

ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОЗРАЧНОГО ОБСИДИНА ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ АРТЕНИ (АРМЕНИЯ)

Н.Р. АГАМАЛЯН^{1*}, Е.А. КАФАДАРЯН¹, М.Н. НЕРСИСЯН¹,
Г.А. СМБАТЯН², В.В. БАГРАМЯН³, М. КОНÚТ⁴, S. MILOVSKÁ⁴

¹Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

²ARTVAN, Ереван, Армения

³Институт общей и неорганической химии НАН Армении, Ереван, Армения

⁴Earth Science Institute of the Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia

*e-mail: natagham@gmail.com

(Поступила в редакцию 3 июля 2019 г.)

Армения обладает значительными запасами обсидиана – вулканического стекла, образовавшегося при быстром охлаждении лавы до температуры стеклования, минуя этап кристаллизации. Исследованы образцы полупрозрачного обсидиана из месторождения Артени. Анализ образцов обсидиана проводился различными методами (сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная спектроскопия SEM–EDS, рентгеноструктурный анализ, абсорбционная, отражательная и рамановская спектроскопия, а также дифференциально-термический и термогравиметрический анализ) для определения характеристик полупрозрачного обсидиана из Артени.

1. Введение

Расположенный в юго-западной части Арагацкого вулканического массива комплекс Артени представляет собой вулканическое поле с частями потока, затвердевшими в виде обсидиана [1, 2]. По свидетельству авторов работы [3], обильные и высокого качества обсидианы из Артени варьируются от однородного непрозрачного черного до непрозрачного серого, серо-коричневого, красного, полосатого черного и красного, а также полупрозрачного.

Обсидиан – это натуральное стекло, образовавшееся в результате быстрого охлаждения вулканической лавы до температуры стеклования в отсутствие достаточного времени для кристаллизации. Обсидиан представляет собой природное алюмосиликатное стекло, состоящее из $M_2O-Al_2O_3-SiO_2$ ($M = Na, K$ и Ca), и содержит различные элементы, присутствующие в большом (>1 мас%), малом ($0.1-1.0$ мас%) и незначительном (<0.1 мас%) количестве, включенные в силикатную сеть во время образования стекла. Обсидиан может также содержать значительное количество воды как в форме ОН групп, так и в виде молекулярной

воды, которые сильно влияют на его физические и химические свойства, а также кристаллические включения (так называемые микролиты, до 1–5 мас%) в стеклянной матрице.

Целью настоящей работы является изучение основных физических свойств, а именно структурных, теплофизических и оптических характеристик, полупрозрачного обсидиана из месторождения Артени.

2. Образцы и методы измерений

Рентгенодифракционный анализ (XRD) проводился с использованием рентгеновского дифрактометра Empyrean с излучением $\text{CuK}\alpha$. Элементный состав обсидиана и концентрацию компонент определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) Vega TS 5130 MM (Tescan) с системой энергодисперсионного (EDX) рентгеновского микроанализа INCA Energy 300 (ускоряющее напряжение 20 кВ и ток пучка электронов 50–300 пА).

Дифференциально-термический анализ (DTA) и термогравитометрические (TG) кривые были измерены на дериватографе MOM Q-1000. Для определения коэффициента линейного расширения, температуры стеклования и размягчения обсидиана кривые линейного термического расширения измерялись с помощью дилатометра ДКВ-5А.

Для регистрации спектров поглощения и зеркального отражения использовались спектрофотометры СФ-8, Specord M-40 и Specord M-80. Измерения показателя преломления проводились на рефрактометре ИРФ-22 для D -линии натрия ($\lambda_D = 0.5893$ мкм). Спектры комбинационного рассеяния измерялись с помощью микроспектрометра LabRAM HR800 (Horiba Jobin-Yvon) и с возбуждающим излучением на длине волны 532 нм Nd:YAG лазера с удвоением частоты. Рассеянный свет собирался в 180° -геометрии, и разрешение системы было ниже 4 см^{-1} .

