



**Kontrollfaktoren der Methanflüsse und ihrer
Klimarelevanz in marinen gashydrathaltigen
Ökosystemen**

Schlussbericht 2008

Förderkennzeichen: 03G0600D

Vorhabensbezeichnung: „Verbundprojekt: GH II: COMET; Vorhaben: Kontrollfaktoren der Methanflüsse und ihrer Klimarelevanz in marinen gashydrathaltigen Ökosystemen; Leittrag; Vorhaben: Untersuchung und Modellierung der Steuerparameter für die Freisetzung und den Umsatz von Methan aus „cold seeps“ und oberflächennahen Gashydraten“

Koordinator: Dr. Peter Linke

Laufzeit des Vorhabens: 1.01.2005 – 31.05.2008

I. Kurzdarstellung

1. Aufgabenstellung

Gesamtziel des Verbundvorhabens COMET war die Untersuchung der komplexen Steuerparameter, die einen entscheidenden Einfluss auf die Freisetzung und den Umsatz von Methan aus „cold seeps“ und oberflächennahen Gashydraten in den Wasserkörper und die Atmosphäre haben, um Aussagen über die Klimawirksamkeit dieses wichtigen Treibhausgases heute und in der Vergangenheit vornehmen zu können.

Dieses Ziel sollte durch die Optimierung und den gezielten Einsatz einer ganzen Suite innovativer Technologien in Form von integrativen Langzeitobservatorien zusammen mit Experimenten in einem neuartigen Drucklabor, durch spezielle hydroakustische Systeme, ferngesteuerte Bohr- und in-situ Experimentier-Plattformen realisiert werden, um die Filterfunktion des Sedimentes, der Sediment-/Wasser-Grenzschicht und der Wassersäule eingehend zu untersuchen. Authigene Karbonate, deren Bildung in unmittelbarem Zusammenhang zum Methanfluss steht, wurden als natürliche Geo-Archive genutzt, um durch die Anwendung verbesserter Paläo-Proxies die Umweltbedingungen in der Erdgeschichte zu rekonstruieren. Begleitend zu den geplanten Untersuchungen sollten bestehende numerische Modelle weiterentwickelt werden, um die Fluidfreisetzung und den biogeochemischen Stoffumsatz in hydrathaltigen Sedimenten und das Schicksal des Methans in der Wassersäule zu untersuchen. Diese Untersuchungen sollten in Arbeitsgebieten mit unterschiedlichen Bildungs- und Destabilisierungsbedingungen von marinen Gashydraten durchgeführt werden und sollten eine Basis für ein quantitatives Verständnis der ozeanischen Methan-, Kohlenstoff-, Nährstoff- und Spurenelement-Budgets darstellen und in sozio-ökonomischen Handlungsempfehlungen für ein integriertes Kontinentalrand-Management resultieren.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das beantragte Verbundvorhaben COMET wurde vom IFM-GEOMAR koordiniert und gliederte sich in 2 Vorhaben (Fkz 03G0600D am IFM-GEOMAR und Fkz 03G0600E an der TUHH) mit insgesamt 5 wissenschaftlichen Teilprojekten mit einer Firmenbeteiligung (L3-communications ELAC Nautik GmbH) in Teilprojekt 4, die untereinander eng verbunden waren, aber auch eine starke Zusammenarbeit mit den Fachrichtungen und in geplanten Expeditionen anderer beantragter Projekte vorsahen.

TP1: Controls on fluxes and benthic turnover rates across the sediment water boundary layer: the efficiency of the benthic filter (CONTUR)

TP2: Gas hydrate dynamics with relevance to climate scenarios by advanced pressure lab technology (GRAL)

TP3: Massive authigenic calcium carbonate polymorphs as archives for the chronology and geobiochemistry of low-temperature gas and fluid venting systems (CHARON)

TP4: The fate of methane: Does methane released from cold vents reach the atmosphere? (FOM)

TP5: Modeling fluid flow and biogeochemical turnover at cold vent sites (Model)

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

In der ersten Phase des COMET-Projekts wurde die Proben- und Datenbearbeitung, die während der Expeditionen SO165 zum Hydratrücken in der Cascadia Subduktionszone und SO174 zum Golf von Mexiko gewonnen wurden, intensiviert und weitestgehend zum Abschluss gebracht. Wie in den einzelnen Jahresberichten dargestellt, konnte im 1. Projektjahr 2005 nur eine Expedition in die Nordsee (AL259) durchgeführt werden, die jedoch ausschließlich Proben für das Teilprojekt 4 erbrachte. Da es in der Fertigstellung von FS M.S MERIAN Verzögerungen

gab, wurde die für November 2005 geplante Reise in den April/Mai 2006 verschoben. An diese Fahrt (MSM01/3) schloss sich direkt eine weitere Nordsee-Reise (AL290) im Oktober 2006 an. Den Abschluss der Expeditionstätigkeit stellte dann die Reise SO191 mit FS SONNE im Februar/März 2007 dar. Somit konzentrierte sich die Expeditionstätigkeit auf die 2. Hälfte des Projektes.

Weitere Zeit- und Arbeitsplanverschiebungen ergaben sich durch Verzögerungen in den Geräte- und Verfahrensentwicklungen im Projekt. Dies betraf v.a. die Teilprojekte 2, 3 und 4. In Teilprojekt 2 machte die zeitaufwendige Neuentwicklung eines Multifunktionswerkzeuges erst 2008 die Versuche zum Abschmelzen von Hydraten ohne und mit Sediment sinnvoll (siehe hier auch den Verlängerungsantrag Prof. Gust, TUHH). In Teilprojekt 3 wurde zum Jahresende 2006 ein Antrag zur Umwidmung der Bohrkosten für die Beteiligung an einem Laser-Ablationssystem zur ortsauflösenden Element- und Isotopenbestimmung gestellt und gesperrt bewilligt. Das Gerät wurde verspätet geliefert und ist nach weitgehend abgeschlossener Erprobung seit Sommer 2007 für Routine-Messungen und die aufwendige Aufarbeitung des umfangreichen Probenmaterials der SONNE-Reise 191 verfügbar. In Teilprojekt 4 steht noch eine Kalibrierung des neuen GasQuant-Systemes aus, da das neue System noch nicht von der Firma L3-communications ELAC Nautik GmbH ausgeliefert wurde.

Wie aus der Auflistung ersichtlich, haben sich durch diese Verzögerungen Verschiebungen im Zeit- und Arbeitsplan ergeben, die zur Zeit der Antragstellung nicht absehbar waren. Daraufhin wurde ein Antrag auf kostenneutrale Verlängerung gestellt, dem der Projektträger und das BMBF zugestimmt haben. Im Rahmen dieser Verlängerung konnten die meisten Arbeiten zum Abschluss gebracht werden, bzw. werden in absehbarer Zeit abgeschlossen (s. Bericht der einzelnen Teilprojekte).

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Die Technologien und die Expertise wurden weitestgehend in den Projekten aus dem ersten Förderungszeitraum des GEOTECHNOLOGIEN-Schwerpunktes entwickelt und wurden im Förderzeitraum verfeinert, um offene Fragen gezielt zu bearbeiten. Mit diesem multidisziplinärem Ansatz konnte COMET einen Beitrag zu mindestens 4 der 5 folgenden Themenschwerpunkte leisten: Der Klimawirksamkeit von Methan aus Gashydraten, Gashydrate als Geo-/Biosystem (Lebensraum), Struktur und Eigenschaften der Gashydrate und Methan in weltweiten Gashydratvorkommen.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Neben der intensiven Zusammenarbeit mit den anderen Teilprojekten von COMET fand enge Kooperation mit nationalen und internationalen Partnern statt:

National

- RCOM, Bremen (G. Bohrmann, Kartierung, Geochemie)
- MPI, Bremen (A. Boetius, Mikrobiologie)
- FH Kiel (D. Harms, Diplomarbeit)
- Universität Mainz (K. Bettermann, Diplomarbeit)
- Senckenberg Museum (Ch. Blum, Meiobenthos)
- LANU-Schleswig-Holstein (K. Gürs, Probenmaterial)
- BGR-Hannover (A. Wittenberg, geochemisches mapping)
- BGR-Hannover (K. Schwalenberg, Elektromagnetik zur Gashydratquantifizierung)
- GZG Göttingen (V. Thiel, Biomarker)
- KDM Berlin (E. Suess, überregionaler Kontext)

International

- Universität Basel, Schweiz (H. Niemann, Mikrobiologie)
- EAWAG, Kastanienbaum, Schweiz (D. McGinnis, Prozesse in der Wassersäule)
- ETH-Zürich (D. Günther, lasergestützte Spurenelementanalytik)
- Scripps Institution, USA (A. Thurber, Makrobenthos, Nahrungsnetz)
- NIWA, Neuseeland (D. Bowden, Makrobenthos, Meeresbodenbeobachtung)
- GNS, Neuseeland (J. Greinert, K. Faure, Methanbudget Wassersäule)
- RCMG Belgien (J. Greinert, L. Naudts, Kartierung, ROV)

- IBSS, Sevastopol, Ukraine (Y. Artemov, Akustik)
- University of Aveiro, Portugal (M. da Cunha, Makrobenthos, Nahrungsnetz)
- University of London, Queen Mary and Westfield College (Johanna Schnell, Bachelor-Thesis)
- Bjerknes Center Bergen, Norwegen (CARBOOCEAN)
- MBARI, California (Lösungskinetik von Methan)
- USSanta Barbara, California (Lösungskinetik von Methan)
- State Oceanic Administration, Hangzhou, China (S. Han, geologisch-mineralogische Interpretation)
- UVIC Canada (R. Chapmann, Akustik)
- KNAW-NIOO, Yerseke, Niederlande (J. Middelburg, COMSOL Multiphysics)
- NOC, Southampton, UK (K. Heeschen, Methan- und Gashydratquantifizierung)
- NOC, Southampton, UK (C. Berndt, Geophysik)
- Dalhousie University, Halifax, Kanada (B. Boudreau, Gasblasentransport)

Ferner wurde mit den folgenden Firmen eng zusammengearbeitet und gemeinsame Entwicklungen durchgeführt:

- Fa. K.U.M, Kiel, Deutschland (Landertechnologie, Profiler)
- Fa. Unisense, Aarhus, Dänemark (Mikrosensoren, Verstärker, Datenlogger, Software)
- Fa. Aanderaa, Norwegen, (Beta Tests der Sauerstoffoptoden)
- Fa. L-3 Communications ELAC Nautik GmbH, Kiel, Deutschland (Akustik, Kartierungs- und Monitoring)

II. Eingehende Darstellung

1. Erzielte Ergebnisse

Der wissenschaftlich-technische Erfolg des Vorhabens ist vor allem im Verbund mit dem vorangegangenen BMBF Projekt LOTUS zu betrachten. Beide Projekte ermöglichten es, eine Reihe verschiedener Seep Lokationen (Hydrat Rücken, Golf von Mexico, Nordsee, Golf von Cadiz, Hikurangi Kontinentalrand) zu untersuchen und miteinander in Beziehung zu setzen. Diese cold seeps sind durch unterschiedliche Ökosysteme als auch durch unterschiedliche Geologie (aktiver Kontinentalrand, Salz-Tektonik, Schlammvulkanismus) geprägt. Erst diese Synopsis der verschiedenen Seep-Lokationen ermöglichte es, regional unterschiedliche Methanemissionen und deren Kontrollfaktoren zu verstehen.

Als ein wesentliches Ergebnis sei jedoch an dieser Stelle hervorgehoben, dass es gelungen ist, für die ersten Ergebnisse der Sonne-Reise SO191 einen Sonderband in Marine Geology anzumelden, für den bereits eine ganze Reihe von Beiträgen aus dem COMET-Projekt eingereicht wurden.

Da die erzielten Ergebnisse in den Abschlussberichten der einzelnen Teilprojekte ausführlich behandelt werden, sollen an dieser Stelle die wesentlichen Ergebnisse und Schlussfolgerungen aufgeführt werden.

Wesentliche Schlussfolgerungen des **TP1** sind:

- In Sedimenten mit geringen Fluidaufstiegsraten verbleibt ein Großteil des von tieferen Reservoiren und sich zersetzenden Gashydraten eingetragenen Methans im Meeresboden und wird dort als Biomasse (Bakterien, Meiobenthos, Makrobenthos) und Karbonat festgelegt.
- Wichtige Parameter, die zur Regulation der Methanfreisetzung von überwiegend durch diffusiven Stofftransport geprägten cold seeps beitragen, umfassen die Verfügbarkeit von Elektronenakzeptoren, insbesondere Sauerstoff. Neben dem anaeroben Methanumsatz deuten Ergebnisse der SO191-Expedition darauf hin, dass aerober Methanumsatz eine weitere wichtige Senke für Methan darstellt.
- Metazoe Organismen wurden bislang fast nur hinsichtlich ihrer Stellung und Funktion im Nahrungsnetz von „seep“-Ökosystemen betrachtet. Ihr Einfluss auf den mikrobiellen Methanumsatz wurde bislang fast vollkommen vernachlässigt.

- Die Ergebnisse von TP1 deuten darauf hin, dass diese Organismen sehr wichtig für den Stofftransport von gelösten Substanzen und Gasen sind. Weitere Funktionen dieser Organismen sind „geo-engineering“ und „habitat conditioning“ der „seep“-Sedimente. Durch Verklebung der Sedimente und Beeinflussung des bodennahen hydrodynamischen Regimes und der damit verbundenen Änderung des Partikeleintrags nehmen diese Organismen direkten Einfluss auf die Stabilität und Permeabilität der Sedimente. Dies hat enorme Konsequenzen für den Stofftransport von Gasen und anderen gelösten Komponenten durch die Sedimentmatrix. Weitere Auswirkungen betreffen die Aktivität von mikrobiellen Lebensgemeinschaften und damit den Methanhaushalt dieser „seep“-Sedimente. Hohe Abundanzen von Wurmröhren, die über die Sedimentoberfläche hinausragen (vgl. Gulf v. Cadiz, Hikurangi), resultieren ferner in der Anhebung der diffusiven Grenzschicht über die Sedimentoberfläche. Dies hat eine Verlangsamung des Stofftransports entlang der Sedimentwassergrenzschicht zur Folge. Durch erhöhte Verweilzeiten von gelösten Substanzen und Gasen innerhalb dieser Grenzschicht stehen diese Komponenten dem mikrobiellen Umsatz länger zur Verfügung. Nicht zuletzt sind diese Organismen (vgl. Golf v. Cadiz) in der Lage, zusätzliche Habitate für mikrobiologische Lebensgemeinschaften und eukaryote Kleinstorganismen zu schaffen und nehmen dadurch ebenfalls indirekt Einfluss auf den Methanumsatz und -Emission dieser Sedimente.
- Während der SO191-Expedition konnte erstmals die Besiedelung stark methanemittierender „Seep“-Sedimente durch heterotrophe Metazoen beobachtet werden. Möglicherweise wurde hier eine Erstbesiedelung von „seeps“ durch metazoe Organismen beobachtet. Dies bringt den bislang fast vollkommen vernachlässigten Aspekt der zeitlichen Entwicklung von „Seep“-Ökosystem und die damit verbundene Effizienz, Methan im Meersboden festzulegen in den Vordergrund.
- Bei der Evaluierung eines sich zukünftig ändernden Ozeans und der damit verbundenen Konsequenzen für den globalen Methankreislauf sollte die Interaktion der verschiedenen benthischen Großgruppen (z.B. Mikrobenthos, Protozoen, Meio-, Makrobenthos) untereinander und ihrem Habitat mehr als bislang in Betracht gezogen werden.

In **TP 2** sollten Schlüsselprozesse zum klimarelevanten CH₄-Transport in oberen marinen Sedimentschichten und in der Wassersäule unter Berücksichtigung von Gashydratreaktionen untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden Experimente durchgeführt mit dem Ziel quantitative Messdaten zur Hydratbildung und -zersetzung in der bodennahen Grenzschicht sowie zu hydratkontrollierten Transportprozessen in der Wassersäule zu erhalten. Die Untersuchungen fanden neben CH₄, zunächst aus praktischen Gründen, auch mit CO₂ statt. Insbesondere im Hinblick auf derzeit diskutierte Sequestrierungs-Szenarien für anthropogenes CO₂ in marinen Sedimenten ist die Beschaffung von Messdaten zum Verhalten dieses klimarelevanten Gases in der Wassersäule aber auch aus angewandt-wissenschaftlicher Sicht und für dieses Projekt von großer Relevanz.

Die wesentlichen wissenschaftlichen Ergebnisse von TP2 legen sich wie folgt dar:

- die Geschwindigkeit der Hydratlösung durch untersättigtes Wasser bei *P-/T*-Bedingungen im Hydratstabilitätsfeld ist abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers. Damit wurde gezeigt, dass unter den genannten Bedingungen die Lösung von Methanhydrat diffusions- und nicht reaktionskontrolliert ist. Ferner ist unter den genannten Bedingungen der Massentransfer von Methan aus sich zersetzendem Methanhydrat proportional zur Differenz aus Hintergrund- und Sättigungskonzentration im Lösungsmittel. Mit Hilfe der validierten Korrelation von Massentransferkoeffizienten und Reibungsgeschwindigkeiten kann für bekannte Konzentrationsdifferenzen nun der Massentransfer bei beliebigen natürlichen *P*, *T*, *S* und Bodenwasserströmungen von an der Oberfläche anstehenden Methanhydraten präzise berechnet werden und kann helfen, Transferraten aus oberflächennahen oder etwa von Bakterienmatten bedeckten Gashydraten genauer als bisher abzuschätzen.
- Durch einen umfangreichen experimentellen Datensatz zu den Aufstiegsgeschwindigkeiten hydratummantelter, flüssiger CO₂ Tropfen in synthetischem Meerwasser bei unterschiedlichen *P-/T*-Bedingungen konnte aus mehreren gängigen

Parametrisierungen eindeutig verifiziert werden. Vergleichsexperimente außerhalb des Hydratstabilitätsfeldes zeigten, dass Droplets ohne Hydrathaut um bis zu 50% schneller aufsteigen als ebenso große aber hydratummantelte Droplets. Entgegen Beobachtungen in natürlicher Umgebung konnte ein ähnlicher Effekt auch für Methanblasen beobachtet werden. Die Fälle ausbleibender Hydratbildung um CO_2 Droplets und die infolgedessen erhöhten beobachteten Steiggeschwindigkeiten nahmen innerhalb des Hydratstabilitätsfeldes mit Annäherung an die Phasengrenze zu. Dieser Umstand dürfte sowohl Lebensdauer als auch zurückgelegte Wegstrecke einzelner Droplets signifikant beeinflussen und sollte in künftigen Modellen zur Risikoabschätzung von marinen Sequestrierungsvorhaben berücksichtigt werden.

- Die experimentellen Daten der Steigeigenschaften hydratummantelter CH_4 und CO_2 Bläschen bzw. Droplets eröffnete die Möglichkeit eine auf physikalischen Grundsätzen beruhende Parametrisierung des Strömungswiderstandskoeffizienten C_d beliebiger hydratummantelter Partikel zu entwickeln. Die Parametrisierung erlaubt die Vorhersage der Steiggeschwindigkeiten hydratummantelter Partikel bei beliebigen ozeanischen P -/ T -Bedingungen und erlaubt unter Einbezug existierender Modelle zur Lösungskinetik die quantitative Abschätzung der vertikalen Laufstrecke einzelner Blasen/Droplets.

Mit Hilfe der durchgeführten Experimente konnten erste quantitative Daten gesammelt werden, um die Freisetzung und Wanderung hydratbildender Gase von der Sediment/Wasser Grenze bis aus dem Hydratstabilitätsfeld hinaus zu charakterisieren. Damit liefert GRAL Validierungsdaten für jene Modellierbereiche, die für eine Bilanzierung des Transfers der beiden wichtigen klimarelevanten Gase CH_4 und CO_2 von der Sediment/Wasser Grenzschicht bis in die Atmosphäre in Frage kommen.

Durch die Anwendung verbesserter Paläo-Proxies in methangenerierten Karbonaten als natürliche Geo-Archive zur Rekonstruktion vergangener Umweltbedingungen hat das **TP3** einen wichtigen Beitrag zu dem Themenschwerpunkt „Klimawirksamkeit von Methan aus Gashydraten“ geleistet. Hierzu konnte Probenmaterial verschiedenster geologischer Systeme und Regionen in die Studie mit einbezogen werden. Detaillierte, hochauflösende geochemische Daten von Chemoherm-Karbonaten und die Rekonstruktion von Paläo-Aktivitäten von „cold vent“ Systemen am Hydratrücken (Oregon) wurden zu Beginn des Projektes als Grundlage eigener Arbeiten und analytischer Neuausrichtungen in Kooperation mit der ETH-Zürich erzielt. Die Aufgabenstellung verschiedene Präzipitations- und somit Aktivitätsphasen von „cold-seep“ Systemen geochemisch zu detektieren und zur Definition charakteristischer Elementverteilungsmuster beizutragen wurde somit erfolgreich bearbeitet.

Die Einführung der Laser-Ablation-MC-ICP-MS Geochronologie und Isotopenanalytik war analytischer Hauptbestandteil des Projektes um hochauflösend Archive der Fluidfreisetzung am Meeresboden untersuchen zu können. Es wurde ein für die speziellen Projektanforderungen geeigneter Prototyp eines Laserablationssystems gefunden und die Kopplung mit dem bestehenden MC-ICP-MS in 2-stufiger Modultechnik durchgeführt.

Durch die Entwicklung eines innovativen, präzisionsoptimierten Auswerte Verfahrens konnte somit die U-Th Laser-Ablation-MC-ICP-MS Geochronologie zur hochaufgelösten Rekonstruktion der Freisetzung methan-reicher Fluide an fokussierten Austrittsstellen am Meeresboden eingesetzt und ein Meilenstein der Projektaufgaben erfüllt werden.

Zur Aufgabenstellung neue isotopengeochemische Proxies zur Rekonstruktion der Bildungsbedingungen von Karbonaten in „cold-seep“ Systemen zu entwickeln, hat die Mitwirkung an der Kalibration und Anwendung der stabilen $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnisse in Kaltwasserkorallen zur Temperaturrekonstruktion der bodennahen Wassersäule beigetragen und durch erste Anwendungen auf „cold-seep“ Karbonate sowie erste Laserablationsmessungen völlig neue Perspektiven eröffnet.

Als projektübergreifender Beitrag in Richtung Isotopengeochemie von Fluidsystemen wurde eine neue LA-MC-ICP-MS Methode zur Bestimmung von Cl-Isotopenverhältnissen ($\delta^{37}\text{Cl}$) entwickelt und hat zur allgemeinen Aufgabenstellung im COMET-Projekt neue geochemische und isotopengeochemische Proxies zur Charakterisierung von „cold-seep“ Systemen zu entwickeln innovativ und erfolgreich beigetragen.

Im Bereich Biogeochemie stand die Korrelation von Biomarker-Signaturen mit Mineralphasen und Elementverteilungsmustern im Vordergrund und wurde mit dem „Downsizing“ der Biomarker-Analytik erfolgreich abgeschlossen.

Der zentrale Bereich des Projektes lag in der Geochronologie von „cold-seep“ Karbonaten und Organismen verschiedenster geologischer Systeme und Regionen, auf kurzen wie auf langen Zeitskalen und in bisher unerreichter Auflösung. Insbesondere im geochronologischen Bereich wurde durch die Kombination von hochauflösenden Detailstudien und überregionalen Vergleichen ein wesentlicher Beitrag zur zentralen Aufgabenstellung des Teilprojektes, der Rekonstruktion von Paläoaktivitäten von cold-seep Systemen während der letzten 200 ka und der Untersuchung kontrollierender Prozesse, erfolgreich beigetragen.

Darüberhinaus wurde ein umfassender Datensatz erarbeitet, der für zukünftige Projekte als Referenzarchiv von „cold-seep“ Aktivitätsphasen eingesetzt und entsprechend erweitert werden kann.

TP4 beteiligte sich an allen 4 COMET-Expeditionen und leistete durch seine kartierenden Arbeiten einen wesentlichen Beitrag zum Auffinden von Methanquellen am Meeresboden und schuf damit die Grundlage für die Arbeiten der anderen Teilprojekte. Von besonderer Bedeutung für das Teilprojekt waren dabei die beiden ALKOR-Reisen (259 und 290) zu den Methanquellen in der Nordsee. Eine intensiviertere Auswertung der GasQuant und Multibeam-Daten der Alkor-Reisen führte zu einem tieferen Verständnis von Multibeam-Systemen und der Detektion von Gasblasen in der Wassersäule. So konnte erstmalig gezeigt werden, dass mittels einer speziellen Datennachbearbeitung auch in konventionellen Multibeam-Datensätzen Gasblasen in der Wassersäule entdeckt werden können. Des Weiteren wurden zur Nachbearbeitung der GasQuant-Daten neue Methoden entwickelt, welche die Datenqualität und deren Visualisierung entscheidend verbessern. Die Nachbearbeitung der Singlebeam-Daten ergab eine Vielzahl von Gasaustrittsstellen in der Nordsee sowie erste Hinweise auf freies Gas an den beiden Schlammvulkanen Captain Arutyunov und Mercator im Golf von Cadiz. Ein Highlight in der Beprobung der Wassersäule gelang mit dem Tauchboot JAGO während der Alkor-Reise 290. Hierbei konnten einzigartige Beobachtungen sowie Beprobungen am Boden eines Blowout-Kraters verwirklicht werden, dessen Gasblasen kontinuierlich bis zur Wasseroberfläche aufsteigen. Die gemessenen Methankonzentrationen in der Gasphase bestätigen in überzeugender Übereinstimmung theoretische Berechnungen zum sogenannten „gas stripping effect“ während des Gasblasenaufstiegs.

