

GASHYDRATE DER MEERESBÖDEN: EIN DYNAMISCHER METHANSPEICHER IM OZEAN

Gerhard Bohrmann¹ und Erwin Suess²

¹Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen

²IFM-GEOMAR Leibniz Institut für Meereswissenschaften
an der Christian-Albrechts Universität zu Kiel

1. Einführung

Gashydrate sind feste 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 zahlreiche Gase, wie z.B. Kohlendioxid, Stickstoff und andere Kohlenwasserstoffe ebenfalls diese feste Verbindung bei höheren Drücken und niedrigen Temperaturen. Bereits 1810 gelang es erstmals dem britischen Naturforscher Sir Humphrey 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 allerdings wurden den Gashydratverbindungen grössere Beachtung geschenkt, als durch die Öl- und Gasindustrie bekannt wurde, dass unbeabsichtigte Gashydratbildung für Transportprobleme in Pipelines verantwortlich waren. Es bildete sich bei herabgesetzten Temperaturen festes Methanhydrat aus unter Druck stehendem feuchtem Erdgas und verstopfte die Leitungssysteme. In den folgenden Jahren wurde das Problem durch besseren Feuchtigkeitsentzug des Erdgases und durch Zusätze von Frostschutzmitteln verhindert.

Aufgrund theoretischer Überlegungen wurden von russischen Wissenschaftlern in den 70er Jahren natürliche Vorkommen von Methanhydraten auf unserem Planeten postuliert. Beprobungen vom Meeresboden im Schwarzen Meer, Golf von Mexiko und vor Mittelamerika konnten dies in den 80er Jahren belegen. Die nur vereinzelt angelegten wissenschaftlichen Untersuchungen seit dieser Zeit zeigten, dass Methanhydrate weltweit in den Sedimenten der Ozeanränder und den Böden der Permafrostgebiete vorkommen. Hierbei erwies sich eine charakteristische Schallausbreitung der gashydratführenden Schichten als besonders vorteilhaft für die geophysikalische Kartierung der Vorkommen im Meeresboden. Die sich langsam durchsetzende Erkenntnis, dass natürliche Methanhydrate in grossen Mengen existieren, erweckt heute das Interesse vieler Wissenschaftler.

Wichtige Fragestellungen dabei sind die mögliche Nutzung als zukünftige Energieressource, die Folgewirkung der Methanhydrate auf das Klima, ihre Einbindung in den Kohlenstoffkreislauf, die Zementierung der Kontinentalhänge durch Gashydrate und ihre Stabilität, sowie ihre Bedeutung bei einer ganzen Reihe von geologisch-biologisch-geochemischen Prozessen

vor allem im marinen Bereich. Diese grundlegenden Fragen und angewandte Problemstellungen, wie z.B. die Gründung von Förderplattformen für Öl und Erdgas in gashydratführenden Sedimenten, führte gegen Ende des 20ten Jahrhunderts dazu, dass unter anderen Japan, Kanada, USA, China, Deutschland und Indien jeweils nationale Forschungsprogramme sehr unterschiedlicher Art zur Untersuchung der Gashydratproblematik aufstellen. Auch internationale Programme, wie das INTEGRATED OCEAN DRILLING PROGRAM (IODP) und das INTERNATIONAL CONTINENTAL DRILLING PROGRAM (ICDP) haben globale Gashydratfragestellungen in ihre Programme aufgenommen. Im Folgenden soll der bisherige Erkenntnisstand in groben Zügen skizziert werden.

2. Struktur, Aufbau und Stabilität

Gashydrate sind nicht-stöchiometrische Verbindungen, wobei die Wassermoleküle (sogenannte Strukturmoleküle) Käfigstrukturen aufbauen (Abb. 1), in denen Gasmoleküle (als Gastmoleküle) eingeschlossen sind. Sie werden deshalb auch Käfigverbindungen oder Clathrate (lat.: clatratus = Käfig) genannt. Generell können Gashydrate bei ihrer Bildung gleichzeitig verschiedene Gasmoleküle abhängig von ihrer Häufigkeit in der Umgebung in getrennten Käfigen einbauen. Neben CH₄ sind es in der Natur vor allem H₂S, CO₂ und seltener höhere Kohlenwasserstoffe wie Ethan, Propan bis Butan. Bisher sind in der Natur drei unterschiedliche Kristallstrukturen von Gashydraten bekannt, von denen die beiden Strukturen I und II im kubischen und die dritte Struktur (auch H genannt), wie Eis im hexagonalen Kristallsystem kristallisieren. Neuere Hochdruckphasen von Methanhydrat experimenteller Natur sind allerdings kürzlich beschrieben worden (LOVEDAY ET AL. 2001).

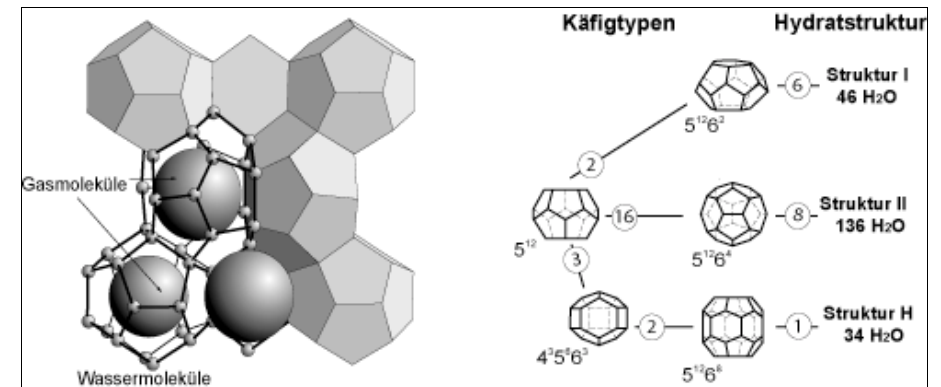


Abb. 1:

Links: schematische Darstellung der Gashydratstruktur I. Die Elementarzelle besteht aus acht Wasserkäfigen der beiden Käfigtypen 5¹² und 5¹²6², in denen jeweils Platz für ein Gasmolekül ist. Die H₂O-Moleküle sind über H-Brücken miteinander verbunden. Rechts: die fünf verschiedenen Käfigtypen der drei Gashydratstrukturen I, II und H, Anzahl der verschiedenen Wasserkäfige der jeweiligen Einheitszelle, sowie Anzahl ihrer Wassermoleküle pro Elementarzelle.

