικρό όγκο αυτού και η τέταρτη διάσταση T είναι το φάσμα μαζών. Ο πίνακας αυτός σώζεται σε ψηφιακά αρχεία που το μέγεθός τους μπορεί να ξεπεράσει και τα 0.5 Gbytes. Η επεξεργασία τους γίνεται με ειδικά σχεδιασμένα λογισμικά που μπορούν να διαχειριστούν το μέγεθος αυτό των δεδομένων. Δύο από αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι το BioTOF (αναπτύχθηκε από τον N. Winograd, παρουσιάστηκε από τους Braun *et al*, 1998) με το οποίο έγινε η απόκτηση των δεδομένων από τον φασματογράφο μάζας και το spaceTOF (Chatzitheodoridis *et al*, 2005) το οποίο βοηθά στην επεξεργασία και στην ερμηνεία των αναλύσεων. Η επεξεργασία και ερμηνεία που γίνεται με το λογισμικό spaceTOF περιλαμβάνει την εξαγωγή και εκτύπωση στην οθόνη του υπολογιστή ιστοπικών χαρτών, δηλαδή δυσδιάστατων απεικονίσεων της κατανομής ισότοπων χημικών στοιχείων με μορφή εικόνων σε επίπεδα του γκρι, ή με ψευδοχρώματα, τις οποίες μετά μπορούμε να επεξεργαστούμε όπως επεξεργαζόμαστε αριθμούς σε ένα λογιστικό φύλλο. Δηλαδή, μπορούμε πλέον να απεικονίσουμε σε νέους χάρτες αναλογίες στοιχείων και ισότοπων, τέτοιες π.χ. που να βοηθούν στην γεωχημική ερμηνεία. Μπορούμε να κάνουμε διορθώσεις με βάση δείγματα αναφοράς αλλά και με ένα σύνολο διαγραμμάτων και ιστογραμμάτων να διερευνήσουμε τα αποτελέσματα των μετρήσεών μας (data mining) και να



ΣΧΗΜΑ 3: Παρεμβολές μάζας του ^{26}Mg .

FIGURE 3: Mass interference of ^{26}Mg .

εξάγουμε σχέσεις που οδηγούν σε συμπεράσματα γεωχημικού και πετρολογικού ενδιαφέροντος αλλά σίγουρα και τεχνολογικού. Εργαλεία όπως ο καθορισμός μασκών μας βοηθά στο να διαχωρίζουμε και να ορίζουμε φάσεις εξερευνώντας σε λεπτομέρεια την σύστασή τους με το αντίστοιχο εργαλείο υπολογισμού της στοιχειομετρίας της κάθε φάσης που περιλαμβάνεται στο παραπάνω λογισμικό.

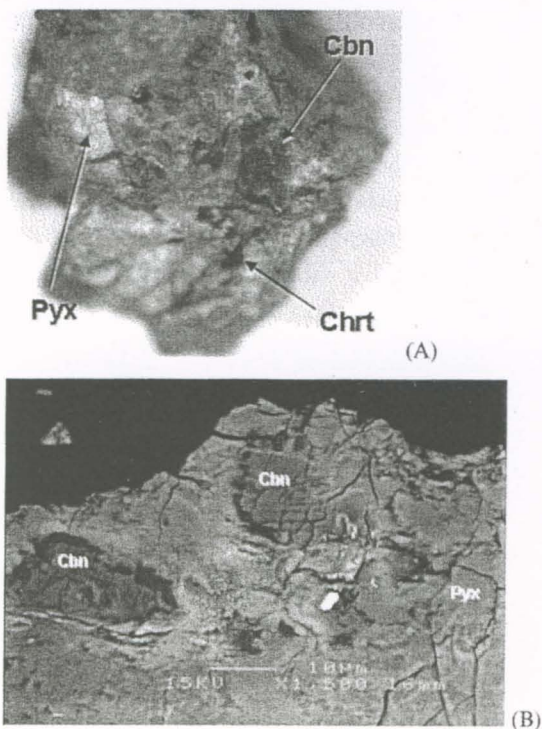
Παραδείγματα εφαρμογών σε δεδομένα από τον μετεωρίτη Allan Hills 84001

Ο μετεωρίτης Allan Hills 84001 (Σχήμα 4) βρέθηκε στην Ανταρκτική. Καταχωρήθηκε στην ομάδα των μετεωριτών που προέρχονται από το Άρη το 1994 (Mittlefehldt, 1994). Είναι ορθοπυροξενίτης με χρωμίτη, μασκελυνίτη και μικρές ποσότητες αυγίτη, ολιβίνη, απατίτη, σιδηροπυρίτη. Θεωρείται ότι είναι cumulus πέτρωμα που περιέχει πολύ μικρές

ποσότητες ενδομάζας και κρυσταλλώθηκε πριν 4.5 εκατομμύρια χρόνια στην επιφάνεια του Άρη. Επίσης περιέχει ανθρακικά ορυκτά σε ποσοστό περίπου 1% σε όγκο που γεμίζουν ρωγμές του πετρώματος και σχηματίστηκαν πολύ αργότερα από την κρυστάλλωσή του, περίπου πριν 3.6 εκατομμύρια χρόνια. Στην γη έπεσε πριν 13,000 περίπου χρόνια. Έγινε ιδιαίτερα γνωστός στην επιστημονική κοινότητα και περαιτέρω, όταν από τους McKay *et al* (1996) δημοσιεύτηκε ότι τα ανθρακικά σφαιροειδή συσσωματώματα (globules) περιέχουν απολιθωμένες δομές που μοιάζουν με βακτήρια ή περιέχουν μαγνητίτη που προέρχεται από βακτήρια. Βρέθηκαν μάλιστα και οργανικά μόρια βιογενούς προέλευσης, τα λεγόμενα PAHs (πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες) που παρουσιάζονταν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα ανθρακικά. Σύμφωνα με τους McKay *et al* (1996), δεν αποτελούν μόλυνση από την γη αλλά είναι εξωγήινης προέλευσης.

