

Resonancia magnética electrónica de obsidianas de Lipari a 9.25 GHz

FERNANDO CHÁVEZ RIVAS Y RAFAEL ZAMORANO-ULLOA

Departamento de Física, Escuela Superior de Física y Matemáticas

Instituto Politécnico Nacional

U.P. "Adolfo López Mateos", 07738 México, D.F., México

Recibido el 17 de junio de 1992; aceptado el 25 de febrero de 1993

RESUMEN. Reportamos los espectros de resonancia magnética electrónica (RME) en la frecuencia de 9.25 GHz (banda X), a temperaturas de 300 y 112 K de vidrios naturales volcánicos, obsidianas de la Isla de Lipari, al sur de Italia. Encontramos en estos espectros en $g = 4.3$ la clásica señal de iones aislados de $\text{Fe}^{(3+)}$. En la zona de $g = 2.0$, la variación en la temperatura permite proponer la superposición de una señal superparamagnética y una resonancia ferromagnética producidas por partículas pequeñas y no muy pequeñas (Clusters) a base de magnetita, Fe_3O_4 . También observamos a 9.25 GHz una dependencia granular en la forma de línea de la absorción en $g = 2$, que se interpreta en términos de un orden mayor que el de corto alcance alrededor de los centros magnéticos de estas obsidianas. Sólo al pulverizar las muestras se alcanza una verdadera distribución al azar de los centros magnéticos, similar al caso de polvos policristalinos con impurezas magnéticas.

ABSTRACT. We report the electron magnetic resonance spectra at the frequency of 9.25 GHz, and at temperatures of 300 K and 112 K of the natural volcanic glasses, obsidians from the Lipari Island, Italy. We identified in these spectra at $g = 4.3$, the typical signal of isolated $\text{Fe}^{(3+)}$ ions. The temperature dependence of the spectra at $g = 2.0$ allows to propose the superposition of a superparamagnetic, and a ferromagnetic signal as due to small and not so small magnetite-like particles (clusters). The first of which behave superparamagnetic and the others as ferrimagnetic. A grain size dependence of the $g = 2.0$ lineshape is also observed at 9.25 GHz, which is interpreted in terms of a larger than short-order around the magnetic centers in these natural glasses. A truly random orientation of the magnetic centers is only reached after fine grinding, in a similar fashion to the case of a polycrystalline powder.

PACS: 76.30.Fc; 76.50.+g

1. INTRODUCCIÓN

El conocimiento de los procesos específicos de la formación de vidrios naturales terrestres y vidrios lunares es de primordial importancia para las ciencias de la Tierra. En particular, el hierro contenido en vidrios naturales ha sido frecuentemente objeto de numerosos estudios con el fin de caracterizar la estructura, composición y propiedades magnéticas de los mismos [1-5]. Basándose en el contenido de hierro y SiO_2 , los vidrios pueden ser clasificados en cuatro grupos: a) vidrios volcánicos, obsidianas y cenizas con alrededor de 73% de SiO_2 y bajos contenidos de óxidos de hierro menor al 4%; b) vidrios basálticos con 45% de SiO_2 y alrededor de 15% en óxidos y partes metálicas a base de hierro; c) vidrios de

origen meteorítico, como las tectitas y los vidrios desérticos de Libia [3], con composición química similar a las obsidias; y d) los vidrios lunares con contenido variable de óxidos de hierro y silicio [6-9].

Fue a partir del primer vuelo a la Luna del módulo Apollo, el cual trajo muestras del suelo lunar en 1969, y sobre las que se efectuaron extensos estudios con técnicas como espectroscopía Mössbauer, magnetización, resonancia paramagnética electrónica (EPR) y resonancia ferromagnética electrónica (FMR); estos estudios también fueron realizados en vidrios naturales y sintéticos [6-9]. Cuando la heterogeneidad magnética de un sistema en experimentos de resonancia magnética electrónica muestra señales paramagnéticas (siguiendo la distribución de Boltzman), ferri-, ferro-, y superpara-magnéticas, es conveniente nombrar a todas ellas como resonancias magnéticas electrónicas (RME).

