

А. П. СЛЮСАРЕВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СУЛЬФОТЕЛЛУРИДОВ СЕРЕБРА РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫМ МИКРОАНАЛИЗОМ

(Представлено академиком В. С. Соболевым 22 VI 1970)

Проведение количественного рентгеновского микроанализа минералов серебра требует специальных приемов, уменьшающих разрушение и выгорание образцов в процессе измерений (¹⁻⁶). Основным критерием при выборе параметров зонда и условий анализа в этом случае является уменьшение теплового воздействия электронного зонда на анализируемый объем. В зависимости от особенностей образца (размер и состав исследуемого включения, теплопроводность вмещающей среды) для снижения тепловых нагрузок может применяться напыление поверхностного слоя алюминия толщиной около 0,25 μ или расфокусировка электронного зонда. Нами при анализе минералов серебра и теллура, описанных в работе (⁴), применен метод модуляции электронного зонда прямоугольными импульсами (⁵). Для реализации этого способа использовано электронное устройство, переключающее ток конденсаторной линзы микроанализатора JXA-3.

Изменение тока конденсаторной линзы (рис. 1) обеспечивает уменьшение тока электронного зонда в паузе примерно в 500 раз по сравнению с рабочим током в импульсе 0,5 $\cdot 10^{-7}$ а. Начало отсчета рентгеновских интенсивностей задерживалось на 1 сек. после включения импульса тока зонда для отсекаания периода установления тока линзы после коммутации. Время отсчета составляло 4 сек. за каждый импульс включения зонда при паузе 15 сек.; суммарный отсчет брался по 10 импульсам включения.

Для исследования были взяты образцы с минералами Y и U, представляющими крайние члены из описанной группы (⁴). Ниже они обозначаются как минерал I и II соответственно. Анализ был проведен при двух ускоряющих напряжениях: 25 и 15 кв. Снижение ускоряющего напряжения уменьшает поправку на поглощение и, следовательно, ошибку, вносимую этой коррекцией. При более высоком ускоряющем напряжении меньше падение энергии электронного пучка на единицу объема, а появление поверхностного рельефа и шероховатостей при выгорании образца слабее сказывается на измерении интенсивности.

Величина напряжения, обеспечивающего наилучший компромисс, будет зависеть от особенностей исследуемого включения и вмещающей сре-

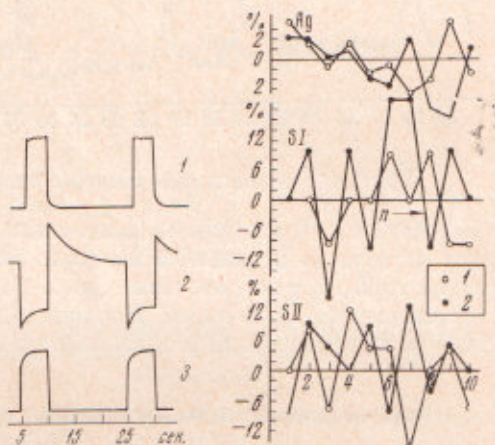


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Запись изменения интенсивности (1), тока конденсаторной линзы (2) и тока образца (3) в импульсном режиме

Рис. 2. Вариации отсчета интенсивности AgL_{α} и SK_{α} за 10 импульсов включения. 1 — 25 кв, 2 — 15 кв

ды. Усреднение результатов анализов при различных напряжениях дает возможность исключить в некоторой степени погрешности, вносимые отклонением напряжений от оптимального.