Die Struktur der Gashydrate kann dabei als eine Packung von Polyederkäfigen aufgefasst werden. Fünf verschiedene Polyederkäfige können diese Packungen bilden (Abb. 1; Tab. 1). Einfachster Käfigtyp ist ein aus zwölf fünfeckigen Flächen bestehender Körper (5^{12}). Dieser Pentagondodekaeder, der in allen drei Gashydratstrukturen zu finden ist, wird durch Zunahme von 2, 4 und 8 Hexagonen 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 ($4^3 5^6 6^3$) ein besonderer Käfigtypus. Berücksichtigt man den van-der-Waals-Radius der Wassermoleküle, so haben die kleinsten Käfige ein kugelförmiges Volumen mit dem Radius 2,37 Å. Das Volumen der großen Käfige hat die Form eines Ellipsoids mit einer langen Halbachse von 3,1 Å und einer kurzen Halbachse von 2,8 Å.

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 3,8-4,3 Å wie z.B. CH_4 , CO_2 , Xenon oder H_2S 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 4,3 Å) sind lediglich 75% der kleinen Käfige besetzt, während im CH_4 -Hydrat (Gast-Durchmesser 4,1 Å) die Besetzung bei nahezu 100% liegt. Die großen Käfige sind bei beiden Hydraten vollständig besetzt. Die Hydratgitter passen sich kaum an Größe und Geometrie der Gastmoleküle an, welches in den relativ starren Wasserstoffbrücken begründet liegt. Abweichungen von der tetraedrischen H_2O -Koordination sind offenbar so ungünstig, dass bei einer stärkeren Fehlanpassung zwischen Gast und Gitter das System bevorzugt in eine andere Struktur ausweicht (SLOANE 1997).

Hydratstruktur	I		II		H		
	klein	groß	klein	groß	klein	mittel	groß
Polyederbeschreibung	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^3 5^6 6^3$	$5^{12}6^8$
Käfiganzahl	2	6	16	8	3	2	1
Ø Käfigradius (Å)	3,8	4,33	3,91	4,73	3,9*	4,06*	5,71*
Koordinationszahl	20	24	20	28	20	20	36
n H_2O /Einheitszelle	46		136		34		

Tabelle 1:

Zusammenfassung der Kenngrößen der drei Gashydratstrukturen nach (SLOANE 2003).

* bedeutet Abschätzungen der Struktur H aus geometrischen Modellen.

Die Kristallstruktur I ist in der Natur vorwiegend an das Vorkommen von biogenem Methan gebunden, das z.B. in den Sedimenten 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 in der Struktur I. Natürliche Gasgemische mit Molekülen größer als Ethan und kleiner als Pentan bilden daher die Struktur II. Deren Vor-

kommen 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 $4^3 5^6 6^3$ auch einen Käfigtypus, der zum Aufbau und Stabilisierung sehr große Gasmoleküle (z.B. Methylcyclohexan) benötigt (SLOANE 1997).

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 H_2S , CO_2 und höheren Kohlenwasserstoffen die Hydrat-Gas-Phasengrenze zu höheren Temperaturen und niedrigeren Drücken verschiebt (Abb. 2). Stickstoff und im Wasser gelösten Salze, wie z. B. marine Porenwasser verschieben die Phasengrenze dagegen zu niedrigeren Temperaturen und geringeren Drücken.

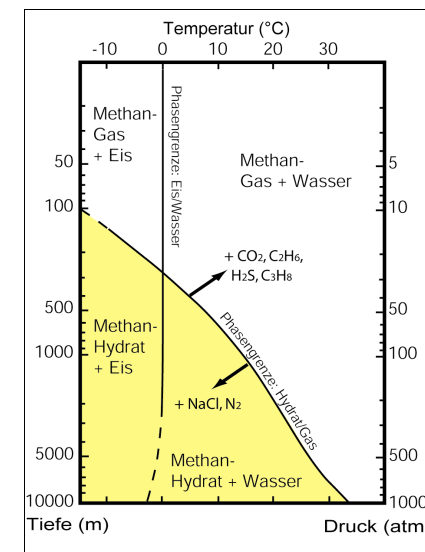


Abb. 2: Stabilität von Methanhydraten idealer Zusammensetzung (schattiertes Feld) in dem Druck-Temperatur-Feld (KVENVOLDEN 1993).

3. Vorkommen in der Natur

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 CO_2 -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 als auch in Permafrostböden der polaren Regionen.

Abbildung 3 zeigt die Temperatur- und Druckbedingungen für Methanhydrate im marinen Milieu. Bei 0°C, z.B. in polaren Gebieten, sind beispielsweise in 100 m Wassertiefe Methanhydrate instabil. Liegt der Meeresboden allerdings tiefer als 400 m, so ist ein Vorkommen möglich, wobei die Mächtigkeit der Hydrat-Zone je nach Temperaturgradient variiert. Durch die geothermische Tiefenstufe sind ab einer bestimmten Tiefe im Sediment die Temperaturen wiederum so hoch, dass Gashydrate nicht mehr existieren und freies Gas und Wasser vorliegen. Bei einer mittleren Temperaturzunahme von 3°C pro 100 m Sedimenttiefe (Abb. 3) kann prinzipiell bei einer Bohrung in 400 m Wassertiefe eine Hydratschicht von 370 m erwartet werden. Diese Schicht ist in 1000 m Wassertiefe schon 600 m mächtig. Bei einer stärkeren Temperaturzunahme, wie z.B. in Sedimenten aktiver Kontinentalrandbereiche (4-6°C pro 100 m Tiefe) ist die Mächtigkeit der Hydrat-Zone generell geringer. Gashydrate sind in Ozeanböden bevorzugt entlang der Ozeanränder in bis zu 1.100 m Sedimenttiefe nachgewiesen worden.

In Gebieten mit Permafrost sind die Temperaturgradienten wesentlich geringer, so dass die Zone der Gashydratstabilität mächtiger ist. Abbildung 3 zeigt Temperaturverläufe von 1.3°C/100 m innerhalb der Permafrostzone und 2°C/100 m unterhalb der Permafrostbasis. Zusätzlich spielt für die Stabilität der Gashydrate die Umgebungstemperatur bzw. die Mächtigkeit der gefrorenen Zone eine entscheidende Rolle. Bei einer Permafrostbasis in 100 m Tiefe (Fall 1; Abb. 3) sind aufgrund der physikalischen Verhältnisse keine Gashydrate zu erwarten. Deutlich anders ist dies bei einer tiefer liegenden Permafrostbasis wie im Fall 2 (Abb. 3), wo eine fast 900 m mächtige Gashydratzone ausgebildet sein kann.

