

III) Minerali e parametri magnetici (saturazione, rimanenza, campo coercitivo, anisotropia, suscettività, permeabilità, temperatura di Curie)

1. I minerali magnetici naturali

La lista dei minerali di interesse per la geofisica è ricca di alcune migliaia di sostanze, a queste appartengono a pieno titolo i bio-minerali, prodotti dagli organismi viventi per la costruzione di parti del loro corpo (conchiglie, coralli, ...). Fra tutti i minerali, però, solo alcuni possiedono le proprietà magnetiche che stiamo analizzando, tuttavia occorre considerare che le particelle magnetiche ultrafini sono praticamente ubiquitarie. I principali minerali magnetici naturali sono ossidi e osso-idrossidi (ossidi idrati) del ferro: con proprietà magnetiche, colore e struttura variabili: Magnetite, ematite, maghemite, goethite; titano-ematite, titano-magnetite. Occorre poi ricordare alcuni composti solforati (Pirite, Pirrotite) e il Carbonato di Ferro (Siderite). Tutti questi minerali sono soggetti a cicli di trasformazione stagionale (cicli termici, ossidazione, riduzione) e anche a cicli biologici (batteri, fermentazioni).

La definizione "ossidi idrati" si riferisce a tutti gli ossidi $[MO_x]$, idrossidi $[M(OH)_x]$ e osso-idrossidi $[MO_x(OH)_y]$ di un metallo, M. Altri termini che possono essere utilizzati sono ossidi idratati, ossidi-idrossidi e sesquiossidi. Gli ossidi sono sostanze comuni, cristalline e non-cristalline, principalmente contenute nei terreni (suoli). Generalmente, attraverso i processi di degrado naturale, essi si sono formati a partire da silicati primari o secondari e sono fra i più stabili minerali disponibili nei terreni secchi e ben aerati. Gli idrossidi e gli osso-idrossidi di Al, Fe e Mn mostrano tutti polimorfismo. Le condizioni chimiche e fisiche del suolo e dell'ambiente determinano quale sia la fase predominante. La sostituzione isomorfa è un processo comune negli ossidi, ma solo fino a un certo punto. Deboli cariche permanenti sono state associate agli ossidi, anche se difficili da determinare a causa delle ridotte dimensioni delle strutture cristalline.

Il ferro come elemento costituisce il 5% della crosta terrestre. Il ferro nativo ha una struttura cubica a corpo centrato (α -Fe). In natura non si trova, perché con l'ossigeno forma ossidi, principalmente magnetite, Fe_3O_4 , e maghemite, Fe_2O_3 .

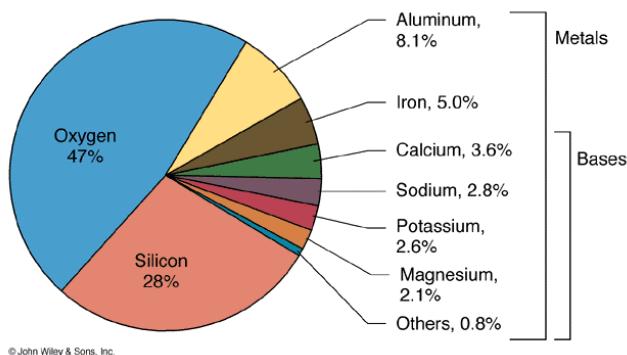


Figura 9: Distribuzione percentuale degli elementi costituenti la crosta terrestre

Negli studi magnetici della superficie della Terra, ci si interessa di solito principalmente dei minerali ferrimagnetici (magnetite e maghemite) o delle fasi anti-ferromagnetiche (ematite, pirrotite), anche se solitamente i minerali paramagnetici possono essere molto importanti per gli studi, soprattutto se presenti in quantità abbondante.