Образцы для исследований были приготовлены в виде полированных плоскопараллельных пластин разной толщины от 0.55 до 10 мм, а также в виде прямоугольных призм с размерами $10 \times 10 \times 10 \text{ мм}^3$ и $5 \times 5 \times 50 \text{ мм}^3$.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Структурные, морфологические и теплофизические свойства

В результате рентгеноструктурного анализа образцов была подтверждена природа вулканического стекла исследуемых образцов обсидиана из Артени. На рис.1 представлен XRD-спектр натурального обсидиана с широкой полосой, типичной для аморфного стекла [4, 5].

Морфологический анализ поверхности исследуемых образцов, проведенный с помощью сканирующего электронного микроскопа с системой энергодисперсионного микроанализа, показал высокую однородность материала. На рис.2

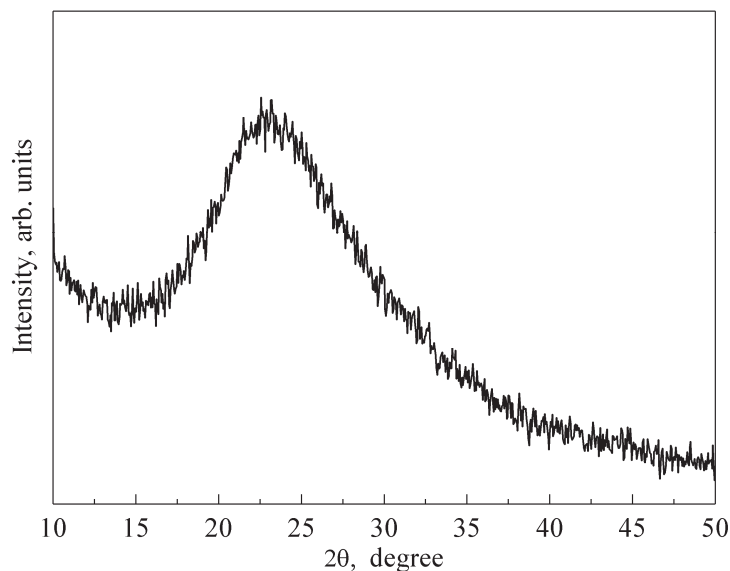


Рис.1. XRD-спектр натурального обсидиана из Артени.

представлено SEM-изображение природного обсидиана, полученное с использованием отраженных электронов (BSE), которое позволяет считать исследуемые образцы однородными по составу (контраст BSE-изображений на полированной поверхности зависит от неоднородности образца по составу). Этот вывод подтверждается результатами EDX-микроанализа, выполненного в разных местах на поверхности образца по данным 10 измерений. В табл.1 показан полученный в результате микроанализа химический состав исследуемых образцов, характерный для натурального обсидиана.

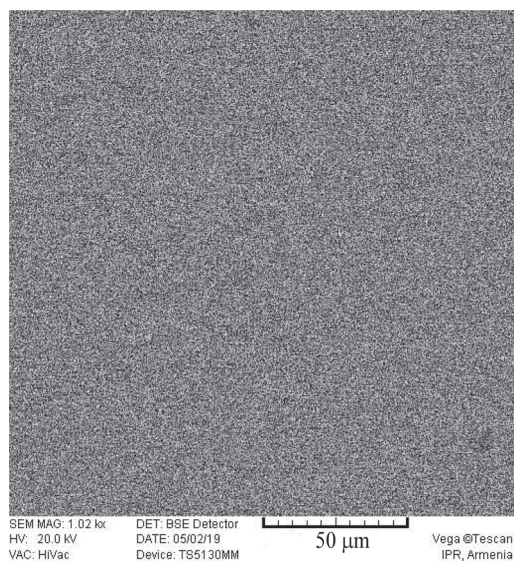


Рис.2. SEM-изображение натурального обсидиана из Артени.

