

Abschlußbericht für das BMBF-Projekt: SUMSUN

Zuwendungsempfänger: Dr. Matthias Haeckel, Prof. Dr. Klaus Wallmann, IFM-GEOMAR

Förderkennzeichen: 03G0196B

Vorhabenbezeichnung: SO 196 - SUMSUN: Geochemische Untersuchungen der Porenwässer und Sedimente von CO<sub>2</sub> Seeps

Laufzeit des Vorhabens: 01.01.2008 – 28.02.2009

Berichtszeitraum: 01.01.2008 – 28.02.2009

## I. Kurze Darstellung zu

### 1. Aufgabenstellung

Im Geochemie-Teilprojekt sollten Proben des Porenwassers und der Festphase der Oberflächensedimente an CO<sub>2</sub>-Austrittsstellen der hydrothermalen Quellen im südlichen Okinawa-Trog genommen werden. Diese sollten dann auf vielfältige Weise geochemisch analysiert werden, um folgende wissenschaftlichen Fragestellungen zu bearbeiten:

- (a) die geologische, mineralogische und geochemische Charakterisierung der Sedimente und Porenwässer an CO<sub>2</sub>-Seeps;
- (b) geochemische Untersuchung der oberflächennah vorkommenden CO<sub>2</sub>-Hydrate;
- (c) Identifizierung der Herkunft der aufsteigenden Fluide und sekundärer Prozesse während des Aufstiegs;
- (d) Wechselwirkung des CO<sub>2</sub> auf das Porenwasser (Versauerung) und die umliegenden Sedimente (marine Verwitterung);
- (e) Quantifizierung des biogeochemischen Stoffumsatzes im Seep-Gebiet;
- (f) Quantifizierung der CO<sub>2</sub>-Freisetzung ins Bodenwasser;

Hintergrund ist, daß die natürlichen CO<sub>2</sub>-Seeps im Okinawa-Trog ein natürliches Labor für die Umweltauswirkungen möglicher CO<sub>2</sub>-Leckagen von CCS-Speichern darstellen.

### 2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Probenahme während der Expedition SO196 sowie die biogeochemische Analytik an den Proben an Bord und danach am IFM-GEOMAR wurden mit den bewährten, vorhandenen Geräten durchgeführt. Einige wenige Analysen wurden an

Fremdinstituten ausgeführt, mit denen wir seit vielen Jahren zusammenarbeiten. Die qualitative Interpretation der Daten wurde im Rahmen einer Diplomarbeit angegangen, die numerische Simulation der Daten zur quantitativen Bestimmung von Reaktionsraten und Stoffflüssen erfolgt im Rahmen zweier Doktorarbeiten, eine beschäftigt sich mit der CO<sub>2</sub>-induzierten Silikatverwitterung in marinen Sedimenten, die andere mit der Quantifizierung der CO<sub>2</sub>-Emissionen als natürliches Beispiel von CO<sub>2</sub>-Leckagen von CCS-Speichern. Diese Arbeiten werden im Rahmen des Projektes CLATHRAT, welches sich mit CO<sub>2</sub>-Speicherung in marinen Sedimenten auseinandersetzt, am IFM-GEOMAR durchgeführt.

### 3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Der zeitliche Ablauf des Projektes entsprach dem des Antrags. Die geochemischen Analysen am gewonnenen Probenmaterial sind mittlerweile abgeschlossen, die qualitative Interpretation der Daten ist in vollem Gange und eine quantitative Auswertung mittels numerischer Transport-Reaktions-Modellierung ist begonnen worden.

### 4. wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Der wissenschaftliche und technische Stand wurde ausführlich im Antrag dargestellt. Daher folgt hier nur eine knappe, aktualisierte Zusammenfassung.

Bislang wurden biogeochemische Sediment-Wechselwirkungen von CO<sub>2</sub>-reichen Fluiden und die Auswirkungen der Emission auf die marine Umwelt nur sehr selten an natürlichen Systemen untersucht. Diese beschränken sich meist auf die Auswirkungen der Versauerung des Meerwassers auf die Fauna (HALL-SPENCER et al., 2008; TUNNICLIFFE et al., 2009). Die einzigen Felddaten zu mariner Silikatverwitterung stammen von Sedimenten mit "normal" niedrigen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen und pH-Werten (ALOISI et al., 2004; MAHER et al., 2004; WALLMANN et al., 2008). Im Umfeld der CCS-Initiativen werden geochemische Reaktionen nahezu ausschließlich in Laborversuchen untersucht. Insgesamt beschränken sich auch die Studien von Hydrothermalsystemen meist auf die direkte Untersuchung der austretenden Fluide und selten werden die umliegenden Sedimente und Porenwasser untersucht. Auch zur Kinetik und Thermodynamik natürlicher CO<sub>2</sub>-Hydrate ist wenig bekannt und es wird meist auf Daten aus Laborversuchen zurückgegriffen (z. B. DUAN and SUN, 2006; REHDER et al., 2004; SLOAN and KOH, 2007).

