

Gashydrate der Ozeane

Feste Verbindungen aus Gas und Wasser

G. Bohrmann

1 Einführung

Gashydrate sind feste, eisähnliche Verbindungen aus Gasmolekülen und Wasser, welche je nach Wassertemperatur im Ozean und entsprechendem Druck ab 300–700 m Wassertiefe in Form von Methanhydraten vorkommen. Neben Methan bilden weitere Kohlenwasserstoffe und auch andere Gase wie Kohlenstoffdioxid und Stickstoff bei höheren Drücken und niedrigen Temperaturen ebenfalls solche festen Verbindungen.

Bereits 1810 gelang es dem britischen Naturforscher Sir *Humphry Davy* eher zufällig Chlorhydrate aus Chlorgas und Wasser herzustellen. Mehr als ein Jahrhundert lang galten Gashydrate jedoch als chemische Kuriosität und wurden kaum beachtet. In den dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts wurde den Gashydratverbindungen dann grössere Beachtung geschenkt, als durch die Öl- und Gasindustrie bekannt geworden war, dass unbeabsichtigte Gashydratbildungen für Transportprobleme in Pipelines verantwortlich waren. Aus unter Druck stehendem, feuchtem Erdgas bildete sich bei herabgesetzten Temperaturen festes Methanhydrat und verstopfte die Leitungssysteme. In den folgenden Jahren wurde dieses Problem durch besseren Feuchtigkeitsentzug beim Erdgas und durch Zusätze von Frostschutzmitteln verhindert.

Aufgrund theoretischer Überlegungen wurden von russischen Wissenschaftlern in den siebziger Jahren natürliche Vorkommen von Methanhydraten auf unserem Planeten

postuliert. Probeentnahmen vom Meeresboden im Schwarzen und Kaspischen Meer, im Golf von Mexiko und vor Mittelamerika konnten dies in den achtziger Jahren belegen. Diese Erkenntnisse erwecken heute das Interesse vieler Wissenschaftler.

Folgende Fragestellungen zu den Methanhydraten stehen dabei im Vordergrund:

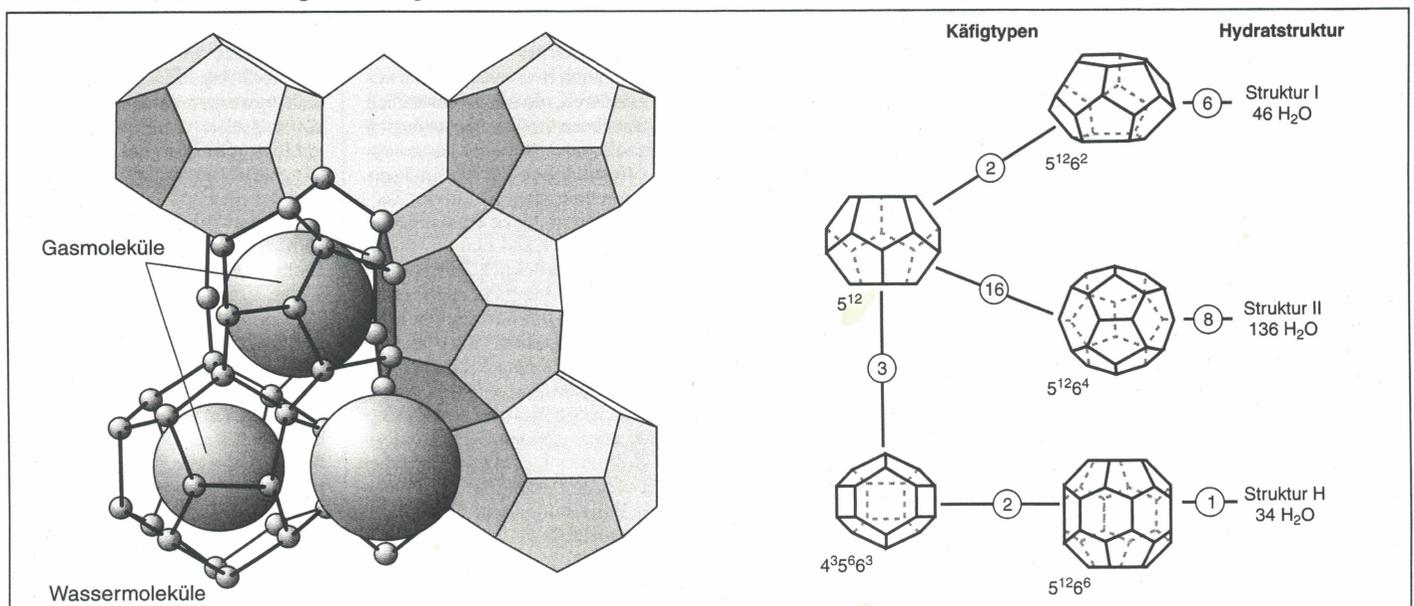
- Ihre mögliche Nutzung als Energieressource,
- ihre Auswirkungen auf das Klima,
- ihre Einbindung in den globalen Kohlenstoffkreislauf,
- ihre Rolle bei der Zementierung der Kontinentalhänge,
- ihre Stabilität, sowie ihre Bedeutung bei einer ganzen Reihe von geologischen, biologischen und geochemischen Prozessen vor allem im marinen Bereich.

Dazu existieren eine Reihe bedeutender nationaler und internationaler Forschungsprogramme.

2 Struktur und Aufbau der Gashydrate

Gashydrate sind nicht-stöchiometrische Verbindungen, wobei die Wassermoleküle als so genannte Strukturmoleküle Käfigstrukturen aufbauen (Abb. 1), in denen Gasmoleküle als Gastmoleküle eingeschlossen sind. Sie werden deshalb auch Käfigverbindungen oder Clathrate (von lat. *clathratus* Käfig) genannt. Generell können Gashydrate bei ihrer Bildung gleichzeitig verschiedene Gasmoleküle abhängig von ihrer Häufigkeit in der Umgebung in getrennten Käfigen

Abb. 1: links: Schematische Darstellung der Gashydratstruktur I. Die Elementarzelle besteht aus acht Wasserkäfigen der beiden Käfigtypen 5^{12} und $5^{12}6^2$, in denen jeweils Platz für ein Gasmolekül ist. Die H_2O -Moleküle sind über H-Brücken miteinander verbunden. Rechts: Die verschiedenen Käfigtypen der drei Gashydratstrukturen I, II und H, Anzahl der verschiedenen Wasserkäfige der jeweiligen Elementarzelle, sowie Anzahl ihrer Wassermoleküle pro Elementarzelle [2]. Bezeichnungen der Käfige: 5^{12} → zwölf Fünfecke; $5^{12}6^2$ → zwölf Fünfecke und zwei Sechsecke usw.



einbauen. Neben Methan vor allem Dihydrogensulfid, Kohlenstoffdioxid und seltener höhere Kohlenwasserstoffe wie Ethan bis Butan.

