

Diss. ETH No. 19547

The use of noble gases in stalagmite fluid inclusions
as proxies for the cave temperature

A dissertation submitted to the
ETH ZURICH

for the degree of
DOCTOR OF SCIENCES

presented by
YVONNE MARTINA SCHEIDEGGER
Dipl. Umwelt-Natw. ETH
born 27 March 1979
citizen of Lützelflüh (BE)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Rolf Kipfer, examiner
Prof. Dr. Rainer Wieler, co-examiner
Prof. Dr. Gerald H. Haug, co-examiner
Prof. Dr. Dominik Fleitmann, co-examiner

2011

Summary

This work focuses on the determination of noble gas temperatures (NGTs) in water inclusions in stalagmites with the aim to infer the cave temperature prevailing at the time the inclusions were formed. The method is based on the temperature-dependent solubilities of noble gases (He, Ne, Ar, Kr and Xe) in water, which allows calculating the water temperature from measured noble gas concentrations if the salinity and the atmospheric pressure during gas exchange are known. In recent years, stalagmites are increasingly being used as climate archives, as they provide highly resolved and well-dated records of past climate conditions over glacial-interglacial time intervals. Stalagmites contain 0.01-0.1 wt.% of water, which is incorporated into the calcite crystals in the form of water inclusions during stalagmite growth. Noble gas analysis in water inclusions in stalagmites hence offers the potential to directly and quantitatively determine cave temperatures, which is an important prerequisite for the interpretation of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ records in the stalagmite calcite.

To investigate the feasibility of NGT determination in stalagmites, a suitable analytical method to determine noble gas concentrations in stalagmites first had to be developed. Most important for this method is the separation of noble gases released from air inclusions (2-3 vol.%) from those liberated from water inclusions, as only noble gases in water inclusions carry information about the cave temperature. To this end, stalagmite samples are pre-crushed into grains of a defined diameter so that air inclusions are predominantly opened during pre-crushing while water inclusions are largely left intact. This is possible, as air inclusions are usually larger than water inclusions and are more often found along crystal boundaries. Noble gases and water are then extracted from the remaining air and water inclusions in the pre-crushed sample by heating the sample in vacuum to 300-400°C. The small amounts of water liberated from the stalagmite samples (typically 0.5 – 3 mg) are determined manometrically, i.e. by measuring the water vapour pressure in a known volume and at a constant temperature of 40°C. Noble gas concentrations were analysed with overall analytical errors of ca. 2-3% in samples from 11 stalagmites from 8 caves located in different parts of the world (Switzerland, Germany, Turkey, Oman, Yemen).

The interpretation of the noble gas concentrations in terms of a cave temperature turned out to be more difficult than expected, as additional noble gas components were found to be present in stalagmites besides the noble gases released from air and water inclusions. As a result, the concentrations of He, Ne and Ar, which are affected by additional noble gas components (lattice-trapped He and Ne and adsorbed Ar), were excluded from NGT determination in this thesis. Kr and Xe concentrations, however, originate solely from air-saturated water and atmospheric air in a large fraction of the samples analysed. In these samples Kr and Xe concentrations could hence be directly converted into cave temperatures. Calculated NGTs in Holocene samples (1 to 6 ka BP) in stalagmites from regions with different mean annual air temperatures agreed well with modern cave temperatures. This shows that the application of the “noble gas thermometer” to stalagmites is feasible and that stalagmites are a suitable archive for NGT determination. However, we also observed a large variation in NGTs in samples from two Holocene stalagmites from Socotra Island (Yemen), which we attributed mainly to changing partial pressures of Kr and Xe during the gas exchange process due to the accumulation of CO₂ in the air layer around the stalagmite.

The results of this thesis give strong indication that the arrangement of calcite crystals within a stalagmite and the origin of its fluid inclusions (primary or pseudo-secondary) are a crucial prerequisite for the suitability of a stalagmite for NGT determination. Sample selection hence seems to be a key aspect in climate studies using NGTs in stalagmites in the future. In this study, NGTs were more successfully determined in fast growing stalagmites with small and irregularly arranged calcite crystals containing mainly water inclusions of primary origin.

In summary, this study represents an important step towards a better understanding of the geochemical origin of noble gases in stalagmites and their interpretation in terms of cave temperatures. The results of this thesis hence set the basis for a broader application of the “noble gas thermometer” to stalagmites in order to study past climate conditions and their evolution in different regions of the world.

Zusammenfassung

Die Löslichkeit von atmosphärischen Edelgasen (He, Ne, Ar, Kr und Xe) in Wasser ist neben dem atmosphärischen Druck und der Salinität des Wassers auch von der Temperatur des Wassers abhängig. Deshalb kann aus den Edelgaskonzentrationen, die in einer Wasserprobe gemessen werden, die Temperatur des Wassers zum Zeitpunkt des letzten Gasaustausches berechnet werden. Das Ziel dieser Arbeit ist es, diese Methode in Wassereinschlüssen in Stalagmiten anzuwenden, um die so genannte „Edelgastemperatur“ des Wassers zu bestimmen, die zum Zeitpunkt des Einschlusses in die wachsenden Kalzitkristalle vorherrschte.

