

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗА В ПОЛУПРОЗРАЧНОМ ОБСИДИАНЕ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ АРТЕНИ (АРМЕНИЯ)

Н.Р. АГАМАЛЯН^{1*}, Е.А. КАФАДАРЯН¹, А.А. МАНУКЯН¹,
А.Т. ГЮЛАСАРЯН¹, Г.А. СМБАТЯН², V. SZILÁGYI³,
I. HARSÁNYI³, K. GMÉLING³

¹Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

²ARTVAN, Ереван, Армения

³Centre for Energy Research, Budapest, Hungary

*e-mail: natagham@gmail.com

(Поступила в редакцию 15 июля 2020 г.)

Поведение железа в полупрозрачном обсидиане темно-серого цвета из месторождения Артени исследовано методами оптической абсорбционной и ЭПР спектроскопии. Показано наличие в нем железа в состояниях Fe^{2+} и Fe^{3+} . Идентифицированы переходы в оптических спектрах поглощения и в парамагнитных центрах в спектрах ЭПР. Методами гамма-активационного анализа (PGAA) и нейтронно-активационного анализа (NAA) определено содержание основных оксидов, количество железа и других элементов в исследуемом обсидиане.

1. Введение

Многочисленные исследования обсидиана показали, что он представляет собой природное алюмо-силикатное стекло, состоящее из $M_2O-Al_2O_3-SiO_2$ ($M = Na, K$ и Ca), и содержат различные элементы, присутствующие в большом ($> 1 \text{ мас}\%$), малом ($0.1-1.0 \text{ мас}\%$) и незначительном ($<0.1 \text{ мас}\%$) количестве и включенные в силикатную сеть стекла в процессе вулканического образования. Поэтому правомерно их изучение в сравнении со стеклами искусственного происхождения.

Стекланную структуру удобно описывать в терминах сете-образующих и сете-модифицирующих катионов. Сете-образующие катионы занимают центры тетраэдров SiO_4 с атомами кислорода в вершинах, а сете-модифицирующие катионы занимают центры не тетраэдрических кислородных полиэдров. Атомы кислорода в тетраэдрических соединениях (так называемые мостиковые атомы кислорода, BO) образуют структуры с различной степенью полимеризации. Атомы кислорода, которые соединяют тетраэдр с полиэдром катиона, модифицирующего сеть (не мостиковые атомы кислорода, NBO), прерывают сеть

тетраэдров. В промышленных силикатных стеклах, содержащих ионы щелочных и щелочноземельных металлов и легированных железом, последнее рассматривается как модификатор сети.

Поведение железа в стекле изучается по нескольким причинам. Железо является основным красителем в стеклах, используемых для оптических применений, и оно может присутствовать во многих стеклах либо в качестве преднамеренно вводимой примеси, либо в качестве неконтролируемой примеси. В большинстве оксидных стекол, представляющих коммерческий интерес, железо присутствует в относительно небольших количествах (<1%) и находится в окислительных состояниях Fe^{3+} и Fe^{2+} . Широко распространено мнение, что железо может занимать позиции с тетраэдрической $^{[4]}Fe$ или октаэдрической $^{[6]}Fe$ координацией, причем соотношение позиций зависит от основного состава стекла. Эти параметры могут оказывать сильное влияние на оптические спектры поглощения, однако структурное поведение и распределение железа в стекле до сих пор не полностью изучены и продолжают обсуждаться [1]. Исследованию железа в обсидиане посвящено некоторое количество работ [2–8], однако его влияние на цвет и другие свойства продолжают изучаться.

Целью настоящей работы является уточнение элементного состава и изучение влияния содержания железа на оптические свойства полупрозрачного темно-серого обсидиана из месторождения Артени. Для исследований использовались методы гамма-активационного анализа (PGAA) и нейтронно-активационного анализа (NAA), оптической абсорбционной и ЭПР спектроскопии.

2. Экспериментальная часть

Оптическая абсорбционная спектроскопия проводилась с использованием двойных спектрофотометров СФ-8, Specord M-40 и Specord M-80 в спектральной области 0.2–5 мкм. Образцы обсидиана для исследований оптических свойств представляли собой полированные плоскопараллельные пластины различной толщины (от 0.55 мм до 10 мм) в зависимости от задачи визуализации полос поглощения.

Для определения содержания в исследуемом обсидиане количества общего железа и других элементов, а также содержания оксидов использовали комбинированный метод быстрого гамма-активационного анализа (PGAA) и инструментальный метод нейтронно-активационного анализа (NAA). Образцы обсидиана имели форму полированной призмы и бесформенного необработанного куска.