Bisher sind in der Natur drei unterschiedliche Kristallstrukturen von Gashydraten bekannt, von denen die beiden Strukturen I und II im kubischen Kristallsystem kristallisieren und die dritte Struktur (auch H genannt), wie Eis im hexagonalen. Neuere künstlich hergestellte Hochdruckphasen von Methanhydraten sind kürzlich beschrieben worden [1]. Die Struktur der Gashydrate kann dabei als eine Packung von Polyederkäfigen aufgefasst werden, wobei fünf verschiedene Polyederkäfige beteiligt sein können (Abb. 1; Tab. 1). Einfachster Käfigtyp ist ein aus zwölf fünfeckigen Flächen bestehender Körper (5^{12}), ein Pentagondodekaeder, der in allen drei Gashydratstrukturen zu finden ist. Er wird durch 2, 4 oder 8 Hexagone erweitert, wodurch der Käfig seinen Durchmesser vergrößert und dadurch von größeren Gasmolekülen stabilisiert werden kann (Tab. 1). Mit drei verschiedenen Flächen nämlich Pentagonen, Hexagonen sowie drei Quadraten ist der kleine Käfig der Struktur H ($4^35^66^3$) ein besonderer Käfigtypus. Berücksichtigt man den *van-der-Waals*-Radius der Wassermoleküle, so haben die kleinsten Käfige ein kugelförmiges Volumen mit dem Radius 237 pm. Das Volumen der großen Käfige hat die Form eines Ellipsoids mit einer langen Halbachse von 310 pm und einer kurzen Halbachse von 280 pm.

Alle drei Gashydratstrukturen kommen in der Natur vor, wobei die Struktur I am häufigsten ist. Sie besteht aus acht Käfigen in einer Elementarzelle: sechs großen und zwei kleinen Käfigen. In den Käfigen der Struktur I können Gasmoleküle mit einem Durchmesser von 380–430 pm wie z. B. Methan, Kohlenstoffdioxid, Xenon oder Dihydrogensulfid eingebaut werden. Die Zusammensetzung ist dabei keineswegs stöchiometrisch, d. h. einzelne Käfige können leer bleiben. Das hat auf die im Hydrat gespeicherte Gesamtmenge an Gas großen Einfluss. Wichtigster Parameter ist hier die Größe der Gasmoleküle. Im Xenonhydrat z. B. (Gast-Durchmesser 430 pm) sind lediglich 75 % der kleinen Käfige besetzt, während im Methanhydrat (Gast-Durchmesser 410 pm) die Besetzung bei nahezu 100 % liegt. Die großen Käfige sind bei beiden Hydraten vollständig besetzt. Die Hydratgitter passen sich jedoch kaum an die Größe und die Geometrie der Gastmoleküle an, was an den relativ starren Wasserstoffbrücken liegt. Abweichungen von der tetraedrischen Koordination der Wassermoleküle sind offenbar so ungünstig, dass bei einer stärkeren Fehlanpassung zwischen Gast und Gitter das System eine andere Struktur bevorzugt [1].

Die Kristallstruktur I ist vorwiegend an das Vorkommen von biogenem Methan gebunden, das z. B. in den Sedimenten

Tabelle 1: Zusammenfassung der Kenngrößen der drei Gashydratstrukturen nach [2].

* = Abschätzungen der Struktur H aus geometrischen Modellen.

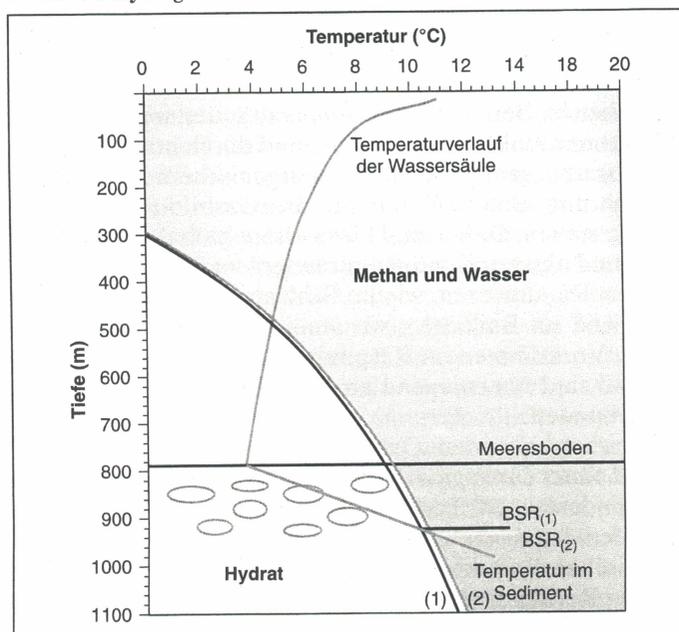
Hydratstruktur	I		II		H		
	klein	groß	klein	groß	klein	mittel	groß
Käfig Polyeder	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Käfiganzahl	2	6	16	8	3	2	1
Käfigdurchmesser (pm)	380	433	391	473	390*	406*	571*
Koordinationszahl $nH_2O/$ Einheitszelle	20	24	20	28	20	20	36
	46		136		34		

der Ozeanböden weit verbreitet ist. Die Struktur II enthält 24 Käfige pro Elementarzelle, sechzehn kleine und acht große Käfige (Abb. 1; Tab. 1), wobei die letztgenannten Käfige größer sind als bei Struktur I. Natürliche Gasgemische mit Molekülen größer als Ethan und kleiner als Pentan bilden daher die Struktur II. Ihr Vorkommen ist meist auf Gebiete mit einer thermogenen Gasbildung in Sedimenten, d. h. Kohlenwasserstofflagerstätten, beschränkt. Die kompliziertere Struktur H enthält neben den Käfigen 5^{12} und $4^35^66^3$ auch einen Käfigtypus, der zum Aufbau und zur Stabilisierung sehr große Gasmoleküle (z. B. Methylcyclohexan) benötigt [1].