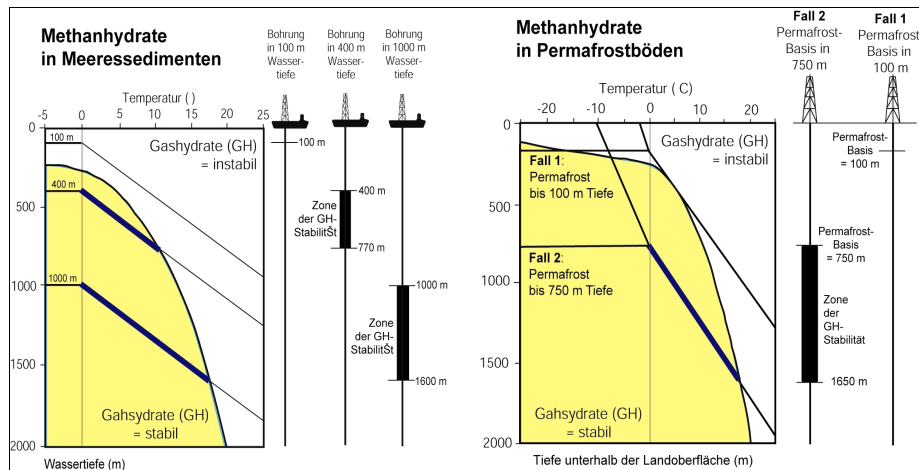


Abb. 3: Theoretische Verteilung der Zone von Methanhydratstabilitäten in Ablagerungen der Ozeane (links) und in Permafrostregionen (rechts) und das potenzielle Vorkommen von Gashydraten in Tiefbohrungen (nach DALLIMORE et al. 1999).

Während die physikalischen Parameter Druck und Temperatur die generell mögliche Verteilung der Methanhydrate beschreibt, ist ein limitierender Faktor die allgemeine Verfügbarkeit einer ausreichenden Menge von Gas, vornehmlich CH₄. In den Sedimenten der Ozeanböden stammt das Methan zu einem großen Anteil aus dem fermentativen Abbau organischen Materials bzw. aus der bakteriellen CO₂-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 Erdöllagerstätten. Die bei weitem höchsten Anteile an CH₄ 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 dem Golf von Mexiko sind überwiegend an Kohlenwasserstofflagerstätten gebunden.

Alle bisher bekannten Gashydratvorkommen wurden vom United States Geological Survey zusammengestellt (USGS). Gashydrate wurden bisher an mehr als 25 Lokationen beprobt oder durch geochemische Analysen wie z.B. Chlorid-Anomalien (SUESS ET AL. 1999) im Porenwasser von Sedimenten nachgewiesen. An mindestens 80 Lokationen ist die Existenz von Gashydraten durch die geophysikalische Registrierung eines Boden-simulierenden Reflektors (BSR) nachgewiesen. Der BSR ist ein seismischer Reflektor mit negativem Reflexionskoeffizienten. Er entsteht an der Grenzfläche von hydrathaltigen Sedimenten zu solchen mit freiem Methangas. BSR-Strukturen verlaufen entlang von Isothermen nahezu parallel zur Morphologie des Meeresbodens und folgen nicht dem Verlauf stratigraphischer Horizonte, sondern können geneigte Flächen schneiden (Abb. 4). Der Reflektor tritt in Tiefen bis zu einigen hundert Metern unterhalb des Meeresbodens auf und zeigt die Untergrenze der Zone der Gashydratstabilität an. Demnach sind Gashydrate oberhalb des BSR zu erwarten, darunter existiert freies Gas.

BSR-Horizonte mit verschiedener Ausprägung wurden im Rahmen des *Ocean Drilling Program* an den Kontinentalhängen vor Peru, Chile, Costa Rica, Oregon/Washington und am Blake-Rücken vor Nord Carolina erbohrt. Obwohl noch im Einzelfall bestimmte Detailsignaturen nicht ganz verstanden werden, scheint die Bedeutung des freien Gases unterhalb der Zone der Gashydrate die Amplitudenstärke und Ausbildung der BSR-Signaturen zu bestimmen. Wesentlich ist dabei 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. 4). Der Geschwindigkeitskontrast wird dabei maximiert und führt zur optimalen Ausbildung des BSR. Ist kein freies Gas unterhalb der Gashydratzone vorhanden, so wird mit konventioneller

Seismik kein BSR registriert, obwohl Gashydrate vorhanden sind. Diese mit geophysikalischen Methoden nicht zu erkennenden Gashydratvorkommen sind der Grund dafür, dass die weltweiten Vorkommen möglicherweise unterschätzt werden.

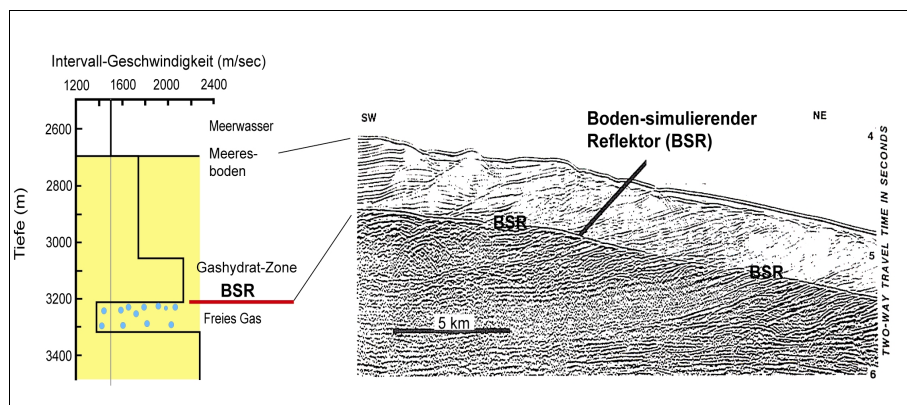


Abb. 4: Seismische Aufzeichnung von gashydratführenden Sedimenten am Blake-Rücken (rechts; nach PAULL ET AL. 1996). Unterschiedliche schwache Reflexionen oberhalb des BSR weisen auf eine unterschiedlich starke Füllung des Porenraumes mit Gashydrat hin. Unterhalb des BSRs führt freies Gas im Porenraum zu starken Reflexionen. Das Modell der seismischen Geschwindigkeit (links) zeigt den großen Kontrast der Schalllaufzeiten im Bereich des BSRs.

Neben der BSR-Verteilung gibt vor allem die geologische Probenahme 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. Nur die Anwendung von „druckerhaltenden“ Probennehmern oder eine besonders schnelle Probenbergung und -bearbeitung, bei der die Gashydrate in flüssigem Stickstoff konserviert werden, ermöglichen die spätere Bearbeitung von Gashydraten im Labor.