Κάθε συσσωμάτωμα ανθρακικών στην βιβλιογραφία ονομάζεται ροζέτα (rosette) και παρουσιάζει ζώνωση. Η κύρια σύστασή τους μεταβάλλεται μεταξυ σιδηρούχου μαγνησίτη και μαγνησίτη στα περιθώρια, τα οποία μάλιστα περιέχουν και νανοκρυστάλλους είτε μαγνητίτη είτε μαγνητοπυρίτη (pyrrhotite). Αποτελούνται από τουλάχιστον δύο γενεές εναπόθεσης, αυτή των συσσωματωμάτων με συστάσεις σιδηρούχου μαγνησίτη και μαγνησίτη στα περιθώρια και μια δεύτερη, διαφορετικού σχηματισμού, που είναι αγκεριτικής σύστασης και βρίσκεται σε σύμφυση με γυαλί (Eiler *et al*, 2002). Οι γνώμες για την θερμοκρασία σχηματισμού των ανθρακικών κυμαίνονται μεταξύ υψηλών θερμοκρασιών, της τάξης των 700 °C (Mittlefehldt, 1994) μέχρι και πολύ χαμηλών θερμοκρασιών, δηλαδή σε εβαποριτικές συνθήκες (Mcsween & Harvey, 1998). Πρόσφατες μελέτες με ισότοπα οξυγόνου έδειξαν πολύ χαμηλές τιμές $\delta^{18}\text{O} = -10\%$, που μπορούν να εξηγηθούν από την μεταφορά και εναπόθεση αυτών μέσω υδρατιμών της ατμόσφαιρας (Holland *et al*, 2005). Αυτό βέβαια ίσως σημαίνει ότι η ηλικία σχηματισμού των ανθρακικών είναι πολύ παλαιότερη από 3.6 εκατομμύρια χρόνια, όταν ακόμη ο πλανήτης ήταν θερμός και είχε ατμόσφαιρα.

Στα πλαίσια της παρούσης εργασίας χρησιμοποιήθηκε η τεχνική TOF-SIMS για τον προσδιορισμό της κατανομής κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων που θα μας ήταν χρήσιμα για την ερμηνεία σχηματισμού των ανθρακικών. Επίσης, θα προσπαθήσουμε να βρούμε στα φάσματά μας ενδείξεις για PAHs. Το όργανο που χρησιμοποιήσαμε ανήκει στο πανεπι-



ΣΧΗΜΑ 4: (A): φωτογραφία από οπτικό μικροσκόπιο ενός από τα κομμάτια του μετεωρίτη ALH84001 (Cbn=ανθρακικό [πολύ σκούρο γκρι], Chrt=χρωμίτης [μαύρο], Pyx=πυροξένος [ανοιχτό έως ενδιάμεσο γκρι]). (B): Εικόνα οπισθοσκέδασης (backscattering) από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Cbn=Ανθρακικό υλικό, Chrt=χρωμίτης, Pyx=Πυροξένος

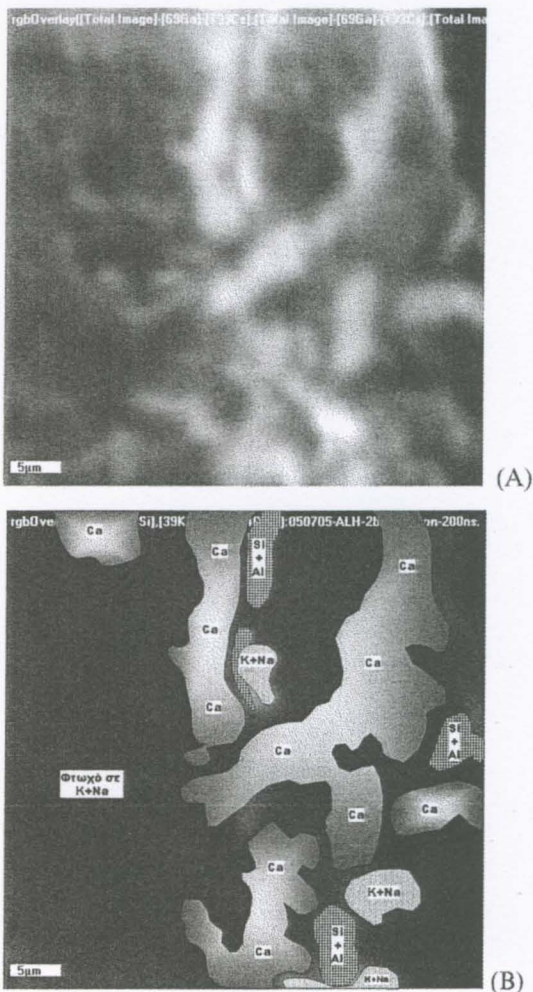
FIGURE 4: (A): optical image of a grain of ALH84001 meteorite (Cbn=carbonate [very dark], Chrt=chromite [black], Pyx=pyroxene [light to intermediate grey colour]). (B): Backscattered SEM image. Cbn=carbonate, Chrt=chromite, Pyx=pyroxene.

σπῆμιο του Μάντσεστερ, Αγγλίας. Βασίζεται στον σχεδιασμό BioTOF (Braun *et al*, 1998) αλλά έχει τροποποιηθεί για χρήση σε γεωλογικά δείγματα γενικότερα, ειδικότερα δε σε δείγματα μετεωριτών και για την μελέτη κοσμικής σκόνης (Henkel *et al*, 2006). Έχει πρωτογενή δέσμη γαλλίου (Ga^+) που παράγεται από ιοντική πηγή της IonOptika (Southampton, UK). Το συγκεκριμένο όργανο έχει τροποποιημένο το σύστημα παραγωγής ιοντικών παλμών που δίνουν την δυνατότητα να παράγονται παλμοί διάρκειας μικρότερης των 20ps (στην παρούσα εργασία δεν χρησιμοποιήθηκε το σύστημα αυτό, οπότε η διάρκεια παλμών ήταν 200ps). Ο φασματογράφος μάζας βασίζεται στον R500 της Kore Technology (Ely, UK) και είναι τύπου ανάκλασης δύο βαθμίδων (two-stage reflectron). Ο συλλέκτης είναι ένας MCP (Multi-channel plate) όπου εφαρμόζεται ρεύμα τάσης $\pm 2.5kV$.

