

# GEOFOKUS



# Gashydrate der Meeresböden: Methanspeicher im Ozean

Gerhard Bohrmann\* und Werner F. Kuhs\*\*

## Einleitung

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

Bereits 1810 erkannte der britische Naturforscher Sir Humphrey Davy, dass eine bisher für Chlor gehaltene Substanz in Wahrheit ein Chlorhydrat war, also eine Verbindung aus Chlor und Wasser. Mehr als ein Jahrhundert lang galten Gashydrate jedoch als chemische Kuriosität und als solche fanden sie Beachtung bei Forschern wie Faraday, Wöhler und Clausius. Eine praktische Bedeutung kam ihnen allerdings nicht zu. In den dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts wurde den Gashydraten 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 sogenannten Inhibitoren wie etwa Methanol 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. Wichtige Fragestellungen sind die mögliche Nutzung als zukünftige Energie-

ressource, die Rolle der Methanhydrate im Klimageschehen und 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 20. Jahrhunderts dazu, dass unter anderen Japan, Kanada, USA, China, und Indien jeweils nationale Forschungsprogramme sehr unterschiedlicher Art zur Untersuchung der Gashydratproblematik aufstellten. Auch internationale Programme, wie das INTEGRATED OCEAN DRILLING PROGRAM (IODP) und das INTERNATIONAL CONTINENTAL DRILLING PROGRAM (ICDP) haben globale Gashydratfragestellungen in ihre Programme aufgenommen. In Deutschland wird im Rahmen des gemeinsamen BMBF und DFG *Geotechnologie*-Programms Gashydratforschung seit 2000 gefördert.

## Gashydratstruktur

Gashydrate sind nichtstöchiometrische Verbindungen, wobei die Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen Käfigstrukturen aufbauen (Abb. 1), in denen Gasmoleküle als Gastmoleküle eingeschlossen sind. Sie werden deshalb auch Käfigverbindungen oder Clathrate (von lat. *clatratus* eingesperrt, gefangen) genannt. Generell können Gashydrate bei ihrer Bildung gleichzeitig verschiedene Gasmoleküle abhängig von ihrer Häufigkeit in der Umgebung in getrennten Käfigen einbauen; neben Methan vor allem Schwefelwasserstoff, Kohlendioxid und seltener höhere Kohlenwasserstoffe wie Ethan bis Butan.

Bisher sind drei unterschiedliche Kristallstrukturen von Gashydraten bekannt, von denen die beiden Strukturen I und II im kubischen Kristall-