4. Fallbeispiel: 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 (SUESS ET AL. 1999, 2001, BOHRMANN ET AL. 1998). 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 Nordamerika-

nischen Kontinent. An seinem südlichen Gipfel kommen Gashydrate direkt am Meeresboden vor, zusammen mit einer speziellen Faunenvergesellschaftung von calyptogenen Muscheln.

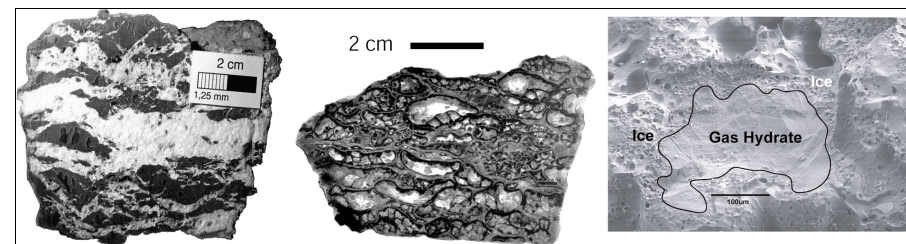


Abb. 5: Gashydratgefüge aus 780 m Wassertiefe vom Hydratrücken vor der Küste von Oregon. Links: Die Anschnittfläche zeigt die Verteilung von reinem Gashydrat (weiß), welches das dunkle Sediment vielfach verzweigt durchdringt. Mitte: Der Dünnschnitt einer reinen Gashydratlage dokumentiert das poröse, schwammähnliche Gefüge. Rechts: Eine porenreiche Gashydratprobe zeigt unter dem Fe-Rasterelektronenmikroskop, dass nur noch Reste der Gashydratstruktur in der Mitte existieren, während die unmittelbar an die großen Poren anschließenden Bereiche bereits aus Eis bestehen.

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 cm bis dm Dicke auf. Andere Gefüge sind auskeilende weiße Lagen, mm- bis cm-dünne Wechsellagerungen bis hin zu irregulären Verzweigungen der Gashydrate, die das ursprüngliche Sedimentgefüge völlig auflösen und zur Bildung von Sedimentklasten führen (Abb. 5). 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 registriert (HEESCHEN ET AL. 2003). 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 gebildetes Gashydrat durch Aufstieg von Gasblasen 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 Pockmark-ähnliche Strukturen am Meeresboden zurück bleiben, andererseits klimawirksames Methan in die Atmosphäre gelangt (SUESS ET AL. 2001). Weiterhin stellt das Methanhydrate aufgrund seiner hohen Packungsdichte der Methanmoleküle eine große Verfügbarkeit von

Methan nahe der Sedimentoberfläche dar, die unter Beteiligung von Meerwassersulfat von Mikroorganismen durch anaerobe Methanoxidation intensiv genutzt wird. Dieser Prozess der anaeroben Methanoxidation, der von Geochemikern schon lange erkannt wurde (CLAYPOOL UND KAPLAN 1979) 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 Archaea und sulfatreduzierenden Bakterien, die an Gashydratstandorten auf dem südlichen Gipfel des Hydratrückens höchste Umsatzraten zeigten (BOETIUS ET AL. 2000). Die anaerobe Methanoxidation initiiert oberflächennahe Karbonatbildung (BOHRMANN ET AL. 1998) und die Bereitstellung von großen Mengen an Schwefelwasserstoff, welche von einer weiteren Gruppe von Mikroben direkt oder indirekt von chemosynthetisch lebenden Organismen, wie z.B. calyptogenen und solemyoiden Muschel genutzt werden (Abb. 6).

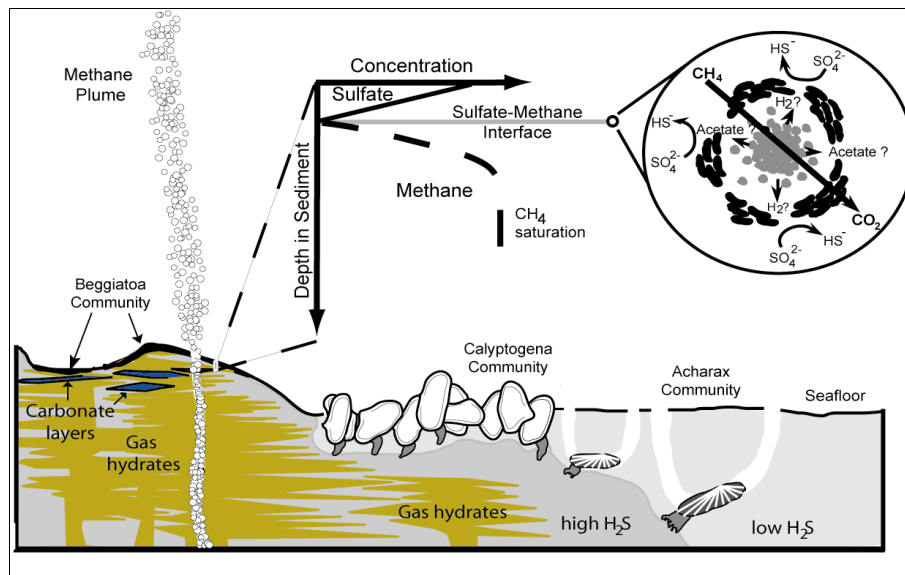


Abb. 6: Verteilung der Gashydrate im Sediment in der Nähe von Blasenaustrittsstellen am Meeresboden des Hydratrückens vor Oregon. Freies Gas dringt sowohl schichtparallel in die Sedimente und bildet dort Gashydrate, als auch in die Wassersäule und führt zur Ausbildung akustischer Plumes. Die hohe Verfügbarkeit von Methan führt bei Anwesenheit von Sulfat zur anaeroben Methanoxidation, umgesetzt durch ein Konsortium von Archaea und sulfatreduzierenden Bakterien. Bei dieser Form der Methanoxidation entsteht Schwefelwasserstoff, dessen Verteilungsgradienten die Besiedlung chemosynthetisch lebender Muscheln bestimmt (nach SAHLING ET AL. 2002).

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 (Abb. 7) 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 (TRÉHU ET AL. IN PRESS).

