

### 3.12 Methanhydrate: Erwärmung, Freisetzung und mikrobiologischer Abbau

TINA TREUDE

*Methane hydrates: warming, destabilization and microbial consumption: Destabilization of marine methane hydrates is part of the ongoing discussion about potential consequences of Global Warming. Methane hydrates represent the largest fossil carbon source on Earth and their destabilization could boost the Global Warming effect, because methane is an even more powerful greenhouse gas than carbon dioxide. Records from the past indicate that massive releases of methane from gas hydrates occurred during earlier warming events. However, many questions about the causes and tipping points of these former events remain still unanswered. Today's models suggest that temperature-triggered melting of submarine gas hydrates would be a rather sluggish process affecting mainly the shallower gas hydrate deposits on the upper continental slope and in Arctic permafrost shelves. Microbes in the sediment and in the water column might be able to prevent major parts of the methane to reach the atmosphere as long as release rates remain low. The crucial task of future research will be to find out if gas hydrate melting will actually happen in such a manner or if we are missing important feedback reactions and indirect effects that could speed up gas hydrate dissociation.*

**M**ethanhydrate sind eisähnliche Strukturen (Abb. 3.12-1) und gehören zu den sogenannten Clathraten. In Clathraten wird ein Molekül einer Substanz (im Falle von Methanhydraten ein Methanmolekül) in einer gitterartigen Struktur von Molekülen einer anderen Substanz (z.B. Wasser) eingeschlossen. Methanhydrate bilden sich nur dort, wo bestimmte Temperatur- und Druckbedingungen vorherrschen (KVENVOLDEN 1993a, SUESS & HAECKEL 2010). In den Tiefen der Meere mit einer mittleren Temperatur von 0 und 4°C, führt der hydrostatische Druck dazu, dass Gashydrate ab einer Wassertiefe von ungefähr 500 m stabil sind (HESTER & BREWER 2009). In Gebieten mit niedrigen Wassertemperaturen, wie etwa der Arktis, können sich Methanhydrate bereits ab einer Wassertiefe von ca.

300 m bilden. Eine Grundvoraussetzung für die Entstehung von Methanhydraten ist selbstverständlich das Vorhandensein von ausreichenden Mengen Methan. Methan bildet sich am Ende der mikrobiellen Abbaukette von organischem Material in marinen Sedimenten (REEBURGH 2007). Eine ausgiebige Methanproduktion ist daher meist auf Sedimente des oberen Kontinentalhanges und des Schelfs beschränkt, da nur hier genug organisches Material, welches in den lichtdurchfluteten Zonen des Meeres produziert wird, den Meeresboden erreicht. Auf den großen Tiefseeebenen ist diese Bedingung in der Regel nicht erfüllt. Legt man nun beide Parameter übereinander, d.h. Vorkommen von reichlich Methan im Meeresboden und die Stabilitätsgrenze von Methanhydraten auf der Basis von Druck und Tem-



**Abb. 3.12-1:** Ein Brocken Gashydrat geborgen aus den Sedimenten des Hydratrückens vor Oregon, USA. Bildquelle: IFM-GEOMAR

peratur, so ergibt sich ein Saum möglicher Methanhydratvorkommen, der unsere Kontinentalhänge weltweit umgibt (BUFFET & ARCHER 2004). Diese Parameter, in Ergänzung mit der direkten Erforschung von Methanhydratlagerstätten, sind die Grundlage für Abschätzungen der derzeitigen Methanhydratvorkommen. Diese Schätzungen schwanken zum Teil erheblich und liegen zwischen 100 und 530.000 Gt C (alte Berechnungen) bzw. zwischen 500 und 63.400 Gt C (neuere Berechnungen) weltweit (HESTER & BREWER 2009). Außer Frage steht jedoch, dass Methanhydrate ein riesiges Vorkommen an fossilem Kohlenstoff darstellen. Verglichen mit den übrigen fossilen Brennstoffen, zu denen Kohle und Erdöl/-gas zählen, übertreffen Methanhydrate diese um einiges. Es ist daher nicht überraschend, dass bereits mehrere Nationen Abbaumethoden für Methanhydrate entwickeln.