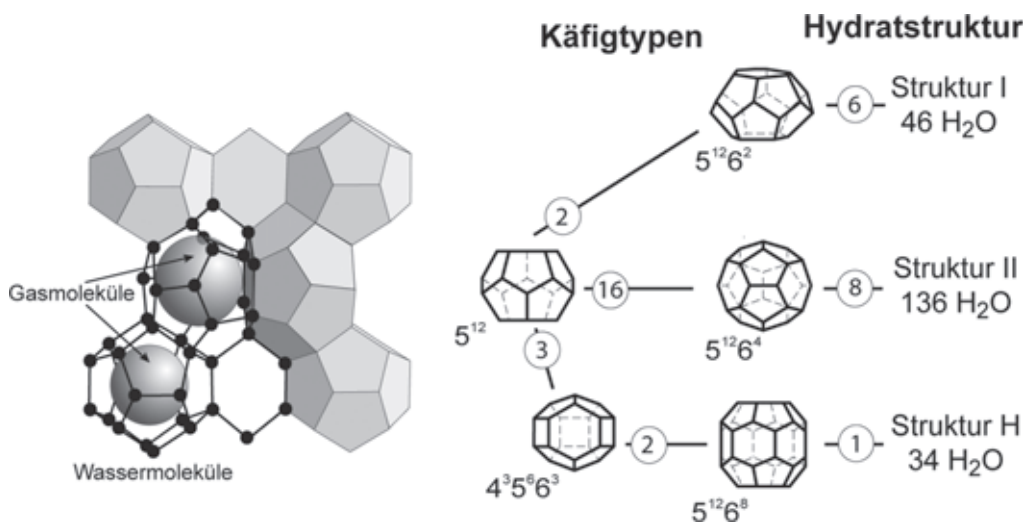


Abb. 1: Schematische Darstellung der Gashydratstruktur I (links). Die Elementarzelle besteht aus acht Wasserkäfigen der beiden Käfigtypen  $5^{12}$  und  $5^{12}6^2$ , in denen jeweils Platz für ein Gasmolekül ist. Die  $H_2O$ -Moleküle sind über H-Brücken miteinander verbunden. Rechts: Die verschiedenen Käfigtypen der drei Gashydratstrukturen I, II und H, Anzahl der verschiedenen Wasserkäfige der jeweiligen Einheitszelle, sowie Anzahl ihrer Wassermoleküle pro Elementarzelle (Sloan 1998).

system kristallisieren und die dritte Struktur (auch H genannt), wie gewöhnliches Eis im hexagonalen. Die Struktur der Gashydrate kann dabei als eine Packung von Polyederkäfigen aufgefasst werden, wobei fünf verschiedene Polyederkäfige beteiligt sein können (Abb. 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. 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 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.

Das Vorkommen von zwei der drei Gashydratstrukturen (Struktur I und II) in der Natur ist nachgewiesen, 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 der Druck; mit zunehmendem Druck nimmt die Käfigbesetzung zu. Eine Rolle spielt auch die Größe und Form der Gasmoleküle. Im reinen  $CO_2$ -Hydrat z.B. (mittlerer Gast-Durchmesser 5,1 Å) sind weniger als 75 % der kleinen Käfige besetzt, während im Methanhydrat (Gast-

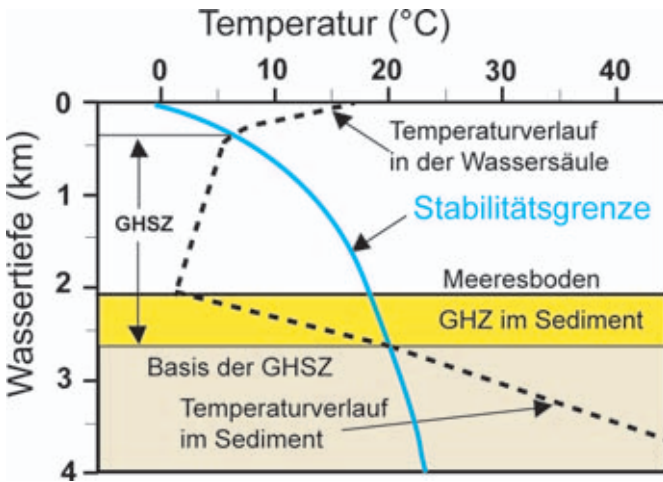


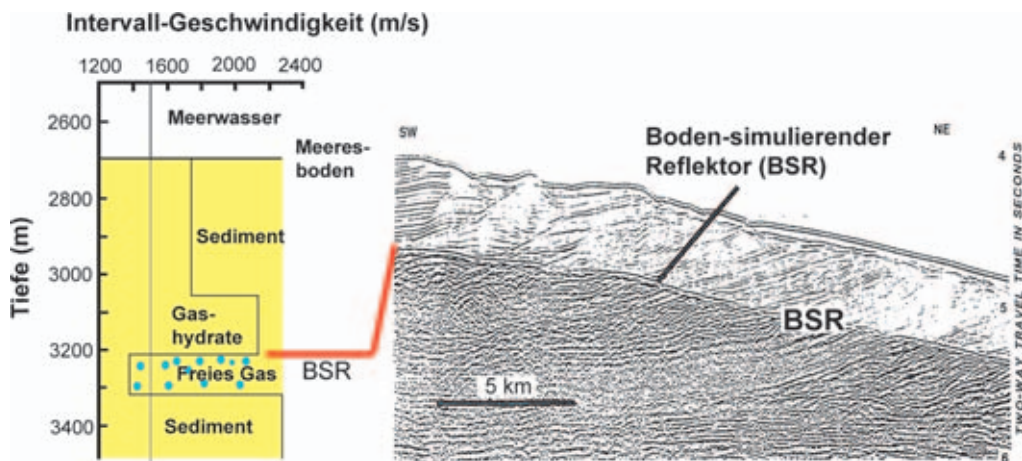
Abb. 2: Stabilität von Methanhydraten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur im Ozean. Die Schnittpunkte zwischen dem Temperaturverlauf und der Stabilitätskurve definiert die Gashydrat-Stabilitäts-Zone (GHSZ). In den Sedimenten können Gashydrate von der Basis der GHSZ bis zum Meeresboden gebildet werden.