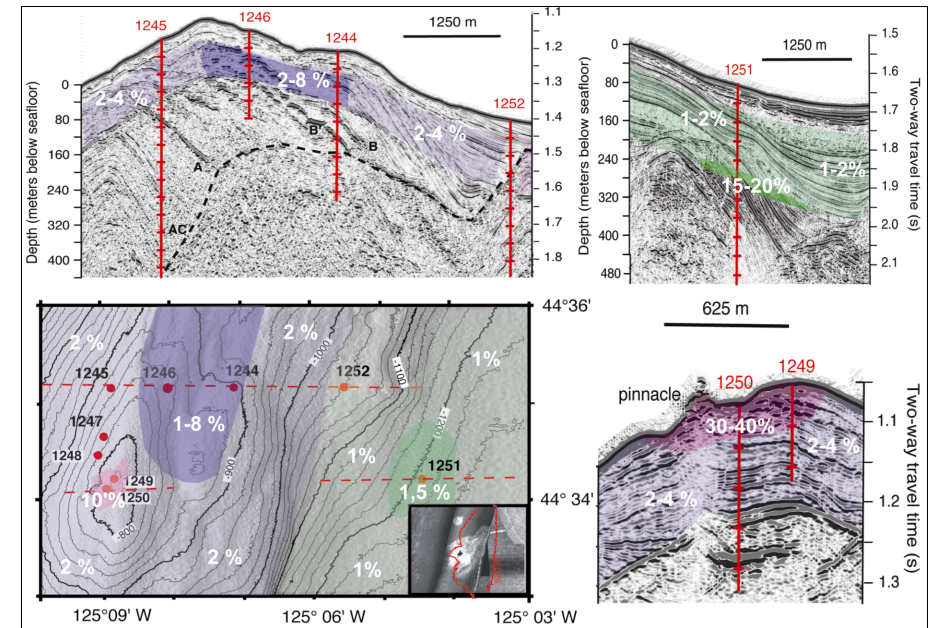


Abb. 7: Gashydratverteilung in Sedimenten vom südlichen Hydratrücken abgeleitet aus Bohrkernen der Fahrt 204 des Ocean Drilling Program (TRÉHU ET AL. IN PRESS). Die Karte unten rechts zeigt die durchschnittlichen Gashydratgehalte im Porenraum gemittelt über die gesamte Gashydratzone, während in den Profilen die durchschnittliche Gashydratkonzentration des Porenraumes für bestimmte Horizonte und Faziesräume angegeben wird.

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, obwohl ein Artefakt gut bewährt. Das natürlich vorkommende Hydrat besteht nur aus salzfreiem Wasser, welches beim Hieven der Bohrkern im Bohrstrang und an Deck durch Zersetzung zur Verdünnung des Porenwassersalzgehaltes führt. Die Verdünnung wurde quantitativ in Gashydratgehalt des Porenraumes umgerechnet. 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. Gashydratzer-

setzung 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 kontinuierlichen Temperaturregistrierung konnte mit den negativen Chlorid-Anomalien geeicht werde, welche in Kombination mit in-situ Verfahren zu einem detaillierten Abbild der Gashydratverteilung aller Kerne führte.

Die Bohrungen 1244, 1245 und 1246 über den eigentlichen Rücken 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 (Abb. 7). Im Gegensatz zur Situation auf dem Rücken und seinen Flanken repräsentiert die Bohrung 1251 ein den Akkretionsrückens zwischengelagertes Becken mit hohen Sedimentationsraten. Dort konnte ein Gashydratgehalt von 15-20 % des Porenraumes in einer ca. 20 m mächtigen Lage oberhalb des BSR ab 200 m nachgewiesen werden, während die darüberliegenden Sedimente nur eine Gashydratführung von 1-2% des Porenraumes haben. In den Bohrungen 1247-1250 des südlichen Gipfelbereich mit starkem Fluidaufstieg und Austritt am Meeresboden sind die Verhältnisse umgekehrt: Dort 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 (Abb. 7). Hier wird über eine mehrere m mächtige Schicht aus vulkanischer Asche unterhalb der Gashydratzone freies Gas aus tiefen Schichten des nördlichen Rückens den oberen Schichten in 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 (TRÉHU ET AL. 2003). Die Gashydratbildung im oberen Bereich führt weiterhin zur Salzanreicherung im Porenwasser, die dreifach erhöhte Chloridkonzentrationen gegenüber normalem Meerwasser bewirkt. Die Gashydratbildung ist dabei so schnell, dass dieser Salzgehalt durch die Diffusion nicht wieder ausgeglichen werden kann (TRÉHU ET AL. 2003).

5 Energiepotenzial

Im Vergleich ausgewählter, wichtiger Speichergößen der verschiedensten organischen Kohlenstoffvorkommen der Erde ist die Menge an Kohlenstoff, die in Gashydraten existiert, enorm groß (Abb. 8). Obwohl es bei der globalen Bilanzierung noch Unsicherheiten gibt und andere Kohlenstoffspeicher unberücksichtigt bleiben, wird heute allgemein von einer Größenordnung 6.000 bis 12.000 Gigatonnen Kohlenstoff, der in Gashydraten gebunden ist, ausgegangen.

Dies übersteigt die Kohlenstoffmenge der zurzeit bekannten Vorkommen fossiler Brennstoffe bei weitem und stellt somit ein Potenzial für die Zukunft dar, wenn die konventionellen Ener-

gieträger ausgeschöpft sein sollten. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass unabhängig von der Treibhausproblematik des Kohlendioxids aus der Verbrennung, Fördermethoden entwickelt werden, die einen wirtschaftlichen und umweltschonenden Abbau sowohl im marinen als auch im Permafrostbereich ermöglichen. Hierzu gehört auch die Vermeidung von unkontrollierten Emissionen an Methan in die Atmosphäre. Ohne eine Lösung der Treibhausproblematik durch aktive CO₂-Sequestrierung muss die Nutzung von Gashydraten im globalen Maßstab ein unrealistisches Vorhaben bleiben.