Stalagmiten wurden in den letzten Jahren immer häufiger als Klimaarchive verwendet, da sie über lange Zeiträume wachsen (bis zu mehrere 10^5 Jahre) und gut datierbare, hoch aufgelöste Klimainformationen enthalten, vor allem in der isotopischen Zusammensetzung des Kalzits ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$). Stalagmiten beinhalten ca. 0.01-0.1 gew.% an Wasser in Wassereinschlüssen, die während des Wachstums des Stalagmiten in die Kalzitkristalle eingeschlossen wurden. Die temperaturabhängige Löslichkeit von Edelgasen in Wasser erlaubt es im Prinzip, die Höhlentemperatur über Edelgasanalysen in den Wassereinschlüssen direkt und quantitativ zu bestimmen. Dies wäre für die Interpretation der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ Zeitreihen in Stalagmiten wichtig, da die isotopische Zusammensetzung des Kalzits unter anderem auch von der Höhlentemperatur abhängt.

Das erste Ziel dieser Arbeit war es, eine Methode zu entwickeln, um Edelgaskonzentrationen in Stalagmiten überhaupt messen zu können. Weil nur Edelgase aus Wassereinschlüssen eine Information über die Temperatur bei der Bildung der Einschlüsse enthalten, ist es wichtig, Edelgase aus Lufteinschlüssen, die auch in Stalagmiten enthalten sind, von Edelgasen aus Wassereinschlüssen zu trennen. Deshalb wurden die Stalagmitenproben zuerst mit einem Mörser auf eine bestimmte Korngrösse zerkleinert. Die Korngrösse beim Zerkleinern wurde so gewählt, dass hierbei vor allem Lufteinschlüsse geöffnet werden und Wassereinschlüsse so weit als möglich intakt bleiben. Dies ist möglich, da Lufteinschlüsse in der Regel grösser sind als Wassereinschlüsse und oft auch entlang von Korngrenzen zu finden sind. Nach

dem Zerkleinern der Probe wurden die Edelgase dann im Vakuum in einem 1-stündigen Heizschritt bei 300-400°C aus der Probe extrahiert. Die extrahierte Wassermenge wurde mit einer Druckmessung des Wasserdampfes in einem kalibrierten Volumen und bei einer konstanten Temperatur bestimmt. Damit konnten in dieser Arbeit Edelgaskonzentrationen mit einer Genauigkeit von 2-3% bestimmt werden, in Proben aus gesamthaft 11 Stalagmiten aus 8 verschiedenen Höhlen mit unterschiedlichen Höhlentemperaturen.

Die Interpretation der Edelgaskonzentrationen als Edelgastemperaturen hat sich dann als schwieriger als erwartet herausgestellt. Insbesondere wurden neben den erwarteten Edelgaskomponenten aus den Luft- und Wassereinschlüssen, d.h. atmosphärische Edelgase und Edelgase aus luftgesättigtem Wasser, auch weitere Edelgase aus den Proben extrahiert. Diese Edelgase stammen aus neu identifizierten Edelgaskomponenten in Stalagmiten. Einerseits aus einer Gitterkomponente, die an leichten Edelgasen He und Ne angereichert ist. Andererseits wurde eine zusätzliche Argon-Komponente identifiziert, die durch Adsorption während des Zerkleinerns der Probe zustande kommt. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit Edelgastemperaturen nur aus den Konzentrationen von Kr und Xe berechnet. In einem grossen Teil der Proben liessen sich Kr und Xe Konzentrationen als einfache Mischung aus atmosphärischer Luft und luftgesättigtem Wasser auffassen, was letztlich ermöglichte Edelgastemperaturen aus Kr und Xe Konzentrationen zu berechnen.

Die Edelgastemperaturen, die in holozänen Stalagmitenproben aus Höhlen in der Schweiz, der Türkei und der Sokotra Insel (Yemen) bestimmt wurden, stimmen gut mit der heutigen Höhlentemperatur überein und liegen damit auch nahe der modernen mittleren Jahrestemperatur. Dies zeigt, dass die Methode der Edelgastemperaturen tatsächlich auch auf Wassereinschlüsse in Stalagmiten übertragbar ist. Allerdings wurde in zwei Stalagmiten auch eine für den untersuchten Zeitraum unrealistisch grosse Streuung der Edelgastemperaturen um den Mittelwert beobachtet. Diese Schwankung kann zumindest teilweise mit reduzierten Partialdrücken von Kr und Xe während des Gasaustausches erklärt werden, da CO₂ in der Luftschicht um den wachsenden Stalagmiten stark angereichert zu sein scheint, was letztlich die Partialdrücke der atmosphärischen Edelgase entsprechend vermindert.

Diese Arbeit zeigt weiter auf, dass die Anordnung der Kalzitkristalle innerhalb eines Stalagmiten, sowie der Ursprung der Wassereinschlüsse (primäre oder pseudo-sekundär) massgebend dazu beitragen, ob die gemessenen Edelgaskonzentrationen erfolgreich in Edelgastemperaturen umgerechnet werden können. So konnten Edelgastemperaturen mehrheitlich in schnell wachsenden Stalagmiten mit kleinen und unregelmässig angeordneten Kristallen und vielen primären Wassereinschlüssen bestimmt werden. Eine sehr sorgfältige licht- und elektronenmikroskopische Untersuchung der Stalagmiten ist deshalb in Zukunft unerlässlich für die Auswahl der Stalagmiten für Edelgastemperaturbestimmung.

Gesamthaft ist diese Arbeit ein wichtiger und notwendiger Schritt, um die geochemische Herkunft von Edelgasen in Stalagmiten zu bestimmen. Dies ist

eine wichtige Voraussetzung, um die gemessenen Konzentrationen als Edelgastemperaturen zu interpretieren. Die Resultate der Arbeit liefern somit einen Beitrag zur Bestimmung von Edelgastemperaturen in Stalagmiten, so dass in Zukunft Klimabedingungen und ihre Veränderung in verschiedenen kontinentalen Regionen an Edelgasen in Stalagmiten untersucht werden können.