Содержание Fe^{3+} и других парамагнитных центров в исследуемом обсидиане изучали посредством ЭПР с использованием спектрометра ЭПР10-МИНИ (St.Petersburg Instruments) в X-диапазоне (~9.5 ГГц) с модуляцией поля 100 кГц и

амплитудной модуляцией 0.4 Гс для узких линий и 5 Гс для широких линий. Низкотемпературные измерения проводились в парах жидкого азота с использованием криостата, позволяющего проводить измерения от 85 К и выше. Измельченные образцы в виде порошка помещали в пробирки из плавленого кварца. Измерения проводились при следующих параметрах: частота 9.29–9.5 ГГц (диапазон X), мощность микроволнового излучения от 0.4 (при низких температурах) до 10 мВт (при комнатной температуре), амплитудная модуляция 0.4 Гс для узких линий и 5 Гс для широких линий, постоянная времени 0.05 с.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Определение элементного состава обсидиана методами PGAA и NAA

Обычный нейтронно-активационный анализ (NAA) и неразрушающий быстрый гамма-активационный анализ (PGAA) были выполнены на Будапештском исследовательском реакторе (BRR), эксплуатируемом Центром энергетических исследований. BRR – это реактор с замедленным охлаждением на обычной воде и охлаждаемым корпусом (тепловая мощность: 10 МВт, поток тепловых нейтронов в активной зоне может достигать $2.2 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$). Процедура NAA, включающая кратковременное (до 5 минут) и длительное (1–24 часа) облучение образцов, применяет метод k_0 -стандартизации и предоставляет информацию о концентрациях более 20 химических элементов: Ba, Ce, Co, Cs, Eu, Hf, La, Lu, Nd, Rb, Ru, Sb, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Tm, Yb, Zn, Zr [9]. Установка PGAA работает на горизонтальном пучке холодных нейтронов с интенсивностью $9.6 \times 10^7 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ [10]. Метод пригоден для количественного определения средних концентраций основных компонент (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO, MgO, CaO, Na_2O , K_2O); особенностью метода является точное обнаружение H_2O [11] и некоторых микроэлементов (например, B, Cl и Gd). Концентрации основных элементов рассчитываются в мас% и, как правило, даются в оксидных формах. Поскольку кислород является плохо детектируемым элементом в PGAA, концентрация оксидов рассчитывается на основе типичной степени окисления данного элемента. Результаты проведенных исследований с помощью методов PGAA и NAA на двух образцах обсидиана (бесформенного №1 и прямоугольной призмы №2) приведены соответственно в табл.1 и табл.2.

Ранее при исследовании элементного состава и определении компонент исследуемых образцов обсидиана из Артени с помощью сканирующего электронного микроскопа с системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа нами было определено общее содержание железа, и оно составило 0.55 мас% [12], что с хорошей точностью совпадает с представленными здесь результатами (табл.1). Там же на дифрактограммах образцов изучаемого обсидиана не

Табл.1. Содержание химических элементов в обсидиане из Артени, полученное методом PGAA. Концентрация оксидов выражена в мас%

| Элементы | Точность определения, мас% | Содержание, мас% | Unc* % | Содержание, мас% | Unc* % |
|--------------------------------|----------------------------|-----------------------|--------|-----------------------|--------|
| Основные, мас% | | Образец №1 | | Образец №2 | |
| SiO ₂ | 2.5 | 76.5 | 0.5 | 76.3 | 0.5 |
| TiO ₂ | 0.050 | 0.085 | 4.0 | 0.099 | 3.8 |
| Al ₂ O ₃ | 2.0 | 13.1 | 2.2 | 13.0 | 2.1 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.20 | 0.60 | 4 | 0.54 | 5 |
| MnO | 0.020 | 0.078 | 3.0 | 0.084 | 2.6 |
| CaO | 0.5 | 0.5 | 7 | 0.4 | 9 |
| Na ₂ O | 0.05 | 4.06 | 2.0 | 4.18 | 1.9 |
| K ₂ O | 0.03 | 4.80 | 2.1 | 4.98 | 2.1 |
| H ₂ O | 0.001 | 0.202 | 3.3 | 0.303 | 2.9 |
| Следы, мас% | | | | | |
| B | 3×10 ⁻⁵ | 3.83×10 ⁻³ | 0.9 | 3.88×10 ⁻³ | 0.8 |
| Cl | 1×10 ⁻³ | 4.50×10 ⁻² | 1.8 | 4.19×10 ⁻² | 2.0 |
| Gd | 5×10 ⁻⁶ | 2.77×10 ⁻⁴ | 5 | 2.65×10 ⁻⁴ | 6 |

Unc*– uncertainty (статистическая недостоверность)

было обнаружено следов кристаллических соединений, так как не наблюдалось никаких острых дифракционных пиков.

Известно, что в обсидиан при его образовании из вулканической лавы входит вода в виде молекул H₂O и гидроксильных OH-групп. В оптических спектрах пропускания исследуемых образцов обсидиана в ИК области присутствуют полосы поглощения 7000, 5200, 4500 и 3575 см⁻¹, связанные с водой. На основании анализа этих полос поглощения было рассчитано содержание молекулярной воды и гидроксильных групп в обсидиане и суммарное содержание воды было оценено как 0.22 мас% [12]. Как уже было сказано выше, особенностью метода PGAA является точное определение воды. В исследуемых образцах (см. табл.1) оно составило от 0.202 до 0.303 мас%, что также является хорошим совпадением.

Первичные и вторичные гамма-фотоны, полученные в реакциях (*n*, γ), детектируются с помощью специальной системы, включающей детектор из высокочистого германия (HPGe) с эффективностью 27%, который в случае установки PGAA окружен кольцом из BGO (кристалл ортогерманата висмута). Спектры

собираются в многоканальном анализаторе с частотой дискретизации 64 кГц. Спектры первичного гамма-излучения оцениваются с использованием программного обеспечения Huremet PC, в то время как спектры вторичного гамма-излучения NAA оцениваются с помощью программного обеспечения HureLab. Идентификация элементов и определение количественного состава выполняется на основе библиотеки PGAA [13] с применением быстрого k_0 -метода.