Для уменьшения влияния рельефа интенсивность линий измерялась одновременно двумя спектрометрами с противоположно расположенными входными щелями. Интенсивность рентгеновских линий и фона измерялась в отдельных точках на поверхности зерен минералов; всего бралось

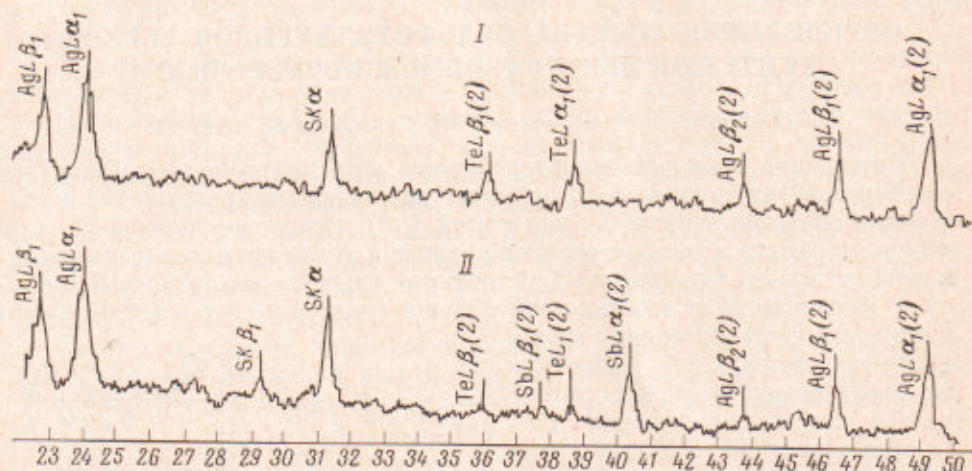


Рис. 3. Рентгеновские спектры минералов I и II. Кристалл — слюда

3 отсчета по 10 импульсов включения каждый. На рис. 2 показаны вариации отсчета за отдельный импульс включения. При измерении интенсивности AgL_{α} первые отсчеты на 2–3% выше среднего отсчета серии из 10 импульсов включений. Последние отсчеты каждой серии имеют больший разброс значений и оказываются ниже среднего отсчета. Чтобы учесть

Таблица 1

Величина поправки на поглощение, вычисленная по различным методикам при $E = 15$ кв

Минерал	Элемент	(*) *		(*)		(*)			(*)		Эталон
		(*) **	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	
I	Ag	1,037	1,056	1,05	1,068	1,045	1,03	1,054	1,042	1,05	Ag
	Te	1,27	1,21	1,51	1,38	1,419	1,31	1,48	1,394	1,452	Te
	Sb	1,365	1,272	1,600	1,455	1,501	1,388	1,57	1,472	1,53	Sb
	Sb	1,298	1,22	1,465	1,355	1,38	1,288	1,447	1,362	1,42	Sb ₂ S ₃
	S	1,042	0,993	1,05	1,004	1,042	0,986	0,994	1,03	0,998	Sb ₂ S ₃
II	Ag	1,063	1,067	1,1	1,105	1,09	1,095	1,094	1,084	1,084	Ag
	Te	1,257	1,197	1,495	1,37	1,419	1,316	1,48	1,39	1,44	Te
	Sb	1,35	1,247	1,59	1,46	1,506	1,389	1,564	1,47	1,52	Sb
	Sb	1,28	1,21	1,465	1,35	1,382	1,29	1,44	1,36	1,416	Sb ₂ S ₃
	S	0,986	0,955	1,01	0,96	1,007	0,95	0,956	0,992	0,96	Sb ₂ S ₃

* Данная строка показывает метод коррекции (источник).

** Данная строка показывает источник значений μ/ρ .

это, измеренная интенсивность AgL_{α} перед вводом в общую формулу коррекции для определения концентрации серебра в минералах увеличивалась на 3% относительных. Вариации измерений при 15 и 25 кв одинаковы для обоих минералов.

