

Diss. ETH No. 18923

Noble gases as tracers for transport of solutes and fluids in lake and ocean sediments

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
DOCTOR OF SCIENCES

presented by
YAMA TOMONAGA
Dipl. Umwelt-Natw. ETH
born 6 May 1978
citizen of Rueyres-Les-Prés/Léchelles (FR)

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Rolf Kipfer, examiner
Prof. Dr. Bernhard Wehrli, co-examiner
Prof. Dr. Bernard Bourdon, co-examiner

2010

Summary

This work focuses on the use of noble gases as tracers for the transport of solutes and fluids in unconsolidated sediments of lakes and oceans. Atmospheric noble gases enter the water body of lakes and oceans by gas exchange at the air/water interface according to the local pressure, temperature and salinity conditions. During the deposition of sediment particles at the bottom of water bodies a part of the water (and the noble-gas species dissolved in it) overlying the sediment/water boundary is “trapped” in the pore space of the growing sediment column. As noble gases are in general not affected by any biogeochemical processes, deviations from the expected atmospheric equilibrium concentrations can be used to identify the relevant physical processes that affect the abundance of solutes in the sediment column. The characterization of the solute transport in the sediment column is necessary to understand the temporal evolution of concentration signals generated by, for example, climate forcing or fluids emanating from geochemical reservoirs located below the sediments.

Recent analytical progress allowed for the first time to determine noble-gas concentrations and isotope ratios in lacustrine sediments in a robust and reliable manner. The previously developed standard method was applied in the largest noble-gas study ever accomplished in unconsolidated sediments from *Lake Van* in order to determine the spatial variability of the He release from solid earth. The results show that the He release is highly heterogeneous in space. However, the He liberated into the water body of Lake Van originates from the same single geochemical source which seems to be a mixture of He from a depleted mantle source combined with radiogenic He produced in the sediment column. The effective diffusivity of He in the pore space was determined to be about four times lower than the diffusivity in bulk water and the maximal He flux to be five times smaller than the continental He flux estimated by global He budget studies.

An even stronger attenuation of diffusive transport processes was observed in a sediment core from the *Stockholm Archipelago* where an approximately 100 year old mass movement included a large amount of atmospheric gases in the sediment column. The modeling of the gas excess indicates that the effective diffusivity in the pore space must be at least three orders of magnitude smaller than diffusivity in free water in order to explain the sharp concentration increase of atmospheric noble gases observed at a sediment depth of about 40 cm (i.e. the upper boundary of the mass movement).

The two case studies of Lake Van and the Stockholm Archipelago show that the effective diffusion in sediments is clearly limited by the geometry of the pore space and under particular circumstances diffusive processes may become practically negligible even at shallow depths.

Although the quality of the results for Lake Van and the Stockholm Archipelago matches the pre-set experimental precision, the standard method to determine noble-gas

abundances in lacustrine sediments still needs experienced personnel to be successfully carried out. For instance, the texture of the sediments sometimes severely limits the complete noble-gas extraction. Moreover, as the sediment samples are heated during extraction, the uncontrolled release of radiogenic He from the sediment grains can sometimes affect the results. In light of these experimental challenges, a new analytical approach was developed within the framework of this thesis. The new method is based on the separation of the pore water and the sediment matrix phases by centrifugation of the bulk sediment samples. After the centrifugation process the “pure” pore water phase is separated from the rest of the sample and analyzed as a common free water sample. Compared to the previous standard method, the new centrifugation method is much simpler to handle, less operator-sensitive, has a constant high extraction efficiency and does not foster the release of He from the sediment minerals.

The newly developed analytical method was further adapted in order to determine noble-gas abundances in ocean sediments taken off shore from *New Zealand* with the aim to characterize the origin of a cold methane seepage by using its He isotope signature. From the collected data it was concluded that ^3He -rich fluids emanate preferentially in the vicinity of the Pacific-Australian subduction zone. However, while the major terrigenous He component is identified to be of crustal origin, methane seems to be predominantly biologically produced in the upper part of the sediment column. The occurrence of ^3He from the Earth’s mantle also suggests that traces of thermogenic/abiogenic methane are present which were not identified by the more “conventional” analysis of carbon isotopes of dissolved CH_4 in the water column.

In conclusion, noble gases in unconsolidated sediments of lakes (and oceans) are ideal tracers to characterize the solute transport within the pore water space at very local scales. Moreover, the insights gained towards the extent of attenuation of diffusivity show that noble-gas concentrations can be “stored” and “conserved” for a long period of time in the sediments. Hence noble gases have the potential to become a valuable tool to reconstruct past climate change and to study fluid transport through the uppermost part of the continental crust.

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt die Anwendung von Edelgasen als Indikator für den Transport gelöster Stoffe und Fluide in lockeren See- und Ozeansedimenten. Atmosphärische Edelgase werden durch Gasaustausch an der Grenzfläche Luft/Wasser abhängig von den lokalen Druck- und Temperaturbedingungen und der Salinität in die Wasserkörper von Seen und Ozeanen eingebracht. Während der Sedimentation am Grund wird ein Teil des sich dort befindenden Wassers (und damit die im Wasser gelösten Edelgase) im Porenraum der wachsenden Sedimentsäule "eingefangen". Generell werden Edelgaskonzentrationen nicht durch biogeochemische Prozesse beeinflusst. Daher können Abweichungen von den erwarteten atmosphärischen Gleichgewichtskonzentrationen verwendet werden, um relevante physikalische Transportprozesse zu identifizieren, welche die Verteilung von gelösten Stoffen in der Sedimentsäule beeinflussen. Die Charakterisierung des Stofftransportes in der Sedimentsäule ist nötig, um die zeitliche Entwicklung von Konzentrationssignalen zu verstehen, die z.B. durch klimatische Veränderungen oder durch den Eintrag von Fluiden aus tieferen geochemischen Reservoirs verursacht werden.