Табл.2. Содержание химических элементов в обсидиане из Артени, полученное методом NAA. Концентрация выражена в ppm (промилле)

| Элемент | Точность определения, ppm | Содержание, ppm | Unc* % | Содержание, ppm | Unc* % |
|---------|---------------------------|-----------------|--------|-----------------|--------|
| | | Образец №1 | | Образец №2 | |
| Ba | 25.1 | 330 | 1.9 | 381 | 2.5 |
| Ce | 0.809 | 39.1 | 1.8 | 55.2 | 1.9 |
| Co | 0.0402 | 0.244 | 9 | 0.19 | 9 |
| Cs | 0.109 | 3.14 | 1.8 | 3.22 | 2 |
| Eu | 0.019 | 0.325 | 1.8 | 0.347 | 2.2 |
| Hf | 0.0841 | 3.09 | 2.1 | 3.14 | 2 |
| La | 1.08 | 19.5 | 2.5 | 26.2 | 2.3 |
| Lu | 0.0198 | 0.329 | 2.0 | 0.336 | 2.4 |
| Nd | 3.65 | 14 | 2.8 | 17.1 | 6 |
| Rb | 2.06 | 119 | 1.8 | 123 | 2.1 |
| Ru | 0.511 | 0.778 | 5 | | |
| Sb | 0.0407 | 0.564 | 7 | 0.333 | 7 |
| Sc | 0.0065 | 2.23 | 3 | 2.34 | 4 |
| Sm | 0.361 | 2.79 | 6 | 2.76 | 6 |
| Sr | 30 | 33.6 | 9 | | |
| Ta | 0.0458 | 1.98 | 1.8 | 2.02 | 2.1 |
| Tb | 0.044 | 0.511 | 1.8 | 0.532 | 2.5 |
| Te | 2.33 | 5.16 | 6 | | |
| Th | 0.0864 | 14.2 | 1.8 | 15 | 1.8 |
| Tm | 0.472 | 0.516 | 4 | | |
| Yb | 0.159 | 2.38 | 1.8 | 2.39 | 2.2 |
| Zn | 3.02 | 33.2 | 1.9 | 34.5 | 3.4 |
| Zr | 53.1 | 144 | 2.7 | | |

Unc*– uncertainty (статистическая недостоверность)

3.2. Абсорбционная спектроскопия железа в обсидиане

Оптическая абсорбционная спектроскопия обычно используется для изучения видообразования железа и его окислительно-восстановительных свойств в природных и синтетических стеклах.

На рис.1 представлен обзорный спектр пропускания от УФ до ближней ИК области исследуемого обсидиана с указанием полос поглощения и областей, за которые ответственны те или иные ионы и молекулы.

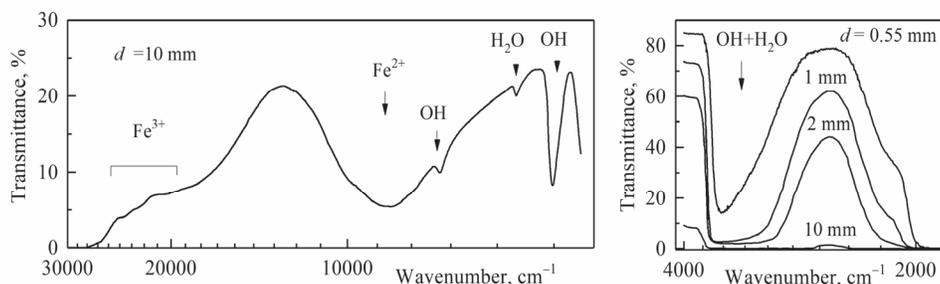


Рис.1. Спектр пропускания в области от УФ до ближней ИК области образца обсидиана из Аргени.

Край фундаментального поглощения в УФ области формируется за счет поглощения ионов железа, в том числе поглощения, вызванного переносом заряда кислород–металл (ОМСТ) с участием ионов $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ и $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$.

В приведенном спектре пропускания образца обсидиана присутствуют полосы, связанные с содержанием в обсидиане молекул H_2O и гидроксильных OH -групп: 7000 , 5200 , 4500 и 3575 cm^{-1} . Их идентификация и подробные количественные оценки были осуществлены нами ранее и приведены в работе [12].

Результаты исследования стекол показали, что их свойства могут существенно отличаться в зависимости от того, является ли Fe их основным ($> 1 \text{ мол}\%$) компонентом или он присутствует в разбавленных количествах ($\ll 1 \text{ мол}\%$), и тогда обменные взаимодействия $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ и кластеризация гораздо менее значительны [14]. В стеклах с низким содержанием железа предполагается, что Fe^{2+} преимущественно занимает четырехкратные и пятикратно скоординированные позиции, в зависимости от состава стекла. Также предполагается, что возможны небольшие количества шестикратно координированных катионов Fe^{2+} . Смешанная координация ионов Fe^{3+} в стекле широко дискутировалась, и существует согласие в том, что тетраэдрические $^{[4]}\text{Fe}^{3+}$ и октаэдрические ионы $^{[6]}\text{Fe}^{3+}$ могут сосуществовать во многих силикатных стеклах, но при этом большинство ионов тетраэдрически-координированы. Недавние исследования также предположили существование пяти-координированных $^{[5]}\text{Fe}^{3+}$ [15].