3 Stabilität und Vorkommen in der Natur

Zur Bildung von natürlichem Gashydrat sind neben der Verfügbarkeit von Gas in Übersättigung und Wasser, die Druck-Temperatur-Bedingungen die entscheidenden Faktoren. Gashydrate sind generell nur bei hohen Drücken und relativ niedrigen Temperaturen stabil, wobei die Anwesenheit von Dihydrogensulfid, Kohlenstoffdioxid und höheren Kohlenwasserstoffen die Hydrat-Gas-Phasengrenze zu höheren Temperaturen und niedrigeren Drücken verschiebt (Abb. 2). Stickstoff und im Wasser gelöste Salze, wie z. B. marine Porenwässer verschieben die Phasengrenze dagegen zu niedrigeren Temperaturen und geringeren Drücken. Auf der Erde kommen überwiegend Methanhydrate vor, aber auch Stickstoff-Hydrate, die z. B. als Luftclathrate in den Eisschilden Grönlands und der Antarktis bekannt sind. Auf anderen Planeten gibt es Kohlenstoffdioxid-Hydrate. Hier sollen vorwiegend die natürlichen Methanhydrate betrachtet werden, die aufgrund des weit verbreiteten Faulgases Methan und ihrer physikalischen Stabilitätsbedingungen (Abb. 2) prinzipiell in Meeressedimenten vorkommen wie auch in Permafrostböden der polaren Regionen.

Abb. 2: Stabilität von Methanhydraten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur auf die Bedingungen im Ozean projiziert. Die Schnittpunkte zwischen dem Temperaturverlauf und der Stabilitätskurve definiert die Hydrat-Stabilitäts-Zone (HSZ). Die Untergrenze der HSZ wird durch den Boden simulierenden Reflektor (BSR) seismisch abgebildet. Kurve 1 beschreibt die Stabilitätsbedingungen für reines Methanhydrat, während Kurve 2 einer Gaszusammensetzung entspricht die neben Methan auch 3 Mol-% Dihydrogensulfid enthält.



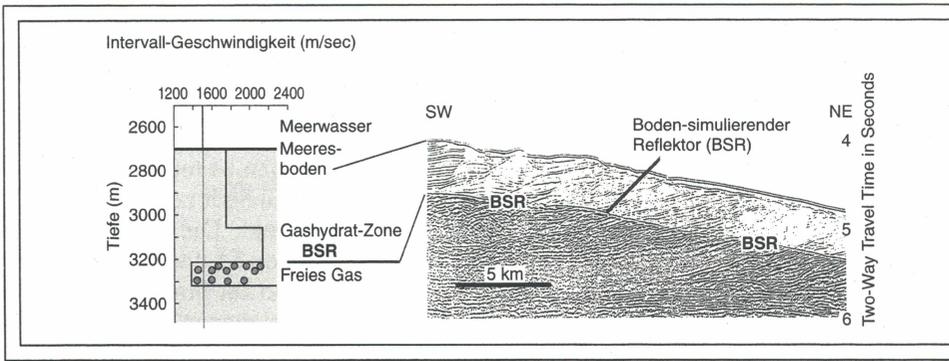


Abb. 3: Seismische Aufzeichnung von Gashydratföndenden Sedimenten am Blake-Rücken (rechts). Unterschiedliche schwache Reflexionen oberhalb des BSR weisen auf eine unterschiedlich starke Föndung des Porenraumes mit Gashydrat hin. Unterhalb des BSR föndt freies Gas im Porenraum zu starken Reflexionen. Das Modell der seismischen Geschwindigkeit (links) zeigt den großen Kontrast der Schallaufzeiten im Bereich des BSR.

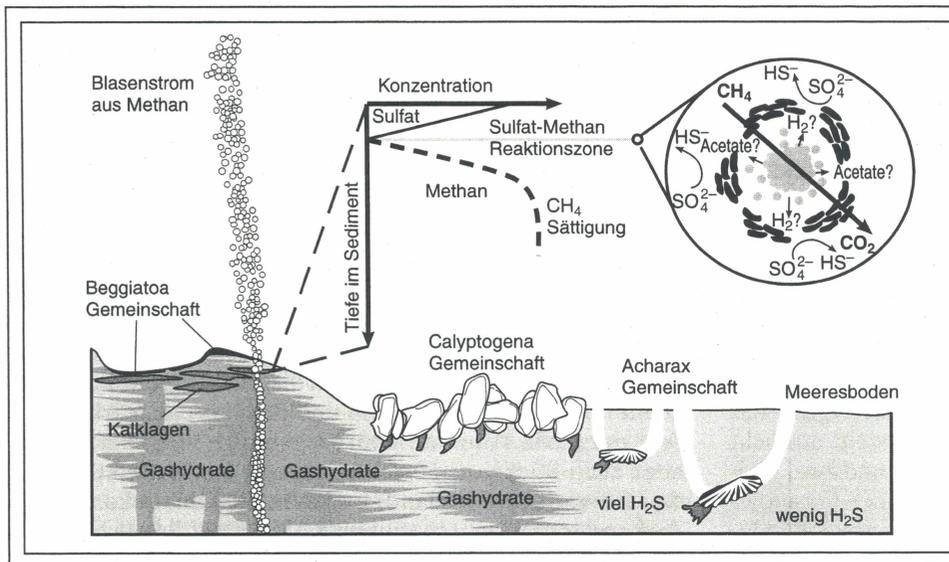


Abb. 4: Verteilung der Gashydrate im Sediment in der Nähe von Blasenaustrittsstellen am Meeresboden des Hydratrickens vor Oregon. Freies Gas dringt sowohl schichtparallel in die Sedimente und bildet dort Gashydrate, als auch in die Wassersäule. Die hohe Verfügbarkeit von Methan föndt bei Anwesenheit von Sulfat zur anaeroben Methanoxidation, umgesetzt durch ein Konsortium von Archaeen und Sulfat reduzierenden Bakterien (Kreis). Bei dieser Form der Methanoxidation entsteht Dihydrogensulfid, dessen Verteilungsgradienten die Besiedlung chemosynthetisch lebender Muscheln bestimmt.