Aktuelle analytische Fortschritte erlaubten zum ersten Mal die Messung von Edelgaskonzentrationen und Isotopenverhältnissen in Seesedimenten auf eine robuste und zuverlässige Art und Weise. Diese Standardmethode wurde in der grössten bekannten Edelgasstudie in den lockeren Sedimenten des *Vansees* angewendet, um die räumliche Verteilung der Freisetzung von He aus der festen Erde zu untersuchen. Die Resultate zeigen, dass die Intensität der Emanation von He räumlich höchst heterogen ist, das He im Vansee jedoch aus einer einzelnen geochemischen Quelle stammt. Die Isotopensignatur dieser Quelle deutet auf eine Mischung von He aus einer abgereicherten Mantelquelle und aus radiogenem in der Sedimentsäule produzierten He hin. Weiter zeigt die Untersuchung, dass die effektive Diffusivität von He im Porenraum des Sediments viermal kleiner als die molekulare Diffusion von He im Wasser ist. Darüber hinaus ist der ermittelte maximale He-Fluss im Sediment des Vansees fünfmal kleiner als der kontinentale He-Fluss, der durch globale He-Budget Studien geschätzt wurde.

Eine noch stärkere Hemmung der diffusiven Transportprozesse wurde in einem Sedimentkern vom *Stockholm-Archipel* beobachtet, wo eine laterale Rutschung vor ungefähr 100 Jahren eine grosse Menge atmosphärischer Gase in die Sedimentsäule einschloss. Das Modellieren des Gasüberschusses zeigt, dass die effektive Diffusivität im Porenraum mindestens drei Grössenordnungen kleiner als die Diffusion im freien Wasser sein muss, um die starke Konzentrationszunahme der atmosphärischen Edelgase zu erklären, die in ungefähr 40 cm Sedimenttiefe (d.h. am oberen Rand der Sedimentrutschung) beobachtet wurde.

Die zwei Fallstudien vom Vansee und vom Stockholm-Archipel zeigen, dass die effektive Diffusion in Sedimenten offenbar durch die Geometrie des Porenraumes begrenzt wird und, unter besonderen Bedingungen, diffusive Prozesse sogar in untiefen Bereichen der

Sedimentsäule praktisch vernachlässigbar werden können.

Obgleich die Qualität der Resultate von Vansee und Stockholm-Archipel der erwarteten experimentellen Präzision entspricht, muss die Standardmethode zur Bestimmung von Edelgaskonzentrationen in Seesedimenten von Experten durchgeführt werden, um erfolgreich angewendet werden zu können. So kann z.B. die Sedimenttextur die Extraktion der Edelgase quantitativ relevant beeinflussen. Ausserdem kann das Heizen der Sedimentproben während der Extraktionsphase eine unkontrollierte Freisetzung von radiogenem He aus den Sedimentkörnern fördern, wodurch die Schlussresultate beeinflusst werden können. Angesichts dieser experimentellen Herausforderungen wurde ein neues analytisches Konzept im Rahmen dieser These entwickelt. Die neue Methode basiert auf der Trennung der Porenwasser- und der Sedimentmatrixphasen durch Zentrifugierung der originalen Sedimentproben. Durch die Zentrifugation wird das Porenwasser vom Rest der Probe getrennt und als eine normale, "reine" Wasserprobe analysiert. Verglichen mit der bisherigen Standardmethode ist die neue Zentrifugierungsmethode viel einfacher durchzuführen und daher weniger Benutzer-empfindlich. Sie liefert zudem eine konstant hohe Extraktionseffizienz und fördert nicht die Freigabe von He aus den Sedimentmineralien.

Die neu entwickelte experimentelle Methode wurde weiter angepasst, um Edelgaskonzentrationen von küstennahen Ozeansedimenten aus *Neuseeland* zu bestimmen mit dem Ziel, den Ursprung einer kalten Methanemission durch die isotopische Zusammensetzung von He zu identifizieren. Aus den gesammelten Daten wurde geschlossen, dass ^3He -angereicherte, also dem Mantel zuzuordnende Fluide vorzugsweise in der Nähe der Pazifisch-Australischen Subduktionszone freigesetzt werden. Da jedoch der Ursprung des grössten Teils des terrigenen He als kristal identifiziert wird, scheint das Methan im oberen Teil der Sedimentsäule überwiegend biologisch produziert zu werden. Das Vorkommen von ^3He aus dem Erdmantel weist allerdings darauf hin, dass Spuren von thermogenen/abiogenen Methan vorhanden sind. Diese zusätzliche Information kann einer "konventionellen" Analyse der Kohlenstoffisotope des gelösten CH_4 in der Wassersäule nicht entnommen werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Edelgase in lockeren Sedimenten von Seen (und Ozeanen) ideale Indikatoren sind, um den lokale Stofftransport innerhalb des Porenwasserraumes der Sedimentsäule zu charakterisieren. Ausserdem zeigen die Erkenntnisse über das z.T. hohe Mass der Hemmung der Diffisivität, dass Edelgaskonzentrationen "gespeichert" und während einer langen Zeitspanne in den Sedimenten "erhalten" werden können. Folglich haben Edelgase aus Sedimenten das Potenzial ein wertvolles Instrument zu werden, um vergangene Klimaänderungen zu rekonstruieren und um den Transport von Fluiden durch den obersten Teil der kontinentalen Kruste zu studieren.