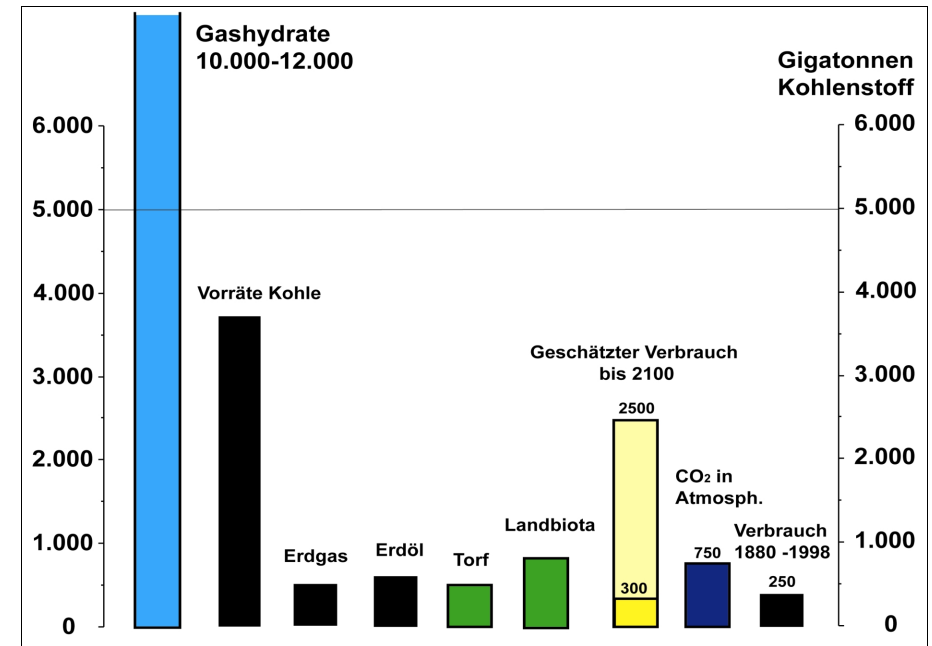


Abb. 8: Mengenanteile von organischem Kohlenstoff einzelner ausgewiesener Speichergößen der Erde nach Angaben des IPCC. Die in Gashydratvorkommen geschätzte Kohlenstoffmenge ist ein großer Speicher, der weit über dem der fossilen Energieträger liegt. Eine große Schwankungsbreite von 300- 2500 Gt liegt beim geschätzten Verbrauch, da hierzu viele unbekannte Kenngrößen, wie Reduktion des Energieverbrauchs, mögliche Nutzung neuartiger Materialien, Art der Lebensweise etc. berücksichtigt werden müssen.

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 Gashydratlagern 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. Eine

Gasgewinnung aus Gashydraten in Permafrostgebieten, wie sie in geringen Mengen bereits in Sibirien existiert, könnte allerdings in der näheren Zukunft von Bedeutung sein.

6. Einfluss auf submarine Hangstabilität

Gashydrate wirken im Porenraum von marinen Sedimenten zunächst als 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 lithostatischen Druck erhöhte Kompaktion. Werden dazu aber durch Druck/Temperatur-Schwankungen die porenfüllenden Gashydrate zersetzt, so kommt es zu einer enormen Abnahme der Bodenfestigkeit, und submarine Rutschungen können die Folge sein. Wie aus seismischen, bathymetrischen und Seitensichtsonar-Kartierungen des Meeresbodens bekannt ist, treten an allen Kontinentalränder Rutschungen unterschiedlicher Größenordnung auf. In den allermeisten Fällen sind diese Partien der Kontinentalränder auch durch Gashydratvorkommen charakterisiert.

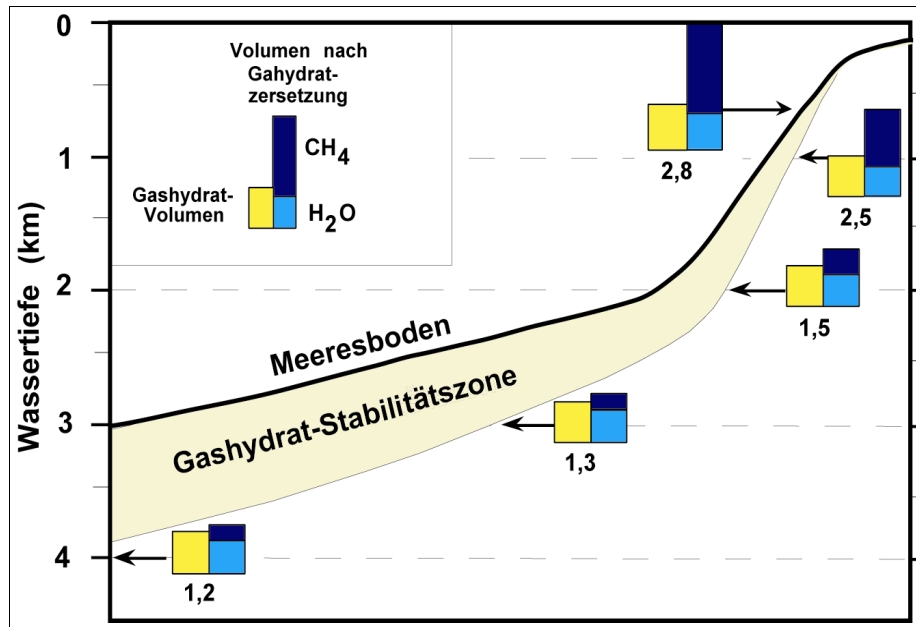


Abb. 9: Volumenausdehnung bei Gashydratzersetzung; Mächtigkeit der Gashydratstabilitätszone im Meeresboden (unter Annahme eines geothermischen Gradienten von $30^{\circ}\text{C}/\text{km}$), in Abhängigkeit von der Wassertiefe (dicke Linie). Die Balkendiagramme zeigen die ebenfalls tiefenabhängige Volumenzunahme (Zahlengabe = Faktor der Volumenzunahme) eines konstanten Gashydratvolumens bei Zersetzung.

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. Diese steigen entlang von seismisch registrierten Bahnen auf und können entweder die Sedimentfestigkeit beeinflussen oder als Gleitbahnen wirken. Am Meeresboden selbst zeigen sich trichterähnliche Vertiefungen, so genannte Pockmarks, oder Muschel- und Bakterienfelder (*Cold Vents*), die austretende Fluide dokumentieren.

Am oberen Kontinentalrand sind außerdem größere Hangneigungen von >4 Grad zu verzeichnen, sodass 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. 9). So ist in ca. 650 m Wassertiefe bei einer Gashydratzersetzung das Volumen an freiwerdendem Gas und Wasser fast dreimal 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. Ein weiterer potenzieller Faktor zur Auslösung von submarinen Rutschungen sind Bodensimulierende Reflektoren, die bei Gashydratzersetzung auf Grund ihrer mit dem Hang einfallenden Richtung hangparallele Schwächezonen darstellen und gleichsam als Gleitbahnen wirken.

Gashydratfreisetzung am oberen Kontinentalrand kann im Zuge einer Druckverminderung wie etwa durch eine langfristige Meeresspiegelabsenkung erfolgen. So lag der Meeresspiegel 18.000 Jahre vor heute 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 Gashydraterfall verursacht oder zumindest verstärkt werden, wird durch neuere Indizien erhärtet (MAX, 2000). Über die kurzzeitig freiwerdenden mechanischen Energien, die Methanmengen sowie die langfristigen Auswirkungen auf den Lebensraum lässt sich gegenwärtig jedoch nur spekulieren. Von der Storegga-Rutschung am Kontinentalhang vor Südnorwegen ist eine Flutwelle durch Ablagerungen in norwegischen Fjorden bekannt (s. Abb. 10).

