

RENATO PELLIZZER

## ORIENTAMENTO DI MINERALI ARGILLOSI IN CAMPO MAGNETICO

**Riassunto.** — Si comunica che molti minerali argillosi si orientano in campo magnetico. Questa loro attitudine è stata accertata ponendo fra le espansioni polari di un elettromagnete, alimentato con corrente continua, sospensioni di minerali argillosi il cui comportamento veniva osservato mediante un microscopio di polarizzazione.

Le esperienze, condotte su campioni « standard », hanno messo in evidenza un diverso comportamento in campo magnetico dei minerali argillosi presi in esame.

**Summary.** — It is signalled that many clay minerals are oriented in a magnetic field. Such property has been ascertained putting between the poles of an electromagnet suspensions of clay minerals whose behaviour has been observed under polarizing microscope.

Such experiments on standard samples evidenced differential behaviour of clay minerals here reported in a magnetic field.

### Introduzione.

Con le ricerche oggetto della presente nota mi sono proposto di studiare il comportamento di minerali argillosi in campo magnetico, nell'intento anche di ricercare e segnalare dati validi per una loro ulteriore caratterizzazione.

Nella letteratura non sono riportati, per quanto mi consta, nè ricerche, nè dati sull'argomento. La letteratura fisica invece riporta i risultati di diversi interessanti studi sulle proprietà magneto-ottiche di soluzioni colloidali e di sospensioni di alcune polveri cristalline. Poichè tali studi hanno un interesse, sia pure indiretto, per le mie presenti ricerche, ritengo opportuno riferire brevemente e cronologicamente solo su alcune particolari risultanze, dal momento che una esauriente rassegna non sarebbe appropriata in questa sede.

Dopo la scoperta, dovuta a Majorana nel 1902 (4), della birifrangenza magnetica, del diroismo magnetico delle soluzioni di ferro col-

loidale e di ferro Bravais, le ricerche sulle proprietà magneto-ottiche sono state estese da altri fisici a diverse soluzioni colloidali ed a sospensioni di polveri cristalline otticamente isotrope ed anisotrope.

Meslin (5), qualche mese dopo la scoperta di Majorana, ha studiato il comportamento della luce che attraversa sospensioni di polveri cristalline, cui diede il nome di « liquidi misti », sottoposte all'azione

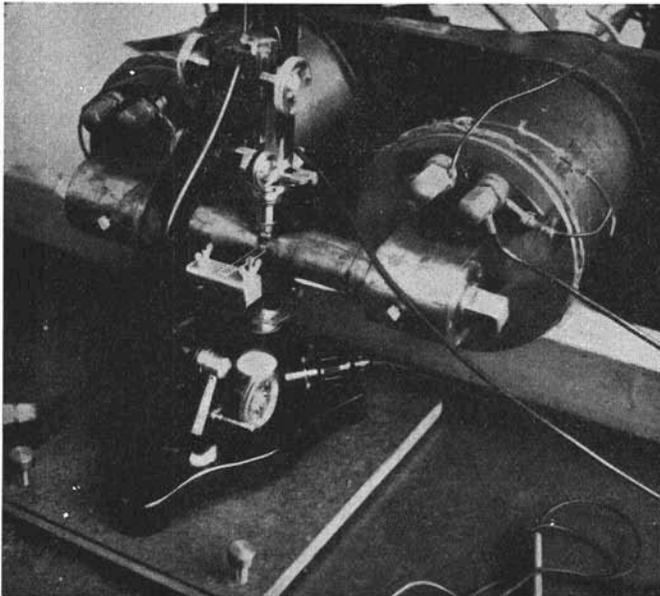


Fig. 1.

di un campo magnetico. Ha così messo in evidenza che i liquidi contenenti polveri cristalline otticamente anisotrope, a differenza di quelli che contengono polveri di cristalli monometrici, divengono « otticamente attivi ».