Τα δείγματα πρώτα μελετήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Οι εικόνες οπισθοσκέδασης που πάρθηκαν με αυτό χρησιμοποιήθηκαν για τον προσανατολισμό των δειγμάτων στο φασματόμετρο. Τα δείγματα μπορεί να είναι σε οποιαδήποτε μορφή αρκεί η επιφάνεια να είναι σιλπνή και επιμεταλλωμένη (συνήθως με άνθρακα) για να είναι αγωγίμη. Αρχικά έγινε καθαρισμός της επιφάνειας με συνεχή δέσμη ιόντων Ga^+ από την επικάλυψη άνθρακα αλλά και από τα προσκολλημένα στην επιφάνεια μόρια από την επαφή του δείγματος με την ατμόσφαιρα. Η ανάλυση μπορεί να αρχίσει όταν πλέον η εικόνα δευτερογενών ιόντων που παίρνουμε δείχνει κάποια σχηματικά χαρακτηριστικά με καλή χρωματική αντίθεση (contrast). Έχουμε πάρει ιοντικούς χάρτες δύο διαστάσεων με ανάλυση 256×256 σημεία. Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε για την ανάκτηση των δεδομένων είναι το BioTOF (που αναπτύχθηκε για το ομώνυμο σύστημα, Braun *et al*, 1998) και για την επεξεργασία το spaceTOF (Chatzitheodoridis *et al*, 2005).

Η πρώτη επεξεργασία που κάνουμε είναι να προσθέσουμε όλα τα ιόντα του φάσματος για το κάθε σημείο ανάλυσης του χάρτη ώστε να πάρουμε τον συνολικό ιοντικό χάρτη που μοιάζει πολύ με την εικόνα οπισθοσκέδασης που παίρνουμε από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Ειδικά για την εικόνα που παρουσιάζουμε στο Σχήμα 5Α, από το άθροισμα αυτό έχουμε αφαιρέσει τον χάρτη των ιόντων $^{69}Ga^+$, που αντιστοιχεί στην δέσμη με την οποία αναλύουμε (πρωτογενής δέσμη), και τον χάρτη του $^{133}Cs^+$, που αντιστοιχεί σε ιόντα πρωτογενούς δέσμης από άλλο όργανο φασματογράφου μάζας με

το οποίο αναλύσαμε το δείγμα μας σε προηγούμενη εργασία. Η διεργασία βέβαια αυτή μπορεί να επεκταθεί αφαιρώντας ιόντα και αποκαλύπτοντας συνεχώς χάρτες κατανομών που μπορούν να μας βοηθήσουν στην έρευνα. Στο ίδιο σχήμα (Σχήμα 5B) βλέπουμε μια σύνθεση χαρτών κατανομής που δείχνει τρεις βασικές φάσεις στο δείγμα μας: α) την πλούσια σε ασβέστιο ανθρακική φάση (Ca), β) την πλούσια σε αργίλιο και πυρίτιο (Si+Al), και γ) την πλούσια σε αλκάλια (K+Na). Ο χάρτης αυτός, που κανονικά το λογισμικό παράγει σε τριχρωμία, δείχνει ότι υπάρχει μια καθαρή διάκριση των φάσεων μεταξύ τους. Οι περιοχές που συμβολίζουμε με Si+Al αντιστοιχεί σε ύελο με αρκετή ανομοιογένεια στον χημισμό της.