Ferner stellte die Expedition SO191 zu den bislang kaum erforschten Methanquellen am Hikurangi Kontinentalrand ein Highlight für das Teilprojekt dar. Auf dieser Expedition konnte eine ganze Reihe neuer Methanquellen identifiziert und geochemisch charakterisiert werden. Diese Expedition konnte durch die Vorarbeiten von Dr. Jens Greinert, der über ein Marie Curie Stipendium am RCMG in Belgien den Brückenschlag nach Neuseeland herstellte, in optimaler Weise vorbereitet werden. Ebenso wurde durch seine Initiative auch die Idee eines Sonderbandes in Marine Geology zur Publikation der Arbeiten am Hikurangi Margin umgesetzt. Durch die Arbeiten des TP4 war es möglich, die nötige Datenbasis für die Modellierung der Massenbilanzen in TP5 zu liefern und den wenig verstandene Freisetzung, den Transport und die Lösung von Methanblasen auf ihrem Weg durch die Wassersäule zusammen mit TP2 zu untersuchen.

Ein wesentliches Ergebnis des **TP5** ist die erfolgreiche Prozess-orientierte Modellierung verschiedener Typen von "cold seeps". Dies umfasst reine Gas-Seeps, wie im Okhotskischen Meer und am Hikurangi Margin vor Neuseeland, sowie Vents, die durch Fluid-Ausstrom dominiert sind, wie an den Schlammvulkanen im Golf von Cadiz als auch Seeps im Golf von Mexiko. Es ist zudem ein neuer Weg beschritten worden, um zu einer besseren quantitativen Abschätzung von Ausstromraten, Methanemissionen an Seeps und Schlammvulkanen und Gashydratmengen zu kommen, indem flächige geophysikalische, CTD-basierte und geochemische Datensätze miteinander kombiniert werden. Dies kann z.B. mittels eines geographischen Informationssystems (GIS) als auch durch einfachere geostatistische Verfahren (Gridding, Triangulation etc.) erfolgen. Weiterhin konnte erfolgreich die Herkunft und Genese von Fluiden an Seeps im Golf von Mexiko und Schlammvulkanen im Golf von Cadiz

durch Erhebung und Auswertung eines umfangreichen geochemischen Datensatzes aufgeschlüsselt werden.

Die verbesserten numerischen Modelle erlauben eine deutlich realistischere Abschätzung der Gashydratvorkommen als Energieressource, besonders in Oberflächensedimenten, sind aber auch anwendbar auf den gesamten marinen Hydratstabilitätsbereich. Im TP5 wurde dabei insbesondere Wert auf die Verknüpfung von Datensätzen verschiedener meereswissenschaftlicher Disziplinen gelegt (z.B. Geophysik, Autoklav-Kerne). Das verbesserte Prozessverständnis von Seeps in verschiedenen Regionen der Welt und auch geologischen Gegebenheiten ermöglicht somit auch eine profundere Einschätzung von möglichen Auswirkungen des Klimas und der Umwelt auf diese Systeme und ihre Rückkopplungsmechanismen. Die Untersuchung der möglichen Nutzung von Gashydraten als Energieressource und ihre technische Umsetzung ist nun der angestrebte nächste Schritt.

Vorträge:

Linke, P., IFM-GEOMAR, Kiel: „Controls on methane fluxes and their climatic relevance in marine gas hydrate-bearing environments – Introduction of the COMET project. Kick-off-Meeting, Methane in the Geo-/Biosystem, IFM-GEOMAR, Kiel, 10.02.2005.

Linke, P.: Gashydrate – Energiequelle der Zukunft? Naturforschende Gesellschaft, Basel, Schweiz, 06.07.2005.

Linke, P.: Marine gas hydrate research at IFM-GEOMAR: An overview on history and recent developments. International Symposium on Gas Hydrate Technology, Seoul, Korea, 10.11.2005.

Linke P. and the COMET partners: COMET – Controls on methane fluxes and their climatic relevance in marine gas-hydrate-bearing sediments: Introduction and status of the project. Statusseminar Gashydrate 7./8.3.2006, IFM-GEOMAR Kiel

Linke P. and the COMET partners: COMET – Controls on methane fluxes and their climatic relevance in marine gas-hydrate-bearing sediments: Introduction and status of the project. COMET/METRO Projekttreffen 16./17.11.2006, RCOM Bremen

Linke P (2007) Challenges in marine research technology. InWaterTec, Kiel, Germany, 11.10.2007

Linke P (2007) Meereswissenschaften. Zukunft Maritim, Fachkräfte für Innovationen und Zukunft in der maritimen Wirtschaft, Fachkonferenz der IHK Nord, Wismar, Germany, 16.11.2007

Beiträge zu Filmen:

Einige Ergebnisse der COMET-Expeditionen wurden für Fernsehbeiträge verwendet:

SO191-Reise zum Hikurangi Margin ARD Dokumentation „Rache der Ozeane“, Author Detlev Cordts.

MSM1/3 in den Golf v. Cadiz - Deutsche Welle „Methan im Meer“.

AL328 in die Nordsee - NDR am 21.11.2006 „Immer Meer“.

AL328 in die Nordsee - 3SAT – Nano am 11.01.2008 „Blowout in der Nordsee“.

Teilprojekt 1

1. Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen, z.B. des Förderprogramms – (ggf. unter Angabe des Schwerpunkts) – soweit dies möglich ist

COMET repräsentiert ein multidisziplinäres Projekt, das sich direkt auf das vom BMBF geförderte Programm „Methan im Geo-/Biosystem“ (R&D Programm GEOTECHNOLOGIEN) bezieht. Im Vordergrund der Untersuchungen steht die Erfassung der räumlichen und zeitlichen Variabilität der Methanfreisetzung von cold seeps bei verschiedenen Umweltbedingungen. Damit trägt das Teilprojekt zu den folgenden generellen Themen des R&D Programms bei.

Klima: Gashydrate, die im marinen Bereich überwiegend in Kontinentalhängen vorkommen, stellen einen enormen Speicher für Methan dar. Die potentielle Freisetzung von hohen Mengen dieses Treibhausgases spielt möglicherweise eine Rolle im globalen Klimawandel.

Kohlenstoffhaushalt: Methan repräsentiert eine wichtige Kohlenstoffquelle. Freigesetztes Methan kann von Bakterien genutzt werden und wird somit zu einem hohen Maße in den benthischen und pelagischen Kohlenstoffkreislauf eingebracht wobei es zur Bildung speziell angepasster mariner Ökosysteme kommen kann. Ein weiterer Teil des Methans wird im Sediment in Form von Karbonaten gebunden und spielt in der Frühdiagenese mariner Sedimente eine bedeutende Rolle.

Marine Technologie: Innerhalb des Teilprojekts wurden technische Module zur in situ Erforschung des Meeresbodens entwickelt und gefertigt. Dies ist notwendig, um empfindliche Parameter direkt am Meeresboden zu erfassen, ohne dass sich Änderungen von Druck und Temperatur, die bei der konventionellen Probennahme in starkem Maße auftreten, auf die Messergebnisse auswirken. Die technischen Entwicklungen zur Erfassung solch sensibler Parameter basieren auf langjährigen Erfahrungen vorangegangener BMBF-Projekte (z.B. BIGSET, TECFLUX, KOMEX, LOTUS). Ferner wurden diese Entwicklungen in Kooperation mit den mittelständischen Unternehmen Fa. KUM und Fa. Unisense als auch der Fachhochschule Kiel durchgeführt. Bereits während des Projektablaufs wurden einzelne Module in die Produktpalette dieser Firmen aufgenommen. Es zeigte sich, dass das Projekt ideale Ausgangsbedingungen für Technologietransfer und „Erst-Nutzer“-Anwendungen bot. Zukünftig werden diese Entwicklungen auf breiter Basis weiteren Forschungsprojekten auf dem Gebiet der in situ Messung und Mikrosensorik zur Verfügung gestellt werden.

2. Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens, die erreichten Nebenergebnisse und die gesammelten wesentlichen Erfahrungen

Der wissenschaftlich-technische Erfolg des Vorhabens ist vor allem im Verbund mit dem vorangegangenen BMBF Projekt LOTUS TP-1 zu betrachten. Beide Projekte ermöglichten es, eine Reihe verschiedener Seep Lokationen (Hydrat Rücken, Golf von Mexico, Nordsee, Golf von Cadiz, Hikurangi Kontinentalrand) zu untersuchen und miteinander in Beziehung zu setzen. Diese cold seeps sind durch unterschiedliche Ökosysteme als auch durch unterschiedliche Geologie (aktiver Kontinentalrand, Salz-Tektonik, Schlammvulkanismus) geprägt. Erst diese Synopsis der verschiedenen Seep-Lokationen ermöglichte es, regional unterschiedliche Methanemissionen und deren Kontrollfaktoren zu verstehen. Wesentliche Schlussfolgerungen des Projekts sind:

a. in Sedimenten mit geringen Fluidaufstiegsraten verbleibt ein Großteil des von tieferen Reservoirs und sich zersetzenden Gashydraten eingetragenen Methans im Meeresboden und wird dort als Biomasse (Bakterien, Meiobenthos, Makrobenthos) und Karbonat festgelegt.

b. wichtige Parameter, die zur Regulation der Methanfreisetzung von überwiegend durch diffusiven Stofftransport geprägten cold seeps beitragen, umfassen die Verfügbarkeit von Elektronenakzeptoren, insbesondere Sauerstoff. Neben dem anaeroben Methanumsatz deuten Ergebnisse der Hikurangi Expedition darauf hin, dass der aerobe Methanumsatz eine weitere wichtige Senke für Methan darstellt.

c. metazoe Organismen wurden bislang fast nur hinsichtlich ihrer Stellung und Funktion im Nahrungsnetz von „seep“-Ökosystemen betrachtet. Ihr Einfluss auf den mikrobiellen Methanumsatz wurde bislang fast vollkommen vernachlässigt.

Die Ergebnisse von TP-1 deuten darauf hin, dass diese Organismen sehr wichtig für den Stofftransport von gelösten Substanzen und Gasen sind. Weitere Funktionen dieser Organismen sind „geo-engineering“ und „habitat conditioning“ der „seep“-Sedimente. Durch Verklebung der Sedimente und Beeinflussung des bodennahen hydrodynamischen Regimes

und der damit verbundenen Änderung des Partikeleintrags nehmen diese Organismen direkten Einfluss auf die Stabilität und Permeabilität der Sedimente. Dies hat enorme Konsequenzen für den Stofftransport von Gasen und anderen gelösten Komponenten durch die Sedimentmatrix. Weitere Auswirkungen betreffen die Aktivität von mikrobiellen Lebensgemeinschaften und damit den Methanhaushalt dieser „seep“-Sedimente. Hohe Abundanzen von Wurmröhren, die über die Sedimentoberfläche hinausragen (vgl. Golf v. Cadiz, Hikurangi), resultieren ferner in der Anhebung der diffusiven Grenzschicht über die Sedimentoberfläche. Dies hat eine Verlangsamung des Stofftransports entlang der Sedimentwassergrenzschicht zur Folge. Durch erhöhte Verweilzeiten von gelösten Substanzen und Gasen innerhalb dieser Grenzschicht stehen diese Komponenten dem mikrobiellen Umsatz länger zur Verfügung. Nicht zuletzt sind diese Organismen (vgl. Golf v. Cadiz) in der Lage, zusätzliche Habitate für mikrobiologische Lebensgemeinschaften und eukaryote Kleinstorganismen zu schaffen und nehmen dadurch ebenfalls indirekt Einfluss auf den Methanumsatz und die Emission dieser Sedimente.

d. während der Hikurangi Expedition konnte erstmals die Besiedelung stark Methan-emittierender „Seep“-Sedimente durch heterotrophe Metazoen beobachtet werden. Möglicherweise wurde hier eine Erstbesiedelung von „seeps“ durch metazoe Organismen beobachtet. Dies bringt den bislang fast vollkommen vernachlässigten Aspekt der zeitlichen Entwicklung von „Seep“-Ökosystem und die damit verbundene Effizienz Methan im Meersboden zu festzulegen in den Vordergrund.

e. In der Gesamtheit stellen diese Lebensgemeinschaften und deren Interaktion untereinander und mit dem Sediment ein effizientes Filter gegenüber Methan dar, bevor es in die Wassersäule gelangt. Bei der Evaluierung eines sich zukünftig ändernden Ozeans und der damit verbundenen Konsequenzen für den globalen Methankreislauf sollte die Interaktion der verschiedenen benthischen Großgruppen (z.B. Mikrobenthos, Protozoen, Meio-, Makrobenthos) untereinander und ihrem Habitat mehr als bislang in Betracht gezogen werden.

Technologisch sind folgende wesentliche Ergebnisse hervorzuheben:

a. die Observatorien haben sich als zuverlässige Plattformen zur Erfassung von in situ Stoffflüssen erwiesen. Die elektronische Steuerung dieser Plattformen wurde der sich fortwährend erhöhenden Komplexität der Observatorien angepasst.

b. das Gasaustauscher-System zur Aufrechterhaltung der Sauerstoffkonzentration erlaubt erstmals längerfristige Stoffflussmessungen unter natürlichen Bedingungen. Ferner erlaubt dieses Gerät die experimentelle Beeinflussung des Sauerstoffregimes innerhalb der benthischen Messkammern. Somit können redox-sensitive Prozesse der Bodengrenzschicht unter in situ Bedingungen untersucht werden.

c. die permanente Entwicklung der Profilier- und Injektionseinheit führte zu marktreifen Miniaturverstärkereinheiten für Mikrosensoren sowie einer Datenlogger- und Kontrolleinheit inklusive der entsprechenden Software. Ferner wurde schrittweise eine Positionierungseinheit entwickelt, die es erlaubt, Sensoren und Injektionslanzen entlang drei räumlicher Achsen zu bewegen.

3. Fortschreibung des Verwertungsplans

Die in TP-1 erarbeiteten Ergebnisse werden direkt in Projekte, die sich mit dem Methanfreisetzung mariner Sedimente beschäftigen einfließen. Dies umfasst die 3. Phase des SFB 574 sowie zwei von der Industrie geförderte Projekte, die den Methanausstrom in der südlichen Nordsee (Förderung durch Wintershall) und im West Nil Delta (Förderung durch RWE-DEA) untersuchen.

Die technischen Module werden in den oben genannten Projekten eingesetzt werden. Ferner wird insbesondere die Profilierungseinheit und das Gasaustauscher System in dem Anfang 2008 gestartetem SFB 754 und dem EU Projekt HYPOX als Schlüsseltechnologie eingesetzt werden. Beide Projekte untersuchen die Auswirkungen sich ändernder Sauerstoffkonzentrationen im Bodenwasser auf den Stickstoffspeziation und -umsatz in Sedimenten.

Zudem sollen die Observatorien zu Monitoringzwecken von CO₂ aus Sedimenten eingesetzt werden. Hierbei steht vor allem der Aspekt der Überwachung von CO₂-Emission aus angedachten submarinen geologischen CO₂-Lagerstätten im Vordergrund.

Wie oben bereits erwähnt, fanden die technischen Entwicklungen dieses Projekts bereits Eingang in das Produktsortiment der Fa. Unisense. Weiterhin liegen erste Anfragen ausländischer Universitäten bei der Fa. K.U.M. zum Nachbau des Gasaustauschersystems vor. Somit ist die wissenschaftliche und technische Anschlussfähigkeit als auch die Erfolg versprechende Weiterverwertung der wissenschaftlichen Ergebnisse möglich.

4. Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben.

Alle begonnen Arbeiten haben zu einer Lösung geführt.

5. Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer

-

6. Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung

Sowie die Ausgaben- als auch der Zeitplan erfolgte nach den Vorgaben des Projektantrags. Aufgrund des nicht bewilligten Projekt-Ingenieurs ist es zu Verzögerungen in der Entwicklung der Profilier- und Injektionseinheit gekommen. Beim Einsatz eines Prototypen wurde eine Steuer-Einheit irreparabel beschädigt, somit konnten während der SO-191 (Neuseeland) keine in situ Messungen durchgeführt werden. Dieser Ausfall konnte weitestgehend durch entsprechende ex-situ Messungen kompensiert werden. Im weiteren Verlauf des Projekts wurde ein verbesserter Prototyp der Profilier- und Injektions-Einheit gefertigt und steht zukünftigen Vorhaben zur Verfügung.

Teilprojekt 2 (IFM-GEOMAR und TUHH)

Die Arbeiten folgten weitestgehend der im Antrag avisierten Darstellung, für die der Bezug zu den förderpolitischen Zielen dargestellt wurde. Die in Bezug auf das Vorhaben GRAL durchgeführten Ergebnisse zur Steiggeschwindigkeit von CO₂-Tropfen erwiesen sich als Glücksfall. Zum einen stehen die Daten in Kontext zu den förderpolitischen Zielen in Zusammenhang mit der Entwicklung von Technologien zur CO₂-Minderung; zum anderen erlaubten die Daten in Zusammenhang mit den (avisierten) Daten zum Methan die Entwicklung einer universellen Modellierung der Steiggeschwindigkeit hydratummantelter deformierbarer Gase und Flüssigkeiten. Die wissenschaftlich-technologischen Ergebnisse sind unter II-1 ausführlich dargestellt. Im Rahmen des IFM-GEOMAR Leistungspakets sind hier insbesondere zu nennen:

- Nachweis der Diffusionskontrolle der Hydratlösung in untersättigten Lösungen
- Quantifizierung der Abhängigkeit der Lösungskinetik von der Bodenschubspannung
- Entwicklung einer experimentell gestützten Formulierung der Aufstiegsgeschwindigkeit hydratbildender Gase
- Interpretation der Lösungskinetik von Methanblasen innerhalb des HSF unter Rückführung auf theoretisch unterlegte Parametrisierung und Einbindung in ein Modell der Gasblasenausbreitung

Die wissenschaftlichen Arbeiten sind klar im Bereich der Grundlagenforschung zu sehen und daher nicht direkt patentrechtlich oder wirtschaftlich verwertbar. Allerdings wurden große Teile der experimentellen Daten sehr schnell in Algorithmen bzw. Anpassungen von Modellen integriert, die für die Vorhersage des Verhaltens von Gasen in der Hydratstabilitätszone, etwa für Risiko- oder Umweltfolge-Abschätzungen, genutzt werden können. Die immensen technologischen Fortschritte sind überwiegend auf Arbeiten der TUHH beruhend und dort dargestellt. Sowohl die technologische Weiterentwicklung wie auch die dargestellte wissenschaftlichen Nutzungsmöglichkeiten machen eine weitere Förderung der Drucktechnologie und wissenschaftlichen Anwendung wünschenswert.

Einige technologische Ansätze führten bislang nicht zu einer Lösung, wie das Gegenstrommodul (siehe II-1) oder auch eine Konstruktion zur Überführung diskreter, gut definierter Hydratproben. Letzteres wurde durch die Durchführung der Experimente an einer Hydratgrenzfläche mit umgekehrtem Mikrokosmos weitestgehend unnötig. Die Etablierung eines Gegenstrommoduls erscheint, wenn unter den Dimensionsvorgaben der DLII überhaupt möglich, nur mit Konstruktionsaufwand unter Berechnung der Hydrodynamik möglich. Über diese Möglichkeit wurde jüngst an der TUHH diskutiert, da einige wissenschaftliche Fragestellungen die Verfügbarkeit eines solchen Moduls sehr wünschenswert machen.

Die technologischen und wissenschaftlichen Ergebnisse sind bzw. werden derzeit publiziert und damit die Visibilität für die z.Zt. noch eher akademisch interessierten potentiellen Nutzer gewährleistet.

Die wesentlichen Teilziele wurden erreicht. Abweichungen von der Ausgangsplanung bzw. Verschiebungen im Arbeitsplan wurden in den Zwischenberichten sowie teilweise unter II1 in den Berichten von TUHH und IFM-GEOMAR dargelegt.

Teilprojekt 3

Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen.

Durch die Anwendung verbesserter Paläo-Proxies in methangenerierten Karbonaten als natürliche Geo-Archive zur Rekonstruktion vergangener Umweltbedingungen hat das Teilprojekt einen wichtigen Beitrag zu dem Themenschwerpunkt „Klimawirksamkeit von Methan aus Gashydraten“ geleistet.

Wissenschaftlich-technisches Ergebnis des Vorhabens, erreichte Nebenergebnisse und gesammelte wesentliche Erfahrungen.

Die grundlegende Voraussetzung Probenmaterial verschiedenster geologischer Systeme und Regionen (s. II-A) in die Studie mit einzubeziehen wurde über direkte Projekthinhalte und die in I-5 genannten Kooperationen erzielt.

Detaillierte, hochauflösende geochemische Daten von Chemoherm-Karbonaten (s. II-B) und die Rekonstruktion von Paläo-Aktivitäten von „cold vent“ Systemen am Hydratrücken (Oregon) wurde zu Beginn des Projektes als Grundlage eigener Arbeiten und analytischer Neuausrichtungen in Kooperation mit der ETH-Zürich erzielt (s. I-5). Die Aufgabenstellung verschiedene Präzipitations- und somit Aktivitätsphasen von „cold-seep“ Systemen geochemisch zu detektieren und zur Definition charakteristischer Elementverteilungsmuster beizutragen wurde somit erfolgreich bearbeitet (s. II-B).

Die Einführung der Laser-Ablation-MC-ICP-MS Geochronologie und Isotopenanalytik war analytischer Hauptbestandteil des Projektes um hochauflösend Archive der Fluidfreisetzung am Meeresboden untersuchen zu können (s. II-C). Es wurde ein für die speziellen Projektanforderungen geeigneter Prototyp eines Laserablationssystems gefunden und die Kopplung mit dem bestehenden MC-ICP-MS in 2-stufiger Modultechnik durchgeführt (s. II-C-1). Nach der ersten Konfiguration und methodischen Verifizierung (s. II-C-1) wurde durch die Entwicklung eines innovativen, präzisionsoptimierten Auswerte Verfahrens für LA-Isotopenmessungen (s. II-C-2) die Basis für die neue in-situ U-Th-Datierungsanalytik und ein projektübergreifender Beitrag erarbeitet. Erstmals konnten somit die U-Th Laser-Ablation-MC-ICP-MS Geochronologie zur hochaufgelösten Rekonstruktion der Freisetzung methan-reicher Fluide an fokussierten Austrittsstellen am Meeresboden eingesetzt (s. II-C-3) und ein Meilenstein der Projektaufgaben erfüllt werden. Eine Grundvoraussetzung für Laserablations-Geochronologie ist die Kontrolle von Standards und Kontrollproben durch konventionelle Analyse kleinster Probenmengen. Parallel zur Laseranalytik waren dringend erforderliche Optimierungen im Bereich der konventionellen Methodik zu erzielen (s. II-C-4).

Zur Aufgabenstellung neue isotopengeochemische Proxies zur Rekonstruktion der Bildungsbedingungen von Karbonaten in „cold-seep“ Systemen zu entwickeln hat die Mitwirkung an der Kalibration und Anwendung der stabilen $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnisse in Kaltwasserkorallen zur Temperatur-rekonstruktion der bodennahen Wassersäule beigetragen und durch erste Anwendungen auf „cold-seep“ Karbonate sowie erste Laserablationsmessungen völlig neue Perspektiven eröffnet (s. C-II-5).

Als projektübergreifender Beitrag in Richtung Isotopengeochemie von Fluidsystemen wurde eine neuen LA-MC-ICP-MS Methode zur Bestimmung von Cl-Isotopenverhältnissen ($\delta^{37}\text{Cl}$) entwickelt und hat zur allgemeinen Aufgabenstellung im COMET-Projekt neue geochemische und isotopengeochemische Proxies zur Charakterisierung von „cold-seep“ Systemen zu entwickeln innovativ und erfolgreich beigetragen (s. II-C-6).

Im Bereich Biogeochemie stand die Korrelation von Biomarkersignaturen mit Mineralphasen und Elementverteilungsmustern im Vordergrund (s. II-D-1) und wurde mit dem „Downsizing“ der Biomarkeranalytik (s. II-D-2) erfolgreich abgeschlossen.

