

Magnetic and spectroscopic investigations of mineral transformations in mixed-valence oxides and magnesium silicates

Doctoral Thesis

Author(s):

Fischer, Håkon

Publication date:

2008

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005705853>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss.ETH n°17774

Magnetic and spectroscopic investigations of mineral transformations in mixed-valence oxides and magnesium silicates

A dissertation submitted to the
Swiss Federal Institute of Technology, Zürich

For the degree of
Doctor of Sciences

Presented by
HÅKON FISCHER
Géologue Diplômé Université de Lausanne
Born August 31, 1973
Citizen of Coppet, VD

Accepted on the recommendation of

PD Dr. Andreas U. Gehring, examiner
Prof. Dr. Bernard Grobety, co-examiner
Dr. Josef Granwehr, co-examiner
Prof. Dr. Andrew Jackson, co-examiner

2008

Abstract

For several decades studies of mineral transformations have attracted broad interest in the earth sciences, in the quest for a better insight into geological processes such as metamorphism or weathering. In this thesis two aspects of mineral transformations are examined which center on the effect of trace elements on thermal stability of Mg-phylosilicate and the relation between magnetization and structural-chemical changes in the mixed valence iron oxide magnetite. The research on these transformations is subdivided into three parts, one focusing on phyllosilicate and the other two on magnetite nanoparticles in bacteria and natural surface-oxidized magnetite particles in Vertisol from Western Africa.

In the study on thermal stability of Mg phyllosilicate, synthetic hectorite was doped with traces of Cu(II) in the range between 0-500 ppm in hydrothermal solutions containing fluorine. The structural properties, the thermal stability, and conversion of treated hectorites were studied by a combined approach using mainly X-ray diffraction (XRD), thermal analyses and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. During hydrothermal treatment the presence of Cu(II) increased the crystallite size and EPR data provided evidence that Cu (II) was both structure-bound and associated with the inner surface of the hectorite particles. Upon heating the formation of free radicals, i.e., defect structures, at 573 K indicated the beginning of the destabilization of the hectorite on a molecular level. Between 873 and 973 K the hectorite converted into enstatite, and in the presence of Cu(II) into enstatite and an amphibole, which was determined as Mg-F richterite by XRD. The formation of richterite as additional conversion product is explained by the creation of structural weakness followed by fragmentation due to structure-bound Cu(II) in fluorine containing hectorite. The above finding indicates that trace elements in concentration in the ppm range can affect the conversion product in high-temperature geochemical system.

The relation of the magnetization and the low-temperature structural transformation of magnetite was investigated by means of static and dynamic magnetic analyses and ferromagnetic resonance spectroscopy on intact magnetosome chains in the strain of

Magnetospirillum gryphiswaldense. The magnetosomes were generally in a stable single-domain state, but magnetosomes smaller than 30 nm characteristic of superparamagnetic magnetite particles were also found. Alternating current (AC) susceptibility revealed that below 150 K all of them were blocked. Ferromagnetic resonance (FMR) spectroscopy indicated that at room temperature the anisotropy of *Magnetospirillum gryphiswaldense* was dominated by the shape of the magnetosome chains. Low-temperature FMR suggested that this dominant shape anisotropy can affect the detection of the Verwey transition at 100 K. The static and dynamic magnetic analyses showed that the Verwey transition was smeared and that our magnetotactic bacteria failed the Moskowitz test, which is a commonly-used diagnostic tool for detecting magnetotactic bacteria in geological systems. This failure found for *Magnetospirillum gryphiswaldense* is explained by the biomineralization of non-stoichiometric magnetosomes. This interpretation is based on the increase in high-field susceptibility and the distinct peak in the out-of-phase component of the AC susceptibility below 50 K. These results are attributed to freezing of spins associated with a defect structure in the core and at the surface of nano-sized magnetosomes. The results demonstrate that intrinsic properties of nano-sized magnetosomes are significantly influenced by non-stoichiometry and by the anisotropy excited from their arrangement in the bacteria.