Während die physikalischen Parameter Druck und Temperatur die generell mögliche Verteilung der Methanhydrate beschreiben, ist ein limitierender Faktor die allgemeine Verfügbarkeit einer ausreichenden Menge von Gas, vornehmlich Methan. In den Sedimenten der Ozeanböden stammt das Methan zu einem großen Anteil aus dem mikrobiellen Abbau organischen Materials bzw. aus der bakteriellen Kohlenstoffdioxid-Reduktion in so genannten anoxischen Ablagerungen, wie sie ab einer bestimmten Tiefe unter dem Meeresboden in fast allen Sedimentbecken vorkommen. Teilweise wird es aber auch durch thermokatalytische Umwandlungsprozesse in noch tieferen Sedimentschichten gebildet, bevorzugt im Zusammenhang mit Erdölvorkommen. Die bei weitem höchsten Anteile an Methan entstehen im Bereich der Kontinentalränder, wo durch hohe Planktonproduktion der Ozeane und durch hohe Sedimentationsraten, große Mengen von organischem Material zur Ablagerung kommen und für die Gasbildung zur Verfügung stehen. Daher sind Gashydrate global an allen passiven und aktiven Kontinentalrändern zu finden, aber auch in allen Randmeeren, wie im Schwarzen Meer, im Mittelmeer und im Baikalsee, wo ähnliche Bedingungen herrschen. Vorkommen im Kaspischen Meer und im Golf von Mexiko sind überwiegend an Kohlenwasserstofflagerstätten gebunden.

Alle bisher bekannten Gashydratvorkommen wurden vom *United States Geological Survey* zusammengestellt (USGS). An mindestens 80 Lokationen ist die Existenz von Gashydraten durch die geophysikalische Registrierung eines seismischen Reflektors dem so genannten Boden-simulierenden Reflektor (BSR) nachgewiesen. Der BSR entsteht an der Grenzfläche von hydrathaltigen Sedimenten ober-

halb zu solchen mit freiem Methangas darunter (Abb. 3). Der Reflektor tritt in Tiefen bis zu einigen hundert Metern unterhalb des Meeresbodens auf und zeigt die Untergrenze der Zone der Gashydratstabilität an. Wesentlich bei der Ausbildung eines BSR ist der Kontrast in den seismischen Geschwindigkeiten. Gashydratzementierte Sedimente haben generell höhere Geschwindigkeiten als unzementierte Ablagerungen. Zusätzlich verringert die Existenz von freiem Gas unterhalb des BSR die Schallgeschwindigkeiten drastisch z. T. auf weniger als die im Meerwasser von 1500 m/sec (Abb. 3). Die Kontraststärke der Geschwindigkeiten bestimmt dabei die Signalstärke des BSR.

Neben der BSR-Verteilung gibt vor allem die geologische Probennahme Aufschluss über Gashydratvorkommen. Dies geschah in der Vergangenheit vorwiegend von Bohrschiffen aus im Rahmen der internationalen Programme DSDP und ODP oder durch oberflächennahe Beprobungen von Forschungsschiffen. Da Gashydrate unter den Druck- und Temperaturbedingungen an Bord nicht stabil sind, zerfallen sie und sind wahrscheinlich in der Vergangenheit vielfach übersehen worden.

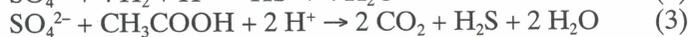
4 Methanoxidation und chemosynthetisches Leben

Methanhydrat enthält sehr kompakt Methan und begünstigt die Besiedlung von chemoautotrophen Vergesellschaftungen von Bakterien und einigen spezifischen Vielzellern (Muscheln und Bartwürmern; siehe Abb. 4) am Meeresboden, wenn es sich nahe der Sedimentoberfläche befindet. Dabei wird das Methan der Hydrate unter Beteiligung von Meerwassersulfat

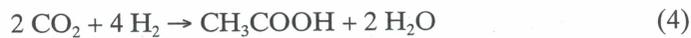
von Mikroorganismen durch anaerobe Methanoxidation intensiv genutzt. Dieser Prozess der anaeroben Methanoxidation, der von Geochemikern schon lange erkannt worden ist, konnte kürzlich durch die Identifizierung der Mikroben, welche für diese Art der Methanoxidation verantwortlich sind, durch die Mikrobiologie bestätigt werden. Der gekoppelte Methan- und Sulfatumsatz geschieht durch ein Konsortium aus Archaeen und sulfatreduzierenden Bakterien, die an Gashydratstandorten auf dem südlichen Gipfel des Hydratrückens höchste Umsatzraten zeigten [3]. In einem solchen Konsortium gibt es zwei separate chemische Reaktionen, wobei Archaeobakterien die Oxidation von Methan durchführen:



Diese Reaktion läuft dann sehr effektiv, wenn die Konzentration von Wasserstoff als Zwischenprodukt von den benachbarten sulfatreduzierenden Bakterien (keine Archaeobakterien!) gering gehalten wird, wie bei (2) und (3):



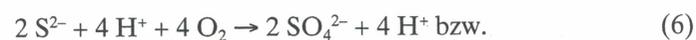
Gegenwärtig werden beide Zwischenreaktionen beim anaeroben Methanumsatz erwogen. Bei Acetatverarmung können Kohlenstoffdioxid reduzierende Mikroorganismen Acetat unter Wasserstoffverbrauch bilden:



Unabhängig davon, ob Reaktion (2) oder (3) dominiert, kann für die anaerobe Methanoxidation folgende Summengleichung formuliert werden:



Das Konsortium aus Archaeen und sulfatreduzierenden Bakterien liefert damit Dihydrogensulfid, das für die chemosynthetisch-lebenden Organismen an Gashydratstandorten eine wichtige Lebensgrundlage darstellt. Die Muscheln (*Calyptogena*, *Acharax*) können mit ihren Weichteilen das Dihydrogensulfid aufnehmen und ihren Bakterien zuführen, die z.B. in großen Nestern die Kiemen der Muscheln besiedeln und das Dihydrogensulfid unter Sauerstoffverbrauch nach (6) umsetzen:



Davon profitieren die Wirtsorganismen, so dass in der Tiefsee eine interessante auf Chemosynthese basierende Symbiose zwischen prokaryotischen Bakterien und höher organisierten Vielzellern auftritt.

