

**Magnetic Properties of Nanosized Greigite and Magnetite
and their Application in Environmental Studies**

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

BARBARA LESNIAK

M. Sc. in Engineering, Gdansk University of Technology
born on 06.12.1991
citizen of Poland

accepted on recommendation of

Prof. Dr. Andrew Jackson, examiner

Prof. Emer. Ann Hirt, co-examiner

Prof. Dr. Timothy Eglinton, co-examiner

Prof. Dr. Michael Winklhofer, external-examiner

Abstract

Magnetic nanoparticles are widely studied because of their diverse applications in different research areas. Their presence in natural systems can provide information about environmental change or microbial evolution in environmental studies, but also changes in the Earth's magnetic field in paleomagnetic studies. Natural samples, however, contain many different iron phases, and understanding the source of a magnetic response can be complex. In the studies in this thesis, I have analyzed magnetic properties of pure, synthetic magnetic nanoparticles of greigite and magnetite, which are often found in sedimentary records, and can be characterized by unique magnetic properties. I then used the obtained knowledge for determining the magnetic minerals in sediments from natural environments. The greigite nanoparticles, which were analyzed, are characterized by flake-like morphology, and the magnetite nanoparticles are from magnetotactic bacteria (MTB). Rock magnetic methods and electron magnetic resonance (EMR) spectroscopy were accompanied by other analytical techniques to identify the main magnetic phase, and to define its physical properties with special focus on possible applications in natural environments.

Both the synthetic and natural greigite samples have flake-like shape, and reveal a low-temperature change in their spectral parameters at around 50 K for pure synthetic greigite and around 90 K for the natural sample. This change could originate from the flake-like morphology or be an intrinsic feature of greigite; in the latter case, the feature could serve in the detection of greigite in sedimentary records. The results from this study are then applied to sediments from a core taken from a tailings pond of a former uranium mine in Lower Williams Lake, Canada. EMR spectra together with other magnetic properties show the gradual transformation of greigite at the top of the sediments to pyrite down core. The natural flake-like greigite serves as the precursor for framboidal pyrite.

Magnetite, originating from lab-cultured and natural MTB, is aligned in chains, and this chain-like configuration affects its spectral properties. For this reason, EMR spectroscopy can be a useful method for the detection of intact chains of magnetite in the environment, which in turn can serve as an environmental proxy. In natural environments, this chain-arrangement is often destroyed after the

bacteria die, due to decomposition of organic matter. An analogy for the decomposition of bacteria, which leads to the breakdown of chains, is incremental heating of lab-cultured MTB, which destroys the organic matter. The breakup of the chain arrangement leads to a change in spectral properties, and can be used to calibrate the degree of decomposition.

The results from this experiment are applied to two natural systems. The first system examines how a change in redox conditions as shown in lacustrine sediments from Lake Constance affects the preservation of MTB chains. The highest concentration of MTB chains is found immediately above a sharp change in redox condition, associated with re-oligotrophication. The second application is in marine sediments from the Bengulean Upwelling off the western coast of Namibia. In this study, I show that intact chains of MTB are preserved in marine sediments that are composed of organic and opal ooze.

In conclusion, the collected results from this thesis demonstrate the usefulness of applying EMR in the study of magnetic mineralogy. The spectra provide information on the magnetic state, i.e., paramagnetism or ferromagnetism (*s.l.*), and morphology of the iron phases in a natural system, and possibly interaction between ferromagnetic (*s.l.*), minerals. When used together with other rock magnetic methods, it is possible to obtain a better understanding of the iron minerals in a sediment.