Die Storegga-Rutschmasse ist mit einem Gesamtvolumen von 5.608 km^3 die größte bisher bekannte Rutschung. Sie erfolgte in drei Phasen vor ca. 50.000 bis 30.000, vor 8.000 und 6.000 Jahren, wobei die größte Masse bereits während des ersten Ereignisses transportiert

wurde und eine Flutwelle auslöste. Die geologischen Ablagerungen der Storregga Flutwelle dokumentieren entlang der Küste Süd-Norwegens, dass die Flutwelle eine Mindesthöhe von 10-12 m über dem damaligen Meeresspiegel hatte. Eine Wellenhöhe von mehr als 20 m sind auf den Shetland Inseln durch Ablagerungen des Tsunami vor kurzem bekannt geworden (nach BONDEVIK ET AL. 2003). Je nach Küstenmorphologie und Dichte der Bevölkerung können derartige Flutwellen (= Tsunamis) heute erheblichen Schaden anrichten.

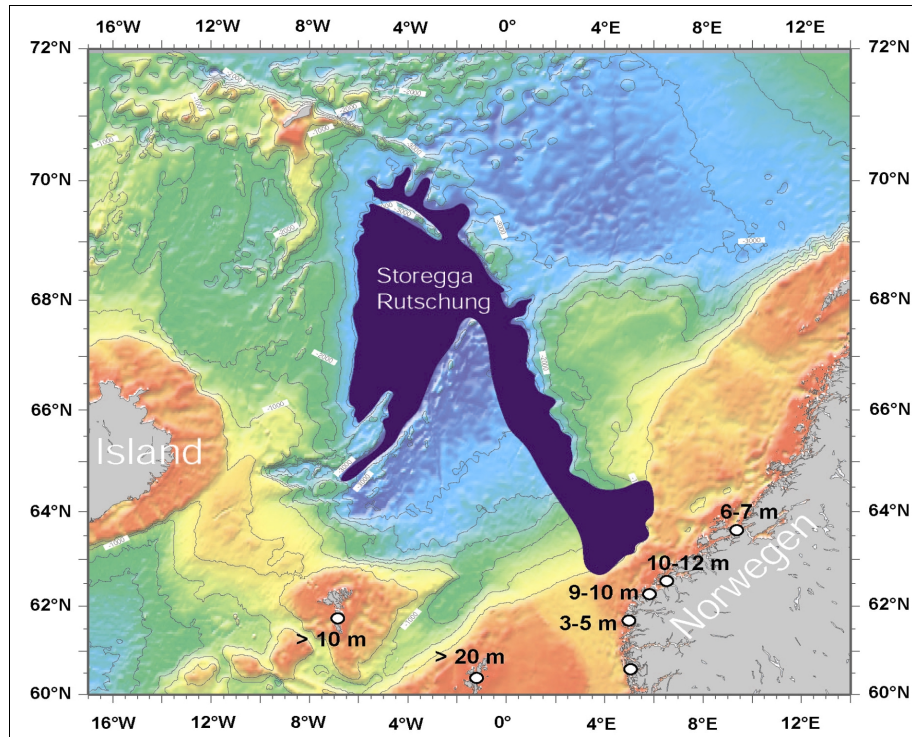


Abb. 10: Die Storegga Rutschung am norwegischen Kontinentalhang ist eine der größten Rutschungen, welche sich in drei Schüben ereignete. Das Rutschungsereignis vor 8.000 Jahren führte zu einer Flutwelle, die im Bereich angrenzender Küsten zu einer Wellenhöhe bis zu 20 m geführt hat. Die Kreise und Zahlenangaben markieren Stellen geologischer Dokumentation der aufgelaufenen Flutwellenhöhe (nach Bondevik et al. 2003).

7. Klimawirksamkeit

Gelangt Methan in die Atmosphäre, so wirkt es ähnlich wie Kohlendioxid - allerdings pro Molekül 30-mal stärker - als Treibhausgas und ist so an der globalen Erwärmung der Atmosphäre beteiligt. Der CO_2 -Speicher der Atmosphäre ist mit 760 Gigatonnen zwar von be-

trächtlicher Größe, kann aber durch Freisetzung an relativ kleinen Mengen von Methan aus den mit 10.000 Gt geschätzten Gashydratvorkommen (Abb. 8) bei Destabilisierung erheblich moduliert und verändert werden. So könnte eine erhöhte Methanfreisetzung aus Gashydraten die Glazial-Interglazial-Schwankungen beeinflussen, wobei kontinentale Permafrosthydrate auf Grund ihrer Temperatursensibilität eine positive Rückkopplung und die ozeanischen Gashydrate vorwiegend durch Meeresspiegeländerungen eine negative Rückkopplung haben.

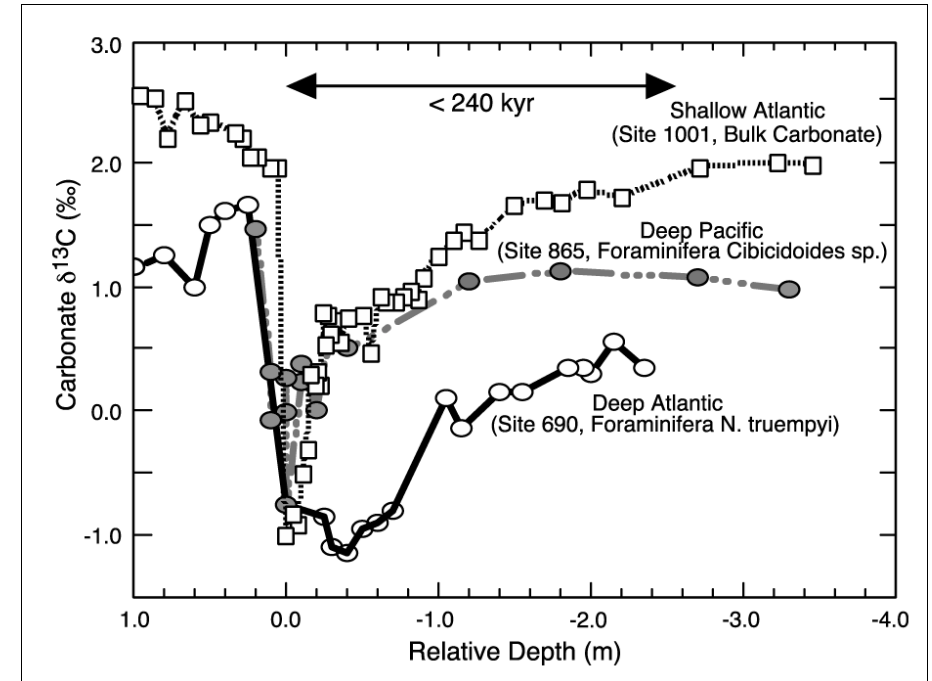


Abb. 11: Aufzeichnung der Kohlenstoffisotopenveränderung über die Paläozän/Eozän-Grenze vor 55.5 Mio Jahre in verschiedenen Bereichen des Weltozeans (nach DICKENS 2003). Bei der Tiefenverteilung von links nach rechts wurde das $\delta^{13}\text{C}$ Minimum auf 0m festgelegt. Aufgrund der unterschiedlichen Sedimentationsraten erhält die Exkursion unterschiedliche Formen.