En este trabajo hemos aplicado la espectroscopía RME para detectar y caracterizar los centros para-, superpara- y ferromagnéticos contenidos en las obsidias negras procedentes de Lipari, Italia. Los espectros medidos en la banda X y a temperaturas de 112 y 300 K han sido tomados sobre muestras en forma de partículas grandes (forma masiva), partículas medianas (granos finos) y en polvo (granos superfinos $< 1 \mu\text{m}$). Estos espectros nos permitieron detectar la presencia de al menos tres diferentes vecindades magnéticas de hierro, así como grandes cambios sobre la forma de línea espectral producidos por el tamaño de grano de las muestras. Efectos similares en la forma de línea de espectros EPR han sido previamente observados [2, 10]. En este estudio se pudieron relacionar estos cambios con el tamaño de grano de la muestra.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1. Caracterización química de las muestras

La composición de estas obsidias italianas fue determinada por fluorescencia de rayos X y espectroscopía de masas sobre materiales secos por Chávez-Rivas *et al.* [11, 12].

2.2. Mediciones de resonancia magnética electrónica

Los espectros de RME fueron tomados en la banda X con una frecuencia de microondas de 9.25 GHz en un espectrómetro VARIAN de línea E usando una cavidad resonante de microondas TE_{102} con modulación de campo magnético de 100 KHz. En este espectrómetro los valores de g fueron medidos por medio de una resonancia magnética nuclear protónica (NMR), además del uso del estándar DPPH. La señal NMR fue procesada a través de un gaussmetro y la frecuencia de un contador Hewlett-Packard. Debido al ancho tan grande de todas las resonancias y en consecuencia, los barridos tan amplios de 10 000 gauss en este trabajo, los valores determinados de g son significativos hasta el segundo dígito después del punto decimal. Todos los espectros en este trabajo están presentados como la primer derivada de la línea de absorción. Los tubos EPR solos no dieron señales espurias a ningún nivel de amplificación, temperaturas y campos magnéticos usados.

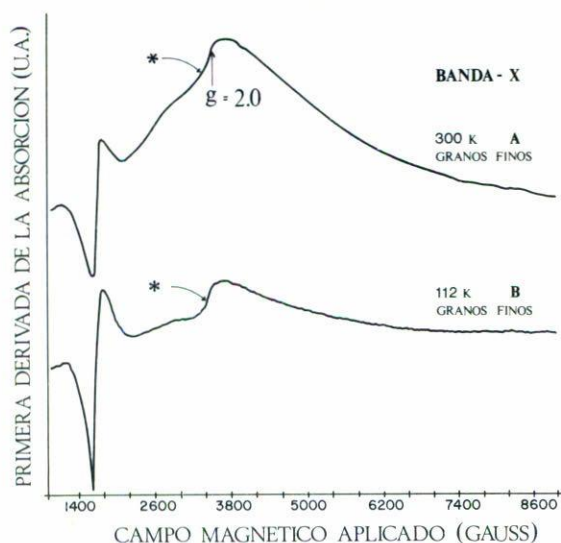


FIGURA 1. Espectros de RME en primera derivada y en banda X de obsidianas de Lipari, Italia, en forma de granos finos (≤ 1 mm). A) Tomado a 300 K. B) Tomado a 112 K. Nótese la disminución de la absorción que cubre todo el barrido en campo magnético.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Variación en temperatura

La Fig. 1 muestra los espectros de granos finos, partículas medianas de un diámetro promedio de un milímetro tomados a dos diferentes temperaturas, a 300 K y a 112 K. En estos espectros observamos claramente una línea bien definida en $g = 4.28$ y una resonancia centrada en $g \approx 2$ con un ancho muy grande del orden de 1000 gauss. Con respecto a la resonancia en $g \approx 2$, una buena indicación de que al menos dos contribuciones se presentan en esta zona es el punto de inflexión, marcado en la figura con *, justo a la izquierda de $g = 2.0$. También observamos que la absorción, es decir, la integral de la señal en $g = 2$ y a 300 K, es varios órdenes de magnitud mayor que la absorción de la señal en $g = 4.28$.

La señal en $g = 4.28$ es atribuida a iones libres de $\text{Fe}^{(3+)}$ que ocupan sitios distorsionados tetraédricos y/o octaédricos [4, 5]. De la evolución en temperatura (Fig. 1.b) se observa que esta línea muestra un aumento en altura y en ancho y por lo tanto en intensidad (área bajo la curva) cuando disminuye la temperatura de 300 K a 112 K. Esta evolución inversa de la intensidad en función de la temperatura es una característica esencial de centros paramagnéticos [13] y para determinarla son suficientes dos espectros a dos temperaturas distintas. El aumento en el ancho de línea de 142 a 153 gauss entre 300 y 112 K se atribuye a que el mecanismo de relajación de los iones aislados $\text{Fe}^{(3+)}$ es de espín-espín [14].