Schmauss (8) ha poi interpretato, in base anche alle proprie esperienze, la birifrangenza magnetica come dovuta all'orientazione delle particelle sotto l'azione del campo.

Cotton e Mouton (2), oltre ad interpretare altri fenomeni come il punto di inversione con il campo e la temperatura in base all'esistenza di due tipi di particelle, rispettivamente a birifrangenza negativa ed a

birifrangenza positiva, hanno esteso le ricerche su liquidi contenenti precipitati cristallini di  $\text{CaCO}_3$ .

Chaudier (1), ha trovato in seguito diversi « liquidi misti » attivi; fra questi le sospensioni di gesso in petrolio, toluene, solfuro di carbonio ecc. Ha inoltre constatato che la birifrangenza magnetica aumenta con la concentrazione in particelle, con l'intensità del campo, ed è tanto più grande quanto più piccola è la differenza fra l'indice di rifrazione del liquido e l'indice medio della sostanza anisotropa associata; il valore massimo della birifrangenza di un liquido misto è inoltre pressochè proporzionale alla birifrangenza ottica dei costituenti solidi.

Ulteriori ricerche sulle proprietà magneto-ottiche di soluzioni e sospensioni sono state condotte ancora da Cotton e da altri ricercatori. In particolare Procopiu (7) ha studiato il comportamento dei liquidi misti costituiti da sospensioni di calcite, siderite, quarzo, zirconio, tormalina, azotato di sodio in solfuro di carbonio, benzolo, petrolio. I liquidi con polveri di calcite, tormalina, azotato di sodio, hanno una birifrangenza magnetica positiva, quelli con polveri di siderite e di quarzo hanno birifrangenza magnetica negativa. Procopiu inoltre ha puntualizzato le possibili interpretazioni dell'attività magneto-ottica delle sospensioni.

Ometto la citazione, pur sommaria, di altre successive ricerche, che richiederebbe una lunga rassegna di esperienze e dati che non hanno un diretto riferimento mineralogico. A conclusione però desidero ricordare che a Petralia (6) si deve l'aver messo in evidenza che un campo magnetico influisce anche sulla luce Tyndall emessa da soluzioni colloidali a micelle anisotrope.

### **Dispositivo sperimentale e metodo di indagine.**

Le indagini da me condotte sul comportamento dei minerali argillosi in campo magnetico sono state eseguite su sospensioni opportunamente preparate per l'osservazione al microscopio di polarizzazione.

Il dispositivo sperimentale (1) è quello della figura 1, schematizzato

---

(\*) Una parte dell'apparecchiatura è in dotazione all'Istituto di Arte Mineraria dell'Università di Bologna. Desidero esprimere un vivo ringraziamento al Direttore Prof. Bruno Poggi per la squisita ospitalità e preziosa collaborazione.

nella figura 2. Il generatore del campo magnetico è un elettromagnete (Em) alimentato con corrente continua a 20,40, 60 volts. L'intensità di corrente I, regolabile mediante un reostato, viene misurata da un amperometro a scala multipla (A).