В случае измерений интенсивности SK_{α} не наблюдается направленного изменения вариаций отсчетов в пределах одной серии, но сами вариации выше и достигают 20% для минерала I при ускоряющем напряжении 15 кв. При измерениях интенсивностей $TeL_{\alpha}(2)$ и $SbL_{\alpha}(2)$ вариации ока-

зались такого же порядка, как и для интенсивности SK_{α} , причем более высокими при 15 кв. Вариация среднего отсчета по трем сериям из 10 импульсов включения каждая составляла для AgL_{α} 1—2%; для интенсивностей линий остальных элементов 2—3%. Чтобы уменьшить влияние приборного дрейфа на результаты количественных определений, измерение интенсивности линий и фона на образце проводилось между двумя последовательными за мерами на эталоне при тех же условиях. После окончания измерений на образце микроанализатор переключался на режим непрерывного облучения, что давало возможность контролировать положение зонда при анализе по следу нагара. Ток образца контролировался при наведении зонда на свежий участок минерала.

Импульсное облучение минералов не приводило к заметным нарушениям поверхности за время измерений. Образование лунки наблюдалось только после многократных повторений серии отсчетов в одной точке, причем глубина вытравливания зависит от ориентировки зерна. Зерна, имеющие сечение округлой формы, травятся слабее, чем продолговатые, игольчатые зерна тех же минералов.

Рентгеновский спектр минералов записывался при нахождении зонда в фиксированной точке и непрерывном облучении с ускоряющим напряжением 15 кв. Ток образца был уменьшен до $0,2 \cdot 10^{-7}$ а, чтобы избежать выгорания образца и изменения химического состава анализируемого объема за время записи спектра. В таком режиме анализа можно обнаружить только главные компоненты минералов. Спектры, приведенные на рис. 3, показывают, что основными элементами минерала I являются Ag, Te и S, минерала II — Ag, Sb, S и Te. Дополнительными исследованиями в обоих минералах была обнаружена примесь меди. Для определения степени однородности были записаны концентрационные кривые при непрерывном облучении и токе образца $0,2 \cdot 10^{-7}$ а и напряжении 15 кв. Из рис. 4 видно, что оба минерала однородны в пределах флуктуации измеренных в

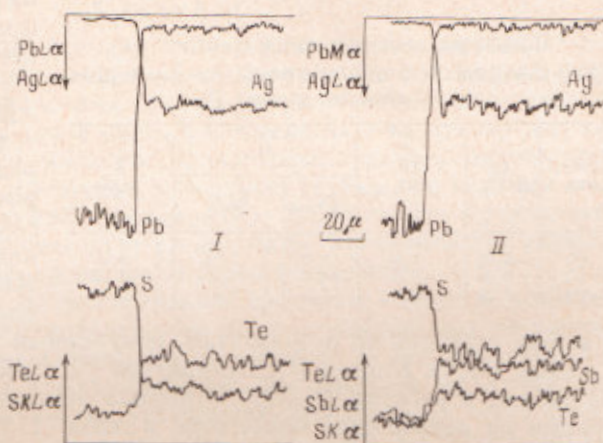


Рис. 4. Запись интенсивностей линий свинца, сурьмы, серебра, серы и теллура на границе минералов I, II и галенита

Таблица 2

Сравнение относительных ошибок методик ϵ_M при использовании μ/p из работы (*) * для минералов I и II

Метод ввода поправ- ки	Ag (100%)		Te (100%)		Sb (100%)		S (Sb_2S_3)		S (Sb_2S_3)	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
(*)	-0,87	-1,66	-9,16	-9,6	-7,9	-8,8	-5,8	-6,6	0,09	-1,3
(*)	0,57	1,76	8,02	7,5	7,95	7,4	6,3	6,9	0,86	1,1
(*)	0,09	0,83	1,5	2,1	1,28	1,76	0,15	0,88	0,09	0,8
(*)	-0,19	0,28	-0,29	0	-0,67	-0,68	-1,16	-0,73	-1,05	-0,7

* Здесь и в табл. 3 в скобках указан эталон.