На рис.1 видна широкая и интенсивная полоса поглощения с центром на $\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$, хорошо известная и приписываемая разрешенному переходу $^5\text{T}_2$

(D)→⁵E (D) ионов Fe²⁺, занимающих искаженные октаэдрические позиции [1].

Что касается указанной на рис.1 области ответственности ионов Fe³⁺, то поскольку они имеют электронную конфигурацию 3d⁵ и все переходы с d-d поглощением запрещены по спину, то это существенно снижает их интенсивность. Кроме того, для 3d⁵ ионов диаграмма уровней энергии одинакова для тетраэдрической и октаэдрической координации и разделение вклада ^[4]Fe³⁺ и ^[6]Fe³⁺ ионов также очень сложно для большинства переходов Fe³⁺, поскольку в них присутствуют уровни энергии ⁴E (D), ⁴T₂ (D) и ⁴A₁, ⁴E (G), возникающие в силикатных стеклах в диапазоне между ~18000 см⁻¹ и ~27000 см⁻¹ и перекрывающиеся друг друга. Поэтому отделение информации, касающейся ^[4]Fe³⁺ ионов, от информации, касающейся ^[6]Fe³⁺, и наоборот, исключительно сложно с использованием только оптических спектров поглощения.

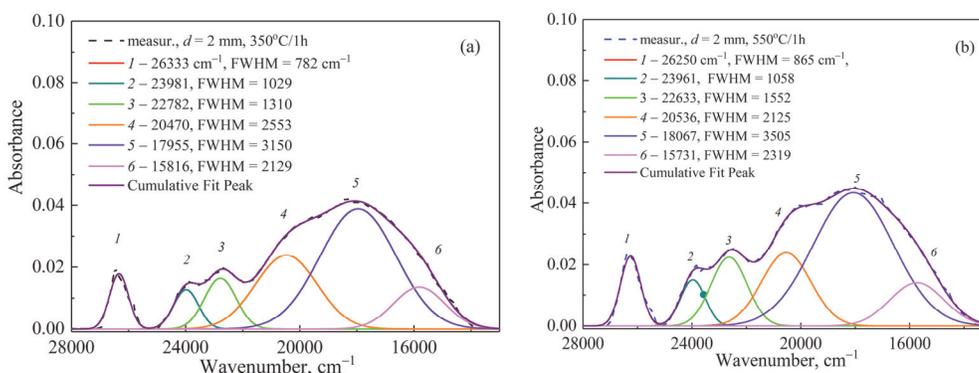


Рис.2. Спектры поглощения в УФ и видимом диапазоне для образцов обсидиана толщиной 2 мм соответственно (а) до отжига и (б) после отжига при температуре 550°C/1 час.

На рис.2 и 3 приведены спектры поглощения (в пересчете на оптическую плотность) в диапазоне между ~14000 см⁻¹ и ~27000 см⁻¹, пересчитанные с учетом корректировки базовой линии и разложенные на гауссовские составляющие для образцов обсидиана с толщинами 2 и 10 мм, соответственно. Для лучшего выявления линий в УФ диапазоне образцы были подвергнуты отжигу на воздухе и их спектры также приводятся. Три разрешенные основные полосы (около 22700, 24000 и 26300 см⁻¹) [14, 16, 17] и четвертую полосу поглощения на ~20500 см⁻¹, полученные в результате разложения на гауссовские составляющие, обычно относят к тетраэдрическим позициям ^[4]Fe³⁺ [14]. Согласно приведенным в работе [17] данным, полоса на ~18200 см⁻¹ появляется в спектре в результате перехода ⁶A₁(S) → ⁴E⁴A₁(G) в октаэдрической координации ^[6]Fe³⁺. Полоса на ~16000 см⁻¹ возможно связана с дефектным центром NBOHC, возникающим из-за искажений в силикатной сети обсидиана, и связанным с ним оптическим переходом (627 нм [18], ~2 эВ [19, 20], 620 нм [21]). Подробное описание этого центра будет дано в

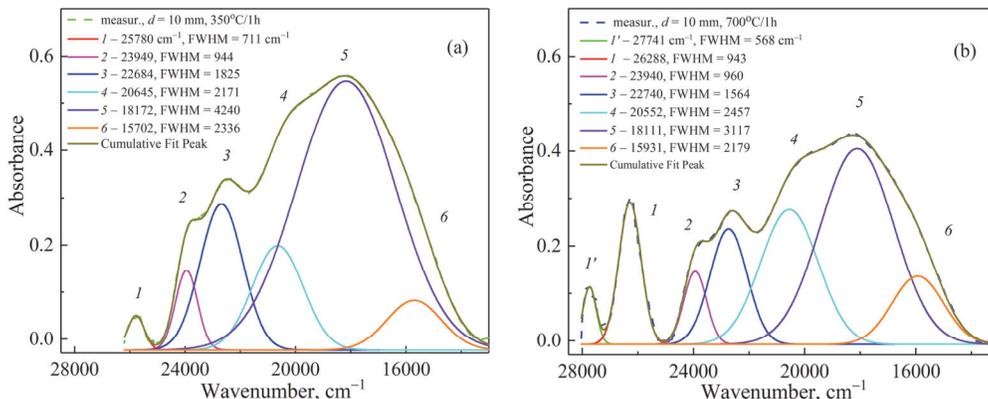


Рис.3. Спектры поглощения в УФ и видимом диапазоне для образцов обсидиана толщиной 2 мм соответственно (а) до отжига и (б) после отжига при температуре 700°C/1 час.