Der zentrale Bereich des Projektes lag in der Geochronologie von „cold-seep“ Karbonaten (s. II-E-1b und II-E-2) und Organismen (s. E-1a) verschiedenster geologischer Systeme und Regionen (s. II-E-2), auf kurzen (s. II-E-1) wie auf langen Zeitskalen (s. II-E-2) und in bisher unerreichter Auflösung (s. II-C-3). Insbesondere im geochronologischen Bereich wurde durch die Kombination von hochauflösenden Detailstudien und überregionalen Vergleichen ein wesentlicher Beitrag zur zentralen Aufgabenstellung des Teilprojektes, der Rekonstruktion von Paläoaktivitäten von cold-seep Systemen während der letzten 200 ka und der Untersuchung kontrollierender Prozesse, erfolgreich beigetragen.

Darüberhinaus wurde ein umfassender Datensatz erarbeitet, der für zukünftige Projekte als Referenzarchiv von „cold-seep“ Aktivitätsphasen eingesetzt und entsprechend erweitert werden kann.

Fortschreibung des Verwertungsplans.

Es gehen aus dem Projekt keine Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen hervor. Direkte wirtschaftliche Erfolgsaussichten sind nicht zu erwarten. Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende sind im Sinne einer wissenschaftlichen Auswertung mit anschließenden Publikationen erfahrungsgemäß über einen Zeitraum von ca. 2 Jahren weiterhin zu erwarten. Eine direkte Nutzung für öffentliche Aufgaben oder Datenbanken ist bisher nicht vorgesehen oder absehbar. Wissenschaftliche Anschlussfähigkeit an andere Projekte besteht im Forschungsbereich der Treibhausgasfixierung in marinen Systemen, dem Thema Ozeanversauerung und -erwärmung im Exzellenz Verbund „Ozean der Zukunft“, dem SFB-574 zur Dynamik und den Stoffumsetzen von „Fluiden und Volatilen in Subduktionszonen“ und dem SFB 754 zu „Klima-Biogeochemischen Wechselwirkungen im tropischen Ozean“. Darüberhinaus findet die aus dem Projekt gewachsene analytische Expertise Anwendung im Bereich der Erforschung von grundlegenden Prozessen der Biomineralisation und der hierfür erforderlichen Mitteleinwerbung.

Arbeiten die zu keiner Lösung geführt haben.

Alle durchgeführten Arbeiten haben direkt zum Fortschritt des Projektes beigetragen.

Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer.

Die vorliegenden Ergebnisse stehen nach Veröffentlichung zur Verfügung. Eine vorgezogene Freigabe ist nicht angestrebt und erscheint auch nicht erforderlich.

Einhaltung der Ausgaben und Zeitplanung.

Wie unter I-2 und I-3 bereits erläutert, sind technisch-analytisch und personell bedingte Änderungen im Verlauf des Projektes vorgenommen worden, um neue Forschungsmöglichkeiten umsetzen und trotz hausinterner Stellenwechsel kontinuierliche Fortschritte im Projekt gewährleisten zu können. Der Ausgabenplan wurde dabei grundsätzlich eingehalten.

Eine darüber hinausgehende Verlängerung der Teilprojektdauer wurde erforderlich aufgrund der Tatsache, dass die Durchführung der Forschungsfahrt SO191 erst zu einem sehr späten Projektzeitraum möglich war. Dieses Teilprojekt ist aber auf die komplexe Nachbearbeitung des Probenmaterials in Speziallaboren angewiesen. Der zeitliche Nachlauf war dementsprechend größer anzusetzen als in Teilprojekten mit on-board Datengewinnung.

Teilprojekt 4

Beitrag zu den förderpolitischen Zielen des Förderprogramms

Das Teilprojekt trägt mit seinen Untersuchungen zum Schicksal des Methans (Freisetzung, Budgetierung, Transportrouten) in der Wassersäule und der möglichen Kopplung mit der Atmosphäre unmittelbar zum Thema Klima des Förderprogrammes bei. Darüberhinaus wurden in dem Teilprojekt technische Module und Verfahren zur in-situ Detektion und Erfassung von Gasblasen und gelösten Gasen entwickelt bzw. verfeinert, die eine wesentliche Grundlage für die Arbeiten der anderen Teilprojekte, aber auch künftiger nationaler und internationaler Projekte haben werden.

Wissenschaftlicher und technischer Erfolg des Vorhabens

TP4 beteiligte sich an allen 4 COMET-Expeditionen und leistete durch seine kartierenden Arbeiten einen wesentlichen Beitrag zum Auffinden von Methanquellen am Meeresboden und bildete damit die Grundlage für die Arbeiten der anderen Teilprojekte. Von besonderer Bedeutung für das Teilprojekt waren dabei die beiden ALKOR-Reisen (259 und 290) zu den Methanquellen in der Nordsee. Eine intensiviertere Auswertung der GasQuant und Multibeam-Daten der Alkor-Reisen führte zu einem tieferen Verständnis von Multibeam-Systemen und der Detektion von Gasblasen in der Wassersäule. So konnte erstmalig gezeigt werden, dass mittels einer speziellen Datennachbearbeitung auch in konventionellen Multibeam-Datensätzen Gasblasen in der Wassersäule entdeckt werden können. Des Weiteren wurden zur Nachbearbeitung der GasQuant-Daten neue Methoden entwickelt, welche die Datenqualität und deren Visualisierung entscheidend verbessern. Die Nachbearbeitung der Singlebeam-Daten ergab eine Vielzahl von Gasaustrittsstellen in der Nordsee sowie erste Hinweise auf freies Gas an den beiden Schlammvulkanen Captain Arutyunov und Mercator im Golf von Cadiz. Ein Highlight in der Beprobung der Wassersäule gelang mit dem Tauchboot JAGO während der Alkor-Reise 290. Hierbei konnten einzigartige Beobachtungen sowie Beprobungen am Boden eines Blowout-Kraters verwirklicht werden, dessen Gasblasen kontinuierlich bis zur Wasseroberfläche aufsteigen. Die gemessenen Methankonzentrationen in der Gasphase bestätigen in überzeugender Übereinstimmung theoretische Berechnungen zum sogenannten „gas stripping effect“ während des Gasblasenaufstiegs.

Ferner stellte die Expedition SO191 zu den bislang kaum erforschten Methanquellen am Hikurangi Kontinentalrand ein Highlight für das Teilprojekt dar. Auf dieser Expedition konnte eine ganze Reihe neuer Methanquellen identifiziert und geochemisch charakterisiert werden. Diese Expedition konnte durch die Vorarbeiten von Dr. Jens Greinert, der über ein Marie Curie Stipendium am RCMG in Belgien den Brückenschlag nach Neuseeland herstellte, in optimaler Weise vorbereitet werden. Ebenso wurde durch seine Initiative auch die Idee eines Sonderbandes in Marine Geology zur Publikation der Arbeiten am Hikurangi Margin umgesetzt. Durch die Arbeiten des TP4 war es möglich, die nötige Datenbasis für die Modellierung der Massenbilanzen in TP5 zu liefern und den wenig verstandene Freisetzung, den Transport und die Lösung von Methanblasen auf ihrem Weg durch die Wassersäule zusammen mit TP2 zu untersuchen.

Der Finanzierungs- und Zeitplan konnte weitestgehend eingehalten werden. Die noch ausstehende Kalibrierung des GasQuant-II Systems der Fa. L-3 communications ELAC Nautik GmbH wird zu einem späteren Zeitpunkt nachgeholt.

Die Ergebnisse dieses Teilprojektes fließen unmittelbar in ein Industrie-gefördertes Projekt zur Untersuchung der Fluid- und Gasfreisetzung in der südlichen Deutschen Nordsee (SDNS), in die Arbeiten des SFB 574 sowie in ein Teilprojekt des BMBF-Projektes SUGAR ein. Darüberhinaus hat sich durch die Kooperation mit Prof. Ross Chapmann (UVIC Canada) das Interesse an dem GasQuant System verstärkt und es wurde von Seiten des NEPTUNE steering committees beschlossen, GasQuant in den künftigen Einsatzplan des weltgrößten verkabelten Observatoriums zu integrieren.

Teilprojekt 5

Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen

Die verbesserten numerischen Modelle erlauben eine deutlich realistischere Abschätzung der Gashydratvorkommen als Energieressource, besonders in Oberflächensedimenten, sind aber auch anwendbar auf den gesamten marinen Hydratstabilitätsbereich. Im TP5 wurde dabei insbesondere Wert auf die Verknüpfung von Datensätzen verschiedener meereswissenschaftlicher Disziplinen gelegt (, z.B. Geophysik, Autoklav-Kerne, s. Abschnitt II). Das verbesserte Prozessverständnis von Seeps in verschiedenen Regionen der Welt und auch geologischen Gegebenheiten ermöglicht somit auch eine profundere Einschätzung von möglichen Auswirkungen des Klimas und der Umwelt auf diese Systeme und ihre Rückkopplungsmechanismen. Die Untersuchung der möglichen Nutzung von Gashydraten als Energieressource und ihre technische Umsetzung ist nun der angestrebte nächste Schritt (s. "3. Fortschreibung des Verwertungsplans").

Das wissenschaftlich-technische Ergebnis des Vorhabens, die erreichten Nebenergebnisse und die gesammelten wesentlichen Erfahrungen,

Ein wesentliches Ergebnis dieses Teilprojektes ist die erfolgreiche Prozess-orientierte Modellierung verschiedener Typen von "cold seeps". Dies umfasst reine Gas-Seeps, wie im Okhotskischen Meer und am Hikurangi Margin vor Neuseeland, sowie Vents, die durch Fluid-Ausstrom dominiert sind, wie an den Schlammvulkanen im Golf von Cadiz als auch Seeps im Golf von Mexiko. Es ist zudem ein neuer Weg beschritten worden, um zu einer besseren quantitativen Abschätzung von Ausstromraten, Methanemissionen an Seeps und Schlammvulkanen und Gashydratmengen zu kommen, indem flächige geophysikalische, CTD-basierte und geochemische Datensätze miteinander kombiniert werden. Dies kann z.B. mittels eines geographischen Informationssystems (GIS) als auch durch einfachere geostatistische Verfahren (Gridding, Triangulation etc.) erfolgen. Weiterhin konnte erfolgreich die Herkunft und Genese von Fluiden an Seeps im Golf von Mexiko und Schlammvulkanen im Golf von Cadiz durch Erhebung und Auswertung eines umfangreichen geochemischen Datensatzes aufgeschlüsselt werden. Im Golf von Cadiz hat sich insbesondere die Methode über Li-Isotopie als hilfreich erwiesen. Die Details der einzelnen Ergebnisse sind in Abschnitt II dargestellt.

Fortschreibung des Verwertungsplans

Die in TP5 erarbeiteten Erkenntnisse und Modelle werden direkt in verschiedene Teilprojekte des vom BMBF und BMWi geförderten Verbundprojektes SUGAR einfließen. Schwerpunkt dieses Projektes ist es, Strategien und Techniken zum Abbau von natürlichen marinen Methanhydratlagerstätten zu entwickeln. Dies umfasst die gesamte Wertschaffungskette, von Exploration über Abbau bis hin zum Transport. Am Verbundprojekt SUGAR sind verschiedene Firmen der offshore Exploration, Beckenmodellierung, Erdgasförderung und -verteilung sowie des Schiffbaus beteiligt. Die Laufzeit ist auf 6 Jahre angelegt. Die in TP5 entwickelten numerischen Modelle bilden die Grundlage der in SUGAR zu entwickelnden Software-Pakete zur Hydratlagerstättenbildung (SUGAR TP-A4) und des Reservoirverhaltens beim Abbau (SUGAR TP-B1). Desweiteren werden die in TP5 gewonnenen Erkenntnisse auch in die in SUGAR TP-B2 zu konzipierenden Abbau-Techniken und deren Untersuchung in Hochdruck-Versuchen einfließen. Während der Laufzeit des Projektes COMET wurden keine Erfindungen oder Schutzrechte angemeldet. Hiermit ist aber in der Fortsetzung durch das Projekt SUGAR zu rechnen.

Zudem lassen sich die in TP5 gewonnenen Erkenntnisse auf Fragen und Problematiken bei der Speicherung von CO₂ in marinen Sedimenten und geologischen Formationen anwenden, z.B. in Bezug auf die Generierung von künstlichen Fluidaustrittsstellen als Folge der Injektion des überkritischen CO₂, der Wechselwirkung des CO₂ mit den Sedimenten bzw. Gesteinen sowie der Bildung von CO₂-Hydraten in marinen Sedimenten als Alternative zu der bislang angedachten überkritischen Speicherung in tiefen geologischen Formationen. Hierzu sind Projekte am IFM-GEOMAR angelaufen, die zu 100% von der deutschen Gasindustrie gefördert werden.

Somit ist sowohl die wissenschaftliche, technische und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit als auch eine Erfolg versprechende Verwertung der gewonnenen Erkenntnisse möglich.

Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Alle begonnenen Arbeiten haben zu einer Lösung geführt.

Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer - z.B. Anwenderkonferenzen (Angaben, soweit die Art des Vorhabens dies zulässt)

-

Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung

Die beantragte Höhe der Ausgaben wurde nicht überschritten und auch der beantragte Zeitplan wurde eingehalten (s. I.3). Lediglich die Veröffentlichung einiger Teilergebnisse in internationalen Zeitschriften wird derzeit abgeschlossen (s. II.6.a).

Teilprojekt 1: Controls on fluxes and benthic turnover rates across the sediment water boundary layer: the efficiency of the benthic filter (CONTUR)

Zuwendungsempfänger: Dr. Olaf Pfannkuche, Dr. Peter Linke

1. Aufgabenstellung

In „cold seep“ Sedimenten, die durch diffusiven und geringen Porenwassertransport gekennzeichnet sind, repräsentiert die mikrobielle Methanotrophie eine bedeutende Senke für Methan. Dieser mikrobielle aerobe und anaerobe Methanumsatz ist in ein komplexes Netzwerk biogeochemischer Prozesse eingebettet, das ein bedeutendes Filtersystem für Methan darstellt, bevor ein Teil in die Wassersäule abgegeben wird und es hierdurch potentiell in die Atmosphäre gelangen kann.

Einzelprozesse dieses „benthischen Filters“, insbesondere die anaerobe Methanoxidation, wurden an verschiedenen Standorten, die durch hohen Methaneintrag charakterisiert sind, intensiv untersucht. Die Quellstärke als auch die Funktionsweise zur Regulation der Methanfreisetzung dieser sogenannten „cold seep“ Ökosysteme ist bislang jedoch noch wenig verstanden und kaum erforscht. Direkte in-situ Messungen der Methanemission existieren bisher noch wenig.

Aufgabenstellung dieses Projektes war es, den Methanfluss entlang der Sediment-Wasser Grenzschicht an verschiedenen „seep“-Standorten mit unterschiedlichen Umweltbedingungen zu quantifizieren. Ferner war es Ziel, die Prozesse zu identifizieren, die am Methanumsatz in der benthischen Grenzschicht beteiligt sind. Im Vordergrund dieser in-situ Untersuchungen standen die neuartigen benthischen Observatorien FLUFO (Fluid Flux Observatory) und BIGO (Biogeochemical Observatory). FLUFO ist geeignet, um den Methanausstrom sowohl in der gelösten- als auch in der Gasphase zu messen. Ferner dient dieses Observatorium der Erfassung des Fluidausstroms und der physikalischen Steuerparameter. BIGO ist für den Einsatz in seep Sedimenten mit geringen Fluidausstromgeschwindigkeiten geeignet. BIGO ermöglicht es, längere Stoffflussmessungen unter natürlichen Umweltbedingungen bei Aufrechterhaltung der natürlichen Bodenwassersauerstoffkonzentration durchzuführen.

2. Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Wesentliche Voraussetzungen zur Durchführung des Projekts waren zwei Expeditionen zu Methanausstromgebieten mit oberflächennahen Gashydraten. Diese Expeditionen umfassen eine Forschungsreise im April-Mai 2006 mit dem FS M.S. Merian zu Schlammvulkanen des Golf von Cadiz (MSM 1/3) sowie eine Expedition zu bislang kaum untersuchten „seeps“ des Hikurangi Kontinentalrandes vor Neuseeland mit FS Sonne (SO 191, Februar-März 2007). Ferner wurde 2005 eine Forschungsfahrt (AL259) zu Methanquellen in der Nordsee durchgeführt. Die während dieser Expeditionen gewonnenen biogeochemischen Daten, die zu einem großen Teil unter in-situ Bedingungen erhoben wurden, haben für das Projekt eine wichtige Grundlage geschaffen, um die Dynamik und Stärke der Methanfreisetzung von „cold seeps“ unter verschiedenen Umweltbedingungen zu verstehen.

Technologisch basiert das Projekt auf der Verfügbarkeit der benthischen Observatorien FLUFO und BIGO. Beide Observatorien wurden zur in situ Erfassung der Methanemission unter verschiedenen Umweltbedingungen entwickelt und erfolgreich eingesetzt. FLUFO dient zur Erfassung der zwei-phasigen Methanfreisetzung (freies Gas, gelöstes Methan) bei hohen advektiven Fluidausstromgeschwindigkeiten. BIGO dient zur Messung der Methanfreisetzung aus seep-Sedimenten, die durch diffusiven Stofftransport bis hin zu geringen Fluidaufstiegsraten charakterisiert sind. Ferner basiert die Durchführung des Projekts auf den wissenschaftlichen Erkenntnissen und technologischen Entwicklungen der vorangegangenen BMBF Projekte „LOTUS“ und „TECFLUX“. Weiterhin haben kooperierende Projekte, insbesondere das BMBF Projekt „MUMM“ (MPI Bremen), wichtige Daten und Erkenntnisse für das Gelingen des Teilprojekts erbracht.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Planung und Ablauf des Vorhabens war in Übereinstimmung mit den Vorgaben des Projektkoordinators (s. Bericht des Koordinators) und des Projektantrags.

Technologischer Bestandteil des Teilprojekts war die Entwicklung und Fertigung einer Injektions- und Profiliereinheit zur Erfassung von Mikro-Gradienten von Sauerstoff, Sulfid und

pH in Sedimenten. Der beantragte Projekt-Ingenieur wurde nicht genehmigt, daher konnte die Profilier- und Injektionseinheit nicht innerhalb des vorgegebenen Zeitrahmens gefertigt und getestet werden. Von dieser Einschränkung war das wissenschaftliche Programm der Expedition in den Golf von Cadiz und Hikurangi Kontinentalrand nur zu einem geringen Teil betroffen. Profilierende Messungen wurden in Sedimentkernen ex situ durchgeführt, somit konnten die im Antrag gestellten Fragestellungen weitestgehend verfolgt werden. Ein Prototyp der Profiliereinheit stand während der Hikurangi Expedition (SO191) zur Verfügung. Dieser wurde jedoch durch einen Wassereintritt in die Steuereinheit beschädigt. Im Rahmen einer Diplomarbeit (David Harms, FH Kiel) wurde im weiteren Verlauf des Projekts eine Studie für den Neubau der Profiliereinheit durchgeführt. Basierend auf dieser Studie konnte in Kooperation mit dem von RWE-DEA geförderten Projekt „West Nil Delta“ der Neubau dieser Profiliereinheit 2007/08 realisiert werden. Dieser Neubau enthält wesentliche technische Komponenten, die innerhalb des Teilprojekts entwickelt wurden.

Gegenwärtig werden die Ergebnisse der Expeditionen zur Publikation vorbereitet. Hierbei steht die Publikation eines Sonderbandes zu den Ergebnissen der SO191 Expedition in der Fachzeitschrift „Marine Geology“ im Vordergrund.

Schlüssel-Aktivitäten des Teilprojekts können wie folgt zusammen gefasst werden. Für Details s. die entsprechenden Jahresberichte.

2005

- Aufarbeitung der Geochemie der cold-seeps des nördl. Golf von Mexiko.
- Diplomarbeit zum Meiobenthos dieser cold seeps (Kirstin Krieger). Diese Diplomarbeit leistet einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis des Kohlenstoffflusses durch meiobenthische „seep“-Lebensgemeinschaften.
- Durchführung einer Expedition zu Methanausstromgebieten in der Nordsee (Fladengrund u. Tommeliten, AL259, s. Fahrtbericht Pfannkuche 2006). Auf dieser Fahrt wurde die zeitliche und räumliche Variabilität der Methanemission dieser Methanausstromgebiete untersucht.
- Entwicklung einer Profilier-Einheit zur Erfassung von kleinskaligen Gradienten von O_2 , HS^- , und pH in Sedimenten. Hierfür wurden in Kooperation mit der dänischen Fa. Unisense eine Steuer- und Datenspeichereinheit gefertigt. Diese Entwicklung beinhaltet ferner die Konstruktion von Miniverstärkern zur Signalerfassung von Mikrosensoren und Weiterleitung an die Steuereinheit.
- Weiterentwicklung eines Gasaustauschersystems (BIGO). Mit diesem System soll bei längeren Messungen der Sauerstoffverbrauch der in den benthischen Kammern eingeschlossenen Lebensgemeinschaft kompensiert werden.

2006

- Vorbereitung und Durchführung der MSM 1/3 Expedition zu den Schlammvulkanen des Golf von Cadiz (Bonjardim, Captain Arutyunov, Carlos Ribeiro, Mercator, Meknes, Porto). Hauptarbeitsgebiet stellte der Schlammvulkan Captain Arutyunov in einer Wassertiefe von 1320 m dar.
- Erfolgreicher Einsatz eines neuartigen Gasaustauschersystems zur Aufrechterhaltung der Sauerstoffkonzentration in den benthischen Kammern.
- Erfolgreicher Einsatz des FLUFO-Moduls-2, welches von Mitarbeitern der TUHH und der Firma Meerestechnik Bremen entwickelt wurde (s. Bericht der TUHH).
- Erfolgreiche erste Tests mit den Miniverstärkern in Verbindung mit der Datenspeichereinheit zur Erfassung von Mikrogradienten in Sedimenten.
- Die Weiterentwicklung von Steuereinheiten der benthischen Observatorien wurde bis zur Expedition in den Golf von Cadiz abgeschlossen. Während dieser Forschungsreise wurden diese Steuereinheiten erfolgreich eingesetzt und garantierten den reibungslosen Ablauf der aufwendigen in situ Messungen.

2007

- Forschungsexpedition SO191 zu den bislang noch kaum erforschten Methanausstromgebieten entlang des Hikurangi Kontinentalrands vor Neuseeland.
- Nach Abschluss der SO191 Expedition bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt: Durchführung noch ausstehender geochemischer Analysen; Vorbereitung der Ergebnisse zur Publikation.

4. wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Der wissenschaftliche und technische Stand wurde detailliert im Antrag sowie in den einzelnen Jahresberichten dargestellt. Daher soll im Folgenden nur eine kurze Zusammenfassung gegeben werden.

Für die Aufstellung gesicherter regionaler Methanbudgets als auch zur Abschätzung des Rückhaltevermögens von „cold seep“ Sedimenten von Methankohlenstoff sind direkte in situ Messungen dringend erforderlich. Bislang wurde die Emission von Methan in die bodennahe Wassersäule indirekt über den Umsatz von Methan in der Sedimentsäule, die ex situ mittels Tracer-Techniken bestimmt wird und anhand der Modellierung von Porenwassergradienten abgeschätzt (Boetius et al. 2000, Haese et al. 2003, Niemann et al. 2006, Luff & Wallmann 2003, Joye et al. 2004, u.a.). Heeschen et al. (2005) erfassten für den Hydratrücken vor Oregon die regionale Methanemission basierend auf Messungen in der Wassersäule. Um die Methanfreisetzung eines Schlammvulkans vor Costa Rica zu berechnen, setzten Mau et al. (2006) video-gestützte Kartierungen von „seep“-Habitaten in Bezug zu Methanemissionsraten, die für ähnliche Habitate anderer geographischen Regionen publiziert wurden. Aufgrund der kaum verfügbaren Technologie zur in situ Erfassung der Methanfreisetzung liegen bisher nur wenige regional begrenzte Einzelmessungen für wenige „cold seeps“ vor.

Insbesondere unsere Arbeitsgruppe hat in den vergangenen Jahren grundlegende in situ Messungen am Hydrat Rücken (Linke et al. 2004, Sommer et al. 2006), gashydrathaltigen Sedimenten des nördlichen Golf von Mexico, und an einem Schlammvulkan vor Costa Rica (Linke et al. 2005) durchgeführt. Weitere Methanemissions- und Fluidausstrommessungen wurden am Hydratrücken von Kooperationspartnern der Universität Oregon gewonnen (Torres et al. 2002, Tyron et al. 2002). Zusätzliche in situ Messungen, die bislang noch nicht publiziert sind, wurden von der Arbeitsgruppe F. Wenzhöfer (MPI Bremen) erhoben.

Hinsichtlich der Mikrobiologie von cold-seep-Sedimenten wurde sehr eng mit der Arbeitsgruppe von A. Boetius kooperiert (MPI Bremen, MUMM Projekt). Ein mikrobiologisches Prozessverständnis ist notwendig, um die interfaziellen Stoffflüsse interpretieren zu können.

Wichtige Beiträge unserer Arbeitsgruppe liegen vor allem in der Koppelung der Methanemission und biogeochemischer Stoffflüsse mit der assoziierten Fauna (Mikrobenthos, Meiobenthos, Makrobenthos). Diese Koppelung wurde auch in diesem Projekt eingehend untersucht, wobei wertvolle Erkenntnisse gewonnen werden konnten.