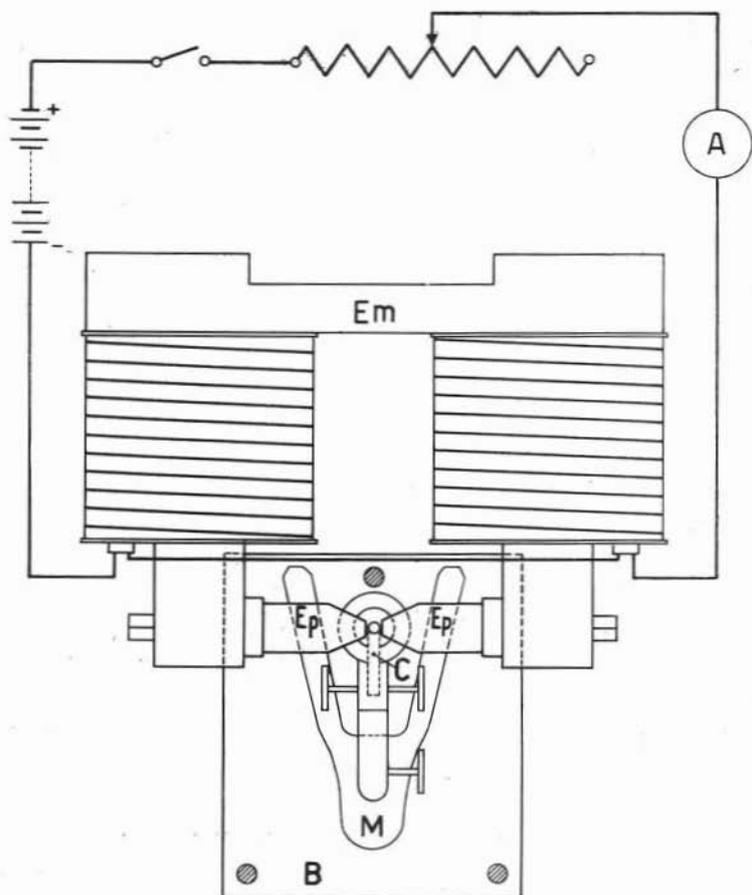


Fig. 2.

Fra le espansioni polari tronco-coniche (Ep) dell'elettromagnete viene posto un contenitore cilindrico a base piana, montato su un vetro porta oggetti (C) opportunamente dimensionato e reso solidale con il supporto, regolabile in altezza, del tavolino rotante di un microscopio (M), previa eliminazione del tavolino stesso. Il microscopio è dotato di

polarizzatore e analizzatore rotabili di  $90^\circ$ . Il porta condensatore è regolabile in altezza. Per le determinazioni in seguito riferite, si è dotato il microscopio di un compensatore a lamina di gesso (rosso di I° ordine), costruito in maniera tale da portare la direzione  $\alpha$  parallela ad uno dei fili del reticolo dell'oculare. La sorgente luminosa (una lampada a incandescenza, schermata) è fissata direttamente su un basamento (B), appoggiato mediante tre viti calanti, al quale è reso solidale il microscopio.

Per tutte le esperienze si è tenuta costante la distanza fra le espansioni polari dell'elettromagnete fissata in cm 0,9 in base al diametro del contenitore (cm 0,8), a sua volta scelto in base al diametro del campo visuale a 50 ingrandimenti (obbiettivo  $10\times$ ; oculare  $5\times$ ). L'altezza del contenitore è di cm 1.

Le misure dell'induzione magnetica sono state eseguite ponendo fra le espansioni polari una spirulina di induzione e registrando la differenza di potenziale con un galvanometro balistico. Ciò per diversi valori di  $I$ . Si è in tal modo costruita la curva della figura 3.

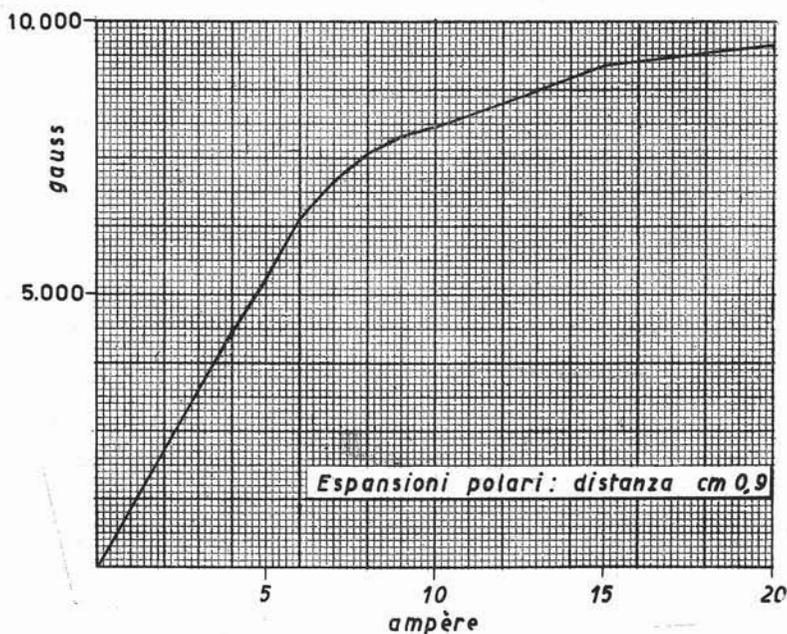


Fig. 3.