Magnetite: Fe_3O_4

Cristallizza con una struttura a spinello [SPINEL: MgAl_2O_4 , Ossido di Magnesio (II) e Alluminio (III)]. Gli atomi di ossigeno hanno struttura cubica compatta, mentre gli ioni ferro si dispongono secondo due ordinamenti: 1) tetraedrico, con uno ione ferro ogni quattro ioni ossigeno, e 2) ottaedrico, con uno ione ferro ogni sei ioni ossigeno. Nei due orientamenti gli ioni ferro hanno gli *spin* orientati in senso opposto. Si tratterebbe quindi di un materiale antiferromagnetico, se non fosse che gli *spin* opposti sono di entità diversa, tanto da permettere il sorgere di una magnetizzazione netta che rende il minerale ferri-magnetico. La temperatura di Curie della magnetite è 575°C .

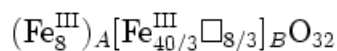
Ematite: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Struttura esagonale. I momenti magnetici degli ioni sono ferromagneticamente accoppiati lungo specifiche superfici del reticolo, ma antiferromagneticamente accoppiati tra piani diversi del reticolo. Al netto, ogni *spin* su un piano è compensato da un'altro *spin* orientato in senso opposto giacente su un piano diverso. Se però si applica un campo magnetico gli *spin* in parte si ri-orientano in modo concorde secondo la direzione del campo magnetico (soprattutto se questa è perpendicolare all'orientazione dei diversi *spin*: *magnetic canting*) La temperatura di Curie per l'ematite è di 680°C .

Come tutti i materiali antiferromagnetici, ad una certa temperatura, detta temperatura di Neel, la suscettività dell'ematite obbedisce alla legge di Curie per i materiali paramagnetici ma con segno negativo, tale da evidenziare uno scambio sfavorevole. La temperatura di Néel per l'ematite è -15°C .

Maghemite: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Si forma per azione dell'ambiente o per ossidazione a bassa temperatura di spinel contenenti composti ferrosi, tipicamente magnetite o titanio-magnetite. È un pigmento giallo-grigio molto diffuso nel suolo e nei sedimenti. Il nome deriva dalle prime sillabe di MAGnetite e HEMatite, in allusione alle proprietà magnetiche e alla composizione. Ha infatti la stessa struttura della magnetite, è una spinel ferrite ferrimagnetica. La Maghemite, però, può essere considerata anche come magnetite priva di Fe (II) with formula:



dove il simbolo " \square " rappresenta una "vacanza" (un sito vuoto) del reticolo; A indica i siti tetraedrici, B i siti ottaedrici. Si forma per ossidazione "topotattica" (selettiva localmente) della magnetite. Costituisce il materiale base delle audio-cassette di registrazione magnetica video/audio. È il precursore dell'ematite, e a 645°C viene trasformata definitivamente in ematite.

Goethite: α -FeOOH.

Si forma in condizioni umide (presenza di acqua) per ossidazione di altri minerali di ferro: $\text{Fe} + 3\text{O}(\text{OH})$. Deve il nome a Johann Wolfgang von Goethe, letterato e scienziato tedesco del XVIII secolo, è stabile solo a bassa temperatura. La Goethite è nota fin dalla preistoria come pigmento giallo-marrone, fu utilizzata per esempio per l'arte rupestre nelle cave di Lascaux, in Francia meridionale. Feroxyhyte e Lepidocrocite sono minerali polimorfi dello stesso osso-idrossido $\text{FeO}(\text{OH})$, hanno la stessa formula chimica della goethite ma una diversa struttura cristallina, che li rende minerali differenti.

Siderite. FeCO_3 .

Carbonato di ferro, si tratta di un minerale paramagnetico. Con l'ossidazione da origine a cristalli poco stabili che sono alla base del CRM (*Chemical Remanent Magnetization*), ossia della rimanenza magnetica di tipo chimico. Prende il nome dal greco antico, *sideros* (ferro), termine utilizzato in numerosi minerali poco diffusi contenenti ferro. In prima approssimazione è utile considerarla l'analogo della calcite con il ferro al posto del calcio. La colorazione va dal grigio al giallo al marrone. Per riscaldamento da origine a minerali ferrimagnetici.

Titano-ematite: $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. **Titano-magnetite:** $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$.