Technologisch beruht das Teilprojekt auf der langjährigen Erfahrung in der Entwicklung von in situ Technologie in vorangegangenen Projekten (TECFLUX, LOTUS, BIGSET, KOMEX, ALIPOR). Diese Weiterentwicklung wurde auch in diesem Projekt konsequent weitergeführt, wobei zuverlässige, autonome Tiefsee-Observatorien entstanden. Hinzu kommt die Entwicklung weiterer technischer und Einzelmodule, wobei insbesondere die Profiliereneinheit zu nennen ist.

Das IFM-GEOMAR ist ferner weltweit anerkannt für den Einsatz von videogeführten Geräten für die Probennahme mittels Multicorer und Großkastengreifer als auch den Einsatz der Observatorien und des Bottom Water Samplers (BWS). Weiterhin verfügt IFM-GEOMAR über moderne bildgebende Verfahren zur Meeresbodenbeobachtung. Diese umfasst sowohl stationäre als auch geschleppte Kamerasysteme. In diesem Projekt wurde diese Technologie u.a. dazu genutzt, um die räumlich begrenzten Stoffflussmessungen der Observatorien in die Fläche zu extrapolieren und Methanfreisetzungsraten für einen gesamten Schlammvulkan zu berechnen.

Während des Projekts wurden keine patentierten oder geschützten Tiefseetechnologien genutzt.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Neben der intensiven Zusammenarbeit mit den anderen Teilprojekten von COMET fand enge Kooperation mit nationalen und internationalen Partnern statt:

National

- RCOM, Bremen (G. Bohrmann, Kartierung, Geochemie)
- MPI, Bremen (A. Boetius, Mikrobiologie)
- FH Kiel (D. Harms, Diplomarbeit)
- Universität Mainz (Kira Bettermann, Diplomarbeit)
- Senckenberg Museum (Christoph Blum, Meiobenthos)

International

- Universität Basel, Schweiz (H. Niemann, Mikrobiologie)
- EAWAG, Kastanienbaum, Schweiz (D. McGinnis, Prozesse in der Wassersäule)
- Scripps Institution, USA (A. Thurber, Makrobenthos, Nahrungsnetz)
- NIWA, Neuseeland (D. Bowden, Makrobenthos, Meeresbodenbeobachtung)
- GNS, Neuseeland; RCMG Belgien (J. Greinert, Methanbudget Wassersäule, Kartierung)
- University of Aveiro, Portugal (M. da Cunha, Makrobenthos, Nahrungsnetz)
- University of London, Queen Mary and Westfield College (Johanna Schnell, Bachelor-Thesis)

Ferner wurde mit den folgenden Firmen eng zusammengearbeitet und gemeinsame Entwicklungen durchgeführt:

- Fa. K.U.M, Kiel, Deutschland (Landertechnologie, Profiler)
- Fa. Unisense, Aarhus, Dänemark (Mikrosensoren, Verstärker, Datenlogger, Software)
- Fa. Aanderaa, Norwegen, (Beta Tests der Sauerstoffoptoden)

*II. Eingehende Darstellung**1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegeben Ziele*

Ziel des Projekts war die Erfassung der räumlichen und zeitlichen Variabilität der Methanfreisetzung von Sedimenten mit oberflächennahen Gashydraten (Golf von Cadix, Hikurangi Kontinentalrand vor Neuseeland). Weiteres Ziel war es, den Einfluss der assoziierten eukaryoten „seep“-Fauna auf die Methanfreisetzung zu untersuchen. Technologisch stand die Weiterentwicklung der benthischen in situ Observatorien, insbesondere die eines Gasaustauschersystems zur Aufrechterhaltung der Sauerstoffkonzentration in den benthischen Fluss-Kammern, im Vordergrund. Ferner sollte eine in situ Profiliereinheit zur Erfassung von Mikrogradienten in marinen Sedimenten entwickelt werden.

Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse für die untersuchten Regionen separat dargestellt. Ein abschließendes Resümee fasst die Ergebnisse aller Regionen unter Einbeziehung des vorangegangenen Projekts LOTUS TP-1 zusammen.

1.1 Golf von Mexiko und Hydrat Rücken

Ziel des Projekts war zunächst die abschließende Datenanalyse der Sonne Reise SO-165 zum Hydratrücken und SO-174 in den Golf von Mexiko.

Die Arbeiten zum Hydratrücken, die vor allem auf die Methanfreisetzung (Sommer et al. 2006) und die assoziierte Fauna (Heinz et al. 2005, Sommer et al. 2007) abzielten, wurden in anerkannten internationalen Fachzeitschriften publiziert. Daher soll auf diese Arbeiten nicht näher eingegangen werden.

Ferner wurden sowohl zum Golf von Mexiko als auch zum Hydrat-Rücken eine Diplomarbeit (Kirstin Krieger) und eine Bachelorarbeit (Johanna Schnell) verfasst. Basierend auf den Verhältnissen der stabilen Isotope von Kohlenstoff und Stickstoff in den Geweben von meiobenthischen Organismen wurde der Frage nachgegangen, welche Kohlenstoffquellen von dieser Organismengruppe in den Sedimenten des Hydratrückens und des Golf von Mexiko genutzt werden. Der Begriff Meiofauna umfasst interstitiell lebende Organismen der Größenklasse von 33 – 1000 µm, damit stehen diese Organismen in direkter Wechselwirkung mit mikrobiellen Lebensgemeinschaften und üben Einfluss auf frühdiaogenetische Prozesse in den obersten Sedimentschichten aus.

Hohe Flüsse von Methan und Sulfid unterstützen die meist chemosynthetische Produktion von endogenem organischem Kohlenstoff in der Sedimentsäule. In Gas- und Fluidausstromgebieten wird dieser endogen produzierte Kohlenstoff, zusätzlich zu dem durch die Wassersäule eingetragenen Kohlenstoff, in den benthischen Kohlenstoffkreislauf eingetragen und steht benthischen Organismen zur Verfügung (Sommer et al. 2002, Luff & Wallmann 2003). Bislang gibt es nur wenige Studien, die den Transfer und Nutzung dieses endogen produzierten organischen Kohlenstoffs durch das Meiobenthos verfolgt haben. Ergebnisse der Studie am Hydrat Rücken zeigen aufgrund von Kohlenstoff-Isotopenverhältnissen von bis zu –36 ‰ (VPDB) in Nematoden, Copepoden und Polychaeten, dass der Kohlenstoffumsatz des

Meiobenthos am Hydratrücken an endogene Kohlenstoffquellen in den „seep“-Sedimenten gekoppelt ist. Im Vergleich zu benachbarten Referenzstationen führt diese enge Koppelung jedoch nur zur einer unwesentlichen Steigerung der meiobenthischen Biomasse in den „seep“-Sedimenten des Hydratrückens (Sommer et al. 2007). Dies steht im Gegensatz zu den öl- und methanhaltigen Sedimenten des nördlichen Golf von Mexiko, in denen die Biomasse und Abundanz von Nematoden gegenüber unbeeinflussten Referenzsedimenten um das 34 beziehungsweise um das 14 fache erhöht war. Für diese „seeps“ konnte ebenfalls nachgewiesen werden, dass der meiobenthische Kohlenstoffbedarf an endogene Kohlenstoffquellen der „seeps“ gebunden ist. Der Eintrag von Öl als direkter Steuerparameter für die erhöhten Biomassen und Abundanzen konnte nicht aufgezeigt werden.

Desweiteren wurde eine Diplomarbeit zur Physiologie und Kohlenstoffumsatz von Nematoden in anoxischen Sedimenten in Kooperation mit der Universität Mainz (Kira Bettermann) angefertigt.

1.2 Golf von Cadiz

Schlammvulkanismus im Golf von Cadiz ist ein weit verbreitetes Phänomen, das sich vom iberischen/marokkanischen Schelf bis in den zentralen Golf von Cadiz erstreckt (cf. Hensen et al. 2007). Er stellt einen wichtigen Transport für Fluide und Gase von tiefer liegenden Reservoiren zur Sedimentoberfläche dar. Diese Fluide und Gase repräsentieren eine wichtige Quelle von Methankohlenstoff für oberflächennahe Sedimentschichten sowie die bodennahe Wassersäule und beeinflussen den Kohlenstoffhaushalt und das Funktionieren dieser Ökosysteme in einem nur wenig bekannten Ausmaß. Erste Ergebnisse dieser Expedition wurden bereits publiziert (Nuzzo et al. 2008, Sommer et al. 2008) oder zur Publikation eingereicht (Sommer et al. *subm.*) und auf internationalen Fachtagungen vorgestellt.

Die wichtigsten Resultate können wie folgt zusammengefasst werden: Trotz hoher Methankonzentrationen (vgl. Abbildung 2) nahe der Sedimentoberfläche war die Methanfreisetzung vom Captain Arutyunov Schlammvulkan sehr gering und betrug nur $0,001 - 0,66 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (Abbildung 1).

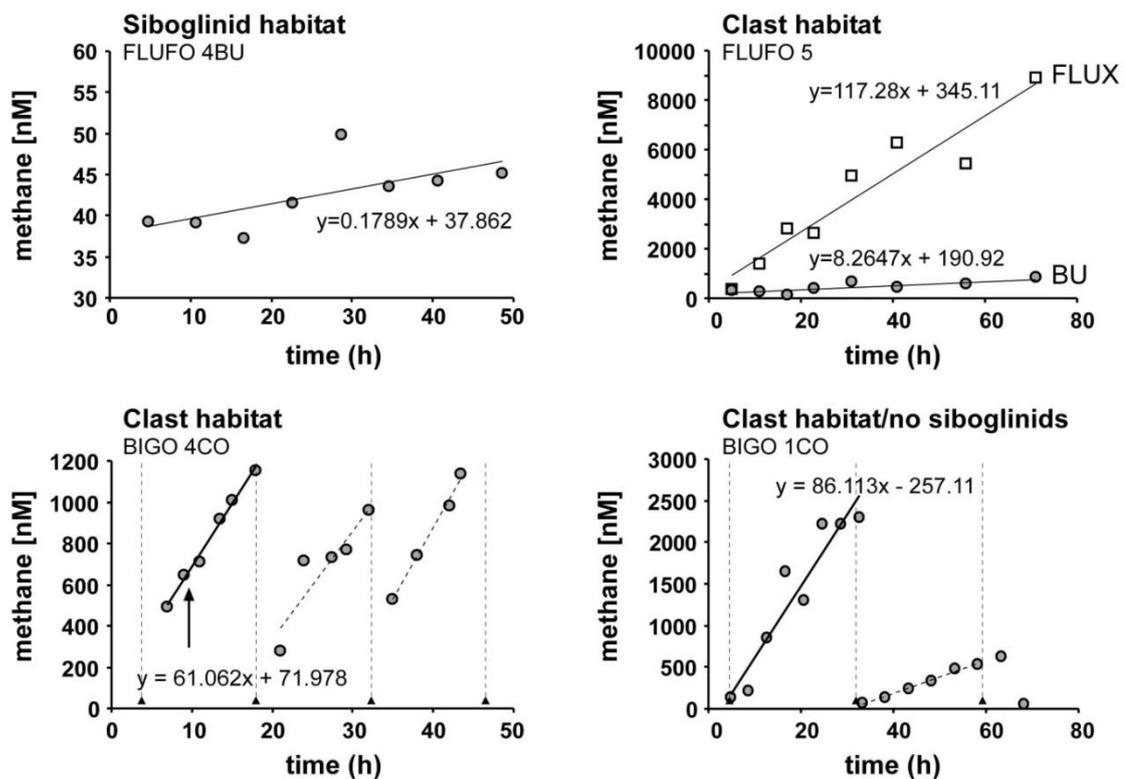


Abb. 1: Zeitlicher Verlauf der Methankonzentration in den benthischen Kammern von FLUFO und BIGO während der verschiedenen Einsätze auf dem Captain Arutyunov Schlammvulkan (Golf v. Cadiz). Folgende Habitate wurden beprobt: „Siboglinid habitat“, die Sedimentoberfläche ist durch dichte Ansammlungen von sibogliniden Röhrenwürmern charakterisiert; „Clast habitat“, die Sedimentoberfläche ist durch eine große Anzahl von Klaster charakterisiert, Sibogliniden treten nur vereinzelt auf; „Clast habitat/no siboglinids“, an der Sedimentoberfläche waren nur Klaster zu finden. Während der Einsätze BIGO 4CO und BIGO 1CO wurde das Kammerwasser in bestimmten Abständen mit dem Umgebungswasser ausgetauscht (gestrichelte Linie).

Als Schlüsselfauna konnten zwei Arten der Gattung *Siboglinum* identifiziert werden, wobei eine als *S. poseidoni* beschrieben wurde. Die zweite Art konnte bislang nicht näher identifiziert werden. Ferner wurde eine dritte, nicht näher identifizierte Art, gefunden, die zu der Gattung *Polybrachia* gehört. Diese frenulaten Röhrenwürmer (Pogonophora), besiedelten die Sedimente des Captain Arutyunov Schlammvulkans mit extrem hohen Abundanzen von bis zu 17500 Ind. m⁻². Alle drei Arten sind mit chemosynthetischen, endosymbionten Bakterien vergesellschaftet, die sowohl Methan (*S. poseidoni*) als auch Sulfid (*Siboglinum* sp., *Polybrachia* sp.) als Elektronendonatoren nutzen. Alle drei Arten verfügen weder über Mund noch Anus und sind zur Aufrechterhaltung ihres Energiestoffwechsels vollständig von ihren endosymbiontischen Bakterien abhängig. Sie sind zwar in der Lage gelösten organischen Kohlenstoff aufzunehmen, aber es ist noch ungeklärt in welchem Ausmaß dies zur Deckung des Gesamtkohlenstoffbedarfs herangezogen wird. In den Sedimenten des Captain Arutyunov Schlammvulkans ragt das vordere Ende der Röhre bis zu 3 cm in das sauerstoffreiche Bodenwasser hinein. Das hintere Ende der Röhre befindet sich 6 – 8 cm tief im anoxischen Sediment in Zonen, die den Übergang zu erhöhten Methan und Sulfid Konzentrationen markieren (Abbildung 2).

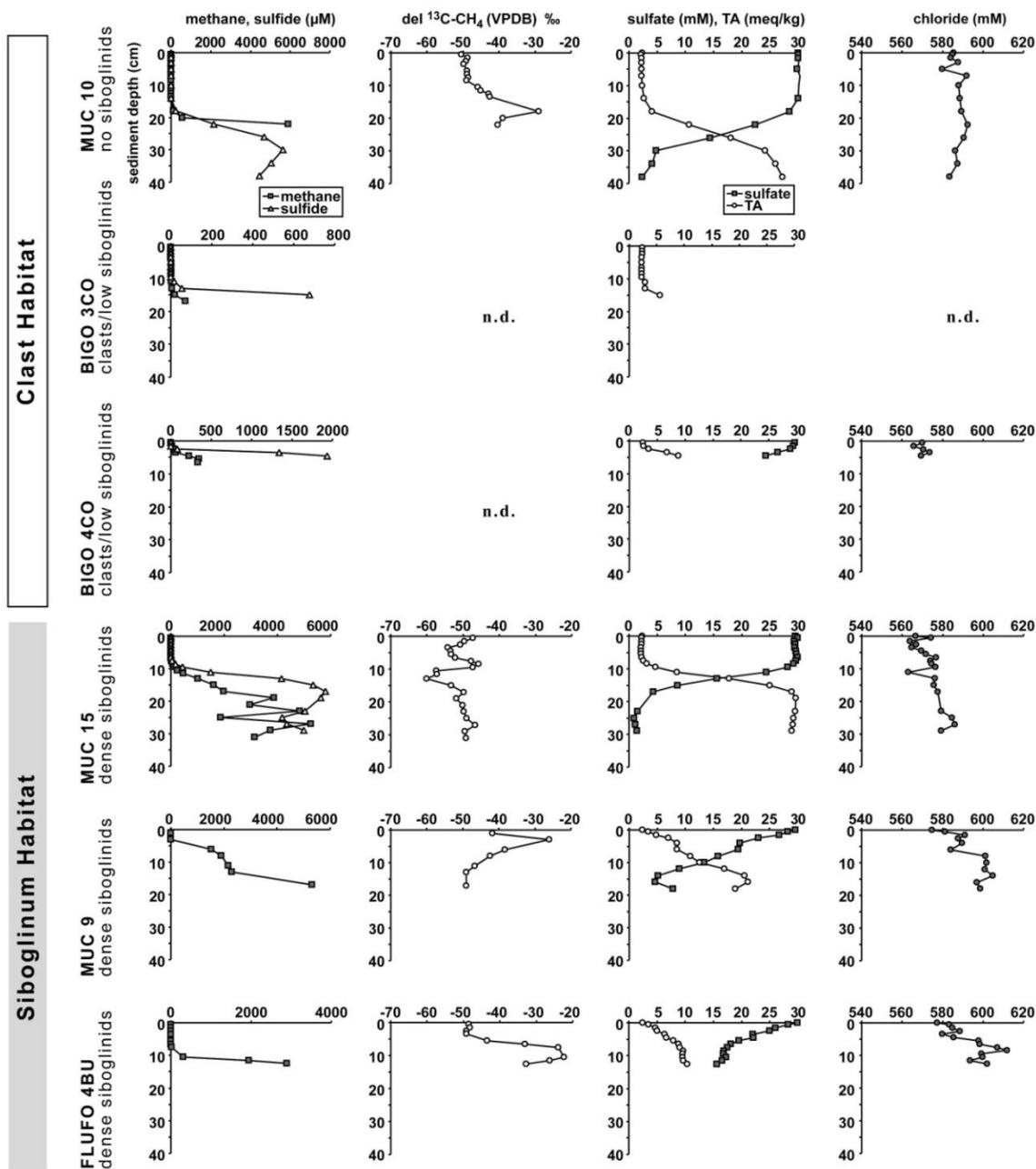


Abbildung 2: Porenwasserprofile von Methan, Sulfid, δ -CH₄ (VPDB), Sulfat, Gesamt-Alkalinität und Chlorid in den verschiedenen Habitats des Captain Arutyunov Schlammvulkans.

Methanisotopenprofile im Sediment als auch in der bodennahen Wassersäule (vgl. Abbildung 5) deuten darauf hin, dass diese Organismen großen Einfluss auf den Methanumsatz in diesem Habitat ausüben und damit zur Effizienz des „Benthischen Filters“ beitragen. Es wird vermutet, dass diese röhren-bewohnenden Organismen eine wichtige Funktion im Stofftransport innerhalb dieser „Seep“-Sedimente haben. Dies ist jedoch strittig, da aufgrund ihrer Morphologie und ihres Verhaltens, diese Organismen nicht zur aktiven Bioirrigation fähig sind. Der Aufbau der chitinösen Röhren ist sehr komplex. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen einen mehrschichtigen Aufbau aus Chitinmatten, der lateralen Stofftransport eher behindert. Poren, die einen erhöhten Stoffaustausch zwischen dem umgebenden Porenwasser und dem Röhreninneren ermöglichen, wurden nicht gefunden. Ferner wurden weder an der Innen- noch an der Außenseite der Röhre epibiontische Bakterien oder andere Organismen gefunden, deren Vorkommen darauf hindeuten würde, dass lateral der Röhre intensiver Stoffaustausch stattfindet. Dennoch erlauben diese Röhren den Austausch von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen und Wasser (c.f. Sommer et al. subm. und Referenzen darin). Sommer et al. (subm.) schlagen einen Mechanismus vor, der zum Austausch von gelösten Gasen und Substanzen zwischen dem Wasser in der Röhre und dem umgebenden Sediment führt und damit die Geochemie dieser Sediment stark beeinflussen kann.

Treten diese Organismen in hohen Dichten auf, bilden die über die Sedimentoberfläche hinausragenden Röhren dichte waldartige Strukturen aus (Abbildung 3). Diese „Wälder“ beeinflussen das bodennahe Strömungsregime und damit den Partikeleintrag durch die Wassersäule. Innerhalb dieser Wälder ist die Strömung geringer als an der freien Sedimentoberfläche. Die Verweilzeit von Methan und anderer gelöster Substanzen innerhalb dieser Strukturen ist somit erhöht und steht über größere Zeitspannen dem mikrobiellen Abbau zur Verfügung. Nicht zuletzt bilden diese „Wälder“ Nischen für mikrobielle Lebensgemeinschaften und eukaryote Kleinstorganismen und tragen somit stark zur Heterogenität des Lebensraums bei.



Abb. 3: In methanhaltigen Sedimenten des Captain Arutyunov erzielen siboglinide Anneliden extrem hohe Besiedelungsdichten. An der Basis des Mesokosmos von FLUFO 4BU sind Bündel der rötlichen Chitin-Röhren dieser Organismen zu sehen. Über der Sedimentoberfläche bilden die weißlich, transparenten Vorderenden dieser Röhren dichte „waldartige“ Strukturen aus.

1.2.1 Methanemission des Captain Arutyunov Schlammvulkans

Über geo-referenzierte hochauflösende Kamera- und Video-Bilder des Meeresbodens konnten verschieden Habitats des Schlammvulkans, wie oben angesprochen, identifiziert und kartiert werden (Abbildung 4).

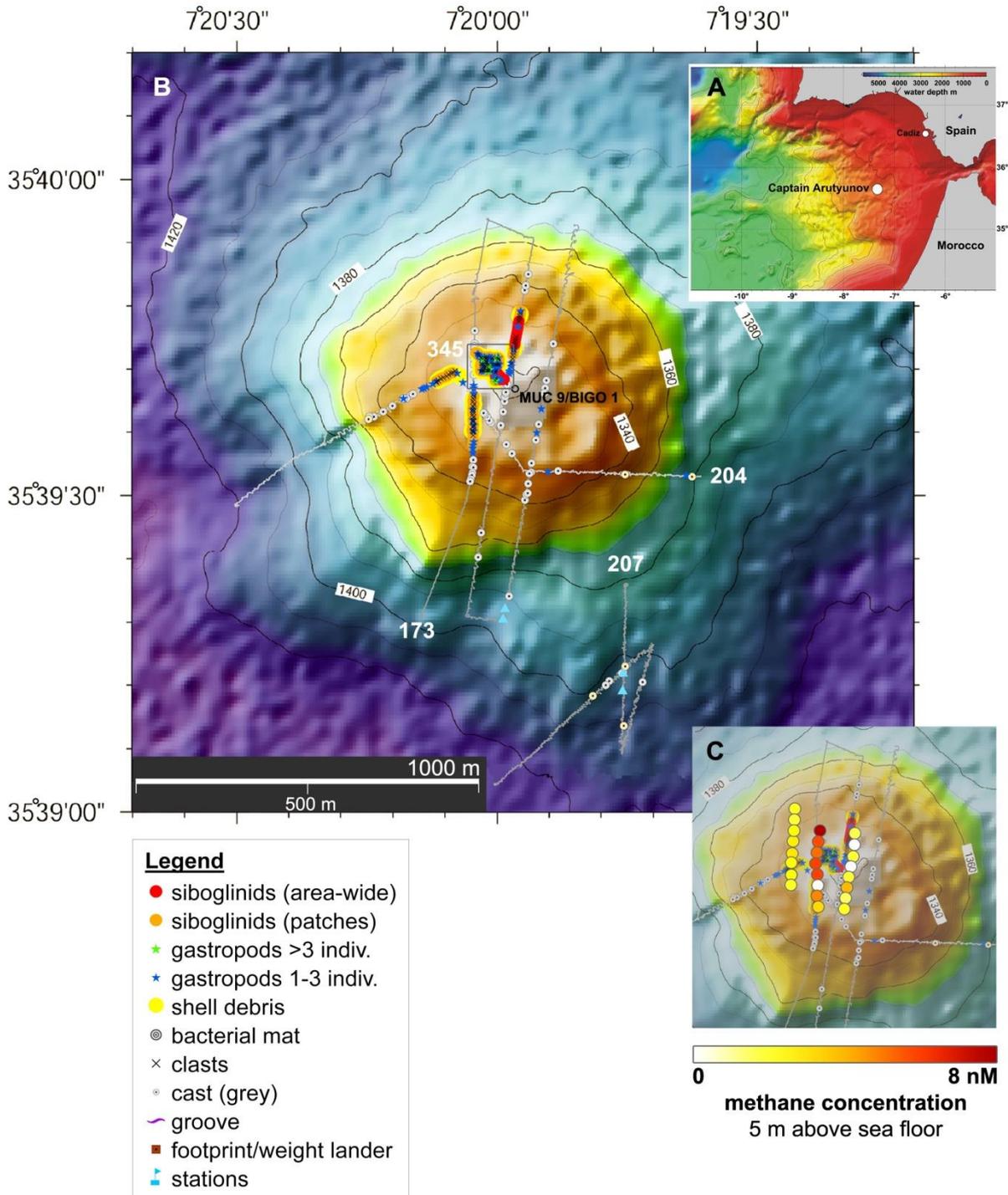


Abb. 4: A, Übersichtskarte und Bathymetrie des Captain Arutyunov Schlammvulkans im Golf von Cadiz; B, Detail-Bathymetrie des Schlammvulkans sowie Verteilungsmuster der wichtigsten Faunengruppen und Sedimentstrukturen entlang der Videotransekte 173, 204, 207 und 345; C, Methankonzentrationen (farbskalierte Kreise) in der bodennahen Wassersäule (ca. 5 m über Grund) an verschiedenen Stationen des Schlammvulkans.