следующем разделе.

Слабая и искаженная полоса на $\sim 27700 \text{ см}^{-1}$ проявляется только в спектре поглощения образца толщиной 10 мм, отожженного при 700°C в течении 1 час, когда увеличивается полоса прозрачности и более четко удается выделить полосы в УФ области (см. рис.3а,б). Неточность определения ее пика может быть связана с вычитанием края фундаментального поглощения при разложении на гауссовские составляющие. В работах [16, 17] она приводится на $\sim 27200 \text{ см}^{-1}$ и ее приписывают $^{5,6}\text{Fe}^{3+}$ и соответственно переходу ${}^6\text{A}_{1(g)}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}_{(g)}(\text{D})$.

Результаты разложения спектра поглощения на гауссовские составляющие с их характеристиками и идентификация соответствующих переходов приведены в табл.3. Таким образом, проведенные исследования позволяют утверждать, что в искомом обсидиане железо присутствует в обоих состояниях окисления Fe^{3+} и Fe^{2+} .

3.3. ЭПР спектроскопия железа в обсидиане

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является чувствительным методом для исследования Fe^{3+} и других парамагнитных центров в природных и искусственных стеклах. Хотя химический состав обсидианов включает в себя и другие парамагнитные элементы в дополнение к железу, их концентрации относительно низки, поэтому спектры ЭПР в значительной степени обусловлены ионами Fe.

Короткое время спин-решеточной релаксации Fe^{2+} исключает непосредственное его наблюдение в стеклах с обычным ЭПР. Спектры ЭПР в X-диапазоне ионов Fe^{3+} в силикатных стеклах характеризуются интенсивным асимметричным сигналом с g-фактором $\sim 4.2 \pm 0.1$ и сопровождающимися двумя более слабыми

Табл.3. Положение пиков, полученных в результате разложения на гауссовские составляющие полосы поглощения в УФ и видимой области, и соответствующие им $d-d$ переходы для ионов Fe^{3+} и дефектного центра NBOHC в обсидиане из Артени

| Положение пика | Переход | Ссылки |
|----------------|---|------------------|
| ~27700 | $^{[5,6]}\text{Fe}^{3+}$, ${}^6\text{A}_{1(g)}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}_{(g)}(\text{D})$ | [16, 17] |
| ~26300 | $^{[4]}\text{Fe}^{3+}$, $^{[6]}\text{Fe}^{3+}$, ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}(\text{D})$ | [16, 17] [14] |
| ~24000 | $^{[4]}\text{Fe}^{3+}$, $^{[6]}\text{Fe}^{3+}$, ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{D})$ | [16, 17] [14] |
| ~22700 | $^{[4]}\text{Fe}^{3+}$, $^{[6]}\text{Fe}^{3+}$, ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_1, {}^4\text{E}(\text{G})$ | [16, 17] [14] |
| ~20500 | $^{[4]}\text{Fe}^{3+}$, ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{G})$ | [14] |
| ~18200 | $^{[6]}\text{Fe}^{3+}$, ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}^4\text{A}_1(\text{G})$ | [17] |
| ~16000 | NBOHC | [18–21] |

Unc*– uncertainty (статистическая недостоверность)

сигналами с g -факторами $\sim 2.0 \pm 0.1$ и $\sim 6.0 \pm 0.1$. Истоки этих резонансных сигналов для различных типов стекол, легированных железом, том числе и для обсидиана интенсивно обсуждались. Резонансы с g -факторами 4.2 и 6.0 возникают от парамагнитных переходов изолированных ионов Fe^{3+} в позициях с ромбическими и аксиальными искажениями, соответственно. Атрибуция сигнала с g -фактором ~ 2 менее ясна [22], предложены различные объяснения: 1) сигнал является результатом обменного взаимодействия пар или кластеров из более чем двух атомов Fe^{3+} , в том числе и в обсидиановых стеклах [3]; 2) парамагнитный сигнал, вызванный Fe^{3+} в аксиально-искаженных местах. Соотношение этих двух вкладов зависит от состава стекла и окислительного состояния железа. В работе [22] полагают, что вклад в широкий сигнал с g -фактором ~ 2 дают и кластеризованные и изолированные ионы Fe^{3+} .

На рис.4 приведен спектр ЭПР в X-диапазоне порошкообразных образцов исследуемого обсидиана при температурах 85К и комнатной (300К) при одинаковых