### **Methanhydrate und globale Erwärmung**

Seit der Klimawandel in unser Bewusstsein getreten ist, wird auch darüber diskutiert, welche Auswirkungen die globale Erwärmung auf die Stabilität von Methanhydraten haben könnte (z.B. KVENVOLDEN 1993b, BUFFET & ARCHER 2004, MESSNER 2006). Das Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) sagt eine mittlere globale Temperaturerhöhung von ca. 1–4 °C in den nächsten 100 Jahren voraus, sofern sich das Emissionsverhalten insbesondere des Treibhausgases CO<sub>2</sub> aus fossilen Brennstoffen nicht drastisch verändert. Regional könnten diese Erwärmungen sogar um einige Grad höher ausfallen. Was wird infolgedessen in der Zukunft mit Methanhydratvorkommen passieren? Methan ist ein sehr starkes Treibhausgas. Könnte der Treibhauseffekt durch die Freisetzung von Methan aus den Hydraten weiter angekurbelt werden? Um diese mögliche Gefahr abschätzen zu können, muss man sich zunächst mit den physikalischen Vorgängen beschäftigen, die zu einer Auflösung von Hydraten führen können (REAGAN & MORIDIS 2007, BIASTOCH et al. – in Revision). Als erstes kommen die erwärmten Luftmassen mit der Deckschicht des Ozeans in Kontakt und übertragen dabei ihre Wärme. Von dort kann die Wärme durch sehr langsame Konduktion, also Wärmeleitung, in tiefere Wasserschichten, und schließlich zum Meeresboden gelangen. Ein wesentlich schnellerer Transport der Wärme geschieht durch Verwirbelungen und Strömungen. Ist die Erwärmung am Meeresboden angelangt, so wird als nächstes der Meeresboden, in dem sich die Methanhydrate befinden, erwärmt. Die Wärmeübertragung geschieht hier fast ausschließlich durch die langsame Konduktion. Je nachdem, wie tief die Methanhydrate im

Meeresboden lagern, kann es nun Jahre aber auch Jahrzehnte oder Jahrhunderte dauern, bis die Erwärmung sie erreicht. Reicht die Temperaturerhöhung schließlich aus, um Methanhydrate zu destabilisieren, geschieht ähnliches wie bei der Eisschmelze: der Schmelzvorgang konsumiert Energie, d.h. die Temperatur in der Umgebung der Methanhydrate wird herabgesetzt. Aus Erwärmung folgt demnach zunächst Abkühlung. Diese Eigenschaft macht man sich zum Beispiel bei der Feldarbeit zu Nutze, wenn man das Vorhandensein von Methanhydraten in Sedimentkernen nachweisen möchte, nachdem die Hydrate bereits durch Druckentlastung beim Bergen der Proben geschmolzen sind. Finden sich im Sedimentkern Temperaturanomalien und zusätzlich eine Verdünnung des Meerwassers aufgrund des freigewordenen Süßwassers aus dem Hydrat, so sind dies gute Hinweise auf die ehemalige Präsenz von Methanhydrat. Beim Schmelzvorgang wird schließlich das Methan in die Umgebung entlassen und löst sich entweder im Porenwasser der Sedimente oder steigt als Gasblasen auf. Wie man sieht, ist es unter Umständen ein langer Weg von der globalen Erwärmung bis zur Auflösung von Gashydraten (ARCHER 2007). Am ehesten betroffen werden laut Berechnungen mithilfe wissenschaftlicher Modelle hauptsächlich diejenigen Gashydrate, die sich heute nahe ihrer Stabilitätsgrenze, d.h. in den flachen Meeresgebieten und in geringen Sedimenttiefen befinden (REAGAN & MORIDIS 2007). Dies könnte Methanhydrate in Wassertiefen um die 500 m betreffen, wie sie z.B. im Golf von Mexiko vorkommen – wahrscheinlich aber nicht solche, die sich in Tiefen unterhalb von 1.000 m befinden.