Neben diesem Stoffumsatz hochspezialisierter Mikroorganismen, die in unmittelbarer Nachbarschaft sehr unterschiedliche chemische Reaktionen durchführen, wird nach (5) eine erhöhte Konzentration an gelöstem Hydrogencarbonat gebildet, das zusammen mit den im Meerwasser gelösten Calcium-Ionen zur Ausfällung von Carbonat, also Kalkstein, führt:



Die anaerobe Methanoxidation an Gashydratstandorten stellt somit nicht nur große Mengen an Dihydrogensulfid

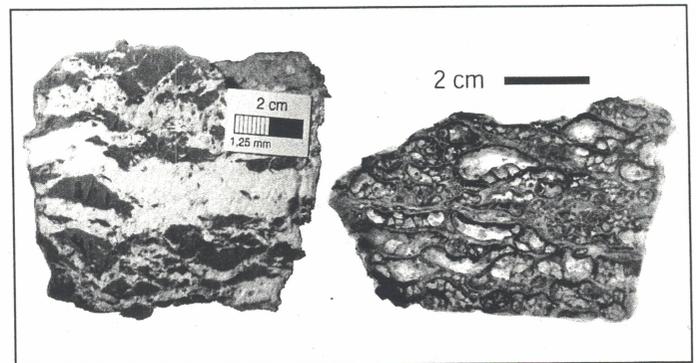


Abb. 5: Gashydratgefüge aus 780 m Wassertiefe vom Hydratrücken vor der Küste von Oregon: Die Anschnittfläche (links) zeigt die Verteilung von reinem Gashydrat in weiß, welches dunkles Sediment vielfach verzweigt durchdringt. Der Dünnschnitt einer reinen Gashydratlage dokumentiert das poröse, schwammähnliche Gefüge (rechts).

zur Verfügung, welches die Grundlage für chemosynthetisches Leben darstellt (Abb. 4), sie initiiert auch oberflächennahe Carbonatbildung in Form von Aragonit und Magnesiumcalcit. Solche chemosynthetisch gefällten Carbonate sind von allen Gashydratstandorten bekannt und können am Meeresboden mehrere Zigmeter hohe Hügel ausbilden, die analog zu den meist von Korallen aufgebauten Biohermen, Chemoherre genannt werden.

5 Hydratrücken der Cascadia Subduktionszone

Besonders gut ausgebildete oberflächennahe Gashydrate kommen auf dem Hydratrücken vor der Küste Oregons vor. Wiederholt wurden große Mengen von Gashydraten vom Südgipfel des untermeerischen Rückens mit einem Videogreifer aus 780 m Wassertiefe geborgen [4]. Der Hydratrücken ist ein langgestreckter Akkretionsrücken von ca. 30 km Nord/Süd-Erstreckung und ca. 15 km Breite. Er ist eine typische Struktur entlang der Begrenzungen von Erdplatten im tektonischen Plattengefüge und entstand durch die Subduktion der ozeanischen *Juan-de-Fuca*-Platte unter den Nordamerikanischen Kontinent. An seinem südlichen Gipfel kommen Gashydrate direkt am Meeresboden vor, zusammen mit einer speziellen Faunenvergesellschaftung von calyptogenen Muscheln.

Gashydratproben vom Hydratrücken zeigen, wie auch von anderen Regionen, z. B. aus dem Golf von Mexiko, dem Ochotskischen Meer und dem Schwarzen Meer, sehr inhomogene Verzahnungsgefüge von meist weißem Gashydrat mit dem Sediment (Abb. 5). Generell tritt Gashydrat in fein verteilten Knöllchen bis hin zu massiven reinen Lagen von mehreren Zentimetern bis Dezimetern Dicke auf. Andere Gefüge sind auskeilende weiße Lagen, Millimeter bis Zentimeter dünne Wechsellagerungen bis hin zu irregulären Verzweigungen der Gashydrate, die das ursprüngliche Sedimentgefüge völlig auflösen und zur Bildung von Sedimentklasten führen. Mikroskopische Analysen an Dünnschnitten der reinen Gashydrate zeigen ein schwammartiges Gefüge, wobei die Porengrößen sehr unterschiedlich ausgebildet sind (Abb. 5). Diese Porenstruktur scheint typisch für oberflächennahe Vorkommen und entsteht durch im Sediment aufsteigende Gasblasen, wobei sich am Blasenrand im Kontakt zum Porenwasser Überzüge von Gashydraten bilden. Das Aufsteigen von Gasblasen aus dem Meeresboden wurde von Tauchbooten aus und mit Robotern direkt beobachtet aber auch mit Echolotsystemen in der Wassersäule regis-

triert. Obwohl Mikrostrukturanalysen von Gashydraten bisher nur vom Hydratrücken vorliegen, ist es auf Grund der häufig zu beobachtenden Gasblasenaustritte am Meeresboden anderer Gebiete sehr wahrscheinlich, dass auch dort nahe der Meeresbodenoberfläche Gashydrat durch den Aufstieg von Gasblasen aus den tieferen Sedimentschichten gebildet wird.

Das Vorkommen von Gashydrat mit porösem Gefüge unmittelbar am Meeresboden führt zu mehreren wichtigen Folgeerscheinungen. So scheinen aufgrund ihrer geringeren Dichte als Wasser, wohl immer wieder größere Gashydratbrocken aufzuschwimmen, wobei einerseits Pockennarben ähnliche Strukturen (Pockmarks) am Meeresboden zurück bleiben, andererseits klimawirksames Methan in die Atmosphäre gelangt [4].

Für viele Gashydratfragestellungen ist die Verteilung der Hydrate innerhalb der Gashydratstabilitätszone, sowie die Quantifizierung der lokalen Gashydratmenge von entscheidender Bedeutung. Mit dieser Fragestellung wurde im Jahre 2002 die Bohrkampagne (Fahrt 204) im Rahmen des *Ocean Drilling Program* zum südlichen Hydratrücken durchgeführt. Neun Bohrungen wurden in einem zuvor durch 3D-Seismik vermessenem 40 km² großen Gebiet, so platziert, dass mit den Bohrkernanalysen die Gashydratverteilung in den verschiedenen geologischen Environments abgeleitet werden konnte [5].