Табл.1. Химический состав обсидиана из Артени (в мас%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	FeO
78.60	13.10	2.97	4.27	0.50	0.55

Измерены теплофизические характеристики натурального обсидиана из Артени. Методами дифференциально-термического анализа получены зависимости DTA и термогравитометрические кривые TG в области температур до 1000°C с едва заметными изгибами на кривой DTA и с одним явным пиком ~955°C, а также с незначительным изменением массы в указанной области температур (рис.3).

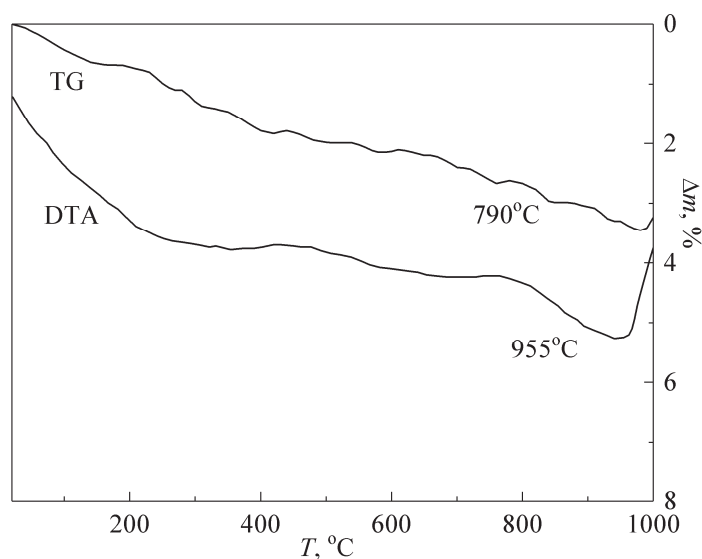


Рис.3. Кривые дифференциально-термического (DTA) и термогравитометрического (TG) анализа натурального обсидиана из Артени.

Исследованы кривые термического расширения натурального обсидиана из Артени для определения коэффициента линейного расширения α , температуры стеклования T_g и дилатометрической температуры T_d начала размягчения (рис.4). Полученные значения коэффициента линейного расширения $\alpha = 5.32 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$ несколько отличаются от значений для обсидиана $\alpha = 6.3 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$ и $\alpha = 6.16 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$, приведенных в работах [6] и [7], соответственно. Для исследуемого обсидиана получены значения $T_g = 750^\circ\text{C}$ и $T_d = 810^\circ\text{C}$. Для обсидиана черного цвета (Mt. St. Helena) в работе [7] приведены значения $T_g = 690^\circ\text{C}$ и $T_d = 780^\circ\text{C}$.

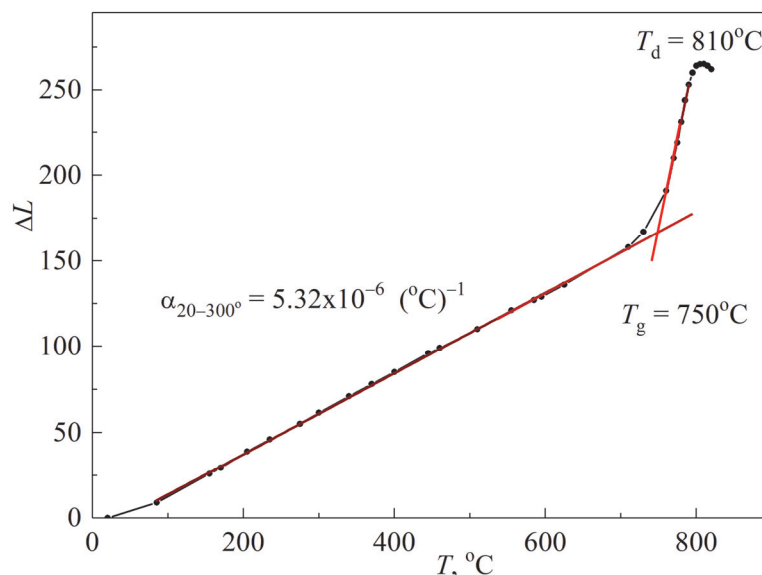


Рис.4. Кривые термического коэффициента линейного расширения натурального обсидиана из Артени: T_g – температура стеклования и T_d – температура размягчения.

