

DISS. ETH NO. 17168

**The Formation of Excess Air in Groundwater Studied
Using Noble Gases as Conservative Tracers in
Laboratory and Field Experiments**

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
DOCTOR OF SCIENCES

presented by
STEPHAN RÜDIGER KLUMP
Dipl.-Geol., Clausthal University of Technology (Germany)
born March 17, 1977
citizen of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Dieter M. Imboden, examiner
Prof. Dr. Wolfgang Kinzelbach, co-examiner
Dr. Rolf Kipfer, co-examiner

2007

Abstract

The concentrations of atmospheric noble gases dissolved in groundwater mostly exceed their respective atmospheric equilibrium concentrations. In groundwater hydrology, this well-known phenomenon is usually referred to as the “excess air” phenomenon. The presence of excess air crucially affects the quantitative interpretation of environmental tracer concentrations in terms of paleo-environmental conditions and groundwater residence time, because a reliable determination of the atmospheric equilibrium component is required in such cases. In addition, excess air itself is potentially a tracer for paleo-recharge conditions. This represents an opportunity in the field of environmental tracer hydrology which has not yet been fully exploited.

The formation of excess air as a result of the dissolution of entrapped air within the quasi-saturated zone is still not thoroughly understood. Although knowledge of the physical processes governing the formation of excess air has been greatly enhanced during recent years, verification of the underlying conceptual ideas in natural systems is still lacking. In the work described here, both laboratory and field experiments were conducted in conjunction with numerical simulations, with the aim of obtaining a better understanding of the role of kinetic effects and flow direction in the dissolution of entrapped air. In addition, the conceptual ideas developed within the context of laboratory experiments and numerical investigations were upscaled and verified by field experiments.

A sand-column experiment, in combination with numerical simulations, indicates that kinetic effects on the dissolution of entrapped air in quasi-saturated porous media are negligible for the small water flow velocities usually found in natural systems. Only for large flow velocities are kinetic effects of significant importance. The assumption of local equilibrium between the water and entrapped gas phases is not valid in such a case. However, the flow direction (horizontal, vertically downward or vertically upward) crucially affects the bubble-mediated gas transfer, because the hydrostatic pressure gradient in the direction of the flow depends on flow direction.

Furthermore, laboratory experiments showed that apparently unfractionated excess air can be produced in the presence of a progressively dissolving entrapped gas phase. This finding contradicts the original conceptual idea of the formation of unfractionated excess air as being the result of complete bubble dissolution, and opens up new vistas for the interpretation of the presence of such apparently unfractionated excess air.

Field experiments confirmed that excess air results from the dissolution of en-

trapped air during infiltration. However, the experiments also suggest a strong dependence on soil properties, such as grain-size and pore-size distributions and hydraulic conductivity. Infiltration into a fine-grained sediment produced significant amounts of excess air in the seepage water, whereas infiltration into very coarse and highly conductive gravels did not. Moreover, the depth profile of the noble gas temperature – i.e., the temperature calculated from the noble gas concentrations in the seepage water – was identical to that of the soil temperature. This indicates that the infiltrating water was in equilibrium with the ambient soil air under atmospheric pressure, and that noble gas temperatures do indeed record the soil temperature during infiltration, an assumption which is implicitly made when noble gases are used as a proxy for paleotemperature at the time of recharge. Based on these results, explanations were found for a noble gas data set from an aquifer in Michigan in which the noble gas temperatures are consistently lower than the mean annual soil temperature. Because noble gases record the temperature at the time of recharge, the noble gas temperature can indeed be lower than the mean annual soil temperature if the unsaturated zone is shallow and recharge occurs predominantly during the cold season. Both of these seem to be the case in Michigan.

Since the amount and fractionation of excess air reflect the environmental conditions prevailing during groundwater recharge, they can, in principal, be used as a proxy for paleo-recharge conditions. Excess air amounts and their fractionation in Pleistocene groundwater from a deep aquifer in Wisconsin indicate the occurrence of changes in recharge conditions shortly before and at the beginning of the last glacial period, leading to an increase in the amount of excess air during this time period.

To summarize, the results presented in this thesis yield new insights into gas exchange in quasi-saturated porous media on very different scales. Based on the findings from well-controlled, small-scale laboratory experiments and numerical investigations, the conceptual model of the formation of excess air could be transferred to field experiments which confirmed the validity of this conceptual model in natural systems. Moreover, excess air in (paleo-)groundwater proved to be a promising tracer for past hydrological conditions, thus opening up an interesting field for future work.

Kurzfassung

Die Konzentrationen gelöster atmosphärischer Gase im Grundwasser übertreffen meistens die entsprechenden atmosphärischen Gleichgewichtskonzentrationen. Diese Luftüberschüsse werden in der Grundwasserhydrologie als "Excess Air" bezeichnet. Die Luftüberschüsse erschweren die quantitative Interpretation von Umwelttracerdaten hinsichtlich der Paläo-Umweltbedingungen und der Aufenthaltszeit des Grundwassers, da diese Anwendungen die zuverlässige Bestimmung der atmosphärischen Gleichgewichtskomponente an der Gesamtkonzentration der Gase voraussetzen. Ausserdem stellen die Luftüberschüsse selbst einen potenziellen Tracer für die Bedingungen während der Grundwasserneubildung dar – eine Möglichkeit, die in der Tracerhydrologie bis heute erst wenig Anwendung fand.

