

# Brennendes Eis – Methanemissionen in die Atmosphäre

## Gefahr vom Meeresboden?

**Seefahrer vergangener Jahrhunderte berichteten immer wieder von brennenden Eisbergen. Lange als Aberglaube abgetan, konnte ihre Existenz endlich gegen Ende des letzten Jahrhunderts bestätigt werden. Es handelt sich um Methanhydrat, eine Verbindung aus Eis und Methan, die in den Meeressedimenten lagert. Gelegentlich gelangen grössere Brocken Methanhydrat an die Meeresoberfläche. Werden sie während eines Gewitters durch einen Blitz entflammt, meint man tatsächlich, brennendes Eis vor sich zu haben. Etwa 10 000 Milliarden Tonnen Methan sind in Form solcher Gashydrate in den Sedimenten der Weltmeere gebunden. Im EU-Projekt CRIMEA untersucht die EAWAG die Methanvorkommen im Schwarzen Meer.**

Methanhydrat sieht aus wie gewöhnliches Eis, an der Luft zersetzt es sich und zurück bleibt eine Wasserlache. Die Verbindung aus gefrorenem Wasser und Methan gehört zu den so genannten Gashydraten (siehe Kasten und Abb. 1) und kommt vorwiegend in marinen Sedimenten und polaren Permafrostböden vor. Besonders grosse Methanhydratfelder liegen an den Kontinentalhängen der Ozeane, wo das Wasser zwischen 500 bis 2000 m tief ist [1]. Durch untermeerische Erdbeben könnte das dort gebundene Methanhydrat an die Meeresoberfläche gelangen, wobei riesige Mengen Methan direkt in die Atmosphäre entweichen wür-

den. Da Methan neben Kohlendioxid eines der wichtigsten Treibhausgase ist (siehe Kasten), wären die Folgen für das Klima gravierend. Vieles spricht dafür, dass sich eine solche Katastrophe bereits einmal vor 55 Millionen Jahren abgespielt hat. Damals kam es tatsächlich zu einer dramatischen Klimaerwärmung [2].

### Methanquellen im Schwarze Meer

Doch selbst bei geringfügig veränderten Umweltbedingungen – wenn z.B. die Temperatur des Tiefenwassers leicht ansteigt oder sich die Druckverhältnisse durch Mee-

resspiegelschwankungen verschieben – kann sich Methan aus Methanhydrat freisetzen. Ein Prozess, der nicht zu unterschätzen ist, wenn man bedenkt, dass die Methankonzentration der Atmosphäre in den letzten 150 Jahren auf das Doppelte gestiegen ist und nun bei 1,7 ppm (ppm = parts per million; 1,7 Teile Methan pro eine Million Teile Luft) liegt. Neben den methanhydrathaltigen Quellen tragen auch andere untermeerische Methanquellen zur Erhöhung der atmosphärischen Methankonzentration bei. Dort beruht die Methanfreisetzung auf mikrobiellen und geochemischen Prozessen in den Sedimenten.

Bis heute sind mehrere Tausend aktive Methanquellen im nordwestlichen Teil des Schwarzen Meers anhand aufsteigender Blasenschleier durch hydro-akustische Methoden identifiziert worden. Allein auf unseren CRIMEA-Forschungsfahrten wurden ca. 2800 neue Quellen entdeckt. Messungen des Methanflusses über der Wasserfläche des Georgischen Schelfs im Schwarzen Meer ergaben, dass ca. 1,7 bis 7,0 l Methan pro m<sup>2</sup> und Tag freigesetzt werden. Rechnet man diese Zahlen auf das gesamte Schwarze Meer um, kann man davon ausgehen, dass jährlich ungefähr 70 000 Tonnen Me-