Abbiamo la struttura dell'ematite in cui si inserisce del titanio modificandone le caratteristiche magnetiche. Si ha una variazione tra titanio-magnetite e titanio-ematite che dipende dal grado di ossidazione del ferro. Se analizziamo i fondali oceanici e i basalti osserviamo una magnetizzazione differente che si sposta in modo simmetrico a partire da una faglia. In queste rocce è ben visibile il passaggio tra titanio-ematite e titanio-magnetite, dovuto ad una semplice ossidazione del ferro, che passa da Fe^{2+} a Fe^{3+} .

Pirite: (FeS_2) , **Pirrotite**

La **pirite** è un minerale molto comune composto da solfuro di ferro (FeS_2) che prende il nome dal termine greco *pyros* (fuoco) poiché produce scintille se percosso con un pezzo di metallo. Per via del color oro era noto in passato come *l'oro degli stolti*; se riscaldato alla fiamma emette una

miscela di solfuri dal classico odore di uova marce. Ha genesi che può essere magmatica di tipo idrotermale oppure sedimentaria La **pirrotina** o **pirrotite** è un minerale molto comune composto da solfuro di ferro ($Fe_{1-x}S$), dove x è un numero che va da 0 a 0,17, dato che tra gli atomi di ferro e zolfo non vi è un rapporto preciso di 1:1, che prende il nome dal termine greco *pyros* (fuoco) poiché produce scintille se percosso con un pezzo di metallo, ma in quantità minore della pirite. Spesso viene chiamata pirite magnetica.

Tab. II: Principali naturali con ordinamento ferrimagnetico/antiferromagnetico

| Minerali | Composizione | Ordine Magnetico | $T_c(^{\circ}C)$ | $M_s (Am^2/kg)$ |
|----------------------------|-----------------------|---|------------------|-----------------|
| Ossidi | | | | |
| Magnetite | Fe_3O_4 | ferrimagnetico | 575-585 | 90-92 |
| Ematite | αFe_2O_3 | antiferromagnetico | 675 | 0.4 |
| Ilmenite | $FeTiO_2$ | antiferromagnetico | -233 | |
| Magnesioferrite | $MgFe_2O_4$ | ferrimagnetico | 440 | 21 |
| Solfuri | | | | |
| Pirrotite | Fe_7S_8 | ferrimagnetico | 320 | ~20 |
| Greigite | Fe_3S_4 | ferrimagnetico | ~333 | ~25 |
| Troilite | FeS | AFM | 305 | |
| Carbonato | | | | |
| Siderite | $FeCO_3$ | --- | | |
| Ossido-idrossidi | | | | |
| Goethite | $\alpha\text{-FeOOH}$ | antiferromagnetico, debolmente ferromagnetico | ~120 | < 1 |
| Feroxyhyte | $\delta\text{-FeOOH}$ | ferrimagnetico | ~180 | < 10 |
| Goethite | $\alpha\text{-FeOOH}$ | AFM, weak FM | ~120 | <1 |
| Lepidocrocite | $\gamma\text{-FeOOH}$ | AFM (?) | -196 | |
| Feroxyhyte | $\delta\text{-FeOOH}$ | ferrimagnetic | ~180 | <10 |
| Metals & Alloys | | | | |
| Iron | Fe | FM | 770 | |
| Nickel | Ni | FM | 358 | 55 |
| Cobalt | Co | FM | 1131 | 161 |
| Awaruite | Ni_3Fe | FM | 620 | 120 |
| Wairauite | $CoFe$ | FM | 986 | 235 |

FM = ferromagnetic order, AFM = antiferromagnetic order, T_c = Curie or Néel Temperature
 $M_s (\sigma_s)$ = saturation magnetization at room-temperature.