Durchmesser 4,4 Å) die Besetzung bei ca 90% liegt. Die großen Käfige sind bei beiden Hydraten nahezu vollständig besetzt. Die Hydratgitter passen sich jedoch kaum an Größe und 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.

Die Kristallstruktur I ist 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), wobei die letztgenannten Käfige größer sind als bei Struktur I. Natürliche Gasmischungen mit Molekülen größer als Ethan und kleiner als Pentan bilden daher bevorzugt 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<sup>12</sup> und 4<sup>3</sup>5<sup>6</sup>6<sup>3</sup> auch einen Käfigtypus, der zum Aufbau und zur Stabilisierung sehr große Gasmoleküle (z.B. Methylcyclohexan) benötigt wird.

### Stabilität und Vorkommen

Zur Bildung von natürlichem Methanhydrat sind neben der Verfügbarkeit von Methan in Übersättigung und Wasser, die Druck-Temperatur-Bedingungen die entscheidenden Faktoren. Methanhydrate sind generell nur bei hohen Drücken und relativ niedrigen Temperaturen stabil (Abb. 2), wobei die Anwesenheit von H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> und höheren Kohlenwasserstoffen die Hydrat-Gas-Phasengrenze zu höheren Temperaturen und niedrigeren Drücken verschiebt. Stickstoff und im Wasser gelöste Salze, wie z.B. marine Porenwässer verschieben die Phasengrenze dagegen zu niedrigeren Temperaturen und höheren 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 dem Mars gibt es vermutlich CO<sub>2</sub>-Hydrate. Hier sollen vorwiegend die natürlichen Methanhydrate betrachtet werden, die aufgrund des weit verbreiteten Gases Methan und ihrer physikalischen Stabilitätsbedingungen (Abb. 2) prinzipiell in Meeressedimenten wie auch in Permafrostböden der polaren Regionen vorkommen.



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

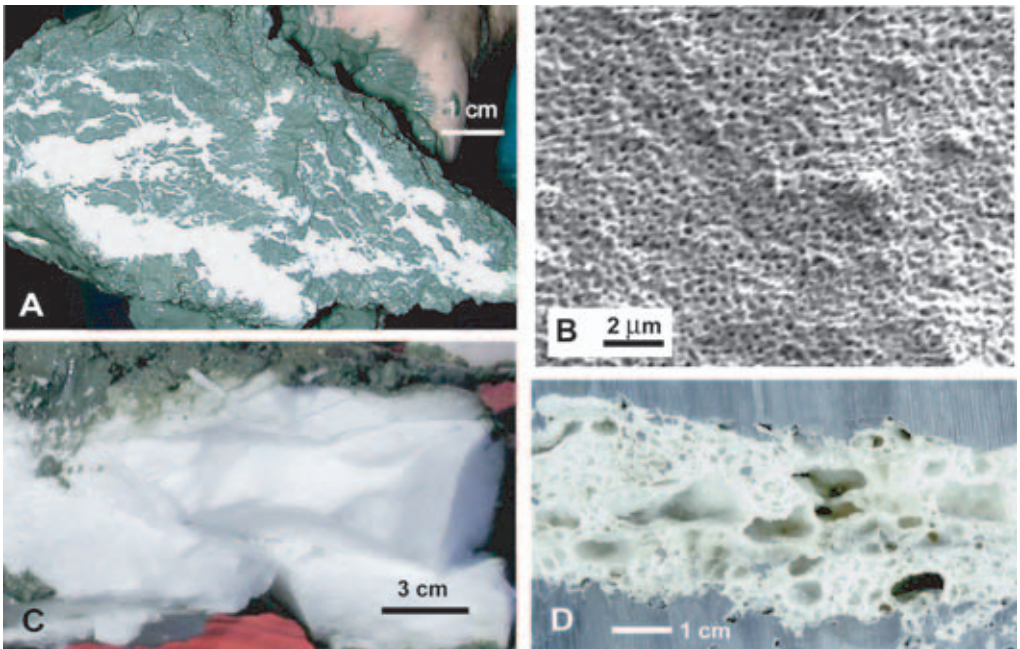
Während die physikalischen Parameter Druck und Temperatur die generell mögliche Verteilung der Methanhydrate beschreiben, ist ein limitierender Faktor die allgemeine Verfügbarkeit einer ausreichenden Menge von Gas, vornehmlich Methan. In den Sedimenten der Ozeanböden stammt das Methan zu einem großen Anteil aus dem mikrobiellen Abbau organischer Materialien bzw. aus der bakteriellen Kohlenstoffdioxid-Reduktion in anoxischen Ablagerungen, wie sie ab einer bestimmten Tiefe unter dem Meeresboden in vielen 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 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.