### Gashydrate

#### Definition, Vorkommen, Entstehung

Gashydrate sind nicht-stöchiometrische, kristalline Substanzen aus Gas und Wasser. Dabei bilden die Wassermoleküle Käfigstrukturen aus, in die die Gasmoleküle eingeschlossen werden (Abb. 1). Gashydrate werden deshalb auch als Einschlussverbindungen oder Klathrate (lat.: clatratus = Käfig) bezeichnet. Insgesamt sind fünf verschiedene Käfigstrukturen bekannt. 90% der natürlich vorkommenden Gashydrate enthalten Methan. Daneben gibt es Kohlendioxid- und Schwefelwasserstoffhydrate. Methanhydrat bildet sich bei niedrigen Temperaturen und hohem Druck. Das für die Hydratbildung notwendige Gas Methan entsteht beim anaeroben Abbau organischen Materials durch Bakterien. Nur wenn dieser Vorgang kontinuierlich abläuft, können sich mit der Zeit grössere Mengen Methanhydrat bilden.

#### Energiequelle der Zukunft?

Gashydrate speichern sehr viel mehr Energie als alle Gas-, Kohle-, und Erdölvorkommen zusammengenommen. Dadurch stellen sie eine potenzielle Energiequelle für die Zukunft dar. Allerdings sind die technischen Fragen zur Exploration des Methans aus Gashydraten bis heute nicht gelöst und werden die Technologen noch einige Jahre beschäftigen. Falls es zu einer industriellen Förderung des Methans kommt, muss man sich bewusst sein, dass die Verbrennung von Methan zu einer Emission von Kohlendioxid führt und damit zu einem weiteren Anstieg des Treibhausgas Nummer 1 (neben Wasserdampf) beiträgt.

### Treibhausgase

Treibhausgase absorbieren die infrarote Strahlung, die von der Erde in die Atmosphäre zurückgestrahlt wird, und tragen so zur Erwärmung der Erdatmosphäre und des Klimas bei. Dieser Vorgang wird auch als Treibhauseffekt bezeichnet. Wichtige Treibhausgase neben Methan sind: Wasserdampf, Kohlendioxid, Stickstoffoxide und Ozon. Die Wirkung der einzelnen Treibhausgase ist sehr unterschiedlich und hängt von ihrem spezifischen Erwärmungspotenzial ab. Obwohl Methan in der Atmosphäre nur in sehr geringer Konzentration vorkommt, ist seine Rolle nicht zu unterschätzen. Ist es doch ca. zwanzig Mal effektiver als Kohlendioxid. Allerdings: gäbe es keine Treibhausgase, wäre die Erde unbewohnbar, da die mittlere Temperatur auf der Erdoberfläche –18 °C statt der heutigen 15 °C betragen würde.

than in die Atmosphäre gelangen. Bisher ist allerdings noch unklar, was mit dem Methan auf seinem Weg durch die Wassersäule geschieht.

### Das CRIMEA-Projekt

Dies ist eine der Fragen, denen Forscher von zehn europäischen Forschungsinstituten und Universitäten – darunter auch die EAWAG – im Rahmen des Projekts CRIMEA (Contribution of high intensity gas seeps in the Black Sea to methane emission to the atmosphere) nachgehen. Spezifisch zielt CRIMEA darauf ab:

- die Methanquellen im Schwarzen Meer zu kartieren,
- die austretenden Fluide und Gase zu quantifizieren,
- die aktiven Methan abbauenden Bakterien auf dem Meeresboden und in der Wassersäule zu beschreiben,
- den Methanumsatz zu beziffern und
- die physikalischen, biologischen und chemischen Prozesse zu charakterisieren, die während des Aufstiegs des Methans zur Meeresoberfläche eine Rolle spielen.

### Die erste Schwarz-Meer-Expedition

Im Juni 2003 brachen wir zu einer ersten Schwarz-Meer-Expedition mit dem ukrainischen Schiff «Prof. Vodyanitsky» auf. Unser Ziel waren im besonderen zwei verschiede-

ne Methanquellen, eine davon liegt in 90 m und die andere in 1980 m Wassertiefe. Die Existenz dieser Quellen konnte durch das so genannte Gasblasen-Imaging-Verfahren nachgewiesen werden. Zum Vergleich wurden zusätzlich jeweils zwei Referenzstellen ohne Methanquellen untersucht: an der flachen Referenzstelle ist das Schwarze Meer 80 m und an der tiefen Stelle 1660 m tief.