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 Mio Jahren und während der jüngsten Klimageschichte auf eine Freisetzung von marinen Hydratvorkommen zurückzuführen sei (vgl. Abb. 11). Erste Modellrechnungen zeigen, wie ein Methan-Puls entstanden durch den Zerfall von 1 Gt Gashydrat über 20.000 Jahre verteilt, die $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Bilanz der Atmosphäre

und des Weltozeans beeinflussen kann. In erster Annäherung kann hiermit die gemessene, globale ^{12}C -Anomalie vor 55 Mio Jahren erklärt werden.

8. Fazit und Ausblick

Obwohl Gashydraten schon 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, Paläozeanographen, um nur einige zu nennen oft gemeinsam mit interdisziplinären Ansätzen die Rolle der Gashydrate im Erdsystem. 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 rohstofflichen Nutzung der Gashydrate im Zentrum. Die Forschungsanstrengungen einzelner Länder, sowie die zahlreichen internationalen Forschungsinitiativen lassen in den nächsten Jahrzehnten spannende neue Erkenntnisse erwarten.

Literatur

- Boetius, A., Ravenschlag, K., Schubert, C.J., Rickert, D., Widdel, F., Gieseke, A., Amann, R., Jorgensen, B.B., Witte, U., and Pfannkuche, O.** (2000). Microscopic identification of a microbial consortium apparently mediating anaerobic methane oxidation above marine gas hydrate. *Nature*, 407:623–626.
- Bondevik, S, Mangerud, J., Dawson, S., Dawson, A., und Lohne, O.** (2003). Record-breaking height for 8000-year-old tsunami in the North Atlantic. *EOS*, 84 (31): 289-300.
- Bohrmann, G., Greinert, J., Suess, E., and Torres, M.E.** (1998). Authigenic carbonates from the Cascadia subduction zone and their relation to gas hydrate stability: *Geology*, 26: 647-650.
- Bohrmann, G., Greinert, J., and Suess, E.** (2001). Methanhydrate. *Enzyklopädie Naturwissenschaft und Technik*, 7, Ergänzungslieferung, 10/01, 1-7, Ecomend Verlag.
- Claypool G.E. und Kaplan I.R.** (1974). The origin and distribution of methane in marine sediments. In Kaplan I.R. *Natural gases in marine sediments*, 99- 139.
- Dickens G.R.** (2003). Rethinking the carbon cycle with a large, dynamic and microbially mediated gas hydrate capacitor. *Earth and Planetary Science Letters*, 213: 169-183.
- Dallimore, S.R.; Uchida, T.; Collett, T. S.** (1999). Scientific Results from JAPEX/JNOC/GSC; Mallik 2L-38 Gas Hydrate Research Well, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada. *Geological Survey of Canada, Bulletin 544*, 403.
- Henriet, J.-P. and Mienert, J.** (1998). Gas hydrates: Relevance to world margin stability and climatic change. *Geological Society Special Publication 137*, London.
- Heeschen K.U., Tréhu A.M., Collier R.W., Suess E., Rehder G.** (2003). Distribution and height of methane bubble plumes on the Cascadia Margin offshore Oregon from acoustic imaging. *Geophysical Research Letters*, 30(12), 1643, doi: 10.1029/2003GL016974
- Hovland, M., Dudmestad, O.T.** (2001). Potential influence of gas hydrates on seabed installations. In: Paull, Ch., and Dillon, W. (eds.): *Natural gas hydrates: occurrence, distribution, and detection*. *Geophysical Monograph 124*: 307-315.
- Kvenvolden, K.** (1988). Methane hydrate – a major reservoir of carbon in the shallow geosphere? *Chemical Geology* 71, 41-51.
- Loveday, J.S., Nelmes R.J., Guthrie M., Belmonte S.A., Allan D.R., Klug D.D., Tse J.S., Handa Y.P.** (2001). Stable methane hydrate above 2 GPa and the source of Titan's atmospheric methane. *Nature* 410, 661 - 663 .
- Max, M.** (2000). *Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environment*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

Paull, C.K., Matsumoto, R., Wallace, P.J., et al. (1996). Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Report, 164: College Station, Texas, Ocean Drilling Program.

Paull, Ch.; Dillon, W. (2001). Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection. AGU Geophysical Monograph Series, 124 Washington, 315.

Sahling, H., Rickert, D., Lee, R.W., Linke, P. and Suess, E. (2002). Macrofaunal community structure and sulfide flux at gas hydrate deposits from the Cascadia convergent margin, Marine Ecology Progress Series, 231, 121-138.

Suess, E., Torres, M.E., Bohrmann, G., et al. (1999). Gas hydrate destabilisation: enhanced dewatering, benthic material turnover and large methane plumes at the Cascadia convergent margin, Earth and Planetary Science Letters, 170, 1-15.

Suess, E., G. Bohrmann, J. Greinert, E. Lausch (1999). Brennendes Eis - Methanhydrat am Meeresgrund. Spektrum der Wissenschaft 6, 62-73.

Suess, E., Torres, M.E., Bohrmann, G. (2001). Sea floor methane hydrates at Hydrate Ridge, Cascadia Margin, In: Natural gas hydrates: Occurrence, distribution, and detection (ed. C. Paull). American Geophysical Union

Sloane, D. (1997) Clathrate Hydrates of Natural Gases. Marcel Dekker Inc., New York und Basel.

Sloane, E.D. (2003) Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. Nature 426: 353-359.

Tréhu, A.M., Torres, M.E., Long, P., Bohrmann, G., Rack, F. et al. (in press) Three-dimensional distribution of gas hydrate beneath southern Hydrate Ridge: constraints from ODP Leg 204. Earth and Planetary Science Letters.

Tréhu A., Bohrmann G., Rack, F., Torres, M., and ODP Leg 204 shipboard Scientific Party (2003). Drilling gas hydrates on Hydrate Ridge, Cascadia Continental Margin. ODP Initial Rpt., 204.