Определены также плотность ρ и показатель преломления n на длине волны $\lambda_D = 0.5893$ мкм исследуемых образцов обсидиана из Артени (для сравнения см. [7]). Полученные характеристики приведены в табл.2.

Табл.2. Некоторые характеристики обсидиана из Артени

Плотность ρ	2.348 г/см ³
Показатель преломления n	1.4863
Температура стеклования T_g	750°C
Коэффициент линейного расширения α	$5.32 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$
Температура размягчения T_d	810°C

3.2. Определение содержания молекулярной воды и гидроксильных групп

Известно, что в обсидиан при его образовании из вулканической лавы входит вода в виде молекул H_2O и гидроксильных OH -групп. В оптических спектрах пропускания исследуемых образцов обсидиана в ИК области присутствуют полосы поглощения, связанные с водой: 7000, 5200, 4500 и 3575 см^{-1} . В ближней ИК области спектра (рис.5) образца обсидиана толщиной 10 мм присутствуют три узкие полосы на 4500, 5200 и 7000 см^{-1} , первая из которых связана с

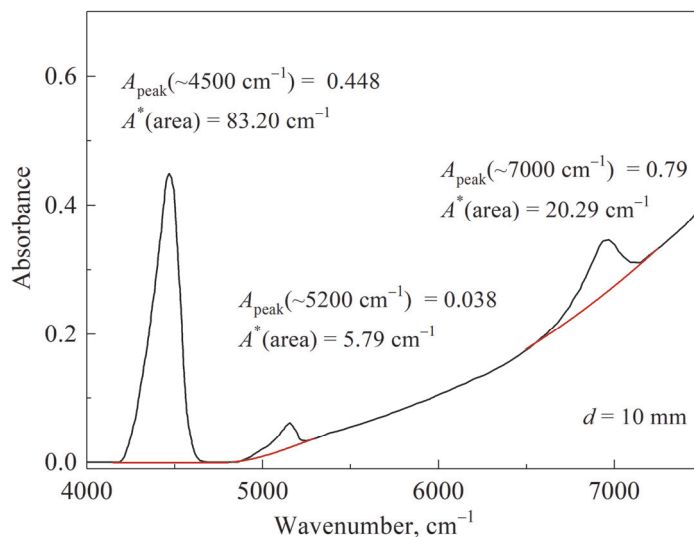


Рис.5. Спектр поглощения в ближней ИК области спектра пластины обсидиана толщиной 10 мм.

комбинационными колебаниями Si(Al)–ОН групп, вторая полоса – с валентными и деформационными колебаниями молекулярной воды H_2O_m и третья полоса – является обертоном основной валентной колебательной моды на 3575 см^{-1} (рис.6), в которую дают вклад и молекулярная вода и гидроксильные группы [8–10].

Содержание молекулярной воды и гидроксильных групп в обсидиане может быть определено из пиковых интенсивностей или интегральных

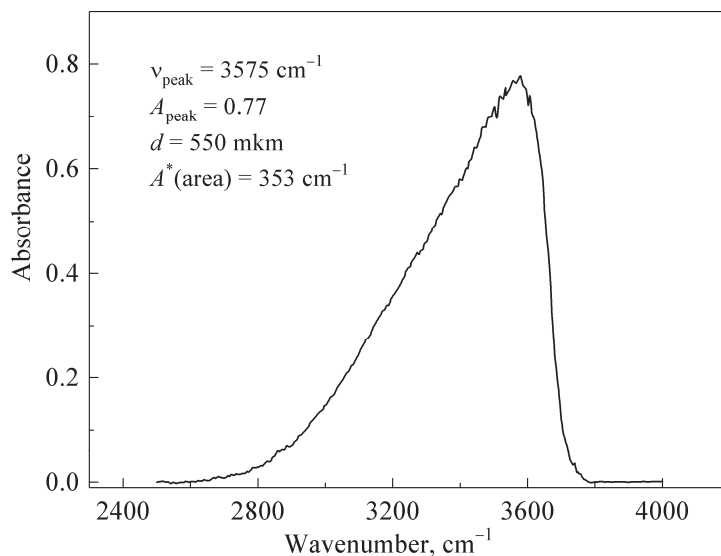


Рис.6. Спектр поглощения в ИК области пластины обсидиана толщиной 550 мкм.