Le misure sono state eseguite in tutta la porzione di spazio compresa fra le sezioni terminali delle espansioni polari. Si è così accertato che l'induzione magnetica non varia in modo apprezzabile nel piano parallelo alle sezioni suddette; parallelamente all'asse del campo magnetico si hanno invece variazioni simmetriche rispetto al centro che, in prossimità delle espansioni polari, risultano dell'ordine del 2%.

Per tutte le osservazioni le sospensioni sono state preparate con quantità variabili dei diversi minerali argillosi presi in esame, ed è stato scelto come mezzo disperdente il bromoformio diluito con benzolo, sino ad ottenere un peso specifico circa equivalente a quello della sostanza dispersa. Analogamente per le sospensioni preparate con minerali argillosi preventivamente riscaldati.

### Risultanze sperimentali.

I minerali argillosi presi in esame provengono da campioni « standard » purificati e sono:

1. Caolinite: Zettlitz, Cecoslovacchia;
2. Dickite: San Juanito Chihuahua, Messico;
3. Halloisite: North Gardinez Mine, Beldford (Huron), Indiana;
4. Illite: R. E. Grim, Illinois, Geol. Survey U.S.A.;
5. Sodio-montmorillonite: (Wyoming bentonite) Macaulay Inst. Soil Research, Aberdeen;
6. Calcio-montmorillonite (Missisipi bentonite): Macaulay Inst. Soil Research, Aberdeen;
7. Hectorite: Hector, California.

Le risultanze di numerose ripetute esperienze, sotto riportate per ciascun minerale in modo schematico allo scopo di rendere più immediato il confronto, si riferiscono alla influenza dell'intensità del campo magnetico sull'orientamento, alle relazioni tra orientamento nel campo  $H$  e direzioni ottiche, alle relazioni fra disossidrilazione e attitudini all'orientamento dei vari minerali argillosi presi in esame.

## 1. CAOLINITE:

<i>Induzione magnetica in gauss</i>	<i>Modalità di orientamento</i>	<i>Comportamento</i>
1400	$\gamma // H$	orientamento perfetto e non istantaneo
2800	$\gamma // H$	orientamento perfetto e quasi istantaneo
6400	$\gamma // H$	orientamento perfetto e istantaneo
8100	$\gamma // H$	idem
9200	$\gamma // H$	idem

Dopo riscaldamento a 200°C per 12 ore non si apprezzano differenze di comportamento alle condizioni su riportate. Dopo riscaldamento per due ore nell'intervallo di temperatura corrispondente alla disossidrilazione (600-650°C) non si apprezza alcun orientamento applicando il campo sino a 9200 gauss.

2. DICKITE: non si orienta in campo magnetico in nessuna delle condizioni sopra riferite per la caolinite.

3. HALLOISITE: alle condizioni sopra riferite sostanzialmente si comporta come la caolinite. Si può apprezzare, rispetto al comportamento di quest'ultima, un maggior tempo di rilassamento applicando il campo ciclicamente.

## 4. ILLITE:

<i>Induzione magnetica in gauss</i>	<i>Modalità di orientamento</i>	<i>Comportamento</i>
1400	—	orientamento non apprezzabile
2800	—	orientamento apprezzabile solo per le particelle più piccole

<i>Induzione magnetica in gauss</i>	<i>Modalità di orientamento</i>	<i>Comportamento</i>
3200	$\gamma // H$	orientamento evidente
6400	$\gamma // H$	orientamento evidente e quasi immediato
8100	$\gamma // H$	idem
9200	$\gamma // H$	idem

Dopo riscaldamento a 200°C per 12 ore non si apprezzano differenze di comportamento alle condizioni su riportate. Dopo riscaldamento per due ore nell'intervallo di temperatura corrispondente alla disossidrilazione (550°-630°) non si apprezza alcun orientamento applicando il campo sino a 9200 gauss.