Isteresi Magnetica

Ciò che caratterizza in prima analisi un materiale ferromagnetico è la dipendenza della sua magnetizzazione dal campo applicato. Per studiare tale peculiarità, si analizza l'andamento della magnetizzazione (M) di un campione sottoposto ad un campo magnetico (H). Quando un campione ferromagnetico è sottoposto ad un campo crescente, dallo stato $H = 0$, si ottiene la cosiddetta curva di prima magnetizzazione (si veda la Fig. 10). Questa può procedere sino ad un valore finito di M , detto magnetizzazione di saturazione M_s , corrispondente all'allineamento completo dei momenti magnetici dei diversi domini nella stessa direzione del campo applicato.

La legge di Faraday dimostra che introducendo un magnete in un solenoide si genera una corrente indotta, e che questa corrente passa da zero a un massimo per poi tornare a zero. Nel momento di massima corrente le particelle del magnete sono tutte orientate e si dice che il materiale ha raggiunto la saturazione. Supponiamo, una volta raggiunto un certo valore di magnetizzazione, di diminuire il campo H : si osserva che la curva non ripercorre a ritroso lo stesso cammino compiuto durante il percorso di magnetizzazione iniziale. Ci troviamo di fronte ad una curva che presenta due valori di M in corrispondenza di un solo valore di H , tale fenomeno è comunemente detto "isteresi", in particolare nel nostro caso "isteresi magnetica" (Fig. 10).

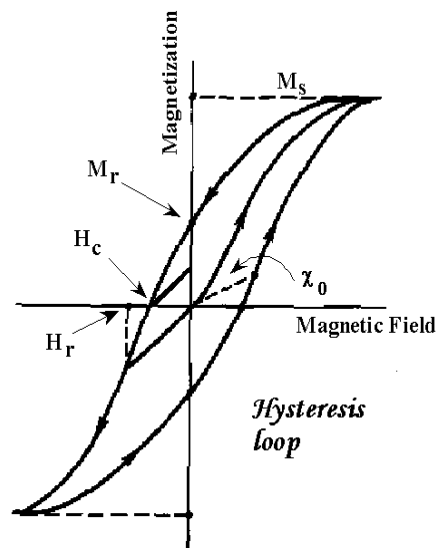


Fig. 10: Il ciclo d'isteresi è rappresentabile in forma grafica riportando in diagramma la relazione tra l'intensità di magnetizzazione, M , e il campo esterno applicato, H , su un campione. Dalla curva di isteresi $M(H)$ sono ricavabili i seguenti parametri: la magnetizzazione di saturazione M_s , - la magnetizzazione di rimanenza M_r , il campo coercitivo H_c , - Il campo coercitivo della rimanenza H_r .

M_r , la rimanenza, è il valore che la magnetizzazione assume quando il campo H è riportato a zero dopo essere stato applicato con verso positivo (punto dell'intercetta sull'asse delle ordinate). Da questo punto, invertendo il verso del campo magnetico (ovvero della corrente che lo genera), H assume valori negativi crescenti in valore assoluto, mentre la magnetizzazione M diminuisce. Il punto H_c , definito campo coercitivo, corrisponde al valore del campo magnetico H (applicato nella

direzione contraria a \mathbf{M}) che è necessario applicare affinché \mathbf{M} si riduca nuovamente a zero. Facendo variare il campo \mathbf{H} tra valori estremi simmetrici, si osserva che la curva $\mathbf{M}(\mathbf{H})$ percorre un ciclo chiuso. Infine \mathbf{H}_r , il campo coercitivo della rimanenza è un parametro rilevabile sperimentalmente importante per il geomagnetismo, corrispondente al valore del campo da cui la curva di isteresi torna al punto di origine se si interrompe il processo di magnetizzazione e si riporta il campo applicato a zero.

Il valore di saturazione magnetica \mathbf{M}_s è un parametro intrinseco, ma il modo in cui la si raggiunge dipende dall'orientazione e dalla dimensione delle particelle in funzione dell'intensità con cui applichiamo il campo. Alla magnetizzazione di saturazione, in ogni modo, si considera che tutte le particelle del materiale abbiano gli *spin* orientati nella stessa direzione, cosicché il materiale non è in grado di magnetizzarsi ulteriormente. Applicando un campo magnetico nella direzione inversa, tendente a zero, il materiale si demagnetizza progressivamente.