интенсивностей (площадей) полос поглощения в ближней ИК области на 4500 и 5200 см^{-1} , связанных соответственно с ОН-группами и молекулами воды $\text{H}_2\text{O}_\text{м}$, с использованием закона Ламберта–Бера:

$$C = \frac{100MA}{\rho d \varepsilon}. \quad (1)$$

Здесь A обозначает оптическую плотность (высота пика) в безразмерных единицах, M – молекулярный вес в г-моль (для воды 18.02), d – толщина исследуемого образца в см, ρ – плотность в г/л, ε – коэффициент экстинкции в $\text{лмоль}^{-1}\text{см}^{-1}$, C – концентрация растворенной в обсидиане воды ($C_\text{ОН}$ и $C_\text{H}_2\text{O}_\text{м}$ соответственно для ОН-групп и молекулярной воды $\text{H}_2\text{O}_\text{м}$) в мас%. Если вместо высоты пика оптической плотности используется площадь полосы, то A замещается на A^* (интегральная интенсивность в см^{-1}) и ε (коэффициент экстинкции) на ε^* (интегральный коэффициент экстинкции в $\text{лмоль}^{-1}\text{см}^{-2}$) [8–10]. Полное содержание воды в материале определяется как $C_\text{H}_2\text{O}_\text{т} = C_\text{ОН} + C_\text{H}_2\text{O}_\text{м}$.

Нахождение величин поглощения на 4500, 5200 и 7000 см^{-1} проведено с учетом корректировки базовой линии, как показано на рис.5. Поскольку определение площади полосы поглощения более чувствительно к ошибкам при подгонке базовой линии, чем определение высоты пика, чаще используется пиковое значение поглощения, а не интегральное поглощение. Значения ε и ε^* определяются экспериментально, и для каждой полосы поглощения они варьируются в зависимости от безводного состава стекла. Для риолитовых стекол, к которым относится и обсидиан, в расчетах по формуле (1) для полос 5200 см^{-1} и 4500 см^{-1} разными авторами использовались следующие значения ε : 1.61 и 1.73 $\text{лмоль}^{-1}\text{см}^{-1}$ [8], 1.86 и 1.50 $\text{лмоль}^{-1}\text{см}^{-1}$ [11] и 1.75 и 1.42 $\text{лмоль}^{-1}\text{см}^{-1}$ [12]. При использовании нами значений ε (1.61 и 1.73 $\text{лмоль}^{-1}\text{см}^{-1}$) и ε^* (346 и 244 $\text{лмоль}^{-1}\text{см}^{-2}$) соответственно для полос 5200 и 4500 см^{-1} из работы [8] и измеренных величин A_peak и A^* (см. рис.5 и табл.3) получены следующие значения концентраций $C_\text{ОН}$ и $C_\text{H}_2\text{O}_\text{м}$: 0.02 и 0.20 (с использованием A_peak) и 0.01 и 0.26 мас% (с использованием A^*). Таким образом, для полного содержания воды $C_\text{H}_2\text{O}_\text{т}$ получаются значения 0.22 мас% и 0.27 мас%, но поскольку, как было сказано выше, определение пиковых значений интенсивности поглощения считается менее подверженным ошибкам, чем их интегральные значения, то более точной считаем цифру 0.22 мас%. Близкие значения содержания воды (0.228 мас%) получены в работе [1] для армянского обсидиана из месторождения Mets Satanakar.