таком режиме интенсивностей. Гомогенность подтверждается также сравнением интенсивностей, измеренных в отдельных точках при импульсном режиме облучения. В качестве эталонов при количественном анализе использовались чистые металлы Ag, Te и Sb, а также образец с крупными зернами антимонита Sb_2S_3 , в котором микроспектральным анализом примесей обнаружено не было и состав считался соответствующим стехиометрическому. Измеренные отношения интенсивностей поправлялись на поглощение. Поправка на атомный номер, оцененная по методике Тейзена⁽⁶⁾, для всех элементов не превышала 1% от измеренного содержания и не вводилась. Так же пренебрежимо мала поправка на флуоресценцию характеристическим спектром, так как содержание серебра, аналитическая линия которого AgL_{α} может возбуждаться L -излучением Sb и Te, намного превышает содержание этих элементов. Использование эталона — антимонита при определении серы практически освобождало от всех коррекций.

Таблица 3
Сравнение относительных ошибок ϵ_{μ}
при использовании значений μ/ρ из различных
источников по методу (8)

Источ- ник	Ag (100%)	Te (100%)	Sb		S Sb_2S_3
			(100%)	Sb_2S_3	
(6)	-0,76	1,14	1,01	0,58	3,48
(7)	0,66	-0,6	-6,6	-6,1	-2,09
(10)	0,09	5,5	5,6	5,5	-1,29

Поэтому состав минералов был усреднен по результатам, полученным с использованием методик Тейзена⁽⁶⁾, Л. Биркса⁽⁷⁾, Шпрингера⁽⁸⁾, Хейнриха⁽⁹⁾ и значений μ/ρ из таблиц в работах^(6, 7, 10). Величина вводимой в каждом случае коррекции на поглощение приведена в табл. 1. Окончательные результаты следующие (вес. %):

Элемент	Ag	Te	Sb	Cu	S	Сумма
Минерал I	73,1	23,4	0,6	0,5	4,6	99,3
Минерал II	61,1	5,4	13,8	2,4	11,8	99,5

Относительная вариация рассчитанной концентрации всех элементов обоих минералов в зависимости от применяемой методики (ϵ_{μ}) и источника значения μ/ρ (ϵ_{μ}) приведена в табл. 3 и 4. Максимальные ошибки получаются при определении концентрации Te и Sb и достигают $\pm 9\%$ отн. Более точные результаты могут быть получены с использованием искусственных соединений подобного состава в качестве эталонов.

Таким образом, применение импульсной модуляции зонда микроанализатора дало возможность провести количественный анализ двух неустойчивых под действием электронного пучка минералов серебра. Полученные составы отвечают формуле $Ag_{2,0}(Te_{0,566}S_{0,434})_{1,0}$ для минерала I и $(Ag_{15,3}Cu_{0,7})Sb_2(S_{9,9}Te_{1,1})_{11}$ для минерала II.

Поступило
12 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Качаловская, Н. В. Тронева, Зап. Всесоюз. мин. общ., 98, в. 2 (1969). ² J. Rucklidge, E. F. Stumpfl, Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., № 1—2 (1968). ³ Е. А. Косяк, А. П. Слюсарев, В сборн. Вопросы общей и прикладной физики, Алма-Ата, 1969. ⁴ В. С. Аксенов, К. С. Гаврилина и др., Изв. АН КазССР, сер. геол., № 3 (1969). ⁵ В. Э. Герлинг, Электронно-зондовый микроанализатор для минералогических исследований. Автореф. диссертаций, М., 1967. ⁶ R. Theisen, Quantitative Electron-probe Microanalysis, 1965. ⁷ Л. С. Биркс, Рентгеновский микроанализ с помощью электронного зонда, М., 1966. ⁸ G. Springer, Fortschritte Mineralogie, 45B, Н. 1 (1967). ⁹ K. F. J. Heinrich, Adv. in X-ray Analysis, 11, 1967. ¹⁰ K. F. J. Heinrich, The Electron Microprobe, N. Y., 1966.