### **Methanhydrate in der Arktis – besonders gefährdet durch den Klimawandel?**

Ein großes Augenmerk wird derzeit auf den Arktischen Ozean gerichtet. Hier werden aufgrund der Produktivität des Gebietes und aufgrund der niedrigen Temperaturen große Mengen Methanhydrat ab bereits relativ geringen Wassertiefen (ca. 300 m) im Sediment vermutet (HESTER & BREWER 2009). Neben Gashydraten rechnet man zudem damit, dass große Mengen fossilen Methans im unterseeischen Permafrost eingeschlossen sind oder durch das Auftauen von organischem Material von Mikroben neu produziert werden könnten (WAGNER et al. 2007). Die Arktis hat bisher die vielleicht radikalsten Veränderungen aufgrund der globalen Erwärmung erfahren, wie es unter anderem am Rückgang der Eisbedeckung in den letzten Jahrzehnten deutlich geworden ist (s. Kap. 3.17: Piepenburg et al. und Kap. 2.5: Notz). Können wir hier in naher Zukunft eine katastrophale Freisetzung von Methan aus Gashydra-

ten erwarten? Es gibt erste alarmierende Studien aus der sibirischen Laptev See (SHAKHOVA et al. 2010) und von den Kontinentalrändern Nord-West Spitzbergens (WESTBROOK et al. 2009), die von starken Methanaustritten aus dem Meeresboden berichten. Die Quelle des Methans ist derzeit jedoch noch nicht vollständig geklärt. Es braucht oft eine Kombination verschiedener Methoden (Geophysik, Geochemie/Meereschemie und Mikrobiologie), um endgültige Sicherheit zu erlangen (s. Kap. 3.1: Wetterich et al.).

## Mikrobieller Abbau von Methan

### Anaerober Abbau im Sediment

Was aber passiert schließlich mit Methan, das aus Gashydraten freigesetzt wird? Es gibt zwei mikrobielle Prozesse, welche unseren Planeten möglicherweise seit Millionen von Jahren von erhöhten Methanaustritten aus dem Meer bewahren (Abb. 3.12-2). Einer dieser Prozesse findet unter Ausschluss von Sauerstoff statt und wird daher hauptsächlich im Sediment angetroffen. Es handelt sich hierbei um die anaerobe Methanoxidation (im englischen und hier abgekürzt als AOM von anaerobic oxidation of methane). Generell sind Mikroben wesentlich vielfältiger, was ihren Metabolismus angeht. Wir atmen Sauerstoff, Mikroben jedoch können eine ganze Reihe anderer Stoffe atmen – zum Beispiel Sulfat, das Salz der Schwefelsäure, welches reichlich im Meerwasser gelöst ist (JØRGENSEN 2000). So auch bei der AOM. Hier wird Sulfat geatmet, um Methan zu oxidieren, d.h. zu fressen, um letztlich Energie für die Zelle zu gewinnen (KNITTEL & BOETIUS 2009). Während das Methan zu Hydrogencarbonat reagiert, wird aus dem Sulfat Schwefelwasserstoff. Sind Kalziumionen in der Umgebung vorhanden, so kann das Hydrogencarbonat schließlich zu Kalziumkarbonat (Kalk)

reagieren und als Kalkstein ausfallen. Auf diese Weise verschwindet das Methan bzw. der Kohlenstoff des Methans, für lange Zeit aus den Kreisläufen und wird im Meeresboden zurückgehalten. AOM ist also eine wichtige Senke für marines Methan. Der Prozess wird von einem Konsortium aus zwei Typen Mikroben bewerkstelligt: methanfressende Archaeobakterien (Verwandte der Methanbildner) und sulfatreduzierende Bakterien (BOETIUS et al. 2000). Die Wissenschaft rätselt bis heute noch, wie diese Zusammenarbeit genau funktioniert.

### Aerober Abbau in der Wassersäule

Ein anderer Prozess, der die Methanemissionen aus dem Meer vermindert, ist die aerobe Methanoxidation. Man findet diesen Prozess vornehmlich im Meerwasser (REEBURG 2007). Anders als bei der AOM nutzen die verantwortlichen Bakterien hier Sauerstoff (daher aerob), um das Methan zu oxidieren. Als Produkt entsteht infolgedessen aus dem Methan auch nicht Hydrogencarbonat sondern Kohlendioxid. Wie bereits in Kapitel 3.9 erläutert, trägt Kohlendioxid zur Versauerung der Meere bei. Kohlendioxid, gebildet aus Methan, könnte also bei erhöhten Methanflüssen aufgrund von Gashydratzeretzungen zur Ozeanversauerung beitragen – und zwar in diesem Fall von unten, d.h. vom Meeresboden (BIASOCH et al – in Revision), während die Versauerung durch Kohlendioxid aus der Verbrennung fossiler Energieträger von oben, also aus der Atmosphäre, geschieht.