#### 5. SODIO-MONTMORILLONITE:

<i>Induzione magnetica in gauss</i>	<i>Modalità di orientamento</i>	<i>Comportamento</i>
1400	—	orientamento non apprezzabile
2800	—	idem
3200	—	idem
6400	$\gamma // H$	orientamento apprezzabile
8100	$\gamma // H$	orientamento evidente e quasi immediato
9200	$\gamma // H$	idem

Dopo riscaldamento a 220°C per 12 ore non si apprezzano differenze di comportamento alle condizioni su riportate. Dopo riscaldamento per due ore a 650°C si apprezza ancora orientamento nell'intervallo 6400-9200 gauss. Dopo riscaldamento per due ore a 750°C non si apprezza alcun orientamento applicando il campo sino a 9200 gauss.

## 6. CALCIO-MONTMORILLONITE:

<i>Induzione magnetica in gauss</i>	<i>Modalità di orientamento</i>	<i>Comportamento</i>
1400	—	orientamento non apprezzabile
2800	—	orientamento non apprezzabile
3200	—	idem
5200	$\gamma // H$	orientamento apprezzabile
6400	$\gamma // H$	orientamento evidente e quasi immediato
8100	$\gamma // H$	idem
9200	$\gamma // H$	idem

Dopo riscaldamento a 220°C per 12 ore non si apprezzano differenze di comportamento alle condizioni su riportate. Dopo riscaldamento per due ore a 650°C si apprezza ancora orientamento nell'intervallo 5200-9200 gauss. Dopo riscaldamento per due ore a 750°C non si apprezza alcun orientamento applicando il campo sino a 9200 gauss.

## 7. HECTORITE:

<i>Induzione magnetica in gauss</i>	<i>Modalità di orientamento</i>	<i>Comportamento</i>
1400	—	orientamento non apprezzabile
2800	—	orientamento non apprezzabile
4300	$\gamma // H$	orientamento apprezzabile
6400	$\gamma // H$	orientamento evidente
8100	$\gamma // H$	orientamento evidente e quasi immediato
9200	$\gamma // H$	idem

Dopo riscaldamento a 220° per 12 ore non si apprezzano differenze di comportamento alle condizioni su riportate. Dopo riscaldamento per due ore a 700° si apprezza ancora orientamento all'intervallo 4300-9200 gauss. Dopo riscaldamento a 850°C per due ore non si apprezza alcun orientamento applicando il campo sino a 9200 gauss.

### Considerazioni conclusive.

Le risultanze sopra riferite, ottenute in seguito anche su campioni di altra provenienza, oltre a mettere in evidenza l'attitudine di molti minerali argillosi ad orientarsi in campo magnetico, consentono una ulteriore caratterizzazione degli stessi in base al loro diverso comportamento. Di particolare interesse è la distinzione che si rende possibile in modo inequivocabile fra caolinite e dickite, per possedere la prima una marcata attitudine ad orientarsi, non risentire affatto la seconda del campo magnetico applicato alle condizioni in precedenza descritte.

Le risultanze sopra riferite consentono inoltre interessanti considerazioni interpretative del fenomeno. Il fatto che i minerali presi in esame perdano la proprietà di orientarsi in campo magnetico, dopo essere stati riscaldati per un determinato tempo a temperature corrispondenti a quelle di disossidrilazione, induce a ritenere che tale proprietà sia legata alla presenza dei gruppi OH nel reticolo degli stessi.