Nach einer neueren Aufstellung vom United States Geological Survey wurden bisher an mehr als 25 Lokationen Gashydrate beprobt oder durch geochemische Analysen wie z.B. Chlorid-Anomalien 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. 3). 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 Kontinentelhängen vor Peru, Chile, Costa Rica, Oregon/Washington und am Blake-Rücken vor North 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 seis-

mischen 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 1.500 m/s (Abb. 3). 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:** *Verschiedenskaliige Gefüge von Methanhydraten aus meeresbodennahen Vorkommen vom Hydratrücken eines Akkretionsrückens des Cascadia Kontinentalrandes*  
**A** – *Sediment intensiv von weißen Gashydratadern durchdrungen*; **B** – *Nanoporöses Gashydrat-Mikrogefüge im Cryo-Elektronenmikroskop*; **C** – *Schichtparallele mächtige Lage aus dichtem Gashydrat*; **D** – *Blasige Gashydratlage*.

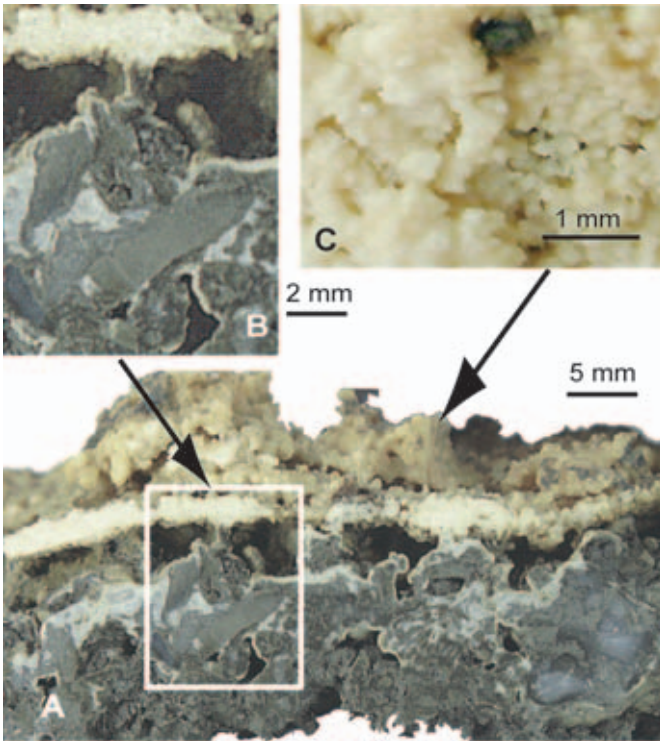
Neben der BSR-Verteilung gibt vor allem die geologische Probennahme Aufschluss über Gashydratvorkommen. Dies geschah in der Vergangenheit vorwiegend von Bohrschiffen aus im Rahmen der internationalen Programme DSDP und ODP oder durch oberflächennahe Beprobungen von Forschungsschiffen. Da Gashydrate unter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