### 5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Eine enge Zusammenarbeit erfolgte und wird weiter fortgeführt mit den anderen, an der Expedition, beteiligten Institute sowie mit weiteren Instituten im In- und Ausland:

a) National:

- RCOM, Bremen, Dr. Klapp, Prof. Bohrmann: Kristallographische Untersuchung der gewonnenen Gashydrate mittels Synchrotron-XRD am DESY Hamburg
- UFZ, Halle/Leipzig, Dr. Weise: Isotopenanalysen (H, O) am Porenwasser
- MPI, Bremen / AWI, Bremerhaven, Prof. Boetius, Dr. DeBeer: Mikrobiologie, in situ Umsatzraten, Mikroprofilierung im Sediment
- IOW, Warnemünde, Prof. Rehder: Gaszusammensetzung, Temperaturprofile in Sedimenten

b) International:

- IAMSTEC, Japan, Dr. Inagaki: Mikrobiologie der hydrothermalen Sedimente
- Utrecht University, Niederlande, Heleen deWaard: Analyse der Cl-Isotopie des Porenwassers
- POI Valdivostok, Rußland, Dr. Tishchenko: Thermodynamik von Gashydraten
- Université Pierre et Marie Curie Paris, Frankreich, Prof. Saitta: Ab-initio Rechnungen zu Gashydraten und theoretische Auswertung von Raman- und NMR-Spektren

## II. Eingehende Darstellung

### 1. des erzielten Ergebnisses

a. Mineralogie und Geochemie der Sedimente und Porenwässer sowie Herkunft der Fluide und Wechselwirkung mit den Sedimenten:

Während der Expedition SO196 (s. Abb. 1) haben wir die Beprobung von Sedimenten auf das Gebiet Yonaguni Knoll konzentriert, da im zweiten Arbeitsgebiet, Hatoma Knoll, eine Beprobung der Sedimente aufgrund des harten, vulkanischen Untergrunds nicht erfolgreich war. Am Yonaguni Knoll wurde an zwei CO<sub>2</sub>-Austrittsstellen, Swallow Chimney und Abyss Vent, und einer Referenzstation ein intensives Kern-Programm mit ROV-Pushcores, TV-Multicorern und Schwereloten durchgeführt.

Grundsätzlich unterscheiden sich die beiden untersuchten Austrittsstellen im Gebiet Yonaguni Knoll durch die vorherrschenden Temperaturgradienten in den Oberflächensedimenten (Abb. 2). Während am Abyss Vent Fluide mit hohen

Temperaturen austreten, so daß das  $\text{CO}_2$  sich direkt im Vent-Kanal in überkritischem Zustand befindet, tritt das  $\text{CO}_2$  am Swallow Chimney deutlich kälter aus und friert meist bei Kontakt mit Meerwasser als festes Gashydrat aus. Dies spiegelt sich auch in den beobachteten Porenwasser-Profilen wider (Abb. 3+4).

An Abyss Vent sind starke Konzentrationsgradienten in den oberen Zentimetern des Sedimentes zu erkennen, die auf hohe Advektionsraten rückschließen lassen. Die hohen Konzentrationen an  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{NH}_4$ , Li und B nahe am Ausstromkanal (Abb. 3) zeigen die geochemische Signatur des aufsteigenden, hydrothermalen Fluids an, während die Strontium-Isotopie als auch die Alkalinitätswerte von intensiver Wechselwirkung mit den Sedimenten zeugen. Hierbei dominiert die Auflösung von Carbonaten und reaktiven Silikaten. Die Carbonat-Gehalte der Sedimente sind verschwindend gering und auch reaktive Silikate, wie Plagioklas, K-Feldspäte und Pyroxen, sind abgereichert im Vergleich zu den Referenzsedimenten (Abb. 5). Als weiteres Indiz der Silikatverwitterung findet sich eine Abreicherung von Mg in der Festphase, während das Porenwasser im Vergleich zum typischen, hydrothermalen Fluid ( $\text{Mg}^{2+} = 0 \text{ mM}$ ) erhöhte Mg-Konzentrationen besitzt (Abb. 5).

Die Geochemie und Mineralogie der Sedimente am Swallow Chimney zeigt ähnliche Charakteristika. Im Gegensatz zu Abyss Vent deuten die Porenwasserdaten allerdings auf geringere Advektionsraten hin und es finden sich oberflächennahe Maxima in einigen Daten wieder. Diese lassen sich durch die Fixierung  $\text{CO}_2$ -reichen Fluids nahe der Sediment-Wasser-Grenze interpretieren, z. B. durch Gashydrat-Bildung. Die sauren,  $\text{CO}_2$ -reichen Fluide haben dadurch eine längere Reaktionszeit mit dem Sediment und es kommt z. B. zur Ausbildung von Maxima bei gelöstem  $\text{Ca}^{2+}$ , Alkalinität und Silikat, also bei Substanzen, die bei der Verwitterung der Sedimente freigesetzt werden (Abb. 4+5). Die rein hydrothermalen Fluidsignaturen, wie Li und  $\text{NH}_4$ , zeigen diese Maxima daher nicht (Abb. 4).