Innerhalb dieser Habitatklassifizierung waren die Habitate „siboglinids area wide“ und „siboglinids patches“ mit Methanemission assoziiert und wiesen erhöhte Methankonzentration in den Oberflächen-Sedimenten auf. Vereinzelt wurden oberflächennahe Gashydrate entdeckt. Über die in situ gemessene Methanfreisetzung in diesen Schlüsselhabitaten und deren flächigen Ausdehnung konnte die Gesamtmethanemission von $0,006 \times 10^6 \text{ mol yr}^{-1}$ des Captain

Arutyunov Schlammvulkans berechnet werden. Trotz des hohen Inventars von Methan in den Sedimenten des Captain Arutyunov gelangt offenbar nur ein geringer Teil in die bodennahe Wassersäule. Diese Abschätzung berücksichtigt keine eruptiven Methanfreisetzungen oder die Emission von freiem Gas. Eine zeitliche Variabilität der Methanemission auf Zeitskalen, die größer als einige Tage sind, ist in dieser Abschätzung ebenfalls nicht berücksichtigt. Bodennahe Methanprofile deuten darauf hin, dass ein großer Teil des freigesetzten Methans in der bodennahen Wassersäule oxidiert und verdünnt wird und nur ein geringfügiger Teil des emittierten Methans in die obere Wassersäule gelangt (Abbildung 5).

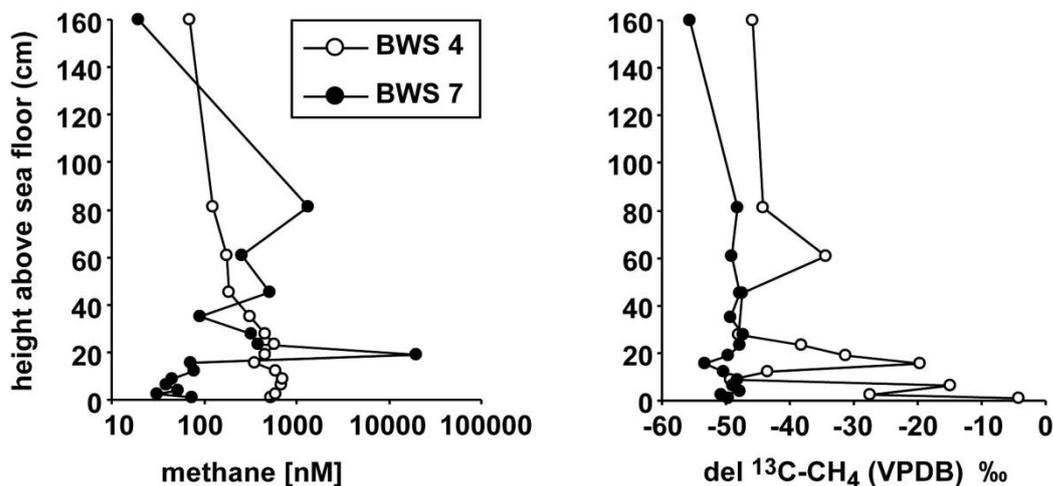


Abb. 5: linke Graphik, Methankonzentration im bodennahen Wasserkörper; rechte Graphik, entsprechende $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ Werte.

1.2.2 Methanemission unter kontrollierten Sauerstoffbedingungen

Es gibt Hinweise darauf, dass die Höhe der Methanfreisetzung von der Sauerstoffverfügbarkeit (Sommer et al. 2006) im bodennahen Wasserkörper und in der Sedimentoberfläche abhängt. Um den Methanausstrom unter natürlichen Bedingungen messen zu können, muss somit eine ausreichende O_2 -Versorgung während der Flussmessungen, die in Mesokosmen durchgeführt werden, gewährleistet sein. Messungen, die unter solchen natürlichen Bedingungen stattfanden, wurden bisher unseres Wissens nur innerhalb von LOTUS TP-1 und COMET TP-1 in Gebieten des Hydratrückens, des Golf von Mexiko und des Golf von Cadiz durchgeführt. Die Ergebnisse des Einsatzes eines neuartigen Gasaustauschersystems zur Aufrechterhaltung der natürlichen Sauerstoffbedingungen im Golf von Cadiz wurden kürzlich publiziert (Sommer et al. 2008) und sollen hier nur in Kürze dargestellt werden.

Das Gasaustauscher System arbeitete während des Einsatzes von BIGO 2 und BIGO 3 auf dem Captain Arutyunov Schlammvulkan sehr zuverlässig. Abbildung 6 zeigt den zeitlichen Verlauf des Sauerstoffgehalts in den Mesokosmen (EX, rot), dem Reservoir (RES, blau), das den Mesokosmos mit Sauerstoff versorgt und im umgebenden Bodenwasser (AMB, schwarz) während dieser zwei BIGO Einsätze. Zunächst nimmt die Sauerstoffkonzentration in den Mesokosmen ab bis die vorab definierte Sauerstoffkonzentration erreicht wurde. Nach einem kurzen Einschwingen bleibt die Sauerstoffkonzentration innerhalb der Mesokosmen für die verbleibende Messzeit konstant. Während dieser Phase nimmt das Sauerstoffinventar des gesamten Systems (Mesokosmos [EX] und Reservoir [RES]) linear ab und kann zur Berechnung der Sauerstoffaufnahme des eingeschlossenen Systems herangezogen werden.

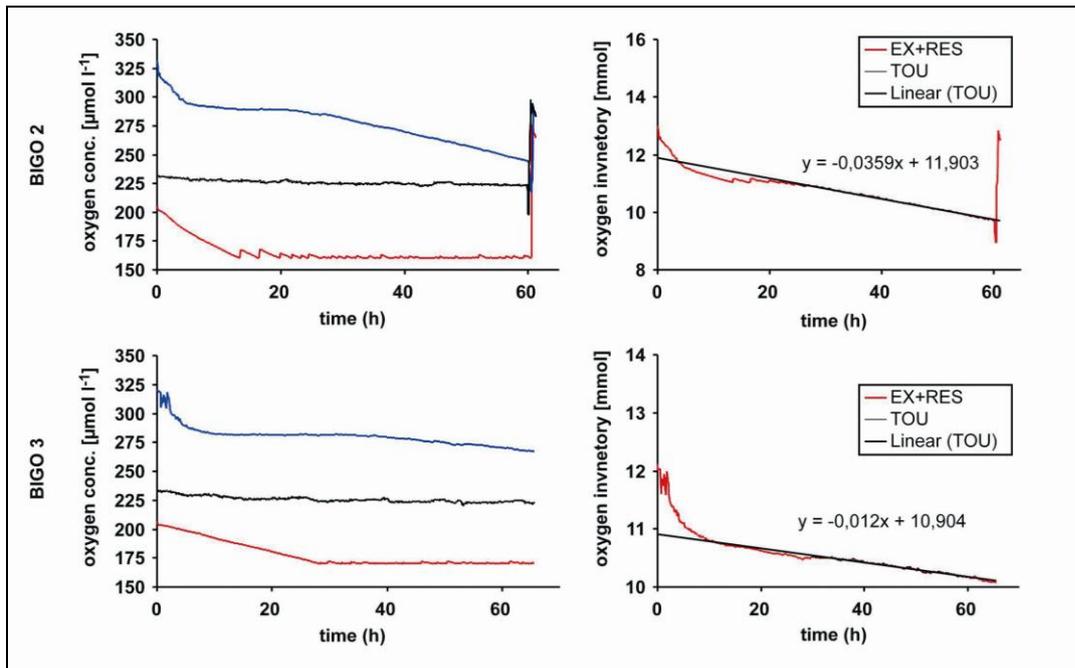


Abb. 6: linke Graphiken: zeitlicher Verlauf der Sauerstoffkonzentration innerhalb des Mesokosmos (EX, rot), dem Reservoir (RES, blau) und dem umgebenden Bodenwasser (AMB, schwarz) während der BIGO Einsätze 2 und 3; rechte Graphiken: zeitlicher Verlauf des Sauerstoffinventars des gesamten Systems (EX + RES). Aus der linearen Regression während der konstanten Abnahme der Sauerstoffkonzentration ergibt sich die Gesamtzehrung des eingeschlossenen Systems.

Mit diesem System konnte somit die O₂-Aufnahme „linearisiert“ werden. Eine Verringerung der Gesamtsauerstoffaufnahme mit abnehmender O₂-Konzentration wie sie bei herkömmlichen Systemen oft beobachtet werden kann trat nicht auf. Die Erfassung der Methanemission oder anderer Stoffflüsse, die unter solchen kontrollierten Bedingungen durchgeführt wurden, können als natürlich und für das jeweilige Habitat charakteristisch angesehen werden. Da sich mit diesem System die O₂-Konzentration innerhalb des Mesokosmos beliebig einstellen lässt, eröffnen sich neue experimentelle Möglichkeiten für in situ Untersuchungen. So kann z.B. die Speziation gelöster Substanzen und deren Austauschraten entlang der Sediment-Wasser Grenzschicht in Abhängigkeit von verschiedenen O₂-Konzentrationen (Schwellwerte) des Bodenwassers untersucht werden. Theoretisch postulierte Umweltszenarien wie u.a. die Auswirkung des global abnehmenden Sauerstoff Inventars im Ozean auf den benthischen Stoffkreislauf und dessen Rückkoppelung auf das Pelagial können hiermit experimentell untersucht werden.

1.3 Hikurangi Kontinentalrand

Das Vorkommen von Gashydraten und Gasemission aus den Sedimenten des Hikurangi Kontinentalrands wurde anhand von BSR-Strukturen (Bottom Simulating Reflector) (Henry et al. 2003), authigenen Karbonaten und „gas flares“ in der Wassersäule (Faure et al. 2006) als auch dem Vorhandensein von typischer „cold seep“ Fauna (Lewis & Marshall 1996) abgeleitet. Außer diesen geophysikalischen Hinweisen, sporadischen Funden von Fischern und ersten wissenschaftlichen Dredge-Beprobungen wurden bislang keine detaillierten wissenschaftlichen Untersuchungen in diesem Gebiet durchgeführt. Die Aktivität des Hikurangi Kontinentalrands hinsichtlich der Methanfreisetzung und des benthischen Methanumsatzes wurde bisher ebenfalls nicht untersucht.

Ein Großteil der Ergebnisse dieser Forschungsreise wurde bereits zur Publikation in einem Sonderband der internationalen Fachzeitschrift „Marine Geology“ eingereicht.

1.3.1 Neuartiges seep Habitat „rain drop site“, dominiert durch heterotrophe metazoe ampharetide Polychaeten

Während dieser Forschungsreise wurden folgende drei Regionen des Hikurangi Kontinentalrands eingehend untersucht: das LM9 Gebiet (Bear's Paw, ~ 1100 m Wassertiefe,

Rock Garden (~ 670 m Wassertiefe) und Wairarapa (~ 1050 m Wassertiefe) (Bialas et al. 2007). In diesen Gebieten zeigten Side Scan Aufnahmen (Klauke et al. subm., Marine Geology Sonderband; Jones et al. subm. Marine Geology Sonderband) ausgedehnte Karbonatvorkommen am Meeresboden. Sedimentflächen innerhalb von Karbonaten als auch Übergangszonen zwischen den Karbonaten und den umgebenden Sedimenten waren zum Teil dicht mit typischer „seep“ Fauna (Röhrenwürmer, Mollusken) besiedelt. An einigen Randzonen dieser Karbonatvorkommen waren deutlich abgesetzte, schwarz gefärbte Sedimentflächen zu beobachten, deren Oberflächen eine Vielzahl von kleineren Depressionen (1-2 cm im Durchmesser) aufwies (Abbildung 7B). Diese Sedimentflächen wurden aufgrund ihrer Erscheinung „rain drop sites“ genannt. An einigen dieser schwarzer Flecken wurde Austritt von freiem Gas in die Wassersäule beobachtet (Naudts et al. subm. Marine Geology Sonderband).

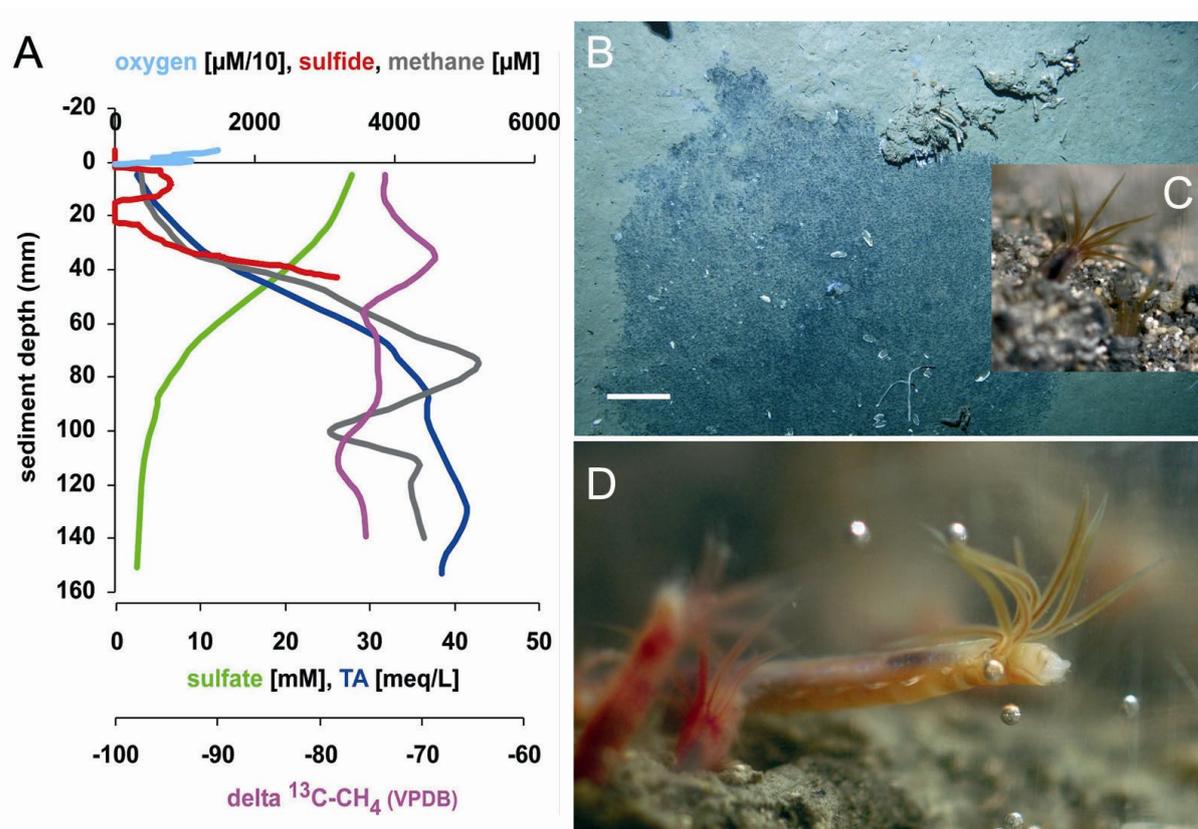


Abbildung 7: Cold seep Sedimente des Hikurangi Kontinentalrands dicht besiedelt mit ampharetiden Polychaeten; A, Porenwasserchemie der schwarz gefärbten Sedimentflächen; B; schwarz gefärbte Sedimentfläche, jede Vertiefung entspricht dem Vorkommen eines Ampharetiden, Maßstab 20 cm; C; in ihre Wurmröhre zurückgezogene Ampharetiden; D; Ampharetide.

Die intensive Beprobung dieser „rain drop sites“ ergab, dass jede Depression durch einen ampharetiden Polychaeten besiedelt wurde, was sich auch nach gezielter Bildverarbeitung der Meeresbodenaufnahmen aufzeigen ließ. Die Röhren-bildenden Ampharetiden treten in hohen Abundanzen (im Mittel $44000 \text{ ind. m}^{-2}$) auf und repräsentieren die Schlüsselfauna dieses Habitats. Im Vergleich zu anderen „cold seep“ Organismen, die meist mit sulfid- oder methanoxidierenden symbiontischen Bakterien vergesellschaftet sind, ist die Ernährungsweise dieser Organismen heterotroph. Sie verfügen über gut ausgebildete Mundwerkzeuge und einen funktionellen Darmtrakt. Die Depressionen in der Sedimentoberfläche entstehen vermutlich über ihre Ernährungsweise, wobei sie Partikel von der Sedimentoberfläche abweiden. Dadurch exponieren sie tiefer liegende Sedimente, die reich an schwarz gefärbten Eisen-Monosulfiden sind. Die stabilen Kohlenstoff- und Stickstoffisotopenverhältnisse ihres Gewebes ($\delta^{13}\text{C}$: $-52.9 \pm 0.5\text{‰}$ VPDB, $\delta^{15}\text{N}$: $4.5 \pm 0.8\text{‰}$) lassen auf Nahrungsquellen (z.B. methanotrophe Bakterien) schließen, die über eine methan-induzierte Nahrungskette erzeugt werden.

Diese ampharetiden Polychaeten wurden nur in Sedimenten mit hohen Methankonzentrationen nahe der Sedimentoberfläche beobachtet (Abbildung 7A). In den schwarzen Sedimentflächen

drang der Sauerstoff nur 1,3 mm in die Sedimentoberfläche ein. In der darunter liegenden anoxischen Zone akkumulierte sich das für aerob lebende Organismen hoch toxische Sulfid in Konzentrationen von bis zu $2,6 \text{ mmol l}^{-1}$. In den oberen 8 cm nahm die Konzentration von Sulfat stark ab, wobei die Gesamtalkalinität (TA) bis zu $41,6 \text{ meq l}^{-1}$ zunahm. Dies deutet auf intensive anaerobe Methanoxidation in dieser Sedimentschicht hin, was sich auch in einem deutlichen Maximum der Methankohlenstoffisotopie in ca. 40 mm Sedimenttiefe widerspiegelt. Dieses besondere Habitat ist mit extrem hohen Methanemissionsraten ($157 \pm 115 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) assoziiert. Die Methanemissionsraten benachbarter cold seeps, die mit typischer „seep“ fauna besiedelt sind, betrug hingegen nur $0,9 - 5,1 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Diese geringeren Werte sind mit Methanemissionsraten von stark methanhaltigen Sedimenten, die mit sulfidoxidierenden Bakterienmatten bedeckt sind (Golf von Mexiko, Hydratrücken), vergleichbar.

Obwohl das Vorkommen von ampharetiden Polychaeten auch von anderen cold seeps, „whale-falls“ und hydrothermalen Vent Gebieten beschreiben wurde (cf. Levin et al. 2005), ist dies der erste Fund in dem diese heterotrophe Organismen das „cold seep“ Ökosystem fast ausschließlich dominieren und wahrscheinlich maßgeblich in dessen Prozesse eingreifen.

Wir vermuten, dass dieses Habitat ein frühes Stadium der „seep“-Besiedelung durch metazoe Organismen repräsentiert. Diese Organismen sind vermutlich in der Lage durch Schleim-Ausscheidungen und Exkrete die Sedimente zu verkleben und zu stabilisieren. Ferner ändern die herausragenden Wurmröhren das hydrodynamische Regime an der Sedimentoberfläche, wodurch der Partikeleintrag in das Sediment erhöht wird (vgl. Golf von Cadiz). Dies begünstigt den mikrobiellen Methanumsatz, der mit der Fällung von Karbonaten und der Erzeugung von Sulfid einhergeht. Damit ebnet diese ampharetiden Polychaeten den Weg für nachfolgende Metazoen, die mit chemosynthetischen Endosymbionten assoziiert sind. Mit der Zeit verhindert die intensive Karbonat-Fällung das Rekrutieren von Infauna, Wegsamkeiten von Methan werden blockiert und der Wandel zu einer nicht „seep“-assoziierten Hartsubstratfauna wird vollzogen.

1.3.2 Benthische Respiration und Kohlenstoffumsatz in den „rain drop sites“

Eine Vielzahl ökologischer „cold seep“ Studien zielt verstärkt auf die Verteilung und Struktur von seep-Lebensgemeinschaften und deren Nahrungsnetzarchitektur ab, wohingegen die Gesamtrespiration und der entsprechende Kohlenstoffumsatz solcher Systeme weniger Beachtung erhielt. In den „rain drop sites“ konnten extrem hohe Gesamtsauerstoffaufnahmeleistungen von bis zu $118 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ gemessen werden. In „seep“ unbeeinflussten Referenzstationen lag die Sauerstoffaufnahme nur zwischen 3 und $6 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Circa 63 % der Sauerstoffaufnahme der „rain drop sites“ geht auf die Respiration der Ampharetiden zurück. Der verbleibende Teil ist durch die Atmung epibenthischer Organismen als auch durch die Oxidation von Sulfid und Methan an der Sedimentoberfläche zu erklären. Mit dieser Massenbilanz kann gezeigt werden, dass der aerobe Methanumsatz in „seep“-Habitaten einen wichtigen Beitrag zum Gesamtmethanverbrauch in diesen Habitaten leisten kann. Ferner konnten wir zeigen, dass die anaerobe Methanoxidation nicht genug Kohlenstoff zur Verfügung stellt ($0,1 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), um den Kohlenstoffverbrauch der Ampharetiden-Population zu decken. Zusätzlich zum Eintrag von organischem Material durch die Wassersäule stellt der Kohlenstoff, der über den aeroben Methanumsatz und die chemotrophe Sulfidoxidation erzeugt wird, eine wichtige Rolle im Kohlenstoffhaushalt dieser Sedimente dar.

1.3.3 Methanfreisetzung aus den Sedimenten des Hikurangi Kontinentalrandes

Auf der SONNE Reise SO191 wurden erstmals Messungen der Methanfreisetzung mit Messungen der akustischen Rückstreuung (mittels ADCP) und der physikalischen Parameter (Druck, Temperatur, Trübung) im FLUFO kombiniert, um die Rolle der physikalischen Prozesse für den bodennahen Stoffaustausch zu untersuchen. Hierbei konnten mehrfach plötzliche Ausbrüche von Fluid- und Gasemissionen aufgezeichnet werden, die sich z.T. auch in den gemessenen Emissionsraten widerspiegeln (Abb. 8).

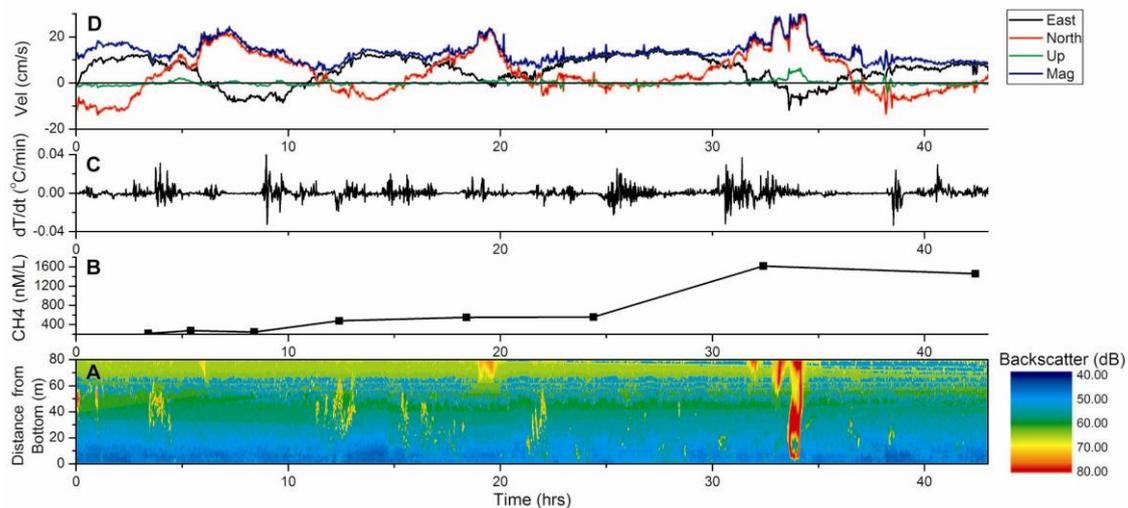


Abb. 8: Physikalische Messungen und Verlauf der Methankonzentration am Bear's Paw. A) ADCP Rückstreuungsintensität, B) Zeitreihe der Methankonzentration in der FLUFO-Kammer, C) Temperaturvarianz, D) tiefen-gemittelte Strömungsgeschwindigkeit.

Modellberechnungen ergaben, dass es sich bei der Verankerung am Bear's Paw um eine schlagartige Freisetzung von Fluiden und nicht von Gas handeln musste. Demgegenüber dokumentieren die Daten einer weiteren Verankerung am Rock Garden zusammen mit ROV-Beobachtungen einen gasangetriebenen Ausstrom, der z.T. tidenkorreliert war (Abb. 9).