### Clathratgefüge und Clathrite

Gashydrate kommen makroskopisch in sehr unterschiedlichen Formen vor. Sie können feinverteilt im Porenraum zwischen den Sedimentkörnern existieren, wobei der Porenraum die Größe der Gashydratkristalle beeinflusst. In Wechsellagerungen von feinkörnigen zu grobkörnigen Sedimenten findet die Gashydratbildung aufgrund des Porenraums und der Wegsamkeit in den grobkörnigeren Sedimenten, wie z.B. den Sandlagen statt. Auch werden offene Kluftsysteme innerhalb der Gashydratstabilitätszone bei Verfügbarkeit von genügend Methan sehr rasch mit Methanhydrat verfüllt.

Oberflächennahe 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. 4). Generell tritt Gashydrat in fein verteilten Knöllchen bis hin zu massiven reinen Lagen von mehreren Zentimetern bis Dezimetern Dicke auf (Abb. 4C). Andere Gefüge sind ausgeilende 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 (Abb. 4A). Mikroskopische Analysen an Dünnschnitten der reinen Gashydrate zeigen ein schwammartiges Gefüge, wobei die Porengrößen sehr unterschiedlich ausgebildet sind. Im Einzelfall tritt dieses schwammartige Gashydratgefüge auch makroskopisch auf (Abb. 4D). 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. 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 entstandenes 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 Pockennarben ähnliche Strukturen (Pockmarks) am Meeresboden zurück bleiben, andererseits klimawirksames Methan in die Atmosphäre gelangt (Suess et al. 1999). Eine mikroskopische Besonderheit wurde durch die erstmaligen Untersuchungen am Cryo-Elektronenmikroskop des Zentrums für Geowissenschaften in Göttingen bekannt. In der stickstoffgekühlten Vakuumkammer des FE-REM ist es möglich, Gashydratproben bei minus 165°C noch stabil zu halten und Mikrogefüge zu untersuchen (Kuhs et al. 2000). Alle untersuchten Gashydratproben zeigen eine charakteristische poröse Struktur, wobei die Porengröße zwischen 300–500 nm liegt. Wie Experimente von künstlich hergestellten Gashydraten verdeutlichen, scheint diese Struktur immer dann zu entstehen, wenn zur Gashydratbildung freies



**Abb. 5:** Gashydratkarbonat oder Clathrit eines subrezenten Gashydratvorkommens vom südlichen Gipfel des Hydratrückens aus 780 m Wassertiefe

**A** – Übersicht eines Clathrit-Handstücks mit zweilagigem Aufbau; **B** – Detail der Mg-calcitisch zementierten Klastenlage; **C** – Detail der botryoidalen Aragonitlage

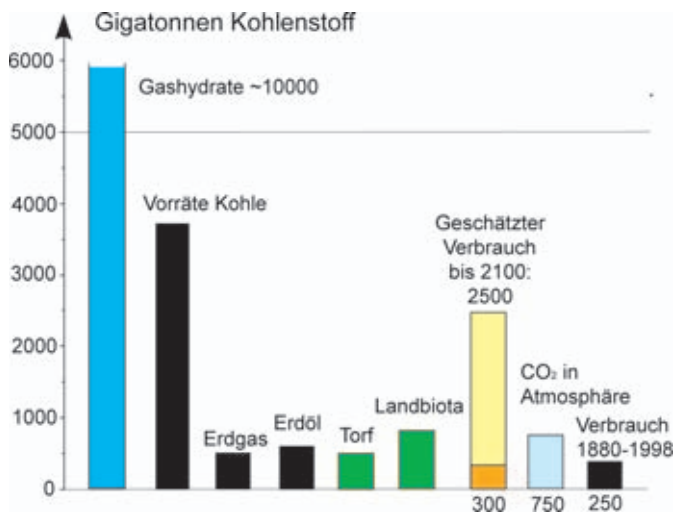
Gas benutzt wird. Möglicherweise sind diese submikroskopischen Poren auch eine noch unverstandene Entmischungserscheinung beim Einfrieren der gewonnenen Proben, in jedem Fall sind sie ein sicheres Ansprechmerkmal bei der elektronenmikroskopischen Betrachtung des Mikrogefüges. Elektronenoptische Untersuchungen erlauben im Zusammenspiel mit röntgenographischer Phasenanalyse quantitative Aussagen zum Erhaltungszustand wiedergewonnener Proben (Kuhs et al. 2004).