La señal ancha alrededor de $g = 2$ decrece considerablemente cuando disminuye la temperatura, el ancho de línea permanece constante y del orden de 1000 gauss, se tiene entonces que la intensidad disminuye con la temperatura, y por tanto no sigue la distribución de Boltzman. Este comportamiento es característico de centros ferro-ferrimagnéticos

en vidrios [7, 8]. Por lo anterior, en estos espectros atribuimos la principal componente de esta señal a centros ferromagnéticos producidos por partículas del tipo de magnetita, partículas que fueron previamente identificadas por espectroscopia Mössbauer [12]. En dichas partículas, su forma geométrica, su tamaño y los iones de hierro superficiales producen fuertes efectos perturbativos que contribuyen a la forma de línea global de su resonancia [15–18].

También, de la Fig. 1, en el punto de inflexión (*) ya mencionado, tenemos una línea considerablemente más angosta que la señal ferromagnética, cuyo comportamiento en temperatura es oscurecido por la presencia de la línea ferromagnética ancha. Está bien establecido en la literatura [15–19] que partículas ferri- (ferro-) magnéticas muy pequeñas de dominio único por abajo de cierto “tamaño crítico” pueden mostrar comportamiento superparamagnético, el cual surge de fluctuaciones inducidas térmicamente de la dirección de su vector de magnetización, resultando esto en líneas de resonancia comparativamente más angostas [15, 16]. Esta absorción más angosta (*) que se observa a la izquierda de $g \cong 2$ sugiere por lo tanto que estas obsidianas contienen partículas ferri- (ferro-) magnéticas, presumiblemente de magnetita, con un tamaño menor al tamaño crítico. Nos referiremos a ellas como partículas pequeñas de magnetita [20].

En principio, a la temperatura de 112 K la absorción alrededor de $g = 2$ es sólo producida por dichos centros superparamagnéticos, ya que a esta temperatura la contribución ferromagnética ha disminuido considerablemente.

3.2. Espectros EPR masivos, de grano y polvo a 300 K

Los espectros EPR masivos a 300 K se muestran en la Fig. 2.a. En ella se observa claramente además de la línea $g = 4.28$ y la línea $g = 2$, un hombro en $g \sim 9.8$. En la Fig. 2.b. mostramos el espectro de granos finos obtenidos a partir de la muestra masiva. Este espectro es muy similar al masivo, se siguen observando la resonancia en $g = 4.28$, que ha disminuido ligeramente, y la resonancia en $g = 2.0$ que ha aumentado también ligeramente.

Cuando los granos son pulverizados (usando un mortero de corandon) obtuvimos pequeñas partículas del orden de un micrón. La Fig. 2.c muestra el espectro RME de la muestra en polvo. Se observan fuertes cambios. La resonancia muy ancha continúa creciendo perdiéndose el punto de inflexión en $g = 2$ y la resonancia en $g = 4.3$ es casi eliminada por el surgimiento de otra resonancia muy ancha con un máximo *aparente* en $g \simeq 6.0$. Se observa absorción prácticamente en todo el barrido del campo de 0 a 10,000 gauss.

Esta nueva resonancia con máximo aparente en $g \simeq 6.0$ ($H = 1600$ gauss) que llamaremos absorción de polvo, surge en una posición muy a la izquierda del espectro. Un corrimiento similar a bajos campos magnéticos se ha observado en el pasado en muestras a base de partículas ultrafinas de magnetita pura en líquidos ferromagnéticos [21]. Esto nos permite sugerir que esta absorción de polvo puede provenir de partículas de magnetita que en el polvo ya alcanzaron una completa orientación al azar.

Los hechos experimentales anteriores nos conducen a proponer que en estos vidrios naturales prevalece un orden a mediano alcance, además de un orden a corto alcance, el cual se pone de manifiesto cuando la muestra es pulverizada. En ésta, se tiene que las

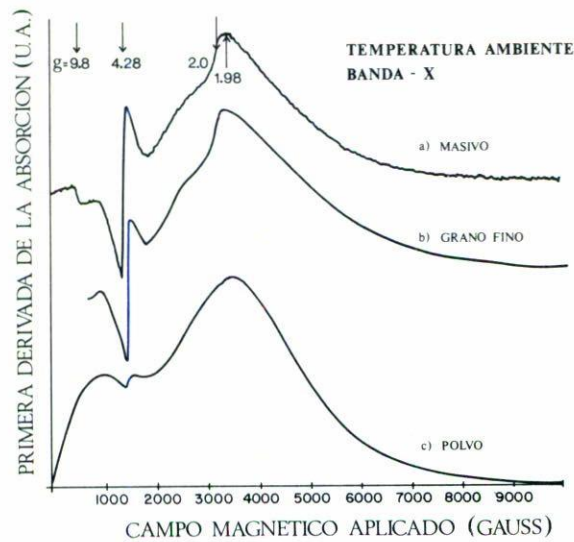


FIGURA 2. Espectros de RME en primera derivada y en banda X de obsidianas de Lipari, Italia, en forma de: A) Masivo (trozo), B) granos finos (≤ 1 mm) y C) polvo con tamaño de partícula ≤ 1 micra. Nótese la evolución del espectro al reducir el tamaño de partícula.

partículas de magnetita alcanzan una completa distribución al azar, similar a una muestra en polvo policristalino.