An beiden Vents kommt es zu Sulfatreduktion (Abb. 3+4), die wahrscheinlich auch hydrothermal (also durch  $\text{H}_2$ ) dominiert wird, da die mikrobielle Aktivität in den Sedimenten eher gering ist (Mitteilung von A. Boetius, MPI Bremen). Das dabei gebildete  $\text{H}_2\text{S}$  wird partiell bei Kontakt mit kaltem Meerwasser wieder zu elementarem Schwefel oxidiert und bildet teilweise sehr massive S-Präzipitate auf der Sedimentoberfläche (Abb. 5).

Die Porenwasserprofile deuten außerdem die Konvektion von Bodenwasser ins Sediment an, vor allem die Sr- und Li-Isotopie sowie die  $\text{SO}_4$ -Profile. Die Daten lassen sich durch großskalige Konvektion von Meerwasser durch die Oberflächensedimente (Einflußbereich: 10 bis >100 Meter) interpretieren. Zusätzlich scheint eine kleine Konvektionszelle (10-200 Zentimeter) am Abyss Vent zu existieren, die durch den fokussierten Fluidaustritt gebildet wird. Die Analyse der Daten durch die Transport-Reaktions-Modellierung wird dazu benutzt werden, diese Hypothese weiter zu untersuchen.

Ein erster Artikel mit Ergebnissen zur Auswirkung von CO<sub>2</sub>-Emissionen in Tiefsee-Sedimenten ist in Zusammenarbeit mit D. DeBeer und A. Boetius in Vorbereitung. Weitere Veröffentlichungen zu den Ergebnissen sind nach Abschluß der numerischen Simulationen der Daten zu erwarten.

b. Untersuchung natürlicher CO<sub>2</sub>-Hydrate:

Während der SO196-Expedition ist es erstmals überhaupt gelungen, Proben von natürlichem Gashydrat zu gewinnen. Diese stammen aus den Oberflächensedimenten um Swallow Chimney. Eine dieser Gashydratproben wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Klapp vom RCOM Bremen mittels Synchrotron-Strahlung auf dessen Kristallographie hin untersucht. Es handelt sich um Gashydrate der Struktur s-I und die Gitterkonstante der untersuchten Probe liegt bei 11,94 Å. Die Käfige sind somit im Vergleich zu reinem s-I-Methanhydrat (Gitterkonstante von nur 11,88 Å) stark aufgeweitet. Der Unterschied läßt sich durch die Besetzung von Käfigen durch das größere CO<sub>2</sub>-Molekül (~0.54 nm Durchmesser; CH<sub>4</sub> ist nur ~0.43 nm groß) erklären. Für Struktur s-I liegt die maximal mögliche Gitterkonstante auch bei 11,94 Å. Ein Artikel zur Geochemie von natürlichen CO<sub>2</sub>-Hydraten ist in Vorbereitung.

c. Quantifizierung des biogeochemischen Stoffumsatzes:

Bevor eine quantitative Auswertung der CO<sub>2</sub>-Emissionen der hydrothermalen Quellen und der Geochemie am Yonaguni Knoll begonnen werden konnte, mußten zunächst verlässliche Algorithmen zur Stabilität und Löslichkeit von CO<sub>2</sub>-Hydrat entwickelt werden (Abb. 6). Dies gelang in Kooperation mit Dr. Tishchenko vom POI in Vladivostok, Rußland. Eine Publikation der Ergebnisse in einer internationalen Zeitschrift ist in Vorbereitung.

Die Simulation der geochemischen Prozesse sowie eine regionale Quantifizierung der CO<sub>2</sub>-Emissionen haben begonnen und sind Teil einer Doktorarbeit.

2. des voraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die erarbeiteten Erkenntnisse und Modelle werden direkt in verschiedene Teilprojekte des vom BMBF und BMWi geförderten Verbundprojektes SUGAR einfließen. Dieses Projektes hat zum Ziel, Strategien und Techniken zum Abbau von natürlichen marinen Methanhydratlagerstätten zu entwickeln. Schwerpunkt ist dabei der Austausch des CH<sub>4</sub> in Gashydraten durch CO<sub>2</sub>. Zudem lassen sich die gewonnenen Erkenntnisse auf Fragen und Problematiken bei der Speicherung von CO<sub>2</sub> in marinen Sedimenten und geologischen Formationen anwenden, z.B. in Bezug