Zur Detektierung und Quantifizierung von Hydraten in den Bohrkernen wurde eine Vielzahl von geochemischen und geophysikalischen Methoden benutzt, die auch mit in situ Loggingverfahren in den Bohrlöchern abgeglichen wurden. Als das bei weitem wichtigste Verfahren hat sich die Erfassung der negativen Chloridanomalien im Porenwasser gut bewährt. Diese Anomalie entsteht als Artefakt beim Bergen der Bohrkernkerne, indem das salzfreie Hydratwasser das salzhaltige Meerwasser in den Poren verdünnt. Der Verdünnungsgrad lässt Rückschlüsse auf die Menge des bei der Bergung und Untersuchung zersetzten Gashydrats zu. Leider sind Hydrate innerhalb der Gashydratzone extrem inhomogen verteilt und die Porenwasseranalysen auf dem Bohrschiff waren zahlenmäßig begrenzt, so dass nur bei extrem hoher Probenauflösung alle Hydratvorkommen damit erfasst werden können. Eine Gesamtdarstellung der Hydratlagen gelang allerdings durch kontinuierliche Temperaturmessungen an den geborgenen Bohrkernen mit Hilfe von Infrarotkameras. Gashydratzersetzung ist eine stark endotherme Reaktion, bei der die Umgebungswärme verbraucht wird und es zur Ausbildung von kalten Flecken um den Bereich der Zersetzung kommt. Die kontinuierliche Temperaturregistrierung konnte mit den negativen Chlorid-Anomalien geeicht werden, welche in Kombination mit in-situ-Verfahren zu einem detaillierten Abbild der Gashydratverteilung aller Kerne geführt hat.

Die Bohrungen ausserhalb des unmittelbaren südlichen Gipfels vertreten die Normalsituation eines Akkretionsrückens und zeigten Hydratgehalte von 2–4 % bzw. 2–8 % im Porenraum der Sedimente zwischen ca. 40 m Sedimenttiefe bis zum BSR in 114–134 m Tiefe. In den Bohrungen des südlichen Gipfelbereiches mit starkem Fluidaufstieg und Austritt am Meeresboden wurden extrem hohe Hydratgehalte zwischen 30–40 % in den obersten 30 m Sedimenttiefe vorgefunden, die von einer mittleren Gashydratführung zwischen 2–4 % bis zum BSR unterlagert werden. Hier wird über eine mehrere Meter mächtige Schicht aus vulkanischer Asche unterhalb der Gashydratzone freies Gas aus tiefen Schichten des nördlichen Rückens den oberen Schichten in

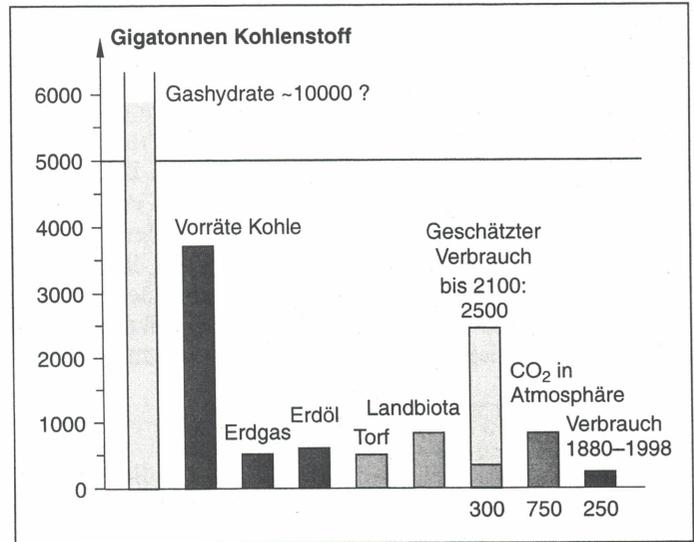


Abb. 6: Mengenanteile von organischem Kohlenstoff einzelner ausgewiesener Speichergrößen der Erde nach Angaben des IPCC. Die in Gashydratvorkommen geschätzte Kohlenstoffmenge ist ein großer Speicher, der weit über dem der fossilen Energieträger liegt. Eine große Schwankungsbreite von 300–2500 Gt liegt beim geschätzten Verbrauch in diesem Jahrhundert, da hierzu viele unbekannte Kenngrößen, wie Reduktion des Energieverbrauchs, mögliche Nutzung neuartiger Materialien, Art der Lebensweise etc. berücksichtigt werden müssen.

großer Menge zugeleitet. Die Zuführung dieser enormen Gasmengen führt zur oberflächennahen, massiven Gashydratbildung und zu einer solch starken Wasserbindung in den Sedimenten, dass freies Gas im Überschuss in der unteren Gashydratzone existieren kann. Dies belegen die Messungen der extrem niedrigen elektrischen Leitfähigkeiten der Loggingverfahren im Bohrloch [5]. Die Gashydratbildung im oberen Bereich führt weiterhin zur Salzanreicherung im Porenwasser, welche dreifach erhöhte Chlorid-Ionenkonzentrationen gegenüber normalem Meerwasser bewirkt, da reines Wasser für die Gashydratbildung so schnell entzogen wird, dass der Salzgehalt durch die normale Diffusion von Meerwasser nicht ausgeglichen werden kann.

6 Energiepotenzial

Im Vergleich ausgewählter, wichtiger Speichergrößen der verschiedensten organischen Kohlenstoffvorkommen der Erde ist die Menge an Kohlenstoff, die in Gashydraten existiert, enorm groß. Obwohl es bei der globalen Bilanzierung noch Unsicherheiten gibt und andere Kohlenstoffspeicher unberücksichtigt bleiben, wird heute allgemein von einer Größenordnung von 6.000 bis 10.000 Gigatonnen Kohlenstoff ausgegangen, der in Gashydraten gebunden ist. Neuere Arbeiten deuten zwar wiederum in Richtung kleinerer Gashydratmengen, aber Abweichungen in der Abschätzung der globalen Gashydratmenge gab es in den letzten 25 Jahren vielfach nach oben, wie nach unten. Folgt man den Zahlen des IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*), einem Forschergremium, das für das Umweltprogramm der Vereinten Nationen Unep möglichst objektive wissenschaftliche Abschätzungen zu Klimafragen erstellen soll, so sind die geschätzten 10.000 Gigatonnen Kohlenstoff, die in Gashydraten festliegen, ein Konsenswert (Abb. 6).

Dieser Wert übersteigt die Kohlenstoffmenge der zurzeit bekannten Vorkommen fossiler Brennstoffe bei weitem

und stellt somit ein Potenzial für die Zukunft dar, wenn die konventionellen Energieträger ausgeschöpft sein sollten. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass unabhängig von der Treibhausproblematik des Kohlenstoffdioxids aus der Verbrennung des Methans, Fördermethoden entwickelt werden, die einen wirtschaftlichen und umweltschonenden Gashydratabbau sowohl im marinen wie auch im Permafrostbereich ermöglichen. Hierzu gehört auch die Vermeidung von unkontrollierten Emissionen an Methan in die Atmosphäre. Ohne eine Lösung der Treibhausproblematik durch aktive Kohlenstoff-Sequestrierung¹⁾ muss die Nutzung von Gashydraten im globalen Maßstab ein unrealistisches Vorhaben bleiben.