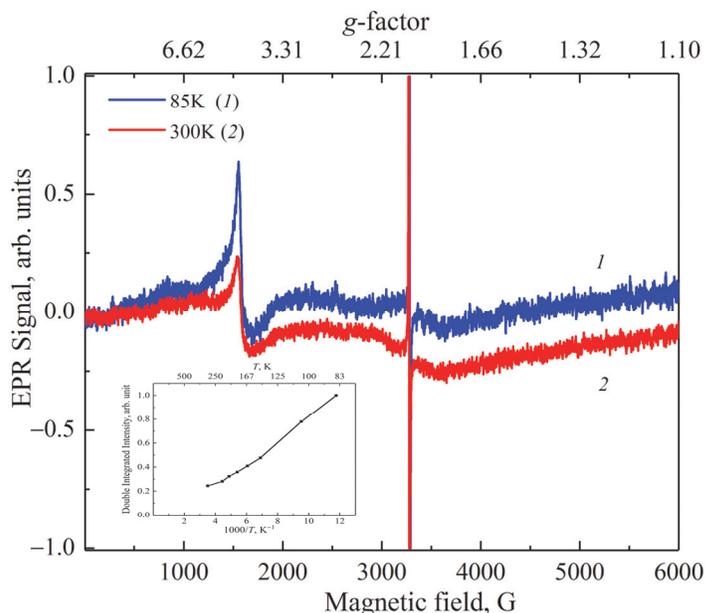


Рис.4. Спектры ЭПР (X-диапазон) для порошкообразных образцов обсидиана из Артени при 85К и 300К, зарегистрированные при одинаковых условиях (амплитудная модуляция 5 Гс и мощность микроволнового излучения 7 мВт). На вставке показана температурная зависимость интегральной интенсивности линии поглощения ЭПР с g -фактором ~ 4.2 .

условиях регистрации. В области низких полей наблюдается характерный асимметричный и широкий сигнал с g -фактором ~ 4.2 . Изучение этого сигнала при постепенном повышении температуры от низкой до комнатной показало уменьшение интенсивности сигнала при отсутствии изменения положения пика полосы. На вставке показана температурная зависимость интегральной интенсивности линии поглощения ЭПР с g -фактором ~ 4.2 . Интегральная интенсивность линии поглощения ЭПР для широкой линии вычислялась двойным интегрированием первой производной сигнала ЭПР. Видно, что в области низких температур она имеет линейный характер, однако при повышении температуры отклоняется от линейной.

В области 3500 Гс можно увидеть широкий слабый сигнал с g -фактором ~ 2 , зарегистрированный в условиях большого усиления, который характерен для силикатных стекол и в том числе для обсидиана. Согласно работе [22], в натрий-силикатных стеклах с малым содержанием железа (0.05 мас%) изолированных ионов Fe^{3+} в два раза больше, чем кластеризованных, а в образцах с 13 мас% Fe_2O_3 они не содержат изолированных ионов трехвалентного железа.

В этой же области высоких полей на фоне слабого и широкого сигнала виден острый и узкий пик с g -фактором ~ 2 , который связан с дефектами в

силикатной сетке обсидиана. В работе [16], изучая силикатное стекло с содержанием железа близким к исследуемому обсидиану (0.5 мас% Fe_2O_3), в этой области наблюдают широкий сигнал, который связывают с кластеризацией ионов Fe^{3+} , и наложенный на него острый пик при 3500 Гс. Не рассматривая последний в дальнейшем, авторы лишь констатируют, что он связан с дефектами в силикатной сетке стекла. Поиск, предпринятый для понимания происхождения этого сигнала, привел к ряду работ, в которых этот сигнал возникал в силикатных средах в основном под воздействием ионизирующего излучения (рентгеновское излучение [18, 21], пучки протонов [23], гамма-облучение [20, 21, 24, 25] и т.д.).

Рассматривая структуру стекла как непрерывную сеть, состоящую из относительно жестких неискаженных тетраэдров SiO_4 , соединенных по углам общими («мостиковыми») атомами кислорода, в результате ли разупорядочения или под действием внешнего воздействия, возникают собственные дефекты, проявляющиеся в оптических и ЭПР спектрах. Из трех парамагнитных центров, связанных с дефектами в силикатной сетке стекла и имеющих сигнал ЭПР с значением g -фактора от 1.99 до 2.1, а именно, NBOHC (оборванная связь O), E' (оборванная связь Si) и POR (пероксирадикал, это когда междоузельный атом кислорода связывается с мостиковым кислородом), только первый имеет полосу поглощения в видимой области на $\sim 16000 \text{ см}^{-1}$ ($\sim 2 \text{ эВ}$, 627 нм [18–21]). В работе [21] была показана корреляция между интенсивностью сигнала ЭПР ($g \approx 2.01$) и интенсивностью оптического поглощения на 620 нм, который авторы связывают с NBOHC, возникающим при воздействии рентгеновского излучения на натрий-силикатное стекло, легированное железом. Кроме того, E' -центр характерен для стекол с дефицитом кислорода, а POR – для стекол с избытком кислорода, а самым распространенным и обычным дефектом в силикатной сетке стекла является NBOHC.

Немостиковые кислородные дырочные центры NBOHC являются типичным дефектом в стеклах на основе многокомпонентных систем и образуются в результате захвата немостиковым кислородом (NBO) дырки. Результаты исследований показывают [21], что в слабелегированных железом (от 0.01 до 0.07 мас%) стеклах под воздействием рентгеновского излучения получается больше NBOHC, чем в нелегированном стекле. Ионы Fe^{3+} эффективно улавливают электроны, выделяющиеся из NBO. С другой стороны, количество NBOHC уменьшается благодаря ионам Fe^{2+} , которые поставляют электроны, рекомбинирующие с NBOHC.

На рис.5 приведена зависимость сигнала ЭПР дефектного центра NBOHC от температуры для измельченного в виде порошка исследуемого обсидиана из Артени в области температур от 85 до 285К при одних и тех же условиях регистрации. Видно смещение положения пика в сторону больших полей, что означает изменение величины g -фактора, а также уменьшение интенсивности при повышении температуры.