### Der Weg des Methans durch die Wassersäule

In einem ersten Schritt interessierten uns zunächst zwei Fragen [3]: Wie hoch sind die Methankonzentrationen direkt über den Austrittsstellen? Und wie verhält sich das Methan bei seinem Aufstieg durch die unterschiedlich langen Wassersäulen? Dafür wurden mit einem speziellen Probenahmegerät, einer Rosette, Wasserproben über den beiden Methanquellen und an den Referenzstellen entnommen. An der Rosette hängen 12 10-l-Wasserflaschen, die vom Schiff aus in verschiedenen Tiefen geschlossen werden können.

Erste Ergebnisse zeigen, dass die Methankonzentrationen direkt über den beiden Austrittsstellen am höchsten sind (Abb. 2A + B). Die Konzentrationen verändern sich auch

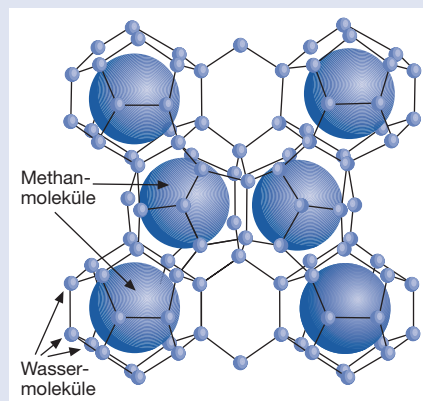


Abb. 1: Aufbau von Methanhydrat.



Zum Heraufholen der Wasserproben dient ein Gerät mit 12 Wasserflaschen, die vom Schiff aus in verschiedenen Tiefen geschlossen werden können.

auf den ersten 40 m über der flacheren und auf mehr als 1500 m über der tieferen Quelle kaum. Bei der tieferen Methanquelle kommt es erst auf den oberen 500 m zu einer deutlichen Reduktion der Methankonzentration.

Dagegen erwarteten wir an den jeweiligen Referenzstellen klar niedrigere Methankonzentrationen. Im flachen Bereich trifft dies auch tatsächlich zu: Dort waren die Methankonzentrationen an der Referenzstelle im Schnitt 10-mal niedriger als in der Wassersäule über der Methanquelle (Abb. 2A). Allerdings unterscheiden sich die Methanwerte über der tiefen Methanquelle und der dazugehörigen Referenzstelle nicht. Dies war überraschend und wir fragten uns, ob unsere Messmethode, bei der das Methan durch einen Gaschromatographen mit Flammenionisations-Detektor nachgewiesen wird, einen so geringen Konzentrationsunterschied überhaupt auflösen kann.

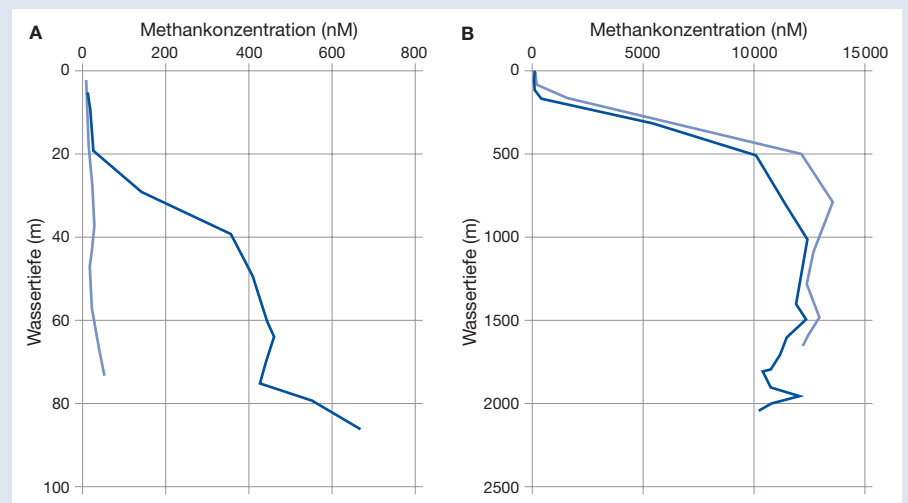


Abb. 2: Methankonzentrationen in den Wassersäulen über zwei Methanquellen (dunkelblaue Kurven) und den jeweiligen Referenzquellen ohne Methanaustritte (hellblaue Kurven). (A) im flachen Bereich, (B) im tiefen Bereich.