Die Gasindustrie verfügt um die Jahrtausendwende noch über genügend Gasreserven für mehr als eine Generation, so dass nur einzelne Länder, wie z. B. das an Erdöl und Erdgas arme Japan, bedeutende Schritte unternehmen, um eine wirtschaftliche Gewinnung von Gas aus Gashydratlagerstätten zu erreichen. Die Förderung aus den Weltmeeren mag zwar aufgrund der größeren Vorkommen attraktiver erscheinen als eine Förderung aus Permafrostlagern, ist aber aufgrund der ungleich schwierigeren Förderbedingungen, des Risikos und der bisher unbekanntenen Umweltauswirkungen wirtschaftlich kurz- bis mittelfristig eher unwahrscheinlich. Die Gasgewinnung aus Gashydraten in Permafrostgebieten, wie sie in geringen Mengen bereits in Sibirien existiert, könnte allerdings in der näheren Zukunft größere Bedeutung erlangen.

7 Einfluss auf die submarine Hangstabilität

Gashydrate wirken im Porenraum von marinen Sedimenten zunächst wie Zement und rufen dadurch eine hohe Festigkeit und Stabilität des Meeresbodens hervor. Bei einer relativ frühzeitigen Gashydratbildung in noch unverfestigten Ablagerungen verhindern sie allerdings durch die Zementierung eine mit zunehmendem lithostatischem Druck erhöhte Verfestigung. Werden nun durch Druck/Temperatur-Schwankungen die porenfüllenden Gashydrate zersetzt, kommt es zu einer enormen Abnahme der Bodenfestigkeit, und submarine Rutschungen können die Folge sein. An allen Kontinentalrändern lassen sich Rutschungen unterschiedlicher Größenordnung nachweisen, die in vielen Fällen mit Gashydratvorkommen korrelieren.

Ein unmittelbarer Beleg für Rutschungen, die durch Gashydratzersetzung ausgelöst wurden, lässt sich nur schwer finden. Einige Beobachtungen weisen jedoch auf einen ursächlichen Zusammenhang hin, denn im Umfeld der Abrisskanten von Rutschungskörpern lassen sich fast immer Spuren von Gas- und Fluidtransport erkennen. Am oberen Kontinentalrand sind außerdem größere Hangneigungen von >4 Grad zu verzeichnen, so dass bei Stabilitätsverlusten, wie durch Gashydratfreisetzung verursacht, ein verstärkter gravitativer Transport einsetzen kann. Die zunehmende Volumenausdehnung der aus dem Gashydrat freiwerdenden Gasmenge bei abnehmender Wassertiefe scheint hierbei eine große Rolle zu spielen (Abb. 7). So ist in ca. 650 m Wassertiefe bei einer Gashydratzersetzung das Volumen an freiwerdendem Gas und Wasser fast dreimal

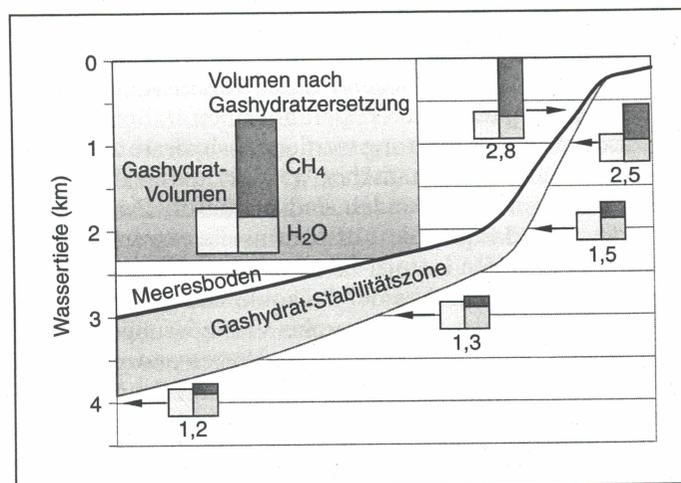


Abb. 7: Volumenausdehnung bei Gashydratzersetzung; Mächtigkeit der Gashydratstabilitätszone im Meeresboden (unter Annahme eines geothermischen Gradienten von 30 °C/km), in Abhängigkeit von der Wassertiefe (dicke Linie). Die Balkendiagramme zeigen die ebenfalls tiefenabhängige Volumenzunahme (Zahlenangabe = Faktor der Volumenzunahme) eines konstanten Gashydratvolumens bei Zersetzung.

so hoch wie das eigentliche Gashydratvolumen. Der enorme Porendruck, der bei der Gashydratzersetzung am oberen Kontinentalrand durch diese Volumenausdehnung entsteht, führt zu einer starken Abnahme der Festigkeit und der vorhandene große Porenraum zu einer hohen Deformierbarkeit.

Gashydratfreisetzung am oberen Kontinentalrand kann im Zuge einer Druckverminderung wie etwa durch eine langfristige Meeresspiegelabsenkung erfolgen. So lag der Meeresspiegel vor 18.000 Jahren während der Hochphase der letzten Vereisung global etwa 120 m tiefer als heute. Dies sollte eine Instabilität des oberen Hanges durch Gashydratfreisetzung zur Folge haben. In der Tat sind viele Rutschungsereignisse in dieser Zeit und kurz danach erfolgt. Jedoch könnten sie ebenfalls durch die erhöhten Sedimentationsraten am Kontinentalhang verursacht worden sein. Die Vorstellung, dass Rutschungen und Massenbewegungen von Sedimentpaketen durch Gashydratzerfall verursacht oder zumindest verstärkt werden, wird durch neuere Indizien erhärtet. Über die kurzzeitig freiwerdenden mechanischen Energien, die Methanmengen sowie die langfristigen Auswirkungen auf den Lebensraum lässt sich gegenwärtig jedoch nur spekulieren. Von der so genannten *Storegga*-Rutschung am Kontinentalhang vor Südnorwegen ist eine Flutwelle durch Ablagerungen entlang der norwegischen, isländischen und nordenglischen Küsten bekannt.