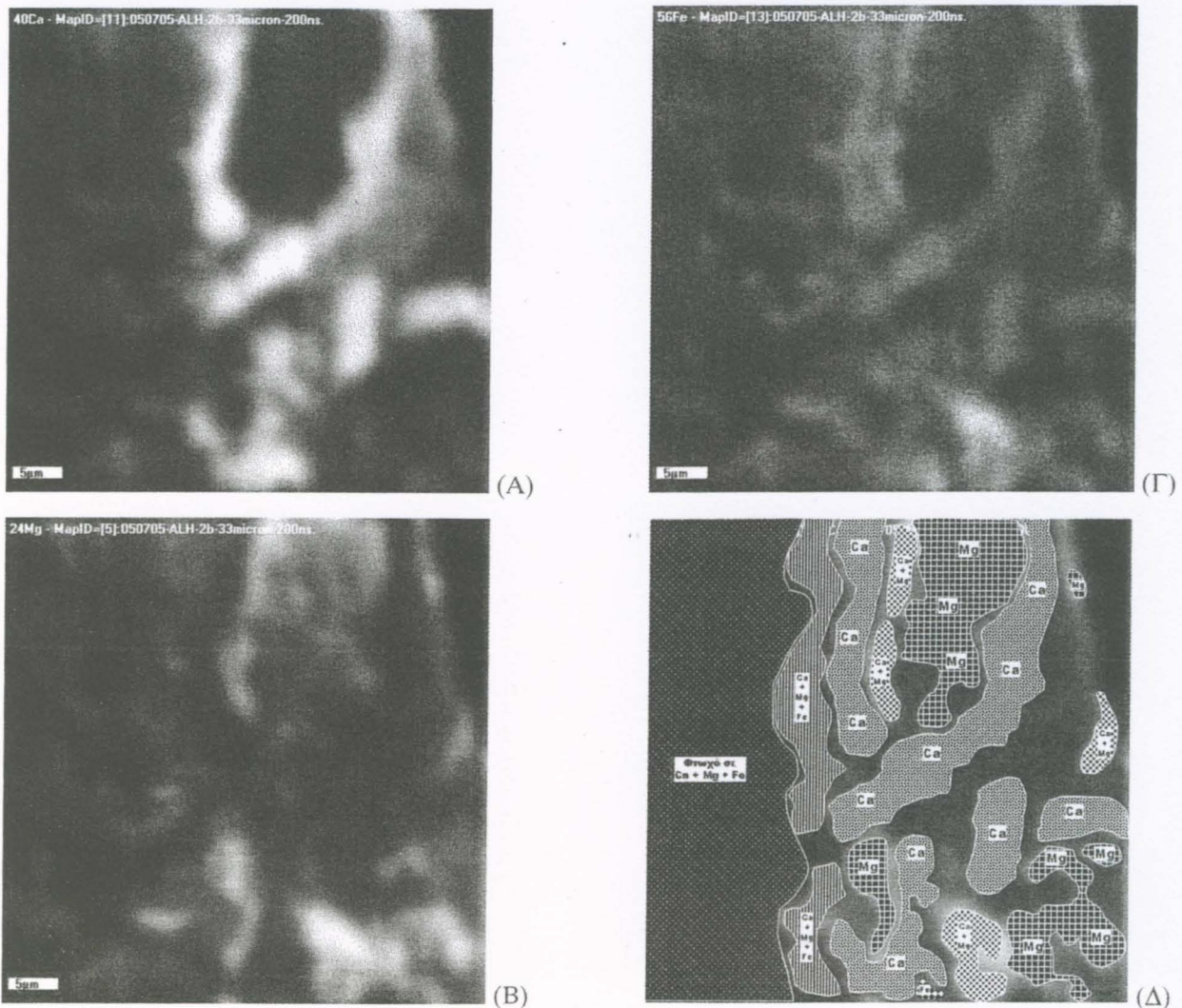


ΣΧΗΜΑ 5: (Α): Χάρτης κατανομής του συνόλου των ιόντων του φάσματος πλην του $^{69}Ga^+$ και $^{133}Cs^+$. (Β): Σύνθεση των $^{27}Al+^{28}Si$, $^{39}K+^{23}Na$ και ^{40}Ca (το λογισμικό παράγει τους χάρτες αυτούς σε τριχρωμία RGB).
 FIGURE 5: (A): Distribution map of the total ion image with $^{69}Ga^+$ and $^{133}Cs^+$ removed. (B): An overlay of the $^{27}Al+^{28}Si$, $^{39}K+^{23}Na$ and ^{40}Ca isotopic maps (the software actually produces this map in three colours -RGB).

Στο Σχήμα 6 βλέπουμε την κατανομή των ισοτόπων τριών κύριων στοιχείων (^{40}Ca , ^{24}Mg και ^{56}Fe) και την σύνθεσή τους σε μια εικόνα. Είναι εμφανές ότι δύο ανθρακικές φάσεις παρουσιάζουν ζώνωση ενώ ο σίδηρος φαίνεται να βρίσκεται σχεδόν στην ίδια περιεκτικότητα και στις δύο από αυτές. Μεταξύ των ζωνών αυτών υπάρχει μια επιπλέον λεπτή ζώνη όπου ο σίδηρος είναι σε πολύ μικρή περιεκτικότητα και αντιστοιχεί στην επαφή με φάση πλούσια σε πυρίτιο και αργίλιο που εμπλουτίζεται σε αλκάλια όσο προχωρούμε προς το μαγνησιούχο ανθρακικό (Σχήμα 5B). Αυτή η ζώνη είναι και πάλι αυτή της υέλου.

Το Σχήμα 7A παρουσιάζει την κατανομή της αναλογίας $(^{24}\text{Mg}+^{56}\text{Fe})/^{56}\text{Fe}$ όπου τα πιο φωτεινά σημεία είναι εκεί που το ^{24}Mg βρίσκεται συγκριτικά

με όλα τα σημεία στο χάρτη σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα. Από τον χάρτη διακρίνουμε τρεις περιοχές: α) την περιοχή με μαύρο που ταυτίζεται με την περιοχή που είναι πολύ πλούσια σε ασβέστιο (όπως φαίνεται στον χάρτη 6A), β) μια περιοχή ενδιάμεσων τιμών που ταυτίζεται με την περιοχή που περιέχει Si, Al και αλκάλια και είναι η φάση της υέλου, και γ) μια εσωτερική περιοχή, που είναι μικρότερη της περιοχής που ο χάρτης του ^{24}Mg δείχνει, και είναι πολύ πλούσια σε μαγνήσιο και αντιστοιχεί στην περιοχή του μαγνησίτη. Αντίστοιχα στο Σχήμα 7B φαίνεται ο χάρτης κατανομής της αναλογίας $(^{24}\text{Mg}+^{40}\text{Ca})/^{24}\text{Mg}$ και εδώ διακρίνουμε την απότομη επαφή της ασβεστούχας ανθρακικής φάσης με τον πυρόξενο (αριστερά), ο οποίος παρουσιάζει και μια ζώνη απεμπλουτισμού σε ασβέ-

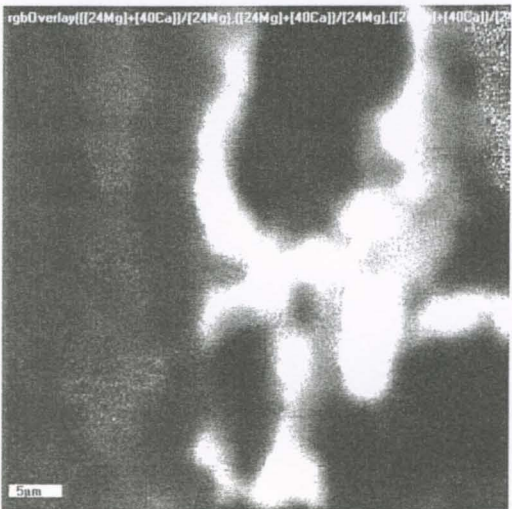


ΣΧΗΜΑ 6: Ιοντικοί χάρτες των στοιχείων ^{40}Ca (A), ^{24}Mg (B) και ^{56}Fe (Γ). Κάτω και δεξιά (Δ) βλέπουμε την σύνθεση των προηγούμενων (σχηματικά από σύνθεση τριχρωμίας RGB).

FIGURE 6: Ion maps of the isotopes ^{40}Ca (A), ^{24}Mg (B) and ^{56}Fe (Γ). Image (Δ) shows the overlay of the previous three images (shown here schematically instead of RGB).



(A)



(B)

ΣΧΗΜΑ 7: (A): χάρτης κατανομής της αναλογίας $(^{24}\text{Mg}+^{56}\text{Fe})/^{56}\text{Fe}$. (B): χάρτης κατανομής της αναλογίας $(^{24}\text{Mg}+^{40}\text{Ca})/^{24}\text{Mg}$