Die Entstehung der Luftüberschüsse als Folge der Auflösung von eingeschlossenen Luftblasen in der quasigesättigten Zone ist bis heute noch nicht vollständig verstanden. Obwohl das Verständnis der physikalischen Prozesse, die die Bildung der Luftüberschüsse kontrollieren, in den letzten Jahren deutlich erweitert werden konnte, fehlt die Übertragung der Konzepte auf natürliche Systeme. In der vorliegenden Arbeit wurden sowohl Labor- und Feldexperimente, als auch numerische Simulationen mit dem Ziel durchgeführt, die Relevanz kinetischer Effekte und den Einfluss der Fliessrichtung auf die Auflösung eingeschlossener Gasblasen zu untersuchen. Ausserdem wurden die konzeptuellen Modelle, die im Zusammenhang mit Laborexperimenten entwickelt wurden, in Feldexperimenten überprüft und verifiziert.

Ein Sandsäulenexperiment hat in Kombination mit numerischen Simulationen gezeigt, dass kinetische Effekte bei der Auflösung eingeschlossener Gasblasen in der quasigesättigten Zone bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten, die typisch sind für natürliche Systeme, vernachlässigbar sind. Nur für sehr hohe Strömungsgeschwindigkeiten sind kinetische Effekte von signifikanter Bedeutung und die Annahme von lokalem Lösungsgleichgewicht ist in solchen Fällen nicht zulässig. Hingegen beeinflusst die Richtung der Strömung, d.h. horizontal, vertikal abwärts oder vertikal aufwärts, die Gasblasenauflösung deutlich, weil der Gradient des hydrostatischen Druckes unterschiedlich ist für verschiedene Strömungsrichtungen.

Darüber hinaus zeigten die Laborexperimente, dass scheinbar unfraktionierte Luftüberschüsse trotz Anwesenheit einer sich auflösenden Gasphase gebildet werden. Diese Beobachtung widerspricht der ursprünglichen Erklärung für die Entstehung von unfraktionierten Luftüberschüssen durch die vollständige Auflösung eingeschlossener Luftblasen. Damit eröffnen sich neue Möglichkeiten zur Interpretation scheinbar un-

fraktionierter Luftüberschüsse.

Die Ergebnisse der durchgeführten Feldexperimente bestätigen das konzeptuelle Modell zur Entstehung der Luftüberschüsse durch die Auflösung von eingeschlossenen Luftblasen während der Infiltration. Die Experimente zeigen eine starke Abhängigkeit der Bildung der Luftüberschüsse von Bodeneigenschaften, wie der Korn- und Porengrößenverteilung und der Durchlässigkeit. Während die Infiltration in einen feinkörnigen Boden zur Produktion von Luftüberschüssen im Wasser führte, wurden bei der Infiltration in grobkörnige, gut durchlässige Sedimente keine Luftüberschüsse gebildet.

Das Tiefenprofil der Edelgastemperatur, d.h. der Temperatur, die aus den im Sickerwasser gemessenen Edelgaskonzentrationen berechnet wurde, stimmt sehr gut mit dem Profil der Bodentemperatur überein. Das deutet darauf hin, dass das Wasser im Lösungsgleichgewicht mit der umgebenden Bodenluft unter Atmosphärendruck war und die Edelgastemperatur tatsächlich die Bodentemperatur während der Infiltration wiedergibt – eine Annahme, die bei der Verwendung von Edelgasen als Indikator für Paläotemperaturen implizit gemacht wird. Basierend auf diesen Ergebnissen konnten neue Erklärungen für einen Edelgasdatensatz aus einem Grundwasserleiter in Michigan gefunden werden, in dem die Edelgastemperaturen durchweg niedriger sind, als die mittlere Jahresbodentemperatur. Da Edelgase die Bodentemperatur zum Zeitpunkt der Neubildung repräsentieren, kann die Edelgastemperatur tatsächlich niedriger sein als die mittlere Jahresbodentemperatur, falls die ungesättigte Zone geringmächtig ist und die Grundwasserneubildung vorwiegend während der kalten Jahreszeit stattfindet. Beide Voraussetzungen scheinen in Michigan erfüllt zu sein.

Da die Bildung der Luftüberschüsse von den Umweltbedingungen während der Infiltration abhängt, können sie im Prinzip selbst als Proxy für die Bedingungen während der Grundwasserneubildung verwendet werden. Luftüberschüsse in pleistozänem Grundwasser aus einem tiefen Grundwasserleiter in Wisconsin zeigen Änderungen in der Grundwasserneubildung, die zu einem Anstieg der Luftüberschüsse kurz vor und zu Beginn der letzten Vereisungsphase führten.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit gewähren neue Einblicke in den Gasaustausch in quasigesättigten porösen Medien auf sehr unterschiedlichen Grössenskalen. Aufbauend auf den Erkenntnissen aus Laborversuchen, durchgeführt unter gut kontrollierbaren Bedingungen, und numerischen Untersuchungen liefern die Feldexperimente Informationen über die Entstehung von Luftüberschüssen in natürlichen Systemen. Weiterhin stellte sich der Luftüberschuss als viel versprechender Tracer für paläohydrologische Verhältnisse heraus und es eröffnet sich somit ein interessantes Feld für künftige Arbeiten.