8 Klimawirksamkeit

Gelangt Methan in die Atmosphäre, so wirkt es ähnlich wie Kohlenstoffdioxid als Treibhausgas – allerdings pro Molekül dreißigmal stärker – und ist so an der globalen Erwärmung der Atmosphäre beteiligt. Der Kohlenstoffdioxid-Speicher der Atmosphäre ist mit 760 Gigatonnen zwar von beträchtlicher Größe, kann aber durch Freisetzung an relativ kleinen Mengen von Methan aus den mit 10.000 Gigatonnen geschätzten Gashydratvorkommen (Abb. 6) bei Destabilisierung erheblich verändert werden. So könnte eine erhöhte Methanfreisetzung aus Gashydraten die Glazial-Interglazial-Schwankungen beeinflussen, wobei konti-

¹⁾ Hierunter versteht man Verfahren, Kohlenstoffdioxid nicht in die Atmosphäre zu entlassen, sondern in irgendeiner Weise festzulegen und somit aus dem Kohlenstoffkreislauf der Biosphäre zu entfernen. In der Natur kann dies z. B. durch die Bildung von Kalksedimenten geschehen.

mentale Permafrosthydrate auf Grund ihrer Temperatursensibilität eine positive Rückkopplung und die ozeanischen Gashydrate vorwiegend durch Meeresspiegeländerungen eine negative Rückkopplung haben.

Bei rascher Destabilisierung werden Gashydrate zu wichtigen Einflussgrößen klimatischer Wechsel, deren Zeitskalen bisher noch wenig verstanden sind. In diesem Zusammenhang dient für das globale Verständnis die extreme Anreicherung des stabilen Isotops ^{12}C im Methan der Gashydrate als wichtiger Tracer. Aus der Paläoklimaforschung liegen Ergebnisse vor, nach denen rasche Veränderungen in der isotopischen Zusammensetzung des gelösten anorganischen Kohlenstoffspeichers im Weltozean vor ca. 55,5 Millionen Jahren und während der jüngsten Klimageschichte auf eine Freisetzung von marinen Hydratvorkommen zurückzuführen seien. Erste Modellrechnungen zeigen, wie ein Methanpuls entstanden durch den Zerfall von 1 Gigatonne Gashydrat über 20.000 Jahre verteilt, die $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Bilanz der Atmosphäre und des Weltozeans beeinflussen kann [6]. In erster Annäherung kann hiermit die gemessene globale ^{12}C -Anomalie vor 55 Millionen Jahren erklärt werden.

9 Fazit und Ausblick

Obwohl Gashydrate schon seit fast 200 Jahren bekannt sind, tritt ihre Bedeutung auf unserem Planeten erst so langsam in unser Bewusstsein. Nachdem diese Verbindung aus Wasser und Gas zunächst das Untersuchungsobjekt von Chemikern und später von Geologen war, untersuchen heute vor allem marine Geowissenschaftler, Mineralogen, Geochemiker, Mikrobiologen, Physiker, Klimatologen, Paläoozeanographen und Weltraumforscher, um nur einige

zu nennen, oft gemeinsam mit interdisziplinären Ansätzen die Rolle der Gashydrate im Erdsystem und im Weltall. Im Gegensatz von zunächst prinzipiellen Fragestellungen, wie nach dem Strukturaufbau und ihrer Stabilität stehen heute mehr globale Fragen, wie nach der Klimabeeinflussung und der einer möglichen wirtschaftlichen Nutzung der Gashydrate im Zentrum. Die Forschungsanstrengungen einzelner Länder, sowie die zahlreichen internationalen Forschungsinitiativen lassen in den nächsten Jahrzehnten spannende neue Erkenntnisse erwarten.

Literatur

- [1] J.S. Loveday, R.J. Nelmes, M. Guthrie, S.A. Belmonte, D.R. Allan, D.D. Klug, J.S. Tse und Y.P. Handa, Stable methane hydrate above 2 GPa and the source of Titan's atmospheric methane. *Nature* **410**, 661–663 (2001)
- [2] E.D. Sloane, Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. *Nature* **426**, 353–359 (2003)
- [3] A. Boetius, K. Ravensschlag, C.J. Schubert, D. Rickert, F. Widdel, A. Gieseke, R. Amann, B.B. Jorgensen, U. Witte and O. Pfannkuche, Microscopic identification of a microbial consortium apparently mediating anaerobic methane oxidation above marine gas hydrate. *Nature* **407**, 623–626 (2000)
- [4] E. Suess, G. Bohrmann, J. Greinert und E. Lausch, Brennendes Eis – Methanhydrat am Meeresgrund. *Spekt. d. Wiss. H.* **6**, S. 62–73, 1999
- [5] A. Tréhu, G. Bohrmann, F. Rack, M. Torres and ODP Leg 204 shipboard Scientific Party, Drilling gas hydrates on Hydrate Ridge, Cascadia Continental Margin. ODP Initial Rpt., **204** (2003)
- [6] G.R. Dickens, Rethinking the carbon cycle with a large, dynamic and microbially mediated gas hydrate capacitor. *Earth and Planetary Science Letters* **213**, 169–183 (2003)

Anschrift des Verfassers:

Prof. Dr. Gerhard Bohrmann, DFG Forschungszentrum „Ozeanränder“, Universität Bremen, Postfach 330 440, D-28334 Bremen

Mikrobieller Methanumsatz im Meer

Eine Senke für Treibhausgas

A. Boetius

1 Einführung

Von allen Bewohnern des Meeresbodens sind die einzelnen Mikroorganismen die kleinsten, unscheinbarsten. Es wird aber angenommen, dass diese Mikroorganismen wichtige katalytische Funktionen im Umsatz von anorganischer und organischer Materie haben und auch entscheidend die Emission von Treibhausgasen beeinflussen. Die einzelligen Mikroorganismen im Meeresboden gehören zu allen drei Domänen des Lebens: die prokaryontischen Bakterien und Archaeen sowie die einen Zellkern enthaltenden Eukary-

onten (wie z. B. Pilze, Geißeltierchen, Amöben, Flagellaten). Bakterien und Archaeen sind meist um einen Mikrometer groß und optisch kaum voneinander zu unterscheiden. Sie haben aber viele unterschiedliche biochemische und genetische Charakteristika und gelten daher als zwei eigenständige, ursprüngliche Domänen des Lebens. Eine Vielzahl von Bakterien und Archaeen können ohne Licht und Sauerstoff leben und daher auch große Tiefen des Meeres und des Meeresbodens besiedeln. Da der größte Teil der Meeresböden (>60% der Erdoberfläche) unterhalb der Lichteindringtiefe liegt und Sauerstoff aus dem Meerwasser nur wenige Millimeter bis Zentimeter in den Mee-