### Leistungsfähigkeit des mikrobiellen Methanfilters

Globale Abschätzungen sind zwar immer schwierig und oft mit großen Fehlern behaftet. Man nimmt aber an, dass die anaerobe und aerobe Methanoxidation zusammen heute 80–90% des jährlich im Meeresboden

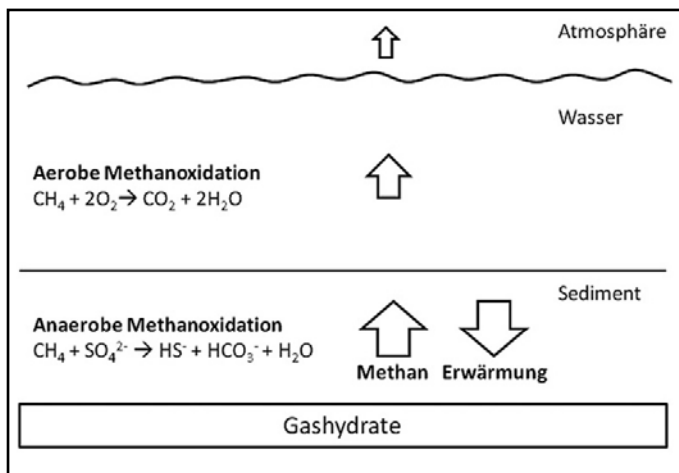


Abb. 3.12-2: Gashydratauflösung durch Erwärmung, Methanfreisetzung und mikrobieller Abbau des aufsteigenden Methans in Sediment und Wasser.

freigesetzten Methans zurückhalten, bevor es in die Atmosphäre gelangen kann (REEBURGH 2007, KNITTEL & BOETIUS 2009). Wundermikroben also, die uns vor größeren Katastrophen bewahren werden? Diese Frage ist noch nicht geklärt und wird stark diskutiert. Wie effektiv dieser mikrobielle Filter im Ernstfall funktioniert, hängt von mehreren Faktoren ab. Im Meeresboden spielt die Geschwindigkeit, mit der sich zum Beispiel bei globaler Erwärmung die Gashydrate auflösen würden, eine entscheidende Rolle. Geht die Auflösung sehr schnell und übersteigt die Menge des freigesetzten Methans die Menge des im Porenwasser des Sedimentes löslichen Methans, dann steigen Gasblasen auf. Methan in Gasblasen kann von Mikroben nicht direkt angegriffen werden. Es muss zuerst gelöst werden. Durch aufsteigende Gasblasen könnte also ein Teil des freigesetzten Methans den mikrobiellen Filter im Meeresboden passieren (TREUDE et al. 2003, TREUDE 2003). Ein weiterer kritischer Faktor ist die Wachstumsrate der AOM Mikroorganismen. Methanoxidation ohne Sauerstoff generiert nicht besonders viel Energie. Genaugenommen ist die Energieausbeute so gering, dass man viele Jahre bezweifelt hat, dass der Prozess existiert, geschweige denn genügend Energie für zwei mikrobielle Partner liefert. Inzwischen wissen wir, dass AOM real ist; eine Folge der geringen Energieausbeute ist jedoch, dass die Mikroben sehr langsam wachsen. Unter Laborbedingungen wurden Teilungsraten von 4–7 Monaten beobachtet (NAUHAUS et al. 2007). Man kann sich also vorstellen, dass dieser Prozess nicht spontan anspringt, sobald Methan aus Gashydraten freigesetzt wird, sondern erst mit einiger Verzögerung merklich aktiv wird.