gang wird durch eine spezielle Bakteriengemeinschaft durchgeführt: Sulfatreduzierer reduzieren Sulfat zu Sulfid und Archaea oxidieren Methan zu Kohlendioxid.

Molekularbiologische Methoden machen es möglich, einzelne Bakteriengruppen zu identifizieren und ihren Anteil an der Gesamtbakterienzahl in den Wasserproben zu bestimmen. Insgesamt konnten wir im Schnitt 25% mehr Archaea-Zellen über den Methanquellen als über den Referenzstellen nachweisen. Diese Ergebnisse weisen daraufhin, dass Methan oxidierende Bakterien sowohl über der tiefen als auch über der flachen Methanquelle präsent sind und Methan zu Kohlendioxid umsetzen. Ob das Methan der von uns analysierten Quellen an die Meeresoberfläche und von dort in die Atmosphäre gelangt, muss noch genauer untersucht werden. Neueste Modellrechnungen sprechen dafür, dass kein oder nur wenig Methan der Methanquellen unterhalb hundert Meter Wassertiefe in die Atmosphäre entweicht [5]. Derzeit arbeiten wir die Proben auf, die wir von unserer diesjährigen Schwarz-Meer-Expedition mitgebracht haben. Das Projekt CRIMEA läuft bis Anfang 2006, bis dahin möchten wir ein umfassendes Bild erarbeiten.

Das Projekt CRIMEA wird von der Europäischen Union und vom Bundesamt für Bildung und Wissenschaft der Schweiz gefördert.



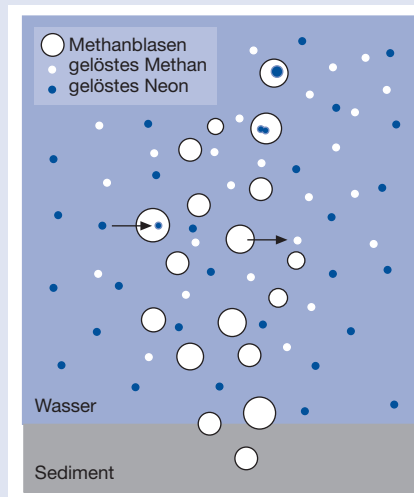
**Carsten Schubert, Geologe,** Leiter der Gruppe «Biogeochemie» in der Abteilung «Oberflächengewässer». Forschungsschwerpunkte: anaerobe Methan- und Ammoniumoxidation in marinen und limnischen Systemen, Abbau von organischem Kohlenstoff in Sedimenten.

**Koautoren: Edith Kaiser, Lucia Klausner, Christian Holzner, Dan McGinnis, Rolf Kipfer, Johny Wüest, Bernhard Wehrli.**

Methanquelle aufsteigenden Methanblasen und dem Tiefenwasser sprechen. Ein Teil des im Wasser gelösten Neons würde aufgrund des Konzentrationsunterschieds in die Gasblasen diffundieren und im Gegenzug würde sich eine entsprechende Menge Methan im Wasser lösen (Abb. 3). Tatsächlich fanden wir in der Wassersäule über der tiefen Methanquelle eine niedrigere Neonkonzentration als an der Referenzstelle, was über die Zeit integriert einer 20% höheren Methankonzentration über der Methanquelle entspricht.