Da Gashydrate nur im GH-Stabilitätsfeld (Abb. 2) existieren und die Gashydrat-führenden Gesteinsformationen ihre Hydrate verlieren, wenn sie die GHSZ verlassen, sind Clathrite als fossile Belege für Gashydrate für Geologen von besonderem Interesse. Solche Clathrite sind in dem ursprünglichen Gashydratenvi-  
 rent entstanden und bilden nicht nur die Gefü-

ge von Gashydraten ab, sondern können geochemische Archive der Gashydratbildung und -rückbildung darstellen (Bohrmann et al. 1998). Allgegenwärtig bei der Gashydratbildung in Form von Adern und Durchdringungsgefügen ist die Zerstörung des ursprünglichen Sedimentgefüges, welches zur Bildung von Sedimentklasten führt (Abb. 4A), die in zahlreichen Fällen durch Karbonatpräzipitation im Zuge der anaeroben Methanoxidation verfestigt werden und in lithologischer Hinsicht eine Gashydratbrekzie resultiert. So sind an vielen marinen oberflächennahen Gashydratstandorten Brekzien zu finden, deren Gefüge in zahlreichen Fällen durch Gashydratwachstum im Sediment entstanden ist. Weitere Clathrite sind reine Aragonitpräzipitate, die in den Gashydratlagen wachsen. Sie bilden oft das Gefüge der ursprünglichen Gashydratlage nach (Abb. 5A und C).



**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.**



Neben den Gefügen belegt auch die Zusammensetzung der Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotope, sowie Biomarkeranalysen der Clathrite ihre Entstehung in einem Clathratenvolument (Teichert et al. 2005).

### Potenzial als zukünftige Energiequelle

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 dem IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), jenem Forschergremium, das für das Umweltprogramm der

Vereinten Nationen UNEP möglichst objektive wissenschaftliche Abschätzungen zu Klimafragen erstellen soll, so sind die geschätzten 10.000 Gt Kohlenstoff, die in Gashydraten festliegen, ein Konsenswert.

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-Speicherung muss die Nutzung von Gashydraten im globalen Maßstab ein unrealistisches Vorhaben bleiben.

Die Gasindustrie verfügt um die Jahrtausende 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 Gashydratlagerern 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 unbekannteren 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.

### **Einfluss auf submarine Hangstabilität**

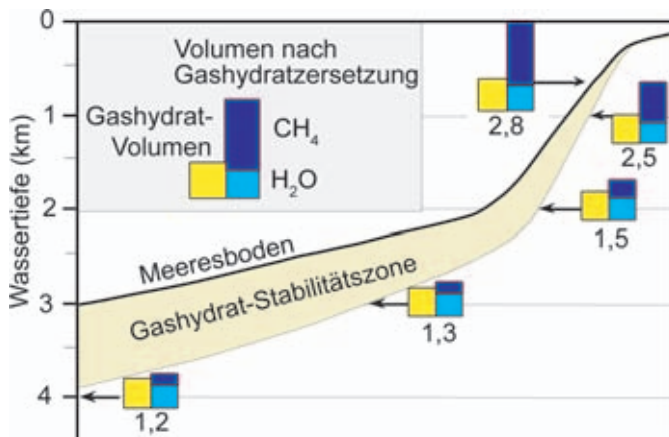
Gashydrate wirken im Porenraum von marinen Sedimenten zunächst wie Zement und rufen dadurch eine hohe Festigkeit und Stabilität des Meeresbodens hervor. Bei einer relativ frühzeitigen Gashydratbildung in noch unverfestigten Ablagerungen verhindern sie allerdings durch die Zementierung eine mit zunehmendem lithostatischem Druck erhöhte Verfestigung. Wie genau die Zementierung erfolgt und welche Minerale bevorzugt von Gashydraten benetzt werden ist gegenwärtig Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen. 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 den allermeisten Fällen mit Gashydratvorkommen korrelieren. In der Regel sind diese Partien der Kontinentalränder auch durch Gashydratvorkommen charakterisiert. 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, die austretende Fluide dokumentieren.