Gelangt Methan schließlich in Form von Gasblasen vom Meeresboden in die Wassersäule, so spielen auch hier wieder mehrere Faktoren eine wichtige Rolle, die entscheiden, ob die Bakterien das Methan abbauen können, bevor es schließlich in die Atmosphäre gelangt (REEBURGH 2003). Ein Faktor ist die Wassertiefe. Aus großen Tiefen aufsteigende Methanblasen legen eine größere Strecke zurück, über die sie sich im Meerwasser lösen können. In Gebieten mit flachen Gashydratvorkommen, wie sie zum Beispiel in Teilen der Arktis vermutet werden, ist der Weg zur Atmosphäre relativ kurz und damit die Erfolgchance, dass das Methan die Atmosphäre erreicht, wesentlich höher. Ein anderer Faktor sind Strömungen. Sobald das Methan im Meerwasser gelöst ist, kann es verdriftet und verdünnt werden. Die aeroben methanfressenden Bakterien gewinnen zwar erheblich mehr Energie aus ihrem Prozess als die anaeroben und können damit wesentlich schneller wachsen; stark verdünnte Methankonzentrationen könnten aber auch diese Mikroben energetisch vor eine Herausforderung stellen.

## Schlußbetrachtung

Aus den oben aufgeführten Problematiken lässt sich demnach schlussfolgern, dass eine langsame Auflösung von Gashydraten generell bessere Aussichten auf einen mikrobiellen Abbau des Methans im Meer verspricht. Aktuelle Modelle prognostizieren tatsächlich einen eher trägen Auflösungsprozess von Gashydraten, der sich – sobald in Gang gesetzt – vermutlich über hunderte von Jahren hinziehen kann. Trotzdem gibt es Indizien aus der Vergangenheit, die darauf hinweisen, dass es während mehrerer Warmzeiten zu möglicherweise katastrophalen Freisetzen von Methan aus Gashydraten mit weitreichenden Folgen wie Versauerung, sauerstofffreien Zonen, und weiteren Temperaturanstieg gekommen ist (ZACHOS et al. 2005, JIANG et al. 2006). Was könnte eine solch katastrophale Freisetzung von Methan hervorrufen? Diese Frage ist Gegenstand aktueller Forschungen. Möglicherweise gibt es Schwellen, sogenannte Tipping Points, die das System spontan umkippen lassen. Direkte Auslösemechanismen sind bisher jedoch noch nicht bekannt, so wie auch die Beteiligung von Methan an diesen katastrophalen Ereignissen nicht völlig bestätigt wurde. Es bleibt also vorerst die Ungewissheit, ob wir auf einer tickenden Methanbombe mit komplexen Mechanismen sitzen, die sich, wenn einmal in Gang gesetzt, nur schwer wieder entschärfen lässt.

## Literatur

- ARCHER D. (2007): Methane hydrate stability and anthropogenic climate change. *Biogeosciences* 4, 521–544.
- ARCHER D., B. BUFFETT & V. BROVKIN (2009): Ocean methane hydrates as a slow tipping point in the global carbon cycle. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 106, 20596–20601.
- BIASTOCH A., T. TREUDE, L. H. RÜPKE, U. RIEBELSELL, C. ROTH, E. B. BURWICZ, W. PARK, M. LATIF, C. W. BÖNING, G. MADEC & K. WALLMANN (in Revision bei *Geophys. Res. Lett.* – Status bei Veröffentlichung überprüfen): Rising Arctic Ocean temperatures cause gas hydrate destabilization and ocean acidification
- BOETIUS, A., K. RAVENSCHLAG, C.J. SCHUBERT, D. RICKERT, F. WIDDEL, A. GIESECKE, R. AMANN, B.B. JØRGENSEN, U. WITTE & O. PFANNKUCHE (2000): A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature* 407, 623–626.
- BUFFETT B. & D. ARCHER (2004): Global inventory of methane clathrate: sensitivity to changes in the deep ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 227, 185–199.
- HESTER K.C. & P.G. BREWER (2009): Clathrate hydrates in nature. *Ann. Rev. Marine Sci.* 1:303–327.