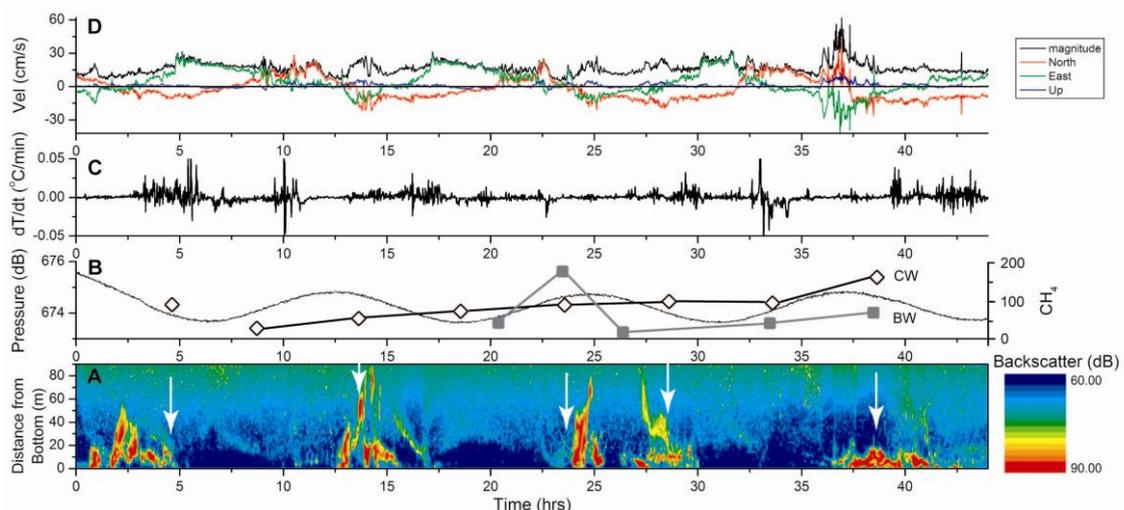


Abb. 9: Physikalische Messungen und Verlauf der Methankonzentration im freien Bodenwasser (BW) und in der FLUFO-Kammer (CW).

Beide Verankerungen demonstrierten beispielhaft die hohe zeitliche und räumliche Variabilität der Methanfreisetzung aus dem Sediment sowie die relativ kurze (Stunden bis Tage) Lebenszeit von Methansignalen in der Wassersäule. Beides muss berücksichtigt werden, wenn Methanbudgets aus Einzelmessungen der Methanfreisetzung hochgerechnet werden.

1.4 Technische Ergebnisse

Die gesetzten technischen Ziele wurden in dem Teilprojekt alle erreicht. Die Observatorien funktionierten einwandfrei und lieferten herausragende in situ Messergebnisse. Das Gasaustauscher System stellt wie oben dargelegt ein hervorragendes Modul zur Erfassung von Stoffflüssen unter natürlichen Umweltbedingungen dar. Ferner repräsentiert es einen Meilenstein zur Durchführung von in situ Experimenten, bei denen der Sauerstoffgehalt innerhalb der Mesokosmen schrittweise verändert werden kann. Diese Entwicklung soll in zukünftigen Projekten (SFB 754, EU Projekt HYPOX) verstärkt eingesetzt werden. Zwischenzeitlich erreichten uns Nachfragen anderer mariner Forschungseinrichtungen zum Nachbau dieses Moduls.

Wie in den entsprechenden Jahresberichten dargelegt, kam es zu Verzögerungen bei der Entwicklung der Injektions- und Profiliereinheit. Dennoch wurden die Zielsetzungen erreicht und ein Prototyp gefertigt, welcher bei der SO191 Expedition zum Hikurangi-Kontinentalrand eingesetzt wurde. Leider wurde dieser Prototyp durch Wassereinbruch in die Steuereinheit irreparabel beschädigt. Diese Steuereinheit wurde durch die Fa. Unisense kostenneutral ersetzt. Diese Verzögerungen führten nur zu einer geringfügigen Beeinträchtigung im Erreichen der wissenschaftlichen Zielsetzung. Mikrogradienten von O_2 , HS^- und pH, die zur Interpretation der mittels der Observatorien gemessenen Stoffflüsse herangezogen werden sollten wurden ex situ gemessen. Alle technischen Komponenten der Injektions- und Profiliereinheit wurden entwickelt und gefertigt und stehen zukünftigen Projekten zur Verfügung. Ferner wurde basierend auf den Erfahrungen mit dem ersten Prototypen der Profiliereinheit eine weitere Einheit konzipiert und in Kooperation mit dem „West Nil Delta“ Projekt gefertigt. Diese Einheit stellt ein stark verbessertes Gerät dar und verfügt über 3 Achsen, die unabhängig von einander verfahren werden können, um Mikrosensoren oder Injektionslanzen über und in dem Sediment zu positionieren. Dieses Gerät wird im Verlauf der M77 Expedition Ende dieses Jahres am Kontinentalrand vor Peru eingesetzt werden.

1.5 Abschließendes Resumee

Der wissenschaftlich-technische Erfolg des Vorhabens ist vor allem im Verbund mit dem vorangegangenen BMBF Projekt LOTUS TP-1 zu betrachten. Beide Projekte ermöglichten es, eine Reihe verschiedener Seep Lokationen (Hydrat Rücken, Golf von Mexico, Nordsee, Golf von Cadiz, Hikurangi Kontinentalrand) zu untersuchen und miteinander in Beziehung zu setzen. Diese cold seeps sind durch unterschiedliche Ökosysteme als auch durch unterschiedliche Geologie (aktiver Kontinentalrand, Salz-Tektonik, Schlammvulkanismus) geprägt. Erst diese Synopsis der verschiedenen Seep-Lokationen ermöglichte es, regional unterschiedliche Methanemissionen und deren Kontrollfaktoren zu verstehen.

Wesentliche Schlussfolgerungen des Projekts sind:

- in Sedimenten mit geringen Fluidaufstiegsraten verbleibt ein Großteil des von tieferen Reservoirs und sich zersetzenden Gashydraten eingetragenen Methans im Meeresboden und wird dort als Biomasse (Bakterien, Meiobenthos, Makrobenthos) und Karbonat festgelegt.
- wichtige Parameter, die zur Regulation der Methanfreisetzung von überwiegend durch diffusiven Stofftransport geprägten cold seeps beitragen, umfassen die Verfügbarkeit von Elektronenakzeptoren, insbesondere Sauerstoff. Neben dem anaeroben Methanumsatz deuten Ergebnisse der Hikurangi Expedition darauf hin, dass aerober Methanumsatz eine weitere wichtige Senke für Methan darstellt.
- metazoe Organismen wurden bislang fast nur hinsichtlich ihrer Stellung und Funktion im Nahrungsnetz von „seep“-Ökosystemen betrachtet. Ihr Einfluss auf den mikrobiellen Methanumsatz wurde bislang fast vollkommen vernachlässigt.
- Die Ergebnisse von TP-1 deuten darauf hin, dass diese Organismen sehr wichtig für den Stofftransport von gelösten Substanzen und Gasen sind. Weitere Funktionen dieser Organismen sind „geo-engineering“ und „habitat conditioning“ der „seep“-Sedimente. Durch Verklebung der Sedimente und Beeinflussung des bodennahen hydrodynamischen Regimes und der damit verbundenen Änderung des Partikeleintrags nehmen diese Organismen direkten Einfluss auf die Stabilität und Permeabilität der Sedimente. Dies hat enorme Konsequenzen für den Stofftransport von Gasen und anderen gelösten Komponenten durch die Sedimentmatrix. Weitere Auswirkungen betreffen die Aktivität von mikrobiellen Lebensgemeinschaften und damit den Methanhaushalt dieser „seep“-Sedimente. Hohe Abundanzen von Wurmröhren, die über die Sedimentoberfläche hinausragen (vgl. Golf v. Cadiz, Hikurangi), resultieren ferner in der Anhebung der diffusiven Grenzschicht über die Sedimentoberfläche. Dies hat eine Verlangsamung des Stofftransports entlang der Sedimentwassergrenzschicht zur Folge. Durch erhöhte Verweilzeiten von gelösten Substanzen und Gasen innerhalb dieser Grenzschicht stehen diese Komponenten dem mikrobiellen Umsatz länger zur Verfügung. Nicht zuletzt sind diese Organismen (vgl. Golf v. Cadiz) in der Lage, zusätzliche Habitate für mikrobiologische Lebensgemeinschaften und eukaryote Kleinstorganismen zu schaffen und nehmen dadurch ebenfalls indirekt Einfluss auf den Methanumsatz und -Emission dieser Sedimente.

- während der Hikurangi Expedition konnte erstmals die Besiedelung stark methan-emittierender „Seep“-Sedimente durch heterotrophe Metazoen beobachtet werden. Möglicherweise wurde hier eine Erstbesiedelung von „seeps“ durch metazoe Organismen beobachtet. Dies bringt den bislang fast vollkommen vernachlässigten Aspekt der zeitlichen Entwicklung von „Seep“-Ökosystem und die damit verbundene Effizienz, Methan im Meersboden festzulegen in den Vordergrund.
- bei der Evaluierung eines sich zukünftig ändernden Ozeans und der damit verbundenen Konsequenzen für den globalen Methankreislauf sollte die Interaktion der verschiedenen benthischen Großgruppen (z.B. Mikrobenthos, Protozoen, Meio-, Makrobenthos) untereinander und ihrem Habitat mehr als bislang in Betracht gezogen werden.

2. der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Einzelpositionen des Projektbudgets wurden entsprechend dem Antrag eingesetzt.

Im Bereich der Investitionsmittel (a. drehbarer, neuartiger Kammerdeckel; b. Profilier-/Injektionssystem sowie c. Mikrosensoren) gab es geringfügige Änderungen, die nachfolgend kurz erläutert werden:

a. Der Deckel der benthischen Kammern wurde neu konzipiert und entsprechend überarbeitet. Im Vordergrund dieser Entwicklung standen die Gewährleistung des Gas-dichten Sitzes des Deckels auf der eigentlichen Kammer sowie eine neuartige Deckelform. Diese Deckelform gewährleistet, dass Luftblasen, die beim Einsetzen des Observatoriums ins Wasser in der Kammer eingeschlossen werden, in die Umgebung abgeführt werden. Der Einschluss solcher Luftblasen und der damit eingetragene Sauerstoff kann die Messung der in situ Sauerstoffaufnahmeeraten erheblich beeinflussen. Auf die Drehbarkeit des Deckels wurde zugunsten der „Gasdichtigkeit“ verzichtet. Ferner wurde von profilierenden Messungen innerhalb der Kammer zugunsten einer sowohl mit dem Lander als auch mit dem ROV (Kiel 6000) einzusetzenden Profilier- und Injektionseinheit abgesehen. Dieses ROV wurde 2006 vom IFM-GEOMAR angeschafft und steht nun als Geräteträger zur Verfügung.

b. Profilier-/Injektionssystem: Ursprünglich war das Profilier- und Injektionssystem für den Einsatz innerhalb der Kammer vorgesehen. Im Projektverlauf wurde aus folgenden Gründen ein universeller einzusetzendes System entwickelt:

1. das Platzangebot zur Aufnahme der erforderlichen Mechanik, Steuereinheiten als auch der Miniverstärkereinheiten innerhalb der Kammernmimik hat sich als zu gering erwiesen.
2. der Einbau, der größer als erwarteten technischen Komponenten hätte sich ungünstig auf das hydrodynamische Regime innerhalb der Kammer ausgewirkt und hätte somit die Stoffflussmessungen beeinflusst. Ferner wäre die Gasdichtigkeit des Systems nur mit erhöhtem technischem Aufwand zu realisieren gewesen.
3. der ursprünglich beantragte Ingenieur stand dem Projekt nicht zur Verfügung. Somit konnte der erhöhte technische Konstruktionsaufwand, der den Einbau eines Profiliersystems innerhalb der Kammer bedeutet hätte, nicht durchgeführt werden.

4. eine „freistehende“ Profilierplattform ist universeller einzusetzen (ROV, Lander, Flachwasser, Laboranwendungen), hierdurch ist der Nutzeffekt für nachfolgende Projekte in hohem Ausmaß gegeben. Ferner bietet die im Projektverlauf entwickelte freistehende Plattform größere Verfahrenswege der Sensoren und Injektionsnadeln entlang der 3 räumlichen Achsen.

c. Mikrosensoren. Die Mikrosensoren verfügen über einen Durchmesser des Messkopfes von < 100 µm und werden aus Glas gefertigt. Sie sind sehr zerbrechlich was ihre Einsatzdauer und die Zahl der möglichen Einsätze erheblich limitiert. Ferner verfügen diese Sensoren über eine begrenzte Lagerfähigkeit und müssen für jede Schiffsexpedition möglichst „frisch“ angeschafft werden. Dies machte die im Antrag aufgeführte Anzahl von Sensoren dringend erforderlich. Dennoch stellen diese Sensoren den gegenwärtigen Stand der Sensortechnologie für räumlich hochauflösende Messungen in marinen Sedimenten dar. Da der Einsatz der in-situ Profiliereinheit während des Projektverlaufs begrenzt war, wurde ein Teil der ursprünglich für in-situ Messungen geplanten Sensoren als ex-situ Versionen angeschafft.

3. der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Das Teilprojekt war sowohl in wissenschaftlicher als auch in technischer Hinsicht ein sehr anspruchsvolles Projekt. Alle im Antrag aufgeführten wissenschaftlichen Fragestellungen wurden in vollem Umfang bearbeitet und haben zu neuen wissenschaftlich verwertbaren Ergebnissen

geführt. Die beantragten technischen Entwicklungen wurden ebenfalls vollständig bearbeitet, wobei wie oben aufgeführt kleinere technische Modifikationen durchgeführt werden mussten. Der Wegfall des beantragten Projekt-Ingenieurs konnte glücklicherweise über das Personal der techn. Werkstätten des Hauses kompensiert werden. Hierbei kam es jedoch zu Verzögerungen in der Entwicklung der Profilier-/Injektionseinheit. Der Ausfall der in-situ Erfassung von Mikrogradienten in seep-Sedimenten konnte größtenteils durch ex-situ Messungen kompensiert werden.

4. des voraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses

Die in TP-1 erarbeiteten Ergebnisse werden direkt in Projekte, die sich mit dem Methanfreisetzung mariner Sedimente beschäftigen einfließen. Dies umfasst die 3. Phase des SFB 574 sowie zwei von der Industrie geförderten Projekte, die den Methanausstrom in der südlichen Nordsee (Förderung durch Wintershall) als auch im West Nil Delta (Förderung durch RWE-DEA) untersuchen.

Die technischen Module werden in den oben genannten Projekten eingesetzt werden. Ferner wird insbesondere die Profilierungseinheit und das Gasaustauscher System in dem Anfang 2008 gestarteten SFB 754 und dem EU Projekt HYPOX als Schlüsseltechnologie eingesetzt werden. Beide Projekte untersuchen die Auswirkungen sich ändernder Sauerstoffkonzentrationen im Bodenwasser auf die Stickstoffspeziation und -umsatz in Sedimenten.

Zudem sollen die Observatorien zu Monitoringzwecken von CO₂ aus Sedimenten eingesetzt werden. Hierbei steht vor allem der Aspekt der Überwachung von CO₂-Leckagen aus angedachten submarinen geologischen CO₂-Lagerstätten im Vordergrund.

Wie oben erwähnt fanden die technischen Entwicklungen dieses Projekts bereits Eingang in das Produktsortiment der Fa. Unisense. Weiterhin liegen erste Anfragen ausländischer Universitäten bei der Fa. K.U.M. zum Nachbau des Gasaustauschersystems vor.

Somit ist die wissenschaftliche und technische Anschlussfähigkeit als auch die Erfolg versprechende Weiterverwertung der wissenschaftlichen Ergebnisse möglich.

5. des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Das Gelingen des Projekts beruhte in erster Linie auf dem erfolgreichen Einsatz der benthischen Observatorien. Weltweit werden solche komplexe Systeme nur von wenigen Arbeitsgruppen, die eng kooperieren, eingesetzt. Ein Gasaustauschersystem zur Erfassung von Stoffflüssen des natürlichen Systems wird bislang nur von unserer Gruppe eingesetzt. Damit stellen die erhobenen in situ Messungen eine einzigartige Datengrundlage dar.

Weitere in situ Methanemissions-Messungen wurden innerhalb des mit TP-1 kooperierenden MUMM-Projekts (MPI Bremen) erhoben. Diese Messungen wurden in Regionen erhoben, die sich mit unseren Forschungslokalationen ergänzen, aber nicht überlappen. Bislang wurden diese Ergebnisse nicht in Fachzeitschriften publiziert.

6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 6

Veröffentlicht/akzeptiert (Fachzeitschriften, peer reviewed)

Heinz P, Sommer S, Pfannkuche O, Hemleben C (2005) Living benthic foraminifera in sediments influenced by gas hydrates at the Cascadia convergent margin, NE Pacific. *Mar Ecol Prog Ser*, 304, 77-89. GEOTECH-114

Sommer S, Pfannkuche O, Linke P, Luff R, Greinert J, Drews M, Gubsch S, Pieper M, Poser M, Viergutz T (2006) Efficiency of the benthic filter: Biological control of the emission of dissolved methane from sediments containing shallow gas hydrates at Hydrate Ridge. *Global Biogeochem Cycles*, 20, GB2019, doi:10.1029/2004 GB002389. GEOTECH-91

Tengberg A, Hovdenes J, Andersson H, Brochandel O, Diaz R, Hebert D, Henry K, Huber C, Koertzing A, Khripounoff A, Rey F, Rönning C, Sommer S (2006) Evaluation of a life time based optode to measure oxygen in aquatic systems. *Limnol. Oceanogr.: Methods*, 4, 7-17

Sommer S, Gutzmann E, Pfannkuche O (2007) Sediments hosting gas hydrates - oases for metazoan meiofauna? *Mar Ecol Prog Ser*, 337, 27-37. GEOTECH-179

- Nuzzo M, Hornibrook ERC, Hensen C, Parkes RJ, Cragg BA, Rinna J, Schneider von Deimling J, Sommer S, Magalhaes VH, Reitz A, Brückmann W, Pinheiro LM (2008) Shallow microbial recycling of deep-sourced carbon in Gulf of Cadiz mud volcanoes. *Geomicrobiology Journal*, 25, 283-295.
- Sommer S, Türk M, Kriwanek S, Pfannkuche O (2008) Gas exchange system for extended in situ benthic chamber flux measurements under controlled oxygen conditions: First application - Sea bed methane emission measurements at Captain Arutyunov mud volcano. *Limnology & Oceanography: Methods*, 6, 23-33. GEOTECH-290

Eingereicht (Fachzeitschriften, peer reviewed)

- Faure K, Greinert J, Schneider v.D., McGinnis DF, Kipfer R, Linke P (subm.) Free and dissolved methane in the water column and the sea surface: Geochemical and hydroacoustic evidence of bubble transport. *Marine Geology (Special Issue)*.
- Linke P, Sommer S, Rovelli L, McGinnis DF (subm.) Physical limitations of dissolved methane fluxes: The role of bottom-boundary layer processes. *Marine Geology (Special Issue)*.
- Naudts L, Greinert J, Poort J, Belza J, Vangampelaere E, Boone D, Linke P, Henriot JP (subm.) Active venting seep sites on the gas-hydrate-bearing Hikurangi Margin, off New Zealand: Visual observations and measurements. *Marine Geology (Special Issue)*.
- Sommer S, Linke P, Pfannkuche O, Schleicher T, Schneider J, Reitz A, Haeckel M, Flügel S, Hensen C (subm.) Sea bed methane emission from the Captain Arutyunov mud volcano (Gulf of Cadiz), a tube worm dominated seep ecosystem. *Marine Ecology Progress Series (GEOTECH-324)*
- Sommer S, Linke P, Pfannkuche O, Bowden DA, Haeckel M, Greinert J, Thurber AR (subm.) Sediment engineering cold seep polychaete beds exert top down control on methane emission into the oceans. *Nature*
- Sommer S, Linke P, Pfannkuche O, Treude T, Niemann H (subm.) Benthic respiration in a novel seep habitat dominated by dense beds of ampharetid polychaetes at the Hikurangi Margin (New Zealand). *Marine Geology (Special Issue)*

In Vorbereitung (Fachzeitschriften, peer reviewed)

- Gubsch S, Gust G, Wallmann K, Linke P (in prep) The role of bottom current on fluid exchange across the sediment water interface and measurement strategy at cold seep sites. GEOTECH-112
- Krieger K, Sommer S, Drews M, Pfannkuche O (in prep) Increased standing stocks of metazoan meiofauna in Gulf of Mexico seeps: Oil or methane driven?
- Sommer S, Krieger K, Schnell J, Pfannkuche O (in prep) Carbon sources of metazoan meiofauna in Hydrate Ridge and Gulf of Mexico seep sediments.

Veröffentlichungen auf Fachtagungen

2008

- Haeckel M, Sommer S, Linke P. Porewater geochemistry and methane fluxes of cold seeps at the Hikurangi Margin, offshore New Zealand. EGU General Assembly 2008, Vienna, Vortrag
- Linke P, Sommer S, McGinnis DF. Physical limitations of dissolved methane fluxes: The role of bottom-boundary layer processes. EGU General Assembly 2008, Vienna, Poster
- Sommer S, Linke P, Pfannkuche O, Bowden DA, Haeckel M, Greinert J, Thurber AR. Novel cold seep habitat along the Hikurangi margin (New Zealand). EGU General Assembly 2008, Vienna, Vortrag
- Sommer S, Pfannkuche O. Gasexchange system for extended in situ benthic chamber flux measurements under controlled oxygen conditions. University of Gothenburg, Marine Chemistry, Vortrag (eingeladen)
- Linke P. Controls on methane fluxes and their climatic relevance in marine gas-hydrate-bearing sediments. StatoilHydro Gas Hydrate Workshop, Oslo, Norway 31.01.2008, Vortrag (eingeladen).

2007

- Krieger K, Sommer S, Drews M, Pfannkuche O (2007) Increased standing stocks of metazoan meiofauna in Gulf of Mexico seeps: Oil or methane driven? EGU General Assembly 2007, Vienna, Poster.
- Schönfeld J, Sommer S, Pfannkuche O, Dullo W (2007) Benthic foraminifera from mud volcanoes in the Gulf of Cadiz: food and oxygen decoupled? Poster: The micropalaeontological Society's Foraminifera and Nannofossils Groups. Joint Spring Meeting June 2007, Angers, France, Poster
- Sommer S, Pfannkuche O, Linke P, Schneider J, Reitz A, Hensen C, Haeckel M (2007) In situ measurement of seabed methane emission from Captain Arutyunov mud volcano (Gulf of Cadiz). EGU General Assembly 2007, Vienna, Vortrag.
- Sommer S, Gutzmann E, Schnell J, Pfannkuche O (2007) Sediments hosting gas hydrates – oases for metazoan meiofauna? EGU General Assembly 2007, Vienna, Poster.
- Sommer S, Linke P, Pfannkuche O, Bowden D, Greinert J, Haeckel M (2007) High sea bed methane emission rates from cold seep sites at Hikurangi margin (New Zealand) associated with extremely abundant ampharetid polychaetes. Goldschmidt Conference, August 2007, Cologne, Vortrag
- Sommer S, Pfannkuche O, Linke P, Schneider J, Reitz A, Hensen C, Haeckel M (2007) In situ sea bed methane emission from Captain Arutyunov mud volcano (Gulf of Cadiz). GV-Tagung, Bremen, Poster
- Sommer S, Linke P, Pfannkuche O, Bowden D, Greinert J, Haeckel M (2007) High sea bed methane emission rates from cold seep sites at Hikurangi margin (New Zealand) associated with extremely abundant ampharetid polychaetes. GV-Tagung, Bremen, Vortrag
- Weinrebe W, Klauke I, Petersen C J, Netzeband G, Jones A, Linke P, Bialas J (2007) Multi-frequency sidescan sonar and seismic imaging of cold seeps on the Hikurangi margin offshore New Zealand. GV-Tagung, Bremen, Germany, Poster.

2006

- Sommer S, Pfannkuche O, Linke P, Drews M, Heeschen K, Krieger K: Seabed methane emission and turnover in sediments with shallow gas hydrates and high contents of hydrocarbons in the northern Gulf of Mexico. Statusseminar: Methane in the Geo/Bio-System, Kiel, March 2006, Vortrag
- Sommer S, Pfannkuche O, Linke P, Pieper M, Türk M, Oechsle J, Kristensen SB, Damgaard: Three dimensional positioning module for micro sensors for the in situ determination of micro-gradients of oxygen, sulfide and pH around specific sea floor structures. Statusseminar: Methane in the Geo/Bio-System, Kiel, March 2006, Poster

2005

- Sommer S, Pfannkuche O, Linke P, Luff R, Greinert J, Drews M, Gubsch S: The efficiency of the benthic filter – Biological control of the emission of dissolved methane from sediments hosting shallow gas hydrates. ASLO 2005 Aquatic Sciences Meeting February 20 – 25, Salt Lake City, USA
- Sommer S, Pfannkuche O, Linke P, Luff R, Drews M, Greinert J, Heeschen K, Gubsch S: The efficiency of the benthic filter – Biological control of the emission of dissolved methane from sediments hosting shallow gas hydrates. Statusseminar 2005 Meeresforschung mit FS Sonne, 9. – 11. März, Warnemünde, Germany
- Sommer S, Pfannkuche O, Linke P, Luff R, Greinert J, Drews M, Heeschen K: The efficiency of the benthic filter – Biological control of the emission of dissolved methane from sediments hosting shallow gas hydrates. EGU General Assembly, April 2005, Vienna, Austria.