Широкая асимметричная полоса на ~3575 см^{-1} в ИК области спектра приписывается основным валентным колебаниям обоих ОН-групп и молекул воды H_2O [8, 9]. Обе разновидности воды дают вклад в эту полосу поглощения, и интенсивность этой полосы является мерой полного содержания воды. В то же

Табл.3. Абсорбционные характеристики полос поглощения на 7000, 5200, 4500 и 3575 см^{-1} обсидиана из Артени

	7000, см^{-1}	5200, см^{-1}	4500, см^{-1}	3575, см^{-1}
d , см	1	1	1	0.055
A_{peak}	0.79	0.038	0.448	0.77
$A^*(\text{area})$, см^{-1}	20.29	5.79	83.20	353

время ее коэффициент экстинкции может сильно зависеть от видообразования этой полосы. Это объясняет сложность определения и широкий диапазон значений ϵ для этой полосы, который приводится в литературе, а именно: от 100 до 56 $\text{лмоль}^{-1}\text{см}^{-1}$ [8], от 73.6 до 97.2 $\text{лмоль}^{-1}\text{см}^{-1}$ [10] и 70 $\text{лмоль}^{-1}\text{см}^{-1}$ [13]. Из-за высокого значения коэффициента экстинкции для полосы на 3575 см^{-1} , чтобы избежать насыщения сигнала при измерениях оптического пропускания в этой области, требуются экстремально тонкие плоскопараллельные пластины. В нашем случае для определения поглощения в полосе 3575 см^{-1} использовалась пластина обсидиана толщиной 550 мкм. При использовании значения $\epsilon \sim 70 \text{ лмоль}^{-1}\text{см}^{-1}$ [13] и измеренного значения оптической плотности в полосе 3575 см^{-1} для полной концентрации воды $C_{\text{H}_2\text{O}}$ в исследуемом обсидиане получено значение 0.17 мас%. В табл.3 приведены результаты измерений оптической плотности (пиковой и интегральной) четырех полос поглощения, связанных с наличием воды в объеме обсидиана.

3.3. Колебательные спектры обсидиана

Исследовались колебательные спектры обсидиана с применением методики комбинационного рассеяния света в сочетании со спектрами зеркального отражения.

На рис.7 показан спектр зеркального отражения с углом падения, близким к нормальному, в ИК области. В спектре наблюдаются две группы полос, разложенные на гауссовские составляющие. Подобная форма спектра отражения без анализа ее составляющих зарегистрирована также в работе [7].

В представленном на рис.8 спектре комбинационного рассеяния также видны две группы полос – в низкочастотной ($\sim 550 \text{ см}^{-1}$) и высокочастотной ($\sim 1000 \text{ см}^{-1}$) областях спектра.

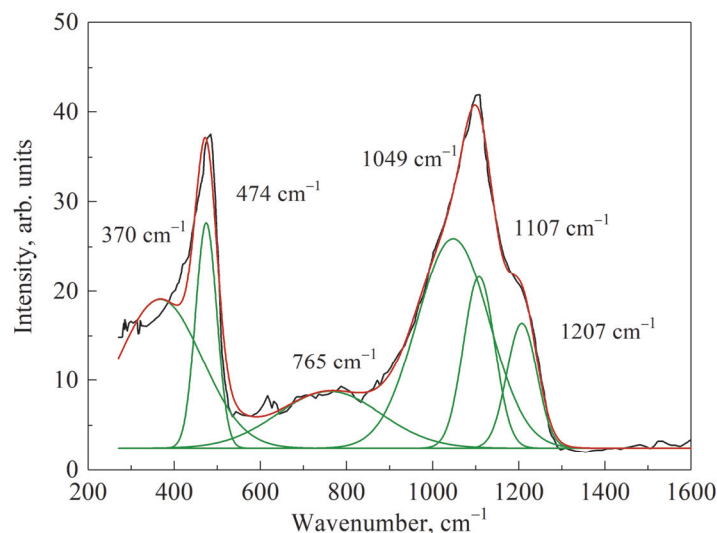


Рис.7. Спектр отражения в ИК области обсидиана из Артени.