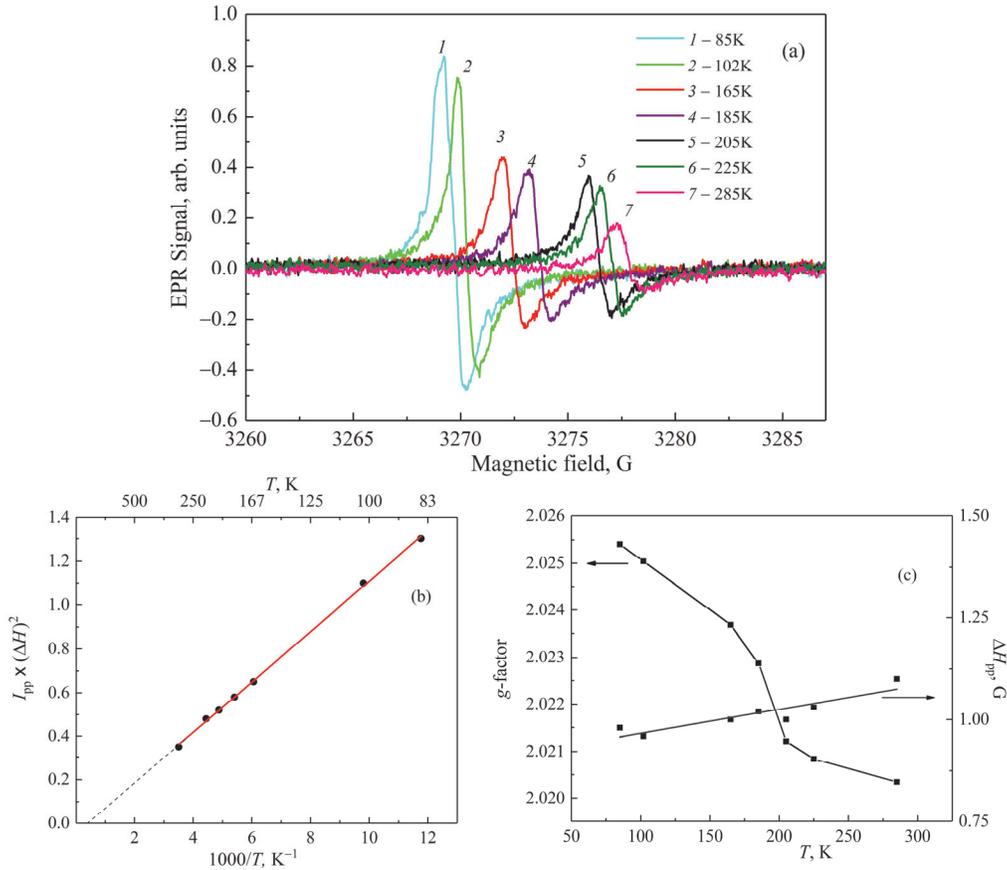


Рис.5. (а) Зависимость сигнала ЭПР дефектного центра NBOHC от температуры в диапазон от 85 до 285К для порошкообразных образцов обсидиана из Артени. Спектры зарегистрированы при одинаковых условиях (амплитудная модуляция 0.4 Гс и мощность микроволнового излучения от 0.4 мВт). Температурные зависимости (б) интегральной интенсивности и (с) g -фактора и ширины линии ΔH_{pp} сигнала ЭПР дефектного центра NBOHC.

Известно, что интегральная интенсивность линий поглощения ЭПР пропорциональна магнитной восприимчивости χ , поэтому их температурная зависимость является источником информации о спиновом состоянии системы (Интегральная интенсивность линии I оценивалась посредством выражения $I = I_{pp} \times (\Delta H_{pp})^2$, где I_{pp} – значение интенсивности второй производной сигнала ЭПР от максимума до минимума, ΔH_{pp} – ширина линии в тех же точках). На рис.5б представлена температурная зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР дефектного центра NBOHC для порошкообразных образцов обсидиана, которая согласуется с классической зависимостью Кюри. На рис.5с приведены температурные зависимости g -фактора и ширины линии (ΔH_{pp}) для этого же центра, полученные из данных, приведенных на рис.5а. Видно, что ширина линии

незначительно растет с увеличением температуры, а значения g -фактора незначительно уменьшаются от 2.0254 до 2.0203 при повышении температуры от 85 до 285К.

Была осуществлена оценка содержания парамагнитных центров NBOHC при комнатной температуре с помощью сравнения интегральной интенсивности сигнала ЭПР дефектного центра NBOHC с эталонированным углеродом и получено значение 2×10^{17} спин/грамм (масса исследуемого вещества составляла 50 мг).

Таким образом, из трех ЭПР сигналов, характерных для железосодержащих стекол, в том числе вулканического происхождения, два были обнаружены в спектрах ЭПР исследуемого обсидиана из Артени. Кроме того, продемонстрирован интенсивный сигнал ЭПР от парамагнитного дефектного центра, связанного с нарушениями в силикатной сетке стекла.