Diplom/Bachelorarbeiten

- Diplomarbeit: Harms David (2007) Konstruktion einer Mikro-Positioniereinheit zur in-situ Profilierung von Tiefsee-Sedimenten. Kooperation mit Prof. Dr.-Ing. Weychardt JH, Fachhochschule Kiel, Fachbereich Maschinenwesen.
- Diplomarbeit: Bettermann, Kira (2007) Untersuchungen zum anaeroben Metabolismus an frei lebenden marinen Nematoden. Kooperation mit der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz.

- Diplomarbeit: Krieger, Kristin (2006) Die Ökologie meiobenthischer Lebensgemeinschaften in gashydrat- und ölhaltigen Sedimenten.
- B.Sc.-Thesis: Schnell, Johanna (2006) Trophic structure of meiobenthic communities in sediments hosting shallow gashydrates at Hydrate Ridge, Cascadia convergent margin. Kooperation mit der University of London, Queen Mary and Westfield College.

Literaturangaben (außer eigene Publikation s. II.6)

- Boetius A, Ravensschlag K, Schubert CJ, Rickert W, Widdel F, Gieseke A, Amann R, Joergensen BB, Witte U, Pfannkuche O (2000) A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature* 407: 623-626.
- Faure K, Greinert J, Pecher IA, Graham IJ, Massoth GJ, de Ronde CEJ, Wright IC, Baker ET, Olson EJ (2006) Methane seepage and its relation to slumping and gas hydrate at the Hikurangi margin, New Zealand. *N.Z.J. Geol. Geophys.* 49, 503 -516.
- Haese RR, Meile C, Van Cappellen, De Lange GJ (2003) Carbon geochemistry of cold seeps: Methane fluxes and transformation in sediments from Kazan mud volcano, eastern Mediterranean Sea. *Earth Planet Sci Lett*, 212, 361-375.
- Heeschen, K. U., R. W. Collier, M. A. de Angelis, E. Suess, G. Rehder, P. Linke, and G. P. Klinkhammer (2005), Methane sources, distributions, and fluxes from cold vent sites at Hydrate Ridge, Cascadia Margin. *Global Biogeochem. Cycles*, 19, GB2016, doi: 10.1029/2004GB002266.
- Henrys SA, Ellis S, Uruski C (2003) Conductive heat flow variations from bottom-simulating reflectors on the Hikurangi margin, New Zealand. *Geophysical Research letters*, 30, 1065-1068.
- Hensen C, Nuzzo M, Hornibrook E, Pinheiro LM, Bock B, Magalhães, Brückmann W (2007) Sources of mud volcano fluids in the Gulf of Cadiz – indications for hydrothermal imprint. *Geochim Cosmochim Acta*, 71, 1232 – 1248.
- Jones, A.T., Greinert, J., Bowden, D., Klauke, I., Petersen, J., Netzeband, G., Weinrebe, W. Acoustic and visual characterization of methane-rich seabed seeps at Omakere Ridge on the Hikurangi margin, New Zealand. *Mar. Geol.* (this volume).
- Joye SB, Boetius A, Orcutt BN, Montoya JP, Schulz HN, Erickson MJ, Lugo SK (2004) The anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction in sediments from Gulf of Mexico cold seeps. *Chemical Geology* 205: 219-238.
- Klauke, I., Weinrebe, W., Petersen, J., Bowden, D., Jones, A. (subm.) Temporal variability of gas seeps offshore New Zealand: Multi-frequency geoacoustic imaging of the Wairarapa area, Hikurangi margin. *Mar. Geol.*
- Lewis KB, Marshall BA (1996) Seep faunas and other indicators of methane-rich dewatering on New Zealand convergent margins. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 39, 181-200.
- Levin, L.A. 2005. Ecology of cold seep sediments: interactions of fauna with flow, chemistry and microbes. *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review*, 43, 1-46.
- Linke P, Wallmann K, Suess E, Hensen C, Rehder G (2005) In situ benthic fluxes from an intermittently active mud volcano at the Costa Rica convergent margin. *Earth Planet Sci Lett*, 235, 79-95.
- Luff R, Wallmann K (2003) Fluid flow, methane fluxes, carbonate precipitation and biogeochemical turnover in gas hydrate bearing sediments at Hydrate Ridge, Cascadia margin: Numerical modelling and mass balances. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67: 3403-3421.
- Mau S, Sahling H, Rehder G, Suess E, Linke P, Soeding E (2006) Estimates of methane output from mud extrusions at the erosive convergent margin off Costa Rica. *Mar Geol*, 225, 129-144.
- Niemann H, Duarte J, Hensen C, Omoregie E, Magalhães VH, Elvert M, Pinheiro LM, Kopf A, Boetius A (2006) Microbial methane turnover at mud volcanoes of the Gulf of Cadiz. *Geochim Cosmochim Acta*, 70, 5336-5355
- Torres, M. E., J. McManus, D. E. Hammond, M. A. de Angelis, K. U. Heeschen, S. L. Colbert, M. D. Tyron, K. M. Brown, and E. Suess (2002), Fluid and chemical fluxes in and out of sediments hosting methane hydrate deposits on Hydrate ridge, OR, I: Hydrological provinces, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 201, 525-540.

Tyron, M. D., K. M. Brwon, and M. E. Torres (2002), Fluid and chemical flux in and out of sediments hosting methane hydrate deposits on Hydrate Ridge, OR, II: Hydrological processes, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 201, 541-557.

Gas hydrate dynamics with relevance to climate scenarios by advanced pressure lab technology (GRAL)

Prof. Dr. rer. nat. G. Rehder, Prof. Dr. rer. nat. G. Gust, Dipl.-Geol. N. Bigalke

bearbeitet durch Dipl.-Geol. N. Bigalke

Leibniz Institut für Meereswissenschaften an der Universität Kiel (IFM-GEOMAR)

Fachbereich 2: Marine Biogeochemie

Wischhofstr. 1-3

24114 Kiel

Förderkennzeichen 03G0600D und 03G0600E

Laufzeit: 01. Januar 2005 – 30. Mai 2008

I. Kurze Darstellung

In Teilprojekt 2 sollten Schlüsselprozesse zum Methantransport in oberen marinen Sedimentschichten und in der Wassersäule infolge von Gashydratreaktionen untersucht werden. Diese Aufgabenstellung erforderte die Untersuchung des Einflusses von Strömungsfeldern und physikalisch-chemischen Parametern (P , T , f) auf die Stabilität oberflächennaher Gashydratvorkommen sowie hydratabeeinflusster Transportmechanismen in der freien Wassersäule durch Simulation abyssaler Umweltbedingungen im Labor. Die notwendige Drucktechnik stand mit den in Forschungsvorhaben OMEGA/Teilprojekt 5 entwickelten und konstruierten Drucklabor 2 (DL II) zur Verfügung. Erste Experimente zur CH_4 -Hydratlösungskinetik fanden im Mikrokosmos-Modul Typ 1 statt. Die visuelle Beobachtung aller Experimente wurde durch interne Kameras gewährleistet, welche in druckfesten Gehäusen eingesetzt wurden. Mikrokosmos und Kameragehäuse entstanden ebenfalls im Rahmen von OMEGA/TP 5. Während laufender Versuche erforderliche Ventilumstellungen und Hubbewegungen innerhalb des Autoklaven wurden durch die von K.U.M. GmbH erworbenen, druckfesten KMT 700/5 Elektroantriebe (6VA) gewährleistet. Planung und Ablauf erfolgten in der bewährten Weise der gemeinsamen Nutzung komplementärer Talente zwischen der TUHH und dem IFM-GEOMAR. Der wissenschaftliche Stand, an den angeknüpft wurde, sind die Arbeiten zur Lösungskinetik von Feststoffen im Allgemeinen (Opdyke et al., 1987) und Gashydraten im Speziellen (Rehder et al., 2004 inkl. Referenzen) zur Dynamik von CH_4 -Bläschen mit und ohne Hydratfilm (Rehder et al., 2002) sowie von hydratummantelten CO_2 -Droplets (Brewer et al., 2002). An Schutzrechten kamen die Patente zu Mikrokosmos-Systemen von G. Gust zum Einsatz. Zusammenarbeit gab es mit Kollegen aus Norwegen (Bjerknes Center Bergen) aus dem Projekt CARBOOCEAN sowie bei der Interpretation von in Feldversuchen gewonnenen Daten zur Lösungskinetik von Methan mit Kollegen in Kalifornien (MBARI, UCSanta Barbara). Der Ablauf des Vorhabens verlief weitestgehend nach Plan, der geplante Einsatz eines weiteren Wissenschaftlers mit Mitteln der TUHH konnte wegen Kürzungen im Institutshaushalt nicht realisiert werden. Dies und die durch logistische Umstände erschwerte technische Unterstützung im Drucklabor 2 im Zeitraum von Projektbeginn bis 08.2006 führten zu Verzögerungen bei der Gewinnung experimenteller Daten. Der überwiegende Teil der Projektziele wurde aber erreicht.

II.1. Erzielte Ergebnisse

Aufgrund der in diesem Teilprojekt zu bearbeitenden Fragestellungen ergab sich ein breites Spektrum an technischen und wissenschaftlichen Ergebnissen. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt daher in einem technischen und einem wissenschaftlichen Teil. Der Großteil der technischen Ergebnisse ist im Abschlussbericht der TUHH dargestellt.

a) Technische Ergebnisse

Modularer Aufbau und experimenteller Ablauf zur Lösung aus aufsteigenden Methanblasen erzeugter Methanhydrate

Gashydrate wurden aus aufsteigenden CH_4 -Blasen kristallisiert und anschließend bei verschiedenen Bodenschubspannungen in untersättigtem Wasser gelöst. Die Erzeugung der Gashydrate sowie der hydrodynamischen Bedingungen erfolgten in dem in Abschlussbericht OMEGA TP5 dokumentierten Mikrokosmos Modul (Typ 1). Die erforderlichen P -/ T -Bedingungen

wurden mit Hilfe des ebenfalls im genannten Abschlussbericht vorgestellten Drucklabor II (DL II) realisiert. Die Erzeugung der künstlichen Gashydrate aus aufsteigenden CH_4 -Blasen erfolgte in einem 70 mm DM Steigrohr, welches am Boden des Mikrokosmos befestigt wurde. Der Innenaufbau ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Für eine Beschreibung des Innenaufbaus sowie der Erzeugung des CH_4 -Hydrates wird auf den Zwischenbericht 2005 verwiesen. Die Abschmelzgeschwindigkeit wurde aus dem CH_4 -Konzentrationsanstieg im Wasser des Mikrokosmos errechnet. Die Konzentration wurde durch die Entnahme einer Probe in zeitlichen Abständen von mindestens 36 Min. bestimmt. Durch die Druckentlastung bei der Probennahme von Experimentierdruck auf Atmosphärendruck kam es bereits während der Probennahme zur Entgasung des Probenwassers. Durch kräftiges Schütteln des Probenbehälters nach der Probennahme wurde eine annähernd vollständige Entgasung erreicht. Das Gesamt-Probenvolumen betrug 50 mL. Die CH_4 -Konzentration wurde aus dem Volumenverhältnis der beiden Fluide unter Berücksichtigung der Umweltbedingungen (P_{atm} , T) und der in der gesättigten Probenflüssigkeit vorhandenen Stoffmenge CH_4 berechnet.

Die in-situ aus aufsteigenden CH_4 -Blasen erzeugten Hydrate hatten zunächst eine locker-styroporartige Struktur (Abbildungen 1, 5 a), die sich mit fortschreitender Kristallisation verdichtete. Es konnte jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass die CH_4 -Hydrate in Einschlüssen kleinere Mengen von freiem Gas und Wasser enthielten. Eine genaue Charakterisierung der Hydrate war damit nicht möglich. Ferner verhinderte das Festkleben des Hydratkerns an der Steigrohrwand das selbstständige Nachrücken des Hydratkerns bis an die vorgesehene Abschmelzfläche am Boden des Mikrokosmos. Die im Laufe eines Experimentes fortschreitende Hydratlösung führte somit zu einer Verschiebung der Hydratkernoberfläche in das Steigrohr hinein, und unter Umständen zu einer Veränderung der hydrodynamischen Bedingungen an der Kernoberfläche. Die Experimente erlaubten daher zwar qualitative, aber keine quantitative Aussage über die Abhängigkeit des Massentransfers bei Hydratzersetzung in untersättigten Lösungen von den hydrodynamischen Bedingungen. Dieser Nachteil sollte in einer zweiten Serie von Experimenten behoben werden.

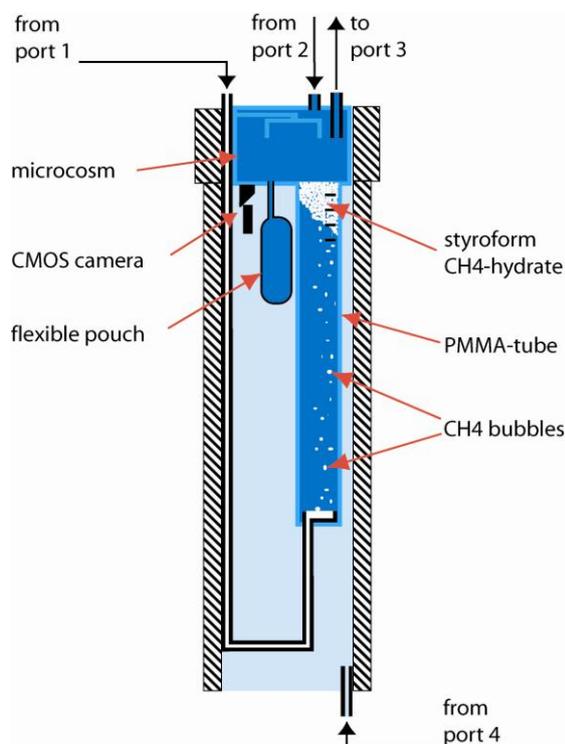


Abbildung 1: Schema des Versuchsaufbaus zur Lösung in-situ produzierter Methanhydrate.

Modularer Aufbau und experimenteller Ablauf zur Lösung entlang einer Methan/Wasser Grenzschicht erzeugter Methanhydrate

Um den Einschluss von freiem CH_4 -Gas oder flüssigen Wassers im Hydratverband zu verhindern, wurde das Hydrat nicht aus Gasblasen erzeugt (s.o.), sondern im Mikrokosmos entlang der ebenen Grenzfläche zwischen gasförmigem CH_4 und darunterliegendem, unbewegtem Salzwasser mit $S=35$ zur Kristallisation gebracht (Abbildung 2). Die Gesamtfläche

des Hydrates entsprach der Grundfläche des Mikrokosmos, d.h. Salzwasser und gasförmiges Methan waren vollständig durch eine Hydratschicht voneinander getrennt. Die Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit erfolgte im Wesentlichen wie in den vorigen Experimenten durch die Messung des Anstiegs der CH_4 -Konzentration im Wasser. Im Unterschied zum vorigen Experiment wurde das Salzwasser ebenfalls durch den Druckausgleichsbeutel zirkuliert. Damit konnte eine Verdünnung der Lösung im Mikrokosmos durch Ausgleich des Flüssigkeitsverlustes bei der Probennahme vermieden werden. Der Gesamt-Flüssigkeitsverlust (Ausgleichsbeutel + Mikrokosmos) wurde gemessen und mit in die Berechnung der CH_4 -Konzentration einbezogen. Um die Auswertung zu erleichtern, wurde besonderer Wert auf die Einhaltung regelmäßiger zeitlicher Abstände zwischen den Probennahmen sowie den Abzug gleicher Flüssigkeitsmengen bei jeder Probennahme gelegt.

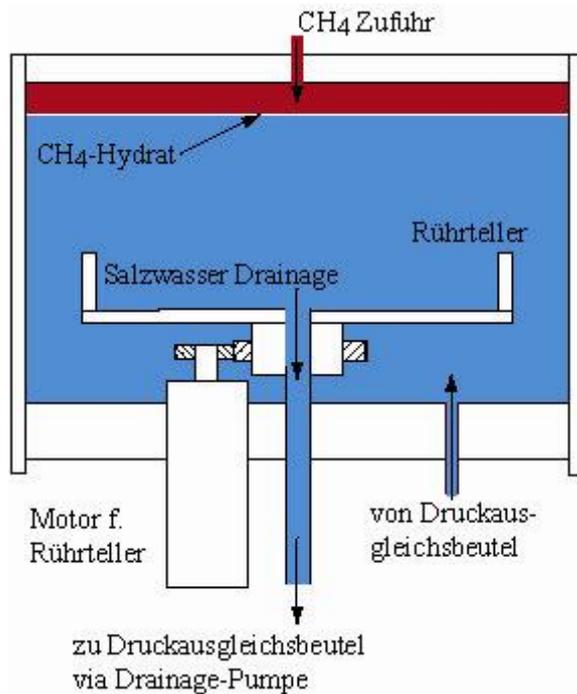


Abbildung 2: Mikrokosmos Typ 2.

Dropletmodul und Bildanalyse

Abbildung 3 a zeigt den Innenaufbau, der zur Bestimmung der Steiggeschwindigkeiten von CO_2 -Droplets eingesetzt wurde. Die Durchführung dieser Experimente erfolgte primär an CO_2 -Droplets, da aufgrund des niedrigen Auftriebs und der höheren Viskosität die Entwicklung des Versuchsaufbaus und der Versuchsroutine hier einfacher erschien. Zudem wurde davon ausgegangen, dass durch den Vergleich des Verhaltens von CO_2 -Droplets und CH_4 -Blasen wichtige Rückschlüsse getroffen werden könnten. Das mit naturidentischem Meerwasser ($S=35$) gefüllte Steigrohr besaß eine Länge von 100 cm und einen Innendurchmesser von 10 cm. Die CO_2 -Tropfen wurden mit Hilfe einer PTFE-Düse am Boden des Steigrohres produziert. Zwei Kameras wurden zum Filmen des Aufstiegs der Droplets in einem vertikalen Abstand von 34 cm neben dem Steigrohr montiert. Die Kameras waren durch speziell konstruierte Edelstahlgehäuse (s. Abschlussbericht OMEGA/TP5) gegen den hydrostatischen Druck geschützt. Die an einen PC übermittelten Graustufen-Bilder wurden synchron mit einer Frequenz von je 50 Feldern pro Sekunde und einer Auflösung von je 628x281 Pixel gespeichert. Die Aufstiegs geschwindigkeit eines Droplets wurde aus dem vertikalen Abstand und der zur Überwindung des vertikalen Abstandes benötigten Zeit errechnet. Die Größenbestimmung der Droplets erfolgte mit Hilfe eines Sony HDR-HC39P Camcorders, der jedes Droplet ein drittes Mal durch ein Sichtfenster im Deckel des Autoklaven filmte. Die 8-Bit Graustufenbilder hatten eine Auflösung von 768x576 Pixel und eine Bildweite von 48x36 mm im Bereich der größten Schärfe. Die Droplets wurden im Gegenlicht gefilmt und erschienen dadurch als dunkle Ringe. Das Licht wurde von LED-Panels hinter einer Mattscheibe emittiert. Vier sowohl innerhalb als auch außerhalb des Steigrohres montierte Thermolemente erlaubten eine Temperaturkontrolle mit einer Präzision von 0.1°C . Eine außerhalb des Steigrohres

montierte Umwälzpumpe sorgte für eine homogene Verteilung der Temperatur im gesamten Autoklaven. Der Druck konnte mit einer Präzision von 0.01 MPa eingestellt werden.

Zur Erzeugung der Droplets wurde CO_2 (4.5) eingesetzt. Das CO_2 wurde in flüssiger Form aus einem handelsüblichen 10 kg CO_2 -Container in einen internen 400 mL Edelstahlzylinder (Abbildung 3 b) eingeleitet. Ein elektrisch angetriebener Kolben transferierte das flüssige CO_2 zur PTFE-Düse im Steigrohr. Die Dropletgröße konnte über die Geschwindigkeit des herunterfahrenden Kolbens durch die an den Elektromotor angelegte Spannung gesteuert werden.

Die Bildanalyse erfolgte mit der Software VirtualDub und ImageJ. Beide Programme sind frei erhältlich im Internet. Die Analyse der Dropletgrößen erfolgte wie folgt: Zur Eliminierung des durch Interlacing auftretenden Kammefektes wurde Feld 2 aus jedem Frame entfernt und durch bikubische Interpolation ersetzt. Die Eliminierung des Hintergrundes erfolgte durch Subtraktion eines Bildes ohne Tropfen im Sichtfeld von Bildsequenzen mit Droplet. Auf diese Weise konnte auch der ungleichmäßigen Ausleuchtung des Sichtfeldes begegnet werden. Aus den gewonnenen 8-Bit Graustufenbildern wurden durch Wahl eines Schwellenwertes von 5 Stufen unter ihrem Durchschnittswert Binärbilder erzeugt. Die Droplets hoben sich nun als schwarze Ringe vom weißen Hintergrund ab und konnten nun durch exakt vermessbare Ellipsen ersetzt werden. Gesuchte Größen waren Länge der Haupt- und Nebenachse sowie Fläche und Winkel zwischen Hauptachse und einer Horizontalen.

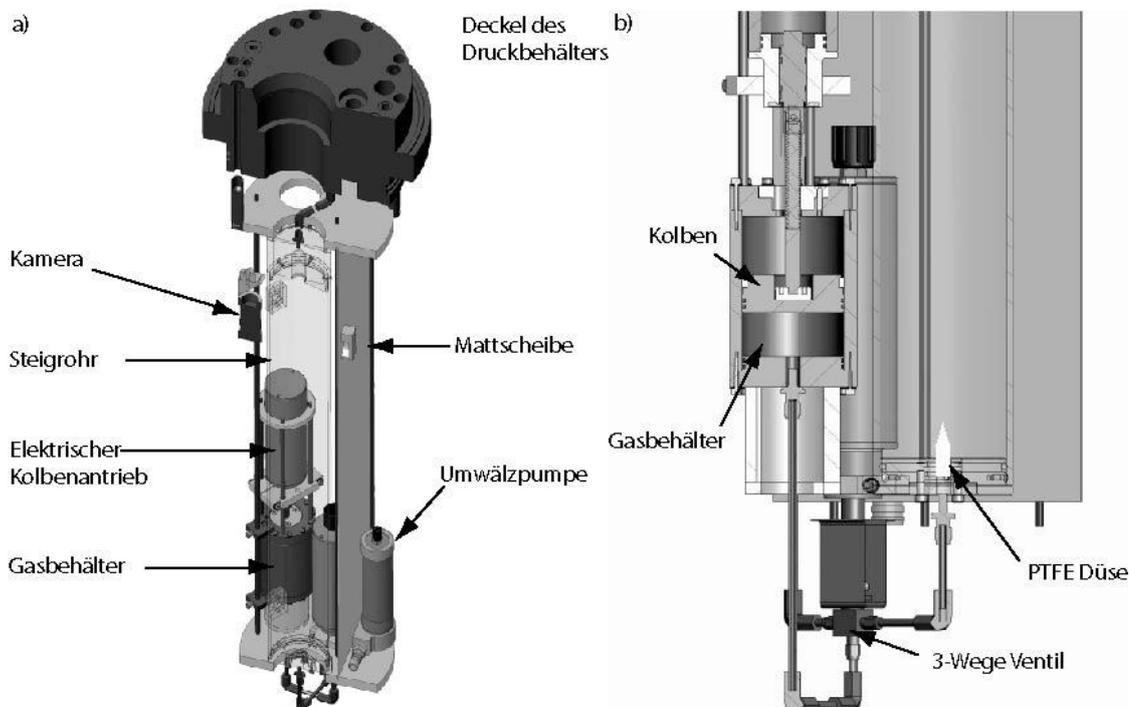


Abbildung 3: Modul zur Bestimmung der Aufstiegsraten von CO_2 -Droplets

CH_4 -Blasenmodul

Die Untersuchung der Steiggeschwindigkeiten der CH_4 -Blasen erfolgte analog zu der beschriebenen Untersuchung der CO_2 -Droplets. Die im Vergleich zum flüssigen CO_2 niedrige Dichte des CH_4 (Tabellen 5, 8) erschwerte die Erzeugung einer großen Spannbreite von Blasengrößen, da sich insbesondere bei niedrigen Drücken (großer Dichteunterschied = hoher Auftrieb, s. Gl. 3) die Blasen von der Düse lösten, bevor die gewünschten Größen erreicht wurden. Zusätzliche Komplikationen ergaben sich durch die im Vergleich zum flüssigen CO_2 hohe Kompressibilität des gasförmigen CH_4 . Da die Blasen einzeln in Abständen von ca. 30 s generiert wurden, kam es regelmäßig zur Bildung eines Hydratpfropfens an der Düsenöffnung. Das Herunterfahren des Kolbens führte durch die Blockade der Düse zunächst zu einer Verdichtung des Gases. Ausreichend großer Kolbendruck führte schließlich zum schlagartigen Herausdrücken des Hydratpfropfens und dem Austritt eines „Bubble-Jets“ mit nicht identifizierbaren Bläschen. Dieses Problem wurde durch eine rohrförmige Einlage zur Volumenverkleinerung des Zwischenbehälters minimiert. Außendurchmesser und Höhe des

Rohres entsprachen dem Innendurchmesser des Zwischenbehälters. Die Wandstärke des Rohres wurde so gewählt, dass sich das effektive Innenvolumen des Zwischenbehälters von 400 mL auf 40 mL verkleinerte. Der Transfer des CH_4 in das Steigrohr erfolgte über einen neu gefertigten, passenden Kolben. Durch die Volumenverkleinerung konnte die Anzahl der Blasen beim plötzlichen Austritt aus der Düse auf ein brauchbares Minimum reduziert werden.