Zusammenfassung

Magnetische Nanopartikel werden wegen ihren unterschiedlichen Anwendungsmöglichkeiten in verschiedenen Forschungsgebieten breit untersucht. Ihre Anwesenheit kann Informationen über Umweltveränderungen oder die mikrobielle Evolution in Umweltstudien liefern, aber auch Veränderungen des Erdmagnetfelds in paläomagnetischen Untersuchungen können nachgewiesen werden. Natürliche Proben können allerdings viele verschiedene Eisenphasen enthalten und das Verständnis der Ursache der magnetischen Eigenschaften kann vielfältig interpretiert werden. In den Untersuchungen in dieser Dissertation habe ich die magnetischen Eigenschaften von reinen synthetischen Greigit- und Magnetit-Nanopartikeln analysiert, welche sich oft in sedimentären Ablagerungen befinden lassen und sich durch einzigartige Eigenschaften auszeichnen. Die erhaltenen Erkenntnisse wurden genutzt, um die magnetischen Mineralien in Sedimenten aus einem natürlichen Umfeld zu verstehen. Die untersuchten Greigit-Nanopartikel zeichnen sich durch eine flockige Morphologie aus und die Magnetit-Nanopartikel stammen von magnetotaktischen Bakterien (MTB). Gesteinsmagnetische Methoden und Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) wurden durch andere analytische Verfahren ergänzt, um die magnetische Hauptphase zu identifizieren und ihre physikalischen Eigenschaften, mit besonderem Fokus auf möglichen Anwendungen in natürlicher Umgebung, zu bestimmen.

Synthetische und natürliche Greigitproben haben eine flockige Form zeigen eine Tieftemperaturänderung bei etwa 50 K bei synthetischem Greigit und bei etwa 90 K bei der natürlichen Probe. Diese Änderung könnte von der flockigen Morphologie herkommen oder eine intrinsische Eigenschaft von Greigit sein; in letzterem Fall könnte diese Eigenschaft zur Detektion von Greigit in Sedimentablagerungen dienen. Die Resultate dieser Untersuchung wurden dann auf Sedimente aus einem Bohrkern aus einem Absetzbecken eines ehemaligen Uranbergwerks in Lower Williams Lake, Kanada, angewandt. EMR-Spektren, zusammen mit anderen magnetischen Eigenschaften, zeigen die graduelle Transformation von Greigit am oberen Ende der Sedimente zu Pyrit weiter unten im Bohrkern. Der natürliche flockige Greigit dient als Vorstufe von framboidischem Pyrit.

Magnetit, von Laborkulturen stammenden oder natürlichen MTB, ist in Reihen ausgerichtet und diese reihenartige Konfiguration beeinflusst seine spektralen Eigenschaften. Aus diesem Grund kann EMR-Spektroskopie eine nützliche Methode sein, um intakte Magnetit-Ketten in der Umwelt zu detektieren, was wiederum als Umweltproxy dienen kann. In natürlichen Umgebungen ist diese Reihenanordnung aufgrund der Zersetzung organischer Materie nach dem Tod des Bakteriums oft zerstört. Eine Analogie für den Zersetzungsprozess des Bakteriums, und somit auch der Ketten, ist die stufenweise Erhitzung von laborkultivierten MTB, was organische Materie zerstört. Das Aufbrechen der Kettenstruktur führt zu einer Änderung der spektralen Eigenschaften und kann genutzt werden, um den Grad der Zersetzung zu kalibrieren.

Die Ergebnisse dieser Laborexperimente werden auf zwei natürliche Systeme angewandt. In einer ersten Anwendung wird gezeigt, wie sich eine Änderung in der Redoxbedingungen im Seesedimenten vom Bodensee der Kettenstruktur der MTB beeinflusst. Die höchste Konzentration der MTB-Ketten entsteht unmittelbar oberhalb einer starken Änderung in der Redoxbedingungen in Verbindung mit einer Wieder-Oligotrophierung. Die zweite Anwendung betrifft marine Sedimente vom Benguelia Tiefenwasseraufstieg vor der Westküste Namibias. In dieser Studie zeige ich, dass intakte MTB in marinen Sedimenten erhalten sind und dass sich diese aus organischem Schlamm und Opalschlamm zusammensetzen.

Die gesammelten Resultate dieser Dissertation zeigen den Nutzen der Anwendung von EMR bei der Untersuchung magnetischer Mineralogie. Die Spektren liefern Informationen über die magnetischen Zustände, beispielsweise Paramagnetismus oder Ferromagnetismus (*s.l.*), und die Morphologie der Eisenphasen in natürlichen Systemen und mögliche Interaktionen zwischen ferromagnetischen Mineralien (*s.l.*). In Kombination mit anderen gesteinsmagnetischen Methoden, ist es möglich ein besseres Verständnis von Eisenmineralien in Sedimenten zu erlangen.