4. CONCLUSIONES

Las obsidianas italianas muestran la presencia de iones aislados de Fe^{3+} identificados previamente por espectroscopía Mössbauer y ahora asignados a la señal en $g = 4.28$ y en 9.8 , ocupando sitios distorsionados tanto tetraédricos como octaédricos. También observamos la presencia de partículas a base de Fe_3O_4 , señal en $g = 2$. La dependencia de la línea en $g = 2$ en función de la temperatura y del tamaño de la muestra confirman la presencia de pequeñas y no muy pequeñas partículas de magnetita, en que las primeras por su tamaño alcanzaron a mostrar un comportamiento superparamagnético y las segundas un comportamiento ferrimagnético. Además se encontró una fuerte dependencia de la forma de línea global en el tamaño de grano de la muestra, que se interpreta en términos de un orden mayor que el de corto alcance alrededor de los centros magnéticos de estas obsidianas.

AGRADECIMIENTOS

Uno de los autores (F. Chávez-Rivas) agradece al Dr. J.R. Regnard el haber proporcionado las obsidianas del presente trabajo. Asimismo F.Ch.R. agradece al Dr. D. Galland el apoyo en la obtención de los espectros repostados, durante la estancia post-doctoral en el Centro de Interacciones Hiperfinas del CENG de Grenoble, Francia.

REFERENCIAS

1. D. Hansel, H. Bilinski, V. Nothig-Laslo, D. Hansel, y L. Beqiri, *Hyp. Inter.* **46** (1989) 665.
2. D.L. Griscom, *J. Non-Cryst. Solids* **67** (1984) 81.
3. M.M. Nasrallah y R.A. Weeks, *J. Non-Cryst. Solids* **67** (1984) 169.
4. A.K. Bandyopadhyay, J. Zarzycki, A. Auric y J. Chappert, *J. Non-Cryst. Solids* **40** (1980) 353.
5. D.L. Griscom, *J. Non-Cryst. Solids* **40** (1980) 211.
6. D.L. Griscom, *Geochim. Cosmochim. Acta* **38** (1974) 1509.
7. F.D. Tsay, S.L. Manatt y S.I. Chan, *Geochim. Cosmochim. Acta* **37** (1973) 1201.
8. F.D. Tsay, S.I. Chan y S.L. Manatt, *Geochim. Cosmochim. Acta* **35** (1971) 865.
9. R.A. Weeks, J.L. Kolopus y S. Arafa, *Proc. Lunar Geophys. Conf.*, The Lunar Science Institute, Houston (1971), p. 271.
10. Recientemente hemos observado esta dependencia de la forma de línea en obsidianas provenientes de la región central de México. F. Chávez-Rivas, R. Zamorano-Ulloa, D. Galland, J.R. Regnard y J. Chappert, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 5849.
11. F. Chávez-Rivas, J.R. Regnard y J. Chappert, *J. Physique* **41** (1980) 275.
12. J.R. Regnard, F. Chávez-Rivas y J. Chappert, *Bull. Mineral.* **104** (1981) 204.
13. A. Abragam y B. Bleany, en *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press-Oxford (1970), p. 108.
14. W. Gordy en *Theory y Applications of Electron Spin Resonance*, John Wiley and Sons, (1980), p. 91.
15. V.M. Malhotra y R.M. Graham, *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 1270.
16. R.S. De Baisi y T.C. Devezas, *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 2466.
17. D.L. Griscom, *IEEE Trans. Mag.* **17** (1981) 2718.
18. C.P. Bean y J.D. Livingston, *J. Appl. Phys.* **30** (1959) 120S.
19. C.E. Johnson y W.F. Brown, *J. Appl. Phys.* **30** (1959) 136S.
20. Experimentos complementarios en función de la frecuencia permiten observar con mayor claridad la presencia de una absorción atribuida a centros superparamagnéticos. Estos estudios realizados en banda Q serán publicados posteriormente.
21. V.K. Sharma y F. Walder, *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 4298.