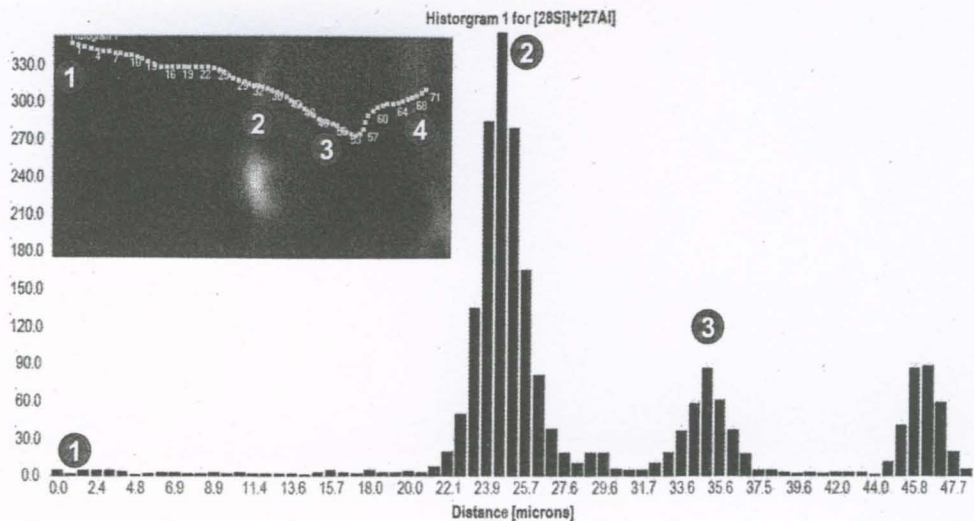
FIGURE 7: (A): distribution map of the isotopic ratio $(^{24}\text{Mg}+^{56}\text{Fe})/^{56}\text{Fe}$. (B): distribution map of the isotopic ratio $(^{24}\text{Mg}+^{40}\text{Ca})/^{24}\text{Mg}$.

στιο (σκοτεινότερο γκρι μεταξύ του πυρόξενου και του ανθρακικού), καθώς και την απότομη επαφή με την ύελο (π.χ. δεξί όριο του αριστερού ποδιού της άσπρης περιοχής). Ωστόσο η επαφή με το μαγνησιούχο ανθρακικό δεν φαίνεται να είναι πολύ απότομη (όρια του δεξιού ποδιού της άσπρης περιοχής).

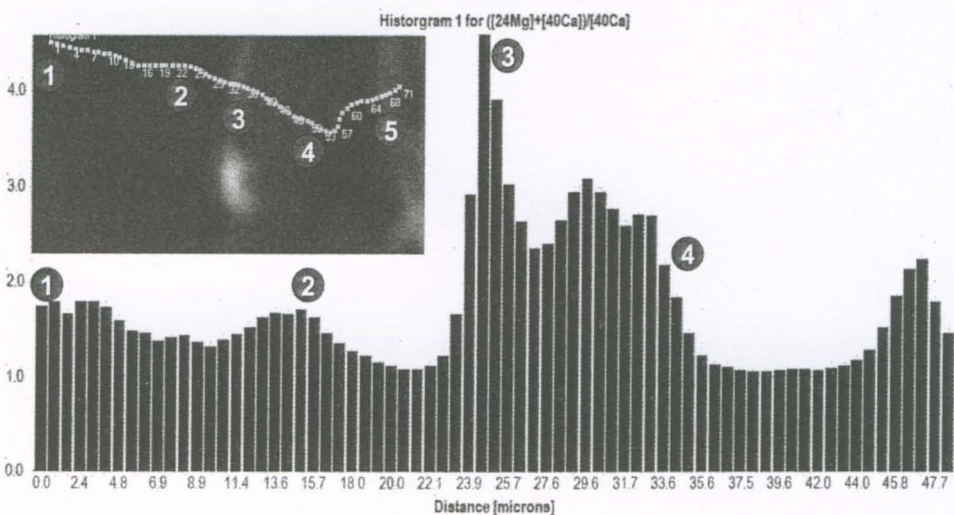
Στο Σχήμα 8A φαίνεται ένα ιστόγραμμα από ένα προφίλ (ένθετο) που προσπαθεί να ξεκαθαρίσει την σχέση των διαφορετικών φάσεων με βάση το άθροισμα των $^{28}\text{Si}+^{27}\text{Al}$: αριστερά και στην περιοχή του συμβόλου (1) είναι ο πυρόξενος, ο οποίος βρίσκεται σε απευθείας επαφή με την ασβεστιτική ανθρακική φάση. Στην περιοχή (2) φαίνεται η φάση ύελου που

βρίσκεται μεταξύ των δύο ανθρακικών φάσεων ενώ πυριτικό υλικό φαίνεται να υπάρχει και μεταξύ της επαφής των ανθρακικών στα σημεία (3) και (4). Αντίστοιχα το Σχήμα 8B δείχνει το ιστόγραμμα $(^{24}\text{Mg}+^{40}\text{Ca})/^{40}\text{Ca}$ του ίδιου προφίλ όπου φαίνεται η σχετικά σταθερή αναλογία στον πυρόξενο, σημεία (1) έως (2). Στην περιοχή του ασβεστιτικού ανθρακικού έχουμε χαμηλές τιμές που εκτινάσσονται στην λεπτή ζώνη της ύελου (3), που το μαγνήσιο βρίσκεται σε υψηλές περιεκτικότητες. Στην περιοχή μεταξύ (4) και (5) έχουμε μια ομαλή μείωση της αναλογίας, εκεί δηλαδή που είναι το πλούσιο σε μαγνήσιο ανθρακικό. Ο συσχετισμός των δύο ιστογραμμάτων με τις πληροφορίες που πήραμε από τους προηγούμενους χάρτες κατανομών, δείχνουν ότι πιθανότατα η ασβεστιτική ανθρακική φάση προϋπήρχε της μαγνησιούχας ανθρακικής, η οποία εναποτέθηκε μαζί με την ύελο σε υψηλότερες θερμοκρασίες με την μορφή υδροθερμικών διαλυμάτων.