- JIANG G., X. SHI & S. ZHANG (2006): Methane seeps, methane hydrate destabilization, and the late Neoproterozoic postglacial cap carbonates. *Chin. Sci. Bull.* 51 (10), 1152-1173.
- JØRGENSEN B.B (2000): Bacteria and marine biogeochemistry. In *Marine biogeochemistry*, eds. H.D. SCHULZ & M. ZABEL, 173-201. Berlin: Springer Verlag.
- KNITTEL K & A. BOETIUS (2009): Anaerobic oxidation of methane: progress with an unknown process. *Annu. Rev. Microbiol.* 63, 311-334.
- KVENVOLDEN K. (1993a): A primer on gas hydrates. *U.S. Geological Survey* 1570, 279-291.
- KVENVOLDEN K. (1993b): Gas hydrates - geological perspective and global change. *Rev. Geophys.* 31 (2), 173-187.
- MESSNER D. (2006): Die Zukunft der Meere - zu warm, zu hoch, zu sauer. Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung Globale Umweltveränderung, Chicago, Berlin.
- NAUHAUS K., M. ALBRECHT, M. ELVERT, A. BOETIUS & F. WIDDEL (2007): In vitro cell growth of marine archaeal-bacterial consortia during anaerobic oxidation of methane with sulfate. *Environ. Microbiol.* 9 (1), 187-196.
- REAGAN M. T. & G.J. MORIDIS (2007): Oceanic gas hydrate instability and dissociation under climate change scenarios. *Geophysical Research Letters* 34, doi:10.1029/2007GL031671.
- REEBURGH W.S. (2003): Global methane biogeochemistry. In *Treatise on Geochemistry*, R.F. Keeling (Hrsg.), 65-89. Elsevier.
- REEBURGH W.S. (2007): Oceanic methane biogeochemistry. *Chem. Rev.* 107 (2), 486-513.
- SHAKHOVA N., I. SEMILETOV, A.N. SALYUK, V. YUSUPOV, D.A. KOSMACH, AND Ö. GUSTAFSSON. 2010. Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian Arctic shelf. *Science* 327, 1246-1250.
- SUESS H. & M. HAECKEL (2010) Gashydrate im Meeresboden. *Geographische Rundschau* 5: 22-29
- TREUDE T., A. BOETIUS, K. KNITTEL, K. WALLMANN & B.B. JØRGENSEN (2003): Anaerobic oxidation of methane above gas hydrates at Hydrate Ridge, NE Pacific Ocean. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 264, 1-14.
- TREUDE T. (2003): Anaerobic oxidation of methane in marine sediments. Ph.D. thesis, Universität Bremen.
- VALENTINE D.L., D.C. BLANTON, W.S. REEBURGH & M. KASTNER (2001): Water column methane oxidation adjacent to an area of active gas hydrate dissociation, Eel River Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 2633-2640.
- WAGNER D., A. GATTINGER, A. EMBACHER, E.-M. PFEIFFER, M. SCHLOTER, & A. LIPSKIS (2007): Methanogenic activity and biomass in Holocene permafrost deposits of the Lena Delta, Siberian Arctic and its implication on the global methane budget. *Glob. Change Biol.* 13, 1089-1099.
- WESTBROOK G.K., K.E. THATCHER, E.J. ROHLING, A.M. PIOTROWSKI, H. PÄLIKE, A.H. OSBORNE, E.G. NISBET, T.A. MINSHULL, M. LANOISELLE, R.H. JAMES, V. HÜHNERBACH, D. GREEN, R.E. FISHER, A.J. CROCKER, A. CHABERT, C. BOLTON, A. BESZCZYNSKA-MÖLLER, C. BERNDT & A. AQUILINA (2009): Escape of methane gas from the seabed along the West Spitsbergen continental margin. *Geophys. Res. Lett.* 36, doi:10.1029/2009GL039191.
- ZACHOS J.C., U. RÖHL, S.A. SCHELLENBERG, A. SLUIJS, D.A. HODELL, D.C. KELLY, E. THOMAS, M. NICOLO, I. RAFFI, L.J. LOURENS, H. MCCARREN & D. KROON (2005): Rapid acidification of the ocean during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Science* 308, 1611-1615.

*Prof. Dr. Tina Treude  
Leibniz-Institut für Meereswissenschaften  
und Exzellenz Cluster »Ozean der Zukunft«  
Wischhofstrasse 1-3, Geb. 4 - 24148 Kiel  
ttreude@ifm-geomar.de*