In a further study FMR spectroscopy in combination with dithionite extraction technique was employed to detect maghemitization of magnetite particles in a Vertisol sample. Since maghemitization, i.e., formation of maghemite by partial oxidation of magnetite, suppresses the Verwey transition, this structural-chemical transformation is generally detected by low-temperature magnetic measurements. In the proposed experimental approach the detection of maghemitization is possible at room temperature. This approach is based on two assumptions: first that dithionite as a reductive agent selectively dissolves the ferric oxide and erases the effect of maghemitization on magnetite; and secondly that this effect is reflected by changes in the anisotropy properties detectable by FMR. A comparison of the FMR signal before and after the dithionite treatment revealed significant changes in the linewidths (δB) and g -values (g_{eff}) and their angular dependence. The broadening of δB and the shift to higher g_{eff} and the increase in their angular dependence after dithionite treatment is explained by an increase in magnetocrystalline anisotropy due to the removal of ferric compound, i.e., the maghemitization. Low-temperature FMR measurement of the untreated sample revealed only small changes upon cooling. In contrast, the dithionite-treated sample exhibited an expected spectral change between 100 and 120 K, indicative of the Verwey transition. These results

confirmed the above assumptions and this demonstrates that the FMR in concert with chemical extraction is a tool for detecting maghemitization at room temperature.

In a second study on natural magnetite, the effect of the maghemitization on the grain size distribution of multidomain magnetite is investigated using the Vertisol profile from the savanna woodland in Western Africa. The relatively larger grain sizes in the upper two horizons compared to the lower two horizons of the Vertisol profile are documented by the coercivity ratio (B_{cr}/B_c), magnetization ratio (M_r/M_s) and the coercivity distribution obtained from hysteresis measurements and first order reversal curves diagrams. The good correlation of the different grain size distribution with the redox-cline in the profile was used to link the magnetic data with climate data, which indicate relatively stable conditions with dry and rainy seasons during the last 10,000 years. Changes in the grain size distributions are schematically explained by the repeated partial oxidation of the magnetite during dry seasons and the reductive dissolution of oxidation product during rainy seasons due to waterlogging. Since the Vertisol is not depleted of magnetite, this redox-induced process of magnetite dissolution in a natural environment is a relatively slow process.

Résumé

Les études sur les transformations minéralogiques ont, depuis des décennies, trouvé un large intérêt dans les sciences de la terre afin de mieux comprendre certains processus géologiques, tels que le métamorphisme ou l'altération météorique. Deux aspects particuliers de ces transformations sont étudiés dans cette thèse, qui on trait d'une part à la stabilité thermique d'un phyllosilicate magnésien en présence d'éléments trace et d'autre part à la relation entre l'aimantation et les changements structuraux et chimiques dans la magnétite. Cette recherche peut être divisée en trois parties. La première se concentre sur le phyllosilicate magnésien ; la deuxième partie se focalise sur la magnétite en tant que nanoparticule d'origine bactérienne alors que dans la troisième partie la magnétite en provenance d'un Vertisol d'Afrique occidentale est étudiée.

Afin d'étudier la stabilité thermique d'un phyllosilicate magnésien renfermant des éléments traces, une hectorite synthétique a été traitée de façon hydrothermale avec des solutions contenant de 0 à 500 ppm de Cu(II). Les propriétés structurales, la stabilité thermique ainsi que les produits de conversion des hectorites traitées ont été analysés principalement par diffractions des rayons X, analyse thermique ainsi que par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (EPR). Il a été observé qu'en présence du Cu(II) la taille des cristallites augmentent lors du traitement hydrothermal. L'analyse par EPR montre que le Cu(II) est localisé dans la couche octaédrique mais aussi à la surface intérieure du minéral. Lorsque l'hectorite est chauffée à 573 K, des radicaux libres sont formés ce qui indique la déstabilisation thermique du minéral à l'échelle moléculaire. Entre 873 et 973 K l'hectorite se transforme en enstatite. En présence de Cu(II) une amphibole, identifiée par rayons X comme étant une richtérite riche en fluor et magnésium, est formée comme phase additionnelle. La formation de richtérite est expliquée par un effet déstabilisant du Cu(II) qui permet la conversion de l'hectorite avant la libération du fluor. Les résultats décrits ci-dessus montrent que les éléments traces peuvent influencer les produits de conversion dans des environnements géochimique de haute température.