Il diverso comportamento della caolinite rispetto a quello della dickite induce poi a ritenere che la proprietà di orientarsi non solo sia legata alla presenza dei gruppi OH, ma anche all'orientamento di questi ultimi nel reticolo cristallino.

E' noto che nei reticoli a strati si ha una notevole polarizzazione degli ioni OH<sup>-</sup>, polarizzazione che indubbiamente porta ad un aumento del loro momento dipolare. Considerando in prima approssimazione cilindrica la struttura dei gruppi polari OH, si può spiegare come producendo la magnetizzazione il momento risultante sia nullo se i dipoli si dispongono reciprocamente in modo simmetrico, assuma invece un

valore diverso da zero se si dispongono reciprocamente in modo asimmetrico. Il verificarsi o meno di una delle due situazioni potrà dipendere soltanto dalla preesistenza di un determinato orientamento dei dipoli OH nel reticolo cristallino.

Non va però trascurato il fatto che quando la polarizzazione è molto elevata, i gruppi polari OH possono avere una struttura a simmetria tetraedrica, come hanno messo in evidenza Bernal e Megaw, anziché una struttura cilindrica. In tal caso la possibilità che un campo magnetico applicato a reticoli con gruppi OH a struttura tetraedrica, induca la magnetizzazione, dovrebbe essere in relazione con il grado di ordine-disordine reticolare.

Il problema è molto arduo e complesso. Non ho preteso di affrontarlo, nè tanto meno di risolverlo. Desidero comunque a conclusione mettere in evidenza come la già accertata differenza di ordine reticolare fra caolinite e dickite, sia in accordo, alla luce delle risultanze ottenute con le esperienze in precedenza descritte, con l'ipotesi sopra formulata o quanto meno con il possibilismo cui ho fatto cenno.

*Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Bologna - settembre 1959.*

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) CHAUDIER J. - *Sur les propriétés électro-optiques des liqueurs mixtes.* « Annales de Chimie et de Physique », 15, 1908. C. R., 149, 1909.
- (2) COTTON A., MOUTON H. - *Sur le propriétés magneto-optiques des colloïdes et des liqueurs hétérogènes* « Annales de Chimie et de Physique », 11, 1907.
- (3) COTTON A., MOUTON H., DRAPIER P. - *Propriétés optique d'une liquer mixte soumise à la fois au champ électrique et au champ magnétique.* « Comptes Rendus », 157, 1913, pag. 1063.
  - *Influence de la grosseur des particules sur les propriétés magnéto et électro-optiques d'une liquer mixte.* « Comptes Rendus », 157, 1913, pag. 1519.
- (4) MAJORANA Q. - *Su due nuovi fenomeni magneto-ottici osservati normalmente alle linee di forza.* « Rend. Accademia Naz. Lincei » XI, 1° sem. 1902.
  - *Sulle rotazioni bimagnetiche del piano di polarizzazione della luce.* « Rend. Accademia Naz. Lincei », XI, 2° sem. 1902.

- (5) MESLIN G. - *Sur le magnétisme des liquides et des cristaux.* « Comptes Rendus », 136, 1903, pag. 1305.
- *Théorie du dichroïsme magnétique et électrique.* « Comptes Rendus », 136, 1903, pag. 1059.
- *Dichroïsme magnétique des liqueurs constituées par la sidérose et orientation des cristaux de sidérose dans le champ.* « Journal de Physique », 9, 1910.
- (6) PETRALIA S. - *Sopra la luce Tyndall da colloidi in campo magnetico.* « Nuovo Cimento », XVIII, 9, 1941.
- (7) PROCOPIU S. - *Sur la biréfrangence électrique et magnétique des suspensions.* « Annales de Physique », 1, 1924.
- (8) SCHMAUSS A. - *Notis sur magnetischen Doppelbrechung.* « Annalen der Physik », 10, pag. 658, 1903.
- *Über die von Hrn. Majorana gefundene Doppelbrechung im magnetischen Felde.* « Annalen der Physik », 12, pag. 186, 1903.