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 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 Boden simulierende 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 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.

**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.**



Die Vorstellung, dass Rutschungen und Massenbewegungen von Sedimentpaketen durch Gashydraterfall 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 in norwegischen Fjorden bekannt.

Die *Storegga*-Rutschmasse ist mit einem Gesamtvolumen von 5,608 km<sup>3</sup> eine der größten bisher bekannten Rutschungen. Die geologischen Ablagerungen der *Storegga*-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. Je nach Küstenmorphologie und Dichte der Bevölkerung könnten derartige Flutwellen heute erheblichen Schaden anrichten, ähnlich wie aktuell an den Küstenzonen des Indischen Ozeans als Folge eines gewaltigen untermeerischen Bebens.

## 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 Gt zwar von beträchtlicher Größe, kann aber durch Freisetzung an relativ kleinen Mengen von Methan aus den mit 10.000 Gt geschätzten Gashydratvorkommen (Abb. 7) bei Destabilisierung erheblich 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. 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 <sup>12</sup>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 Welt-ozean vor ca. 55,5 Mio. Jahren und während der jüngsten Klimageschichte auf eine Freisetzung von marinen Hydratvorkommen zurückzuführen sei. 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 Welt-ozeans beeinflussen kann. In erster Annäherung kann hiermit die gemessene, globale  $^{12}\text{C}$ -Anomalie vor 55 Mio. Jahren erklärt werden.

### 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 Planetologen, um nur einige zu nennen, oft gemeinsam mit interdisziplinären Ansätzen die Rolle der Gashydrate im Erdsystem und neuerdings im Weltall. Die Forschungsanstrengungen einzelner Länder, sowie die zahlreichen internationalen Forschungsinitiativen lassen in den nächsten Jahrzehnten spannende neue Erkenntnisse erwarten.

### Literatur

Bohrmann G, Greinert J, Suess E, Torres ME (1998): Authigenic carbonates from the Cascadia subduction zone and their relation to gas hydrate stability. - *Geology* **26**:647–650  
 Kuhs WF, Genov GY, Goreschnik E, Zeller A, Techmer K, Bohrmann G (2004): The impact of porous microstructures of gas hydrates on their macroscopic properties. - *Intern J Offshore Polar Eng* **14**:305–309  
 Kuhs WF, Klapproth A, Gotthardt F, Techmer K, Heinrichs T (2000): The formation of meso- and macroporous gas hydrates. - *Geophys Res Lett* **27**:2929–2932

Sloan D (1998): *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. - Marcel Dekker Inc., New York und Basel, 705 pp

Suess E, Bohrmann G, Greinert J, Linke P, Wallmann K, Zuleger E, Winckler G, Collier R, Torres M, Trehu A (1999): Gas hydrates destabilization: enhanced dewatering and benthic turnover at accretionary margins. - *Earth Planet Sci Lett* **170**:1–15

Teichert B, Gussone N, Eisenhauer A, Bohrmann G (2005): Clathrites – Archives of near-seafloor pore water evolutions ( $\delta^{44}\text{Ca}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $d^{18}\text{O}$ ) in seep environments. - *Geology* **33**: 213–216

Tréhu A, Long PE, Torres ME, Bohrmann G, et al. (2004): Three-dimensional distribution of gas hydrate beneath southern Hydrate Ridge: constraints from ODP Leg 204. - *Earth Planet Sci Lett* **222**:845–862

\* *DFG-Forschungszentrum Ozeanränder der Universität Bremen*  
*gbohrmann@uni-bremen.de*

\*\* *Geowissenschaftliches Zentrum der Universität Göttingen*  
*wf.kuhs@geo.uni-goettingen.de*