Il fatto che esista un'isteresi magnetica evidenzia la presenza di meccanismi di dissipazione dell'energia legati al processo di magnetizzazione. È possibile dimostrare che l'energia dissipata per unità di volume nel corso di un ciclo d'isteresi completo è data dall'area del ciclo stesso.

In generale si è soliti classificare i materiali ferro-magnetici in "dolci" (ridotto campo coercitivo, fino a un centinaio di A/m, e elevata permeabilità, μ_r fino a 10^6), e "duri" (campi coercitivi molto elevati, dell'ordine di 10^4 A/m, e bassa permeabilità). Nei materiali naturali, la forma del ciclo d'isteresi può essere indicativa della composizione mineralogica del campione. I materiali paramagnetici e diamagnetici hanno un comportamento semplice e lineare, mentre i materiali ferromagnetici hanno un comportamento complesso, si parla di ciclo di isteresi. Nei materiali ferromagnetici e ferrimagnetici le forze di interazione tra gli elettroni sono tali da permettere la magnetizzazione localmente anche in assenza di campo magnetico, solo che questo fenomeno avviene spontaneamente entro regioni spaziali, definite domini magnetici, di dimensioni diverse e anche diversamente orientate l'una rispetto all'altra (in assenza di un campo esterno). Localmente, ogni dominio è spontaneamente magnetizzato alla saturazione, ma la direzione dei domini non è omogenea, pertanto (in assenza di un campo esterno) si produce complessivamente nel materiale una magnetizzazione totale vicina allo zero (Fig.11).

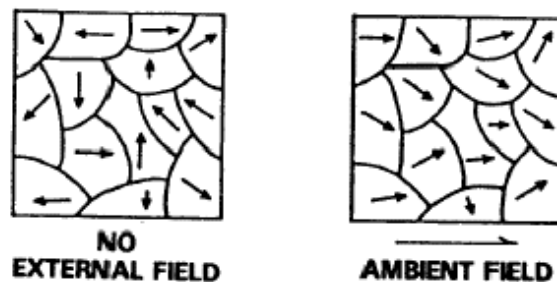


Figura 11: Domini magnetici in assenza di campo (sinistra, $M = 0$) e in presenza di campo esterno (destra, $M = M_1$), per esempio campo ambientale terrestre.

In laboratorio si applicano campi magnetici per seguire il comportamento "M vs. H" del materiale partendo da campo nullo fino a campi applicati tali da portare il materiale alla saturazione. I parametri sperimentali ricavabili dal ciclo d'isteresi dei minerali ferro-magnetici, possono fornire indicazioni sulla struttura e sulla dimensione dei granuli di materiale magnetico presente nel materiale, infatti essi non dipendono solo dalle proprietà intrinseche del materiale, ma anche dalla temperatura, dall'intensità del campo applicato, dalla struttura dei domini, dalle sollecitazioni subite, dalla dimensione e struttura e geometria dei grani cristallini. I minerali ferri-magnetici tendono a produrre dei cicli stretti, mentre la presenza di minerali antiferromagnetici rende i cicli più allargati. Cicli di isteresi ristretti attorno all'origine del diagramma **M (H)**, indicano la presenza di due o più componenti del campo coercitivo, corrispondenti a diverse fasi magnetiche. Campioni con una sola fase magnetica, mostrerebbero cicli generalmente più uniformi. Anche la struttura dei domini incide sulla forma dei cicli d'isteresi: materiali a singolo dominio hanno cicli più allargati rispetto ai materiali multi-dominio. I parametri M_r/M_s e H_c/H_{cr} , in particolare, sono utilizzati in studi geo-magnetici per studiare la struttura a domini dominante nei grani magnetici, nei diversi depositi geologici. Infine, se ad alti campi la curva di magnetizzazione si riduce ad avere un comportamento lineare e reversibile, è ipotizzabile un contributo dovuto alla presenza di minerali paramagnetici.