4. Заключение

Изучены образцы полупрозрачного обсидиана из месторождения Артени. Методами гамма-активационного анализа (PGAA) и нейтронно-активационного анализа (НАА) определено содержание основных оксидов, содержащихся в исследуемом обсидиане, а также других химических элементов, присутствующих в незначительных количествах. Методами оптической и ЭПР спектроскопии исследовано состояние железа и его окружение, показано существование в исследуемом обсидиане железа в обоих состояниях окисления Fe^{3+} и Fe^{2+} . Проведено сравнение полученных в ходе исследований вулканического стекла результатов с литературными данными по исследованию синтетических стекол.

Работа выполнена в рамках проекта ГКН МОН Армении №18Т-1С208.

ЛИТЕРАТУРА

1. **P.A. Bingham, J.M. Parker, T.M. Searle, I. Smith.** *J. Non-Crystalline Solids*, **353**, 2479 (2007).
2. **D. Tenorio, A. Cabral, P. Bosch, M. Jimenez-Reyes, S. Bulbulian.** *J. Archaeological Science*, **25**, 229 (1998).
3. **M. Duttine, G. Villeneuve, G. Poupeau, A.M. Rossi, R.B. Scorzelli.** *J. Non-Crystalline Solids*, **323**, 193 (2003).
4. **R. Petrini, C. Forte, G. Orsi, M. Piochi, C. Pinzino, G. Pedrazzi.** *Contrib. Mineral. Petrol.*, **140**, 532 (2001).
5. **N. Zotov, Y. Yanev, B. Piriou.** *Physics and Chemistry of Minerals*, **29**, 291 (2002).
6. **D. Di Genova, J. Vasseur, K.-U. Hess, D.R. Neuville, D.B. Dingwell.** *J. Non-Crystalline Solids*, **470**, 78 (2017).
7. **V. Mameli, A. Musinu, D. Niznansky, D. Peddis, G. Ennas, A. Ardu, C. Lugliè, C. Cannas.** *J. Physical Chemistry C*, **120**, 27635 (2016).
8. **K. Tanaka, N. Nemoto.** *Phys. Status Solidi C*, **9**, 2308 (2012).

9. **L. Szentmiklósi, T. Belgya, Z. Révay, Z. Kis.** *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **286**, 501 (2010).
10. **Z. Révay.** *Analytical chemistry*, **81**, 6851 (2009).
11. **R.M. Lindstrom, R.L. Paul, D.H. Vincent, R.R. Greenberg.** *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **180**, 271 (1994).
12. **N.R. Aghamalyan, Y.A. Kafadaryan, M.N. Nersisyan, H.A. Smbatyan, V.V. Bagramyan, M. Kohút, S. Milovská.** *J. Contemp. Phys.*, **54**, 368 (2019).
13. **Z. Révay, G.L. Molnár.** *Radiochimica Acta*, **91**, 361 (2003).
14. **P.A. Bingham, O.M. Hannant, N. Reeves-McLaren, M.C. Stennett, R.J. Hand.** *J. Non-Crystalline Solids*, **387**, 47 (2014).
15. **V. Vercamer.** *Spectroscopic and Structural Properties of Iron in Silicate Glasses*, Material chemistry. Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2016.
16. **V. Vercamer, G. Lelong, H. Hijiya, Y. Kondo, L. Galois, G. Calas.** *J. Non-Crystalline Solids*, **428**, 138 (2015).
17. **T.T. Volotinen, J.M. Parker, P.A. Bingham.** *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, **49**, 258 (2008).
18. **J. Sheng, K. Kadono, Y. Utagawa, T. Yazawa.** *Applied Radiation and Isotopes*, **56**, 621 (2002).
19. **L. Skuja, M. Hirano, H. Hosono, K. Kajihara.** *Phys. Stat. Sol. (c)*, **2**, 15 (2005).
20. **Y. Sakurai, K. Nagasawa,** *J. Non-Crystalline Solids*, **277**, 82 (2000).
21. **K. Kadono, N. Itakura, T. Akai, M. Yamashita, T. Yazawa.** *J. Non-Crystalline Solids*, **356**, 232 (2010).
22. **E.S. Dunaeva, I.A. Uspenskaya, K.V. Pokholok, V.V. Minin, N.N. Efimov, E.A. Ugolkova, E. Brunet.** *J. Non-Crystalline Solids*, **358**, 3089 (2012).
23. **A. Longo, S. Basile, M. Brai, M. Marrale, L. Tranchina.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **268**, 2712 (2010).
24. **M.I. Teixeira, G.M. Ferraz, L.V.E. Caldas.** *Applied Radiation and Isotopes*, **62**, 365 (2005).
25. **L. Skuja, K. Kajihara, M. Hirano, H. Hosono.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **286**, 159 (2012).

SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF IRON IN TRANSLUCENT
OBSIDIAN FROM THE ARTHENI DEPOSIT (ARMENIA)

N.R. AGHAMALYAN, Y.A. KAFADARYAN, A.A. MANUKYAN,
H.T. GYULASARYAN, H.A. SMBATYAN, V. SZILÁGYI,
I. HARSÁNYI, K. GMÉLING

The behavior of iron in the translucent dark-gray obsidian from the Arteni deposit was studied by optical absorption and EPR spectroscopy. The presence of iron in the Fe²⁺ and Fe³⁺ states was shown. Transitions in optical spectra and in paramagnetic centers in EPR spectra were identified. By the methods of prompt gamma activation analysis (PGAA) and neutron activation analysis (NAA), the content of basic oxides, the amounts of iron and other elements in the obsidian under study were determined.