Στο Σχήμα 9 φαίνονται δύο χάρτες οι οποίοι παρουσίαζαν πολύ χαμηλές εντάσεις και τους έχουμε επεξεργαστεί με μια λειτουργία του λογισμικού που την ονομάζουμε “gravity map” ενισχύοντας τα χρώματα του χάρτη στις πλούσιες περιοχές του. Έτσι στο Σχήμα 9A φαίνεται η κατανομή του ^7Li το οποίο φαίνεται να ταυτίζεται απόλυτα με την περιοχή που αντιστοιχεί στο μαγνησιούχο ανθρακικό και την ύελο. Αυτό ίσως δείχνει πράγματι την ύπαρξη υδροθερμικών διαλυμάτων που μετακίνησαν το ανθρακικό και παράλληλα εναπόθεσαν και την ύελο. Στο Σχήμα 9B, έχουμε έναν άλλο χάρτη κατανομής, επίσης επεξεργασμένο με την ίδια λειτουργία, ο οποίος φαίνεται να ταυτίζεται απόλυτα με την περιοχή του ασβεστιτικού ανθρακικού. Η μάζα που αντιστοιχεί σε αυτόν τον χάρτη είναι τα 115amu που συνήθως είναι κάποιος πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας PAH. Κατά την μελέτη των φασμάτων οι ενδείξεις που βρήκαμε για την ύπαρξη άλλων PAH μόνο ο 115 δείχνει μια ξεκάθαρη κατανομή, οι άλλοι φαίνεται να είναι διασκορπισμένοι στην επιφάνεια. Βέβαια είναι πολύ πιθανό λόγω της επεξεργασίας για την κατασκευή της τομής να έχουν κατανεμηθεί σε όλη την επιφάνεια ή και μολυνθεί, συνεπώς είναι δύσκολο να καταλήξουμε σε ένα συμπέρασμα μόνο από την κατανομή της μάζας 115amu. Η εικόνα βέβαια θα ξεκαθάριζε εάν βομβαρδίζαμε την επιφάνεια για μεγάλο χρονικό διάστημα ώστε να απομακρύνουμε τις μολυσμένες περιοχές, αποκαλύπτοντας βαθύτερα στρώματα του δείγματος.



(A)



(B)

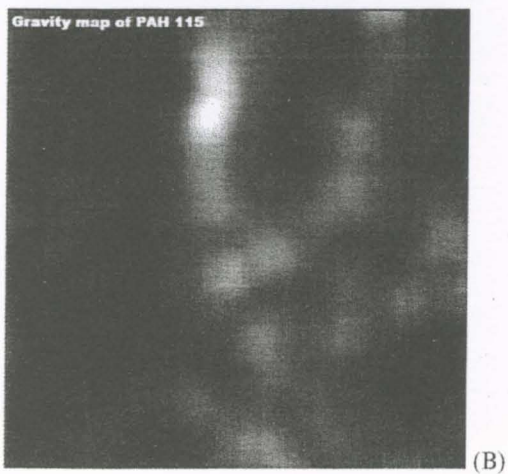
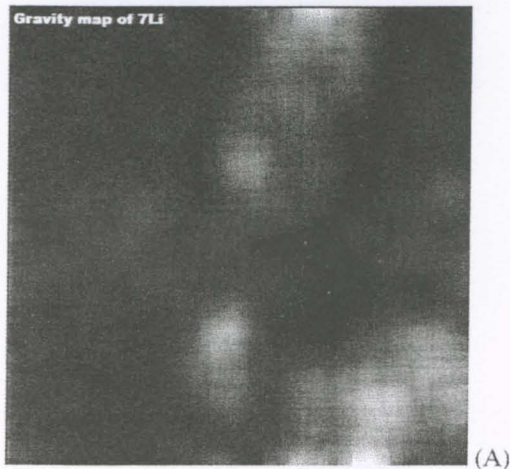
ΣΧΗΜΑ 8: Επάνω (A): Ιστογράμμο σύστασης $^{28}\text{Si}+^{27}\text{Al}$ από το προφίλ που φαίνεται στο ένθετο. Κάτω (B): Ιστογράμμο της αναλογίας $(^{24}\text{Mg}+^{40}\text{Ca})/^{40}\text{Ca}$. Και στα δύο διαγράμματα οι αριθμοί ταυτίζουν τα βασικότερα σημεία μεταξύ του προφίλ (στο ένθετο) και του ιστογράμματος.

FIGURE 8: Top image (A): Histogram of the $^{28}\text{Si}+^{27}\text{Al}$ composition of the profile shown in the inset. Bottom image (B): Histogram of the ratio $(^{24}\text{Mg}+^{40}\text{Ca})/^{40}\text{Ca}$. On both diagrams the numbers in circles indicate matching points between the histogram and the ion map.

Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία γίνεται μια εισαγωγή σε μια μοντέρνα για τις γεωλογικές επιστήμες τεχνική που στο μέλλον μπορεί να αντικαταστήσει σε πολλές εργασίες το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Προς το παρόν, τέτοια όργανα με πολύ μεγάλη αναλυτική διακριτικότητα κατά μάζα αναπτύσσονται και χρησιμοποιούνται σε εξειδικευμένα εργαστήρια. Βέβαια, είναι διαθέσιμα και στο εμπόριο, ωστόσο μετά την αγορά τους απαιτείται η ανάπτυξη μεθοδολογιών για την ανάκτηση ποιοτικών ή ποσοτικών αποτελεσμάτων. Σε αυτό βοηθάει σημαντικά η ανά-

πτυξη δειγμάτων αναφοράς με χημικές συστάσεις επιλεγμένες έτσι ώστε να καλύπτουν το εύρος των δειγμάτων που συνήθως αναλύουμε, το καθορισμό παραμέτρων σχετικής ευαισθησίας (RSF) αλλά και λογισμικού που να μπορεί εύκολα να χειρίζεται τον μεγάλο όγκο πληροφοριών και να κάνει αυτόματα τις απαραίτητες κανονικοποιήσεις ή διορθώσεις. Τέλος χρειάζονται πλήρεις βάσεις δεδομένων με όλα τα ισότοπα των στοιχείων καθώς και όλα τα πιθανά μοριακά θραύσματα που παρεμβάλλονται στην μάζα των ατομικών. Η βάση αυτή πρέπει να περιλαμβάνει και πληροφορίες που βοηθούν στην



ΣΧΗΜΑ 9: (A): χάρτης κατανομής του ιχνοστοιχείου ${}^7\text{Li}$ (επεξεργασμένος). (B): χάρτης κατανομής της μάζας 115amu (επεξεργασμένος).

FIGURE 9: (A): distribution isotopic map of the trace element ${}^7\text{Li}$ (smoothed). (B): distribution map of the mass 115amu (processed).