### Findet ein mikrobieller Methanabbau statt?

In einem zweiten Schritt wollten wir wissen, ob das Methan auf seinem Weg durch die Wassersäule durch Bakterien abgebaut wird [4]. Die stetige Abnahme der Methankonzentration vom Meeresgrund zur Wasseroberfläche (Abb. 2A + B), deutet auf einen solchen Abbau hin. Methan oxidierende Bakterien gehören zu den Euryarchaeota, einer der beiden Untergruppen der Archaea-Bakterien. In den oberen Wasserschichten wird das Methan mit Hilfe von Sauerstoff durch Bakterien aus der Gruppe der aeroben Methanoxidierer zu Kohlendioxid umgesetzt. Im Tiefenwasser dagegen wird das Methan aufgrund der anaeroben Verhältnisse mit Hilfe vom Sulfat oxidiert. Dieser Vor-



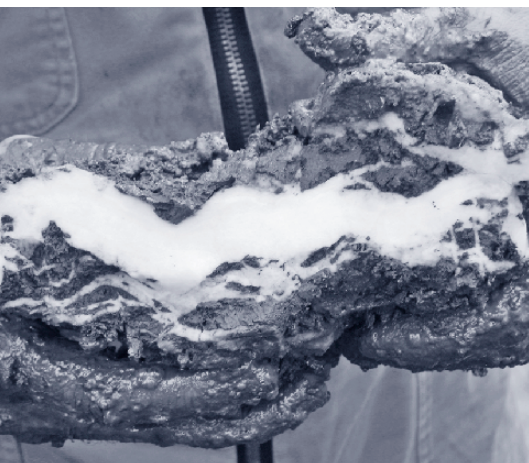
**Abb. 3: Gasaustausch zwischen dem aus der Methanquelle aufsteigenden Methanblasen und dem Tiefenwasser. Ein Teil des im Wasser gelösten Neons diffundiert aufgrund des Konzentrationsunterschieds in die Gasblasen hinein und im Gegenzug löst sich eine entsprechende Menge Methan im Wasser.**

Aus diesem Grund wandten wir eine zweite Messmethode an, bei der die Verteilung des Edelgases Neon (siehe Kasten) bestimmt wird. Normalerweise sollte die Neonkonzentration im gesamten Tiefenwasser des Schwarzen Meers nahezu gleich sein. Eine niedrigere Neonkonzentration im Wasser über dem Methanaustritt würde daher für einen Gasaustausch zwischen den aus der

### Die Neon-Methode

**Neongas kommt in der Luft vor. Zudem gelangt Neon, überall dort, wo Wasser mit Luft in Verbindung steht, durch den Gasaustausch an der Wasser-Luft-Grenze in das Wasser. Die Neonkonzentration im Wasser ist abhängig von der Gleichgewichtskonzentration, die wiederum durch die während des Gasaustausches herrschenden Umweltbedingungen wie z.B. Wassertemperatur und -salinität bestimmt wird. Da das Schwarze Meer stabil geschichtet ist und Neon zudem chemisch inert ist, hat das Tiefenwasser eine spezifische Neonkonzentration. Jegliche Abweichung von dieser Konzentration deutet darauf hin, dass physikalische Prozesse eine Rolle spielen.**

[1] Kvenvolden K.A. (1988): Methane hydrates and global climate. *Global Biogeochemical Cycles* 2, 221–229.  
 [2] Norris R.D. & Röhl U. (1999): Carbon cycling and chronology of climate warming during the Palaeocene/Eocene transition. *Nature* 401, 775–778.  
 [3] Schubert C.J., Kaiser E., Kuypers M.M.M., Wehrli B. (2004): Methane formation and oxidation in the Black Sea. *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 6, 02867.  
 [4] Kaiser E., Schubert C.J., Wehrli B. (2003): Anaerobic oxidation of methane in the water column of the Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, A193–A193 Suppl.  
 [5] McGinnis D.F., Wüest A., Schubert C.J., Klausner L., Lorke A., Kipfer R. (2005): Upward flux of methane in the Black Sea: Does it reach the atmosphere? In: *Environmental Hydraulics and Sustainable Water Management* (eds. Lee & Lam). Taylor and Francis Group, London p. 423–429.



Research Center Ocean Margins, Bremen

**Methanhydrat in einer Sedimentprobe.**