La relation entre l'aimantation et le changement structural à basse température de la magnétite (transition de Verwey) a été analysée par des mesures magnétiques statiques, dynamiques ainsi que par spectroscopie de résonance ferromagnétique sur des chaînes intactes de magnétosomes de la bactérie *Magnetospirillum Gryphiswaldense*. Du point de vue

magnétique les magnetosomes étaient généralement des monodomains stables mais des magnetosomes de moins de 30nm, pouvant être superparamagnétiques ont aussi été observés. Les mesures de susceptibilité dynamiques indiquent que les magnétosomes sont tous bloqués en dessous de 150K. La spectroscopie de résonance ferromagnétique (FMR) montre qu'à température ambiante, l'anisotropie magnétique est dominée par la forme des chaînes résultant de l'alignement des magnétosomes. Les spectres FMR à basse température indiquent que cette anisotropie dominante peut influencer la détection de la transition de Verwey à 100 K. Les mesures magnétiques statiques et dynamiques montrent une transition de Verwey diffuse. La bactérie magnétotactique ne passe pas le test de Moskowitz, alors que c'est un outil largement utilisé pour l'identification de chaînes intactes de magnétosomes dans des systèmes géologiques. L'échec du test par *Magnetospirillum gryphiswaldense* est expliqué par la biominéralisation de magnétite non stoechiométrique. Cette analyse se base sur les mesures de susceptibilité à fort champ ainsi que par le pic observé dans la susceptibilité hors phase en dessous de 50 K. Ces résultats sont interprétés comme étant dus aux gels des spins associés à des défauts structuraux liés à la surface ainsi qu'au noyau des magnétosomes nanométriques. Ces résultats montrent que les propriétés intrinsèques des magnétosomes sont influencées de manière significative par la non stoechiométrie ainsi que par l'anisotropie résultant de l'alignement en chaînes.

Une autre application de la spectroscopie de résonance ferromagnétique est présentée dans le chapitre 5, où cet outil analytique a été combiné avec une technique d'extraction chimique (dithionite) pour étudier la maghématisation de grains de magnétites provenant d'un Vertisol africain. Ce processus d'oxydation de la magnétite est souvent détecté en faisant des mesures magnétiques à basse température, puisque il peut supprimer la transition de Verwey. Nous proposons une approche expérimentale pour identifier à température ambiante la maghématisation. Cette méthode se base sur deux hypothèses ; d'abord que le traitement à la dithionite dissout les oxydes ferriques et ainsi « efface » les effets de l'oxydation, et deuxièmement que ces changements sont reflétés dans les propriétés d'anisotropie pouvant être détectés par FMR. La comparaison des spectres FMR avant et après le traitement chimique montre un changement significatif de la largeur de raie (δB) de la valeur effective de g (g_{eff}) ainsi que de leur dépendance angulaire. L'augmentation de ces paramètres est expliquée par une augmentation de l'anisotropie magnetocristalline due à la dissolution de l'oxyde ferrique, c.a.d de la maghématisation. Les spectres FMR mesurés à basse température sur l'échantillon non traités ne montre pas de changements significatifs. Par contre, ces

mêmes mesures faites sur l'échantillon traité avec la dithionite montre un changement marqué de δB entre 100 et 120 K indiquant la transition de Verwey. Ces résultats confirment les hypothèses énoncées plus haut et démontrent que la spectroscopie FMR combinée avec un traitement chimique peut être un outil pour identifier à température ambiante la maghématisation.

Dans le dernier chapitre, l'effet de la maghématisation sur la taille des grains de magnétites multidomaines a été analysé dans le profil du Vertisol, situé dans les savannes boisées en Afrique Occidentale. La plus grande taille des grains dans les horizons supérieurs par rapport aux deux horizons inférieurs est documentée par les rapports de coercivité (B_{cr}/B_c) et d'aimantation (M_r/M_s), obtenues par les mesures d'hystérèse. La bonne corrélation entre la distribution de la taille des grains et la limite redox du profil a été utilisée pour lier les mesures magnétiques avec les données climatologiques. Ces dernières montrent un climat stable avec une alternance entre une saison des pluies et une saison sèche durant depuis environ 10000 ans. Le changement de la taille des grains peut être expliqué par l'oxydation de la magnétite pendant la saison sèche et la dissolution par réduction pendant la saison des pluies, lorsque les deux horizons inférieurs sont saturés en eau. Puisque la magnétite est trouvée dans tout le profil, il peut en être conclu que ce processus de dissolution, gouverné par le changement de conditions redox, est relativement lent.