ερμηνεία για την προέλευση των θραυσμάτων αυτών γιατί μπορούν να αποτελούν σημαντικούς δείκτες βιολογικού ενδιαφέροντος (biosignatures). Τα αποτελέσματα που παίρνουμε αποτελούν μια ψηφιοποιημένη εικόνα της ύλης του δείγματος, που μπορεί κάθε στιγμή να αναπαραχθεί με διάφορους τρόπους που να βοηθούν στην διάκριση των χημικών σχέσεων οι οποίες θα οδηγήσουν σε ερμηνείες για την γένεση και εξέλιξη του υλικού. Το παράδειγμα εφαρμογής στον μετεωρίτη ALH84001 δείχνει ότι μπορούμε να πάρουμε σημαντική πληροφορία που θα βοηθήσει στην ερμηνεία για την γένεση και εξέλιξη του υλικού. Αυτό όμως μπορεί να επιτευχθεί μόνο με ικανά λογισμικά που μπορούν να υποστηρίξουν πολύπλοκους χειρισμούς σε δεδομένα τριών (XYT) ή τεσσάρων (XYZT) διαστάσεων. Ένα τέτοιο πρόγραμμα είναι και το spaceTOF που χρησιμοποιήσαμε (Chatzitheodoridis *et al*, 2005) και το οποίο βρίσκεται σε συνεχή ανάπτυξη. Ο συνδυασμός αυτού με ένα όργανο υψηλής αναλυτικής ικανότητας αλλά ταυτόχρονα και της δημιουργίας μιας βάσης δεδομένων με δείκτες σχετικής ευαισθησίας μπορεί στο μέλλον να οδηγήσει σε μια μεθοδολογία που δεν θα απαιτεί πλέον την συχνή χρήση δειγμάτων αναφοράς, κάνοντας την μέθοδο αυτή το απόλυτο πλέον εργαλείο και για τον γεωεπιστήμονα και γενικότερα τον τεχνολόγο ορυκτού πλούτου.

- BRAUN R.M., P. BLENKINSOPP, S.J. MULLOCK, C. CORLETT, K.F. WILLEY, J.C. VICKERMAN, N. WINOGRAD, (1998), "Performance characteristics of a chemical imaging time-of-flight mass spectrometer", *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, vol. 12, pp. 1246-1252.
- CHATZITHEODORIDIS E., G. KIRIAKIDIS, I. LYON, (2002), "Chapter 13: Secondary ion mass spectrometry and its application to thin film characterisation", in *Handbook of Thin Film Materials, volume 2: Characterisation and Spectroscopy of Thin Films*, H.S. Nalwa (editor), pp. 637-683. Academic Press 2002.
- CHATZITHEODORIDIS E., LYON I.C., VGENOPOULOS A., (2005), "Interactive geochemistry in the micro- and submicron scale: a visual software tool for ion map extraction, manipulation and analysis from TOF-SIMS spectra", *IMA05: The 4th International Conference on Instrumental Methods of Analysis, Modern Trends and Applications, held in Iraklion, Crete, Greece, 2-6 October 2005*.
- EILER J.M., VALLEY J.W., GRAHAM C.M., FOURNELLE J., (2002), "Two populations of carbonate in ALH84001: Geochemical evidence for discrimination and genesis", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 66, pp. 1285-1303.
- HENKEL T., TIZARD J., BLAGBURN D., LYON I., (2006), "Interstellar dust laser explorer (IDLE): A new instrument for submicron analyses of stardust-quantification of laser SNMS", *Applied Surface Science*, vol. 252, pp. 7117-7119.
- HOLLAND G., J.M. SAXTON, I.C. LYON, G. TURNER, (2005), "Negative $\delta^{18}\text{O}$ values in Allan Hills 84001 carbonate Possible evidence for water precipitation on mars", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 69, pp. 1359-1369.
- MCKAY D.S., GIBSON E.K., THOMASKEPRTA K.L., VALI H., ROMANEK C.S., CLEMETT S.J., CHILLIER X.D.F., MAECHLING C.R., ZARE R.N., (1996), "Search for past life on Mars: Possible relic biogenic activity in Martian meteorite ALH84001", *Science*, vol. 273, pp. 924-930.
- MCSWEEN H.Y., HARVEY R.P., (1998), "An evaporation model for formation of carbonates in the ALH84001 Martian meteorite", *International Geology Review*, vol. 40, pp. 774-783.
- MITTFEHLDT D.W., (1994), "ALH84001, A Cumulate Orthopyroxenite Member of The Martian Meteorite Clan", *Meteoritics*, vol. 29, pp. 214-221.
- STEPHAN T., (2001), "TOF-SIMS in cosmochemistry", *Planetary and Space Science*, vol. 49, pp. 859-906.



MINERAL WEALTH

ISSN 0253 - 9462

THE QUARTERLY PUBLICATION OF THE SCIENTIFIC SOCIETY OF THE MINERAL WEALTH TECHNOLOGISTS

JANUARY - MARCH 2008

No 146

OWNER

THE SCIENTIFIC SOCIETY OF THE
MINERAL WEALTH TECHNOLOGISTS

BOARD OF DIRECTORS

G. CANELLOPOULOS	President
N. APOSTOLIDIS	General Secretary
M. STAMATAKIS	Treasurer
G. ANASTASSAKIS	Member
G. APOSTOLOPOULOS	Member

EDITOR

GEORGIOS ANASTASSAKIS
4, MAGNESIAS STR., GR 112 51 ATHENS

DIRECTOR

G. CANELLOPOULOS

EDITOR'S COMMITTEE

C. SAKKAS
N. APOSTOLIDIS
A. KELEPERTSIS

ADDRESS

4, MAGNESIAS STR., GR 112 51 ATHENS
TEL./FAX: 210 8234695
TEL.: 210 8643649 - 210 6201561
E-mail: info@eetop.gr
CODE: 1521

PRINTED BY

SPECTRUM GRAPHIC ARTS LTD
43-49 ATHINAS STR., KALLITHEA, TEL.: 9411040

SUBSCRIPTION RATES INLAND €

Individuals	30,00
Students	15,00
Private and other companies	40,00
Organizations, Banks, S.A.	60,00
Price per copy	10,00

SUBSCRIPTION RATES ABROAD US \$ €

Individuals	115,00	100,00
Companies	220,00	200,00

• The scientific articles published in "Mineral Wealth" have been approved by the magazine's "Review Committee" that is composed of eminent greek and foreign scientists of high prestige.

- The articles express the writers' views.
- Original articles, published or not, are not returnable to the writers.
- Material published in "Mineral Wealth" may not be reproduced without prior permission from "M.W."