В литературе низкочастотную группу полос (400–600 cm^{-1}) связывают с делокализованными валентными и деформационными колебаниями связей Si–O–Si(Al) стеклянного каркаса. Группа полос в высокочастотной области спектра (700–1100 cm^{-1}) состоит из валентных колебаний изолированного тетраэдра SiO_4 (800 cm^{-1}) и характерного для стекол с сетевыми модификаторами (ионы Na, K, Ca и др.) комплекса из трех полос Q^4 , Q^3 и Q^2 (950–1150 cm^{-1}), которые интерпретируются как колебания связей (валентных и деформационных) в силикатных тетраэдрах с немостиковыми атомами кислорода (так называемые структурные единицы Q^n) [14–16].

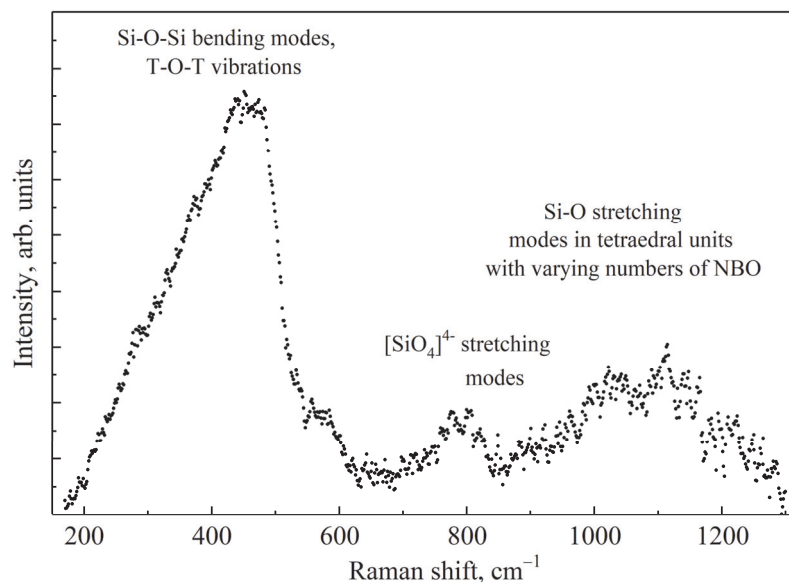


Рис.8 Спектр комбинационного рассеяния обсидиана из Артени.

4. Заключение

Исследованы основные физические свойства полупрозрачного обсидиана из месторождения Артени (Армения), а именно химический состав, структура, морфология поверхности, теплофизические характеристики и оптические свойства в ИК диапазоне. Измерены также плотность и показатель преломления обсидиана из Артени.