TABLE OF CONTENTS

	Page
– EDITORIAL	4
– K. KAVOURIDIS <i>The impact of large-scale failure of the external waste dump at the South Field mine. Crisis management and cost for the stabilization of the failure</i>	7
– P.O. ADEBAYO, F. ADENIKE <i>Mineralogical-Petrological study of rocks in Olode area, Ibadan, southwestern Nigeria</i>	25
– E. CHATZITHEODORIDIS, I. LYON, A. GODELITSAS, M. SAMOUCHOS, A. VGENOPOULOS <i>TOF-SIMS mass spectroscopy: Applications in Mineralogy, Petrology and Cosmochemistry</i>	37
– G.O. ADEYEMI, E.V. EGHOMWANRE, A.J. FOLORUNSO <i>Engineering geological evaluation of samples of banded gneiss around Ibadan, southwestern Nigeria</i>	51
– Z. AGIOUTANTIS <i>International Mining Review</i>	57
– CH. TOMPOULGLOU <i>Monitoring of innovation trends</i>	63
– News	67
– Letters	71

Cover illustration:

Antimony
from Kapnik area, Romania
(G. Papadokotsolis' collection).

ΟΡΥΚΤΟΣ ΠΛΟΥΤΟΣ



ISSN 0253 - 9462

ΤΡΙΜΗΝΙΑΙΑ ΕΚΔΟΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗΣ ΕΤΑΙΡΕΙΑΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΩΝ ΟΡΥΚΤΟΥ ΠΛΟΥΤΟΥ

ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ - ΜΑΡΤΙΟΣ 2008

No 146

ΙΔΙΟΚΤΗΤΗΣ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΩΝ ΟΡΥΚΤΟΥ ΠΛΟΥΤΟΥ

ΔΙΟΙΚΟΥΣΑ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Γ. ΚΑΝΕΛΛΟΠΟΥΛΟΣ	Πρόεδρος
Ν. ΑΠΟΣΤΟΛΙΔΗΣ	Γ. Γραμματέας
Μ. ΣΤΑΜΑΤΑΚΗΣ	Ταμίας
Γ. ΑΝΑΣΤΑΣΑΚΗΣ	Μέλος
Γ. ΑΠΟΣΤΟΛΟΠΟΥΛΟΣ	Μέλος

ΕΚΔΟΤΗΣ

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΑΝΑΣΤΑΣΑΚΗΣ
ΜΑΓΝΗΣΙΑΣ 4, 112 51 ΑΘΗΝΑ

ΔΙΕΥΘΥΝΤΗΣ

Γ. ΚΑΝΕΛΟΠΟΥΛΟΣ

ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Κ. ΣΑΚΚΑΣ
Ν. ΑΠΟΣΤΟΛΙΔΗΣ
Α. ΚΕΛΕΠΕΡΤΖΗΣ

ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ

ΜΑΓΝΗΣΙΑΣ 4, 112 51 ΑΘΗΝΑ
ΤΗΛ./FAX: 210 8234695
ΤΗΛ.: 210 8643649 - 210 6201561
E-mail: info@eetop.gr
ΚΩΔΙΚΟΣ: 1521

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΤΥΠΟΓΡΑΦΕΙΟΥ

ΣΠΕΚΤΡΟΥΜ ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΤΕΧΝΕΣ Ε.Π.Ε.
ΑΘΗΝΑΣ 43-49, ΚΑΛΛΙΘΕΑ, ΤΗΛ.: 9411040

ΣΥΝΔΡΟΜΕΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥ

€	
Ιδιώτες	30,00
Φοιτητές	15,00
Προσωπικές Εταιρίες, ΕΠΕ κ.λπ.	40,00
Ανώνυμες Εταιρίες, Τράπεζες, Οργανισμοί κ.λπ.	60,00
Τιμή τεύχους	10,00

ΣΥΝΔΡΟΜΕΣ ΕΞΩΤΕΡΙΚΟΥ

US \$	€
Ιδιώτες	115,00 100,00
Εταιρίες	220,00 200,00

• Οι δημοσιευόμενες επιστημονικές εργασίες έχουν εγκριθεί από την "Review Committee" του Ο.Π. που αποτελείται από διακεκριμένους και αδιαμφισβήτητου κύρους Έλληνες και ξένους επιστήμονες.

• Τα άρθρα εκφράζουν τις απόψεις των συγγραφέων.

• Πρωτότυπα εργασιών, δημοσιευμένων ή μη, δεν επιστρέφονται στους συγγραφείς.

• Δεν επιτρέπεται καμμία αναδημοσίευση από τον «ΟΡΥΚΤΟ ΠΛΟΥΤΟ» χωρίς την προηγούμενη γραπτή άδεια του περιοδικού.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
– ΑΠΟΨΕΙΣ	5
– Κ. ΚΑΒΟΥΡΙΔΗΣ Η μεγάλης κλίμακας κατολίσθηση στην εξωτερική απόθεση του ορυχείου Νότιου Πεδίου. Η διαχείριση της κρίσης και το κόστος σταθεροποίησης της κατολίσθησης ..	7
– Ρ.Ο. ΑΔΕΒΑΥΟ, F. ΑΔΕΝΙΚΕ Ορυκτολογική-Πετρολογική μελέτη πετρωμάτων στην περιοχή Olode, Ibadan, νοτιοδυτική Νιγηρία	25
– Η. ΧΑΤΖΗΘΕΟΔΩΡΙΔΗΣ, Ι. LYON, Α. ΓΚΟΝΤΕΛΙΤΣΑΣ, Μ. ΣΑΜΟΥΧΟΣ, Α. ΒΓΕΝΟΠΟΥΛΟΣ Φασματομετρία μάζας TOF-SIMS: Εφαρμογές στην Ορυκτολογία, Πετρολογία και Κοσμοχημεία	37
– G.O. ΑΔΕΥΕΜΙ, E.V. ΕGHOMWANRE, A.J. FOLORUNSO Τεχνικο-γεωλογική εκτίμηση δειγμάτων ταινιωτού γενύσιου γύρω από το Ibadan, νοτιοδυτική Νιγηρία	51
– Ζ. ΑΓΙΟΥΤΑΝΤΗΣ Τα περιοδικά του κλάδου στον κόσμο γράφουν	57
– Χ. ΤΟΜΠΟΥΛΟΓΛΟΥ Νέες Τεχνολογίες	63
– Μικρά ενημερωτικά	67
– Γράμματα	71

Εικόνα εξωφύλλου:

Αντιμόνιτης από την περιοχή Καρνίκ Ρουμανίας (Συλλογή Γ. Παπαδοκοτσάλη).