Работа выполнена в рамках проекта ГКН МОН Армении №18E-1C208. Авторы благодарят Бадаляна Г.Р. и Гамбарян И.А. за помощь в проведении измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. **E. Frahm, J.M. Feinberg, B.A. Schmidt-Magee, K. Wilkinson, B. Gasparyan, B. Yerytsyan, S. Karapetian, Kh. Meliksetian, M.J. Muth, D.S. Adler.** *J. Archaeological Science*, **47**, 164 (2014).
2. **C. Chataigner, B. Gratuze.** *Archaeometry*, **56**, 48 (2014).
3. **C. Chataigner, B. Gratuze.** *Archaeometry*, **56**, 25 (2014).
4. **C. Belviso.** *Microporous and Mesoporous Materials*, **226**, 325 (2016).
5. **V. Mameli, A. Musinu, D. Niznansky, D. Peddis, G. Ennas, A. Ardu, C. Lugliè, C. Cannas.** *J. Physical Chemistry C*, **120**, 27635 (2016).
6. **P. Thomas, J.Šestak, K. Heide, E. Füglein, P. Šimon.** *Glassy, Amorphous and Nano-Crystalline Materials*, in *Thermal Analysis and Calorimetry*, Springer Science+Business Media, pp. 311–325, 2011.
7. **J.E. Ericson, A. Makishima, J.D. Mackenzie, R. Berger.** *J. Non-Crystalline Solids*, **17**, 129 (1975).
8. **S. Newman, E.M. Stolper, S. Epstein.** *American Mineralogist*, **71**, 1527 (1986).
9. **E. Stolper.** *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **81**, 1 (1982).
10. **I.M. McIntosh, A.R.L. Nichols, K. Tani, E.W. Llewellyn.** *American Mineralogist*, **102**, 1677 (2017).
11. **P.D. Ihinger, R.L. Hervig, P.F. McMillan.** *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **30**, 67 (1994).
12. **S. Okumura, S. Nakashima.** *American Mineralogist*, **90**, 441 (2005).
13. **W.J. Malfait.** *Vibrational Properties of Glasses and Melts*, Chapter 8, pp. 211–236, in book: *Magmas under Pressure*, Elsevier, 2018.
14. **E.A. Carter, S.J. Kelloway, N. Kononenko, R. Torrence.** *Raman Spectroscopic Studies of Obsidian*, in *Analytical Archaeometry*, Chapter 11, Published by the Royal Society of Chemistry, pp. 323–350, 2012.
15. **L. Bellot-Gurlet, F.-X. Le Bourdonnec, G. Poupeau, S. Dubernet.** *J. Raman Spectroscopy*, **35**, 671 (2004).
16. **В.Е. Еремяшев, С.В. Горяйнов, В.Н. Быков, В.В. Наседкин.** *Вестник Отделения наук о Земле РАН*, **22**, 1 (2004).

ԱՐՏԵՆԻԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻՑ (ՀԱՅԱՍՏԱՆ) ԿԻՍԱԹԱՓԱՆՑԻԿ ՕԲՍԻԴԻԱՆԻ
ՀԻՄՆԱԿԱՆ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ն.Ռ. ԱՂԱՄԱԼՅԱՆ, Ե.Ա. ԿԱՖԱԴԱՐՅԱՆ, Մ.Ն. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ,
Հ.Ա. ՍՄԲԱՏՅԱՆ, Վ.Վ. ԲԱԴՐԱՄՅԱՆ, M. KOHÚT, S. MILOVSKÁ

Հայաստանն ունի օբսիդիանի զգալի պաշարներ՝ հրաբխային ապակու, որը ձևավորվում է լավայի արագ սառեցմամբ մինչև ապակիացման ջերմաստիճան՝ շրջանցելով բյուրեղացման փուլը: Հետազոտվել են Արտենիի հանքավայրի կիսաթափանցիկ օբսիդիանի նմուշները: Արտենիի կիսաթափանցիկ օբսիդիանի բնութագրերը որոշելու համար նմուշների վերլուծությունը կատարվել է տարբեր մեթոդներով (տեսաձրող էլեկտրոնային մանրադիտություն, SEM-EDS էներգադիսպերսիոն սպեկտրասկոպիա, ռենտգենակառուցվածքային վերլուծություն, կլանման, անդրադարձման և ռամանյան սպեկտրասկոպիա, ինչպես նաև դիֆերենցիալ ջերմային և ջերմազրավիմետրական վերլուծություն):

FUNDAMENTAL PHYSICAL PROPERTIES OF TRANSLUCENT OBSIDIAN
FROM THE ARTHENI DEPOSIT (ARMENIA)

N.R. AGHAMALYAN, Y.A. KAFADARYAN, M.N. NERSISYAN,
H.A. SMBATYAN, V.V. BAGRAMYAN, M. KOHÚT, S. MILOVSKÁ

Armenia has significant reserves of obsidian, volcanic glass, produced when volcanic lava rapidly cools through to the glass transition temperature and does not give enough sufficient time for crystallization. Translucent obsidian samples from the Arteni deposit were investigated. Analysis of obsidian samples were carried out by different methods (scanning electron microscopy–energy dispersive spectroscopy SEM–EDS, X-ray diffraction analysis, the absorption, reflection and Raman spectroscopy, as well as differential thermal and thermogravimetric analysis) for characterization of translucent obsidian from Arteni.