Gegenstrom Modul zur Untersuchung der Lösungsgeschwindigkeiten von CH_4 -Blasen und CO_2 -Droplets

Die gewonnenen Aufstiegseschwindigkeiten sollten durch eine Messreihe zum Massentransfer aus CH_4 -Bläschen und CO_2 -Droplets ergänzt werden. Dazu wurde ein Gegenstrommodul entworfen und konstruiert, welches die Bläschen bzw. die Droplets in einer genau justierbaren Gegenströmung und bei Bedingungen im Hydratstabilitätsfeld (HSF) in Schwebelage halten sollte. Die dazu notwendigen hydrodynamischen Anforderungen an das Design können wie folgt zusammengefasst werden: 1. Um eine ruhige Lage des Objektes zu gewährleisten, sollte die axiale Strömungsgeschwindigkeit des Wassers kontinuierlich mit der Höhe der Wassersäule steigen. Gleichzeitig sollte die Strömungsgeschwindigkeit symmetrisch um die Längsachse des Rohres verteilt sein und ein lokales Minimum im Zentrum (d.h. an der Längsachse) aufweisen. 2. Um ein Auseinanderbrechen des Objektes zu vermeiden, sollte die Strömung laminar sein. Diese Bedingungen konnten in der Vergangenheit zwar mit Erfolg umgesetzt werden (Maini und Bishnoi, 1981; Haljasmaa et al., 2005); für den Einsatz im DL II waren die beschriebenen Konstruktionen jedoch überdimensioniert. Abbildung 4 zeigt eine Skizze der Konstruktion, die für den Einsatz im DL II vorgesehen war. Wasser strömte in einen konischen Abschnitt von 9 cm Länge. Ein perforierter, halbkugelförmiger Verteiler sollte das Wasser bereits am Zulauf dieses Abschnittes gleichmäßig verteilen. Der insgesamt 26 cm lange Abschnitt darunter wurde im unteren Teil auf einer Länge von 10 cm längsseitig mit Strohhalmen gefüllt, die für eine laminare Strömung sorgen sollten. Der darunter montierte Arbeitsabschnitt wies nach unten divergierende Wände auf, die für die gewünschte axialsymmetrische Strömungsverteilung sorgen sollten. Die Länge des Arbeitsabschnittes betrug 22 cm; der Innendurchmesser 10 cm am oberen Ende und 11 cm am unteren Ende. Die erforderlichen Strömungsgeschwindigkeiten von maximal 130 mm/s (Gasblase mit ca. 0.5 mm Äquivalenzradius) wurde durch eine an den Zulauf des Moduls angeschlossene wasserdichte Pumpe mit 600 W Leistung gewährleistet. Erste Tests verliefen in einem 1.5 m tiefen Wasserbecken bei Atmosphärendruck und mit Luftblasen bzw. Holzkugeln mit 5 mm Durchmesser. In beiden Fällen verliefen die Tests nicht zufriedenstellend, da es nicht gelang, die gewünschte axialsymmetrische Strömungsverteilung herzustellen. Der Vergleich mit den in Maini und Bishnoi (1981) und Haljasmaa et al. (2005) beschriebenen Konstruktionen legt nahe, dass die Ursache hierfür eine ungenügende Vorverteilung der Strömungsgeschwindigkeit im obersten Abschnitt der Konstruktion war. Insbesondere im Randbereich konnten keine genügend hohen Geschwindigkeiten erreicht werden. Anzeichen dafür lieferten sowohl die Holzkugeln als auch die Luftblasen, die kurz nach Eintritt in den Arbeitsabschnitt stets zur Wand des Rohres wanderten. Die Weiterentwicklung des Moduls musste aus Zeitgründen abgebrochen werden. Die gewonnenen Erkenntnisse werden jedoch Nutzen für die geplante Weiterentwicklung im Rahmen des laufenden EU-Forschungsvorhabens CARBOOCEAN haben. Diese Entscheidung wurde auch getroffen, weil der Großteil der wissenschaftlichen Fragestellung hierzu durch Auswertung und Modellierung eines vorhandenen Datensatzes aus ROV-gestützten Feldexperimenten bearbeitet werden konnte.

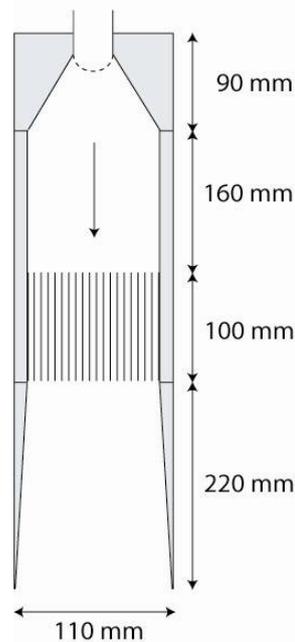


Abbildung 4: Gegenstrommodul Prototyp.

b) Wissenschaftliche Ergebnisse

Lösung von Methanhydrat in untersättigtem Wasser bei Druck- und Temperaturbedingungen innerhalb des Hydratstabilitätsfeldes

Ziel der Experimente war die in-situ Erzeugung von CH_4 -Hydraten sowie die Bestimmung der Abhängigkeit ihrer Lösungsgeschwindigkeit von der Bodenschubspannung u^* und der Konzentrationsdifferenz zwischen CH_4 -Konzentration C_t im Wasser zu einem gegebenen Zeitpunkt t und der Sättigungskonzentration C_{sat} . Der Verlauf der Experimente ist inhärent abhängig von der Kontrollierbarkeit von Druck, Temperatur und den hydrodynamischen Bedingungen an der Hydratoberfläche.

Das aus den aufsteigenden CH_4 -Blasen erzeugte Hydrat bildete sich zunächst als dünne Haut an der Blasenoberfläche. Eine Rekombination der sich unter dem Boden des Mikrokosmos sammelnden CH_4 - (Hydrat) Blasen wurde dadurch verhindert. Infolgedessen hatte die sich unter der Abschmelzfläche des Mikrokosmos bildende Hydratprobe zunächst die beobachtete (s. techn. Ergebn. u. Abb. 5 a) lockere, styroporartige Struktur, wie sie in ähnlicher Erscheinung auch in oberen Sedimentschichten im Ozean beobachtet wurde (Suess et al. 1999). Die andauernde Kristallisation von Hydrat durch Reaktion von interstitiellem Wasser und gasförmigem CH_4 in verbliebenen Blasen Hohlräumen führte zum Zerfall einzelner Blasen zu Hydratflocken und infolgedessen zu einer Gesamtverdichtung der Hydratprobe mit zunehmender Reaktionszeit (Abbildung 5 b). Das Abschmelzen des Methanhydrates erfolgte ausschließlich an den verdichteten Hydratproben.

Die Abschmelzexperimente fanden bei 12 MPa und 4°C bzw. 20 MPa und 12°C mit simulierten Bodenschubspannungen von jeweils 1,2 cm/s und 2,0 cm/s statt. Nach Erzeugung von Hydraten am Boden des Mikrokosmos wurde zunächst das Wasser im Probenraum ausgetauscht, bis eine niedrige, für alle Läufe ähnliche Startkonzentration erreicht wurde. Bei den gewählten P -/ T -Bedingungen wurde mit Hilfe des Rührtellere und der Absaugvorrichtung im Mikrokosmos die Bodenschubspannung eingestellt. Die Lösungsgeschwindigkeit des Hydrates wurde aus dem zeitlichen Anstieg der Methankonzentration im Probenwasser bestimmt. Die Daten können sehr gut durch die Funktion

$$C_t = C_{t0} + (C_{\text{sat}} - C_{t0}) * (1 - e^{-K'AV}) \quad (1)$$

angenähert werden, in der K' die Geschwindigkeitskonstante der Lösungsreaktion und A/V der Quotient aus abschmelzender Oberfläche des Hydratkerns und dem Volumen des Mikrokosmos sind. Die Anpassung von Gleichung 1 an die Messdaten erfolgte durch Freigabe der Parameter C_{sat} und K' . Die Anfangskonzentration zu Beginn eines jeden Experimentes C_{t0} wurde gemessen; A und V sind gerätespezifische Konstanten. Die durch die Anpassungsprozedur optimierten Parameter C_{sat} und K' sind in den Tabellen 1 bzw. 2 aufgelistet. Die

Sättigungskonzentrationen zeigen eine gute Übereinstimmung mit jenen aus Handa (1990). Tabelle 2 zeigt weiterhin die deutliche Abhängigkeit von K' von der gewählten Bodenschubspannung, was auf eine durch Massentransfer (i.e. Diffusion) kontrollierte Lösungskinetik schließen lässt. Dies wurde aufgrund von Experimenten im offenen Ozean (Rehder et al., 2004) bereits postuliert. Die Ergebnisse weisen somit darauf hin, dass die Geschwindigkeitskonstante der Lösungsreaktion K' dem Massentransferkoeffizienten k_d entspricht. Die Abhängigkeit der Lösungskinetik von der Bodenschubspannung konnte für Gashydrate erstmals experimentell dokumentiert werden. Die Veröffentlichung dieser Experimente in Zusammenhang mit einer Dokumentation des experimentellen Gesamtkonzepts des DL II ist in Vorbereitung (Gust et al., in prep.).

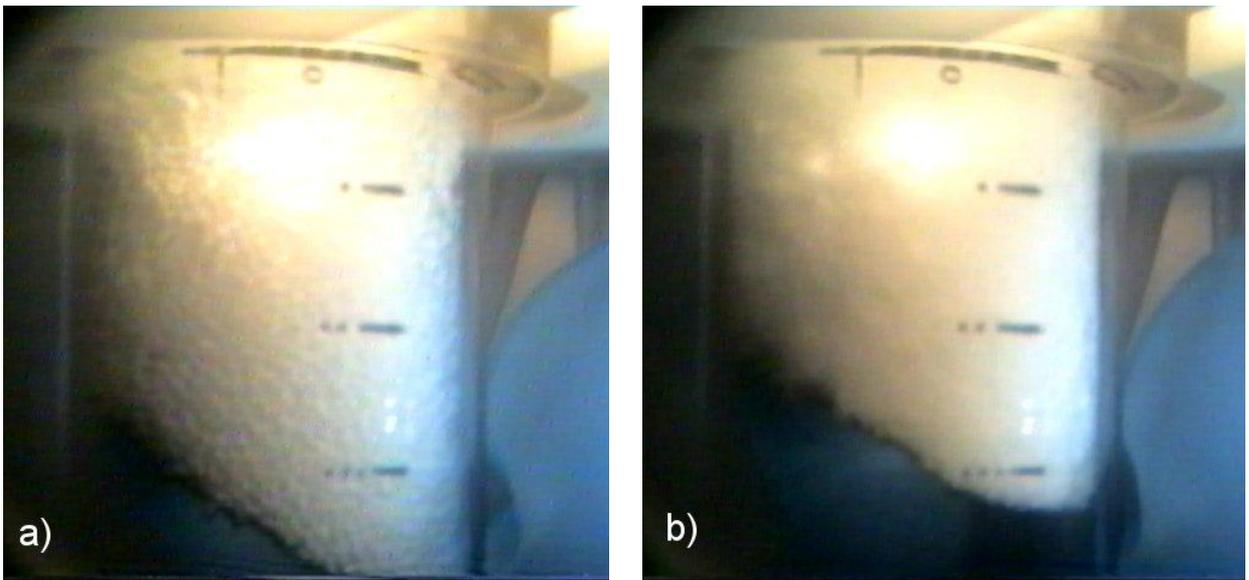


Abbildung 5: a) Aggregat von noch styroporartigem Methanhydrat, freiem Methan und Wasser im oberen Teil des Steigrohres (DM 70 mm) kurz nach Beginn der Hydratbildung. b) Verdichteter Hydratverband ca. 8 h nach Gaseinlass. Horizontale Striche haben einen vertikalen Abstand von 5 cm.

C_{sat} [mol L ⁻¹]	$u^* = 1.2$ cm/s	$u^* = 2.0$ cm/s	K' [dm/h]	$u^* = 1.2$ cm/s	$u^* = 2.0$ cm/s
4°C, 12 MPa	0.072	0.072	4°C, 12 MPa	0.6	1.3
12°C, 20 MPa	0.116	0.117	12°C, 20 MPa	0.6	1.4

Tabelle 1: Ermittelte Sättigungskonzentrationen.

Tabelle 2: Ermittelte Geschwindigkeitskoeffizienten der Lösungsreaktion.

Lösung von Methanhydrat in untersättigtem Salzwasser ($S=35$) bei Druck- und Temperaturbedingungen innerhalb des Hydratstabilitätsfeldes

In diesen Experimenten kam Mikrokosmos Typ 2 zum Einsatz. C_{sat} und K' wurden ebenfalls durch Anpassung von Gleichung 1 an die Messdaten ermittelt. Die Experimente fanden bei 2.0°C, 3.7°C und 9.0°C und einem jeweils konstantem Druck von 30 MPa statt. Bei jeder Temperatur fanden 3 Experimente mit Bodenschubspannungen (u^*) von 0.6 cm/s, 1.0 cm/s und 2.0 cm/s statt. Die ermittelten Werte für C_{sat} und K' sind den Tabellen 3 bzw. 4 zu entnehmen. Der Vergleich der ermittelten Sättigungskonzentrationen mit den ebenfalls in Tabelle 3 gelisteten, nach Tishchenko et al. (2004) berechneten Werten zeigt eine sehr gute Übereinstimmung und demonstriert die Genauigkeit der Messmethode. Die Geschwindigkeitskonstanten der Lösungsreaktion (K') zeigen eine starke Abhängigkeit von u^* und eine merkliche Abhängigkeit von T . Die große Empfindlichkeit von K' auf u^* ist in Abbildung 6 dargestellt und belegt eindeutig eine diffusionskontrollierte Lösung von Methanhydrat in untersättigtem Seewasser und somit $K'=k_d$. Die Abbildung zeigt weiterhin Korrelationen, die anhand von Lösungsexperimenten von regelmäßigen Alabasterplatten mit darüberströmendem,

untersättigtem Wasser gewonnen wurden (Opdyke et al. 1987) und durch die allgemeingültige Gleichung

$$k_d = 0.078Sc^{-2/3}u^* \tag{2}$$

gegeben sind. Die Schmidt Zahl Sc ist definiert über $Sc = \nu/D$, wobei ν die kinematische Viskosität des Lösungsmittels und D der Diffusionskoeffizient des gelösten Stoffes ist. Die sehr gute Übereinstimmung mit unseren Daten ist ein gewichtiger Hinweis auf die Richtigkeit der ermittelten Transferkoeffizienten. Für natürliche an der marinen Sedimentoberfläche anstehende Hydratvorkommen konnte anhand der ermittelten Werte für k_d bei P -/ T -Bedingungen von 2°C, 30 MPa und einer Bodenwasserströmung von 0.016 m/s eine Flussrate von 23.5 μmol Methan pro m^2 und s berechnet werden. Ein Artikel zur Untersuchung und deren Ergebnisse ist gegenwärtig in Vorbereitung und wird in Kürze zur Veröffentlichung bei *Environmental Science and Technology* eingereicht (Bigalke et al., in prep.).

C_{sat} [mol/L]	u^* [cm/s]			
T [°C]	0.6	1.0	1.2	calc.
2.0	0.0583	0.0603	0.0595	0.0576
3.7	0.0680	0.0705	0.0672	0.0639
9.0	0.0907	0.0925	0.0921	0.0893

Tabelle 3: Ermittelte und nach Tishchenko et al. (2004) berechnete Sättigungskonzentrationen ($P=30$ MPa).

k_d [mm/h]	u^* [cm/s]		
T [°C]	0.6	1.0	1.2
2.0	12.6	17.9	21.1
3.7	13.8	21.1	23.1
9.0	14.7	24.5	27.4

Tabelle 4: Massentransferkoeffizienten k_d .

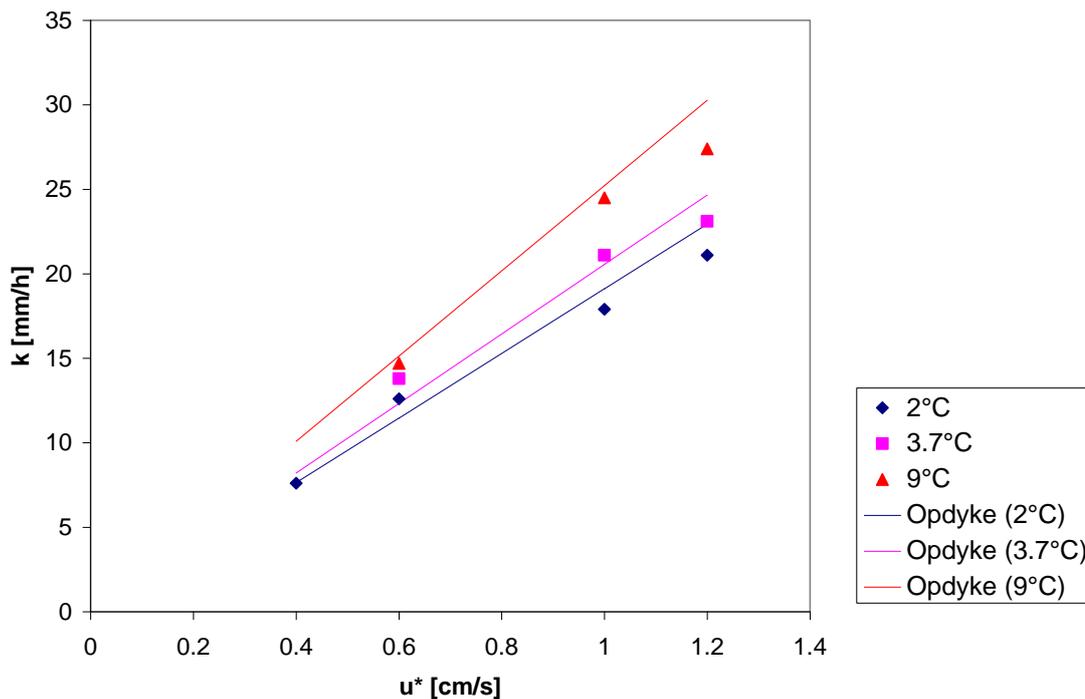


Abbildung 6: Ermittelte (Symbole) und nach Gleichung 2 berechnete k_d - u^* Abhängigkeit.

Aufstiegsraten von CO_2 Droplets

Die Evaluierung der Transportprozesse, die für die Lebensdauer der an der Sediment/Wasser Grenzschicht freigesetzten, hydratbildenden Gase in der freien Wassersäule eine Rolle spielen, wurde mit der Untersuchung der Steigraten von CO_2 Droplets begonnen. Kohlendioxid liegt im untersuchten P -/ T -Intervall in flüssiger Form vor und erwies sich aus diesem Grund als einfacher zu handhaben als das bei gleichen Bedingungen gasförmige CH_4 . Die experimentellen P -/ T -Bedingungen entsprechen einem für den Pazifik bei 40°N typischen Hydrotherm (Tabelle 5). Abbildung 7 zeigt eine Zusammenstellung der gemessenen Geschwindigkeiten von in synthetischem Meerwasser ($S=35$) aufsteigenden Droplets als Funktion ihrer Äquivalenzradien. Die zu höheren Drücken gemessenen flacheren r_e/u_t -

Gradienten sind auf die im Vergleich zu Salzwasser hohe Kompressibilität des flüssigen CO₂ zurückzuführen. Der Dichteunterschied zwischen beiden Flüssigkeiten verringert sich mit zunehmendem, hydrostatischem Druck (Tabelle 5) und sorgt für eine geringere Auftriebskraft F_B der CO₂ Droplets. Die gewählten P -/ T -Bedingungen entlang des Hydrotherms erfüllen die thermodynamischen Voraussetzungen für die Stabilisierung von CO₂-Hydrat (Tabelle 5). Letzteres kristallisierte meist unverzüglich nach Kontakt des flüssigen CO₂ mit dem umgebenden Salzwasser entlang der Grenzfläche CO₂/Salzwasser und bildete Hydrathäute um die Droplets. Die Bildung von Hydrathäuten um CO₂ Droplets wurde bereits mehrfach beobachtet und ist in verschiedenen Publikationen zum Thema dokumentiert (z.B. Brewer et al. (2006), Ozaki et al. (2001), Radhakrishnan et al. (2003), Holder et al. (1995)). Die in den hier beschriebenen Experimenten gemessenen Aufstiegsgeschwindigkeiten der hydratummantelten Droplets bestätigen die Parameterisierung von Chen et al. (2003), welche auf empirischen Approximationen für den droplet-spezifischen Strömungswiderstandskoeffizienten C_d beruhen (Gleichungen 4, 5). Die Berechnung der Aufstiegsgeschwindigkeiten erfolgte iterativ anhand der Gleichungen

$$u_T^2 = (8g * r_e * (\rho_{sw} - \rho_{CO2})) / (3C_d * \rho_{sw}) \quad (3)$$

$$C_d = 24(1 + \frac{1}{4}Re^{0.72}) * def/Re \quad (4)$$

$$def = 1 + Re(5.6419 - 8.3484*10^{-3}Re + 1.4596*10^{-5}Re^2) * 10^{-4}, \quad (5)$$

und sind als durchgezogene Linien in Abbildung 7 dargestellt. Für die drei größten simulierten Wassertiefen (20.2 MPa, 1.9°C; 17.5 MPa, 2.0°C; 14.7 MPa, 2.5°C) lässt sich eine sehr gute Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Geschwindigkeiten diagnostizieren. In den übrigen Experimenten traten mit Annäherung an die Phasengrenze positive und negative Abweichungen in den Messwerten auf, welche auf fehlende Hydrathäute und dadurch ermöglichte intakte Zirkulationbewegungen im Inneren der Droplets sowie Sekundärbewegungen (z.B. Oszillationen) zurückgeführt wurden (s. hierzu Clift et al., 1978). Diese Erklärung konnte anhand von weiteren 3 Experimenten bestätigt werden. Die P -/ T -Bedingungen in diesen Experimenten lagen außerhalb des Hydratstabilitätsfeldes und waren außerdem so gewählt, dass die auf die Droplets wirkenden Auftriebskräfte identisch waren mit jenen aus 3 der innerhalb des Hydratstabilitätsfeldes durchgeführten Experimente (Tabelle 5). Die identischen Auftriebskräfte erlaubten einen direkten Vergleich hydratummantelter und oberflächenmobiler Droplets mit dem Ziel, den Einfluss der Hydrathaut auf die Dropletbewegung inklusive der Steigraten untersuchen zu können. Der Vergleich ist in Abbildung 8 dargestellt. Die Kurvenverläufe unterscheiden sich deutlich. Hydratfreie Droplets steigen bei gleichem Radius bis zu 50% schneller auf als gleich große Droplets mit Hydrathaut. Ähnliche Unterschiede sind von Experimenten mit Gasblasen unter An- bzw. Abwesenheit oberflächenaktiver Substanzen vielfach beobachtet worden (z.B. Clift et al. 1978). Die Einflussnahme der Hydrathaut auf C_d und das ähnliche Verhalten Hydrathaut / oberflächenaktive Substanzen konnten hier erstmals experimentell gezeigt werden. Darüber hinaus wurde die Realisierbarkeit mithilfe des DL II „saubere“ d.h. von oberflächenaktiven Substanzen freie Environments zu schaffen. Die Übereinstimmung der Trends der im HSF gemessenen, systematisch vom Trend abweichenden Geschwindigkeiten mit den Trends, die außerhalb des HSF verzeichnet wurden, ist exemplarisch in Abbildung 9 dargestellt und belegt die Annahme, dass die gemessenen Abweichungen innerhalb des HSF auf fehlende Hydrathäute zurückzuführen sind. Die Erkenntnis verzögerter Hydratbildung innerhalb des HSF dürfte in Bezug auf die Lebensdauer von in der Wassersäule freigesetzten CO₂-Droplets eine große Rolle spielen und sollte in künftigen Parameterisierungen berücksichtigt werden. Die gewonnenen Ergebnisse reduzieren erhebliche, in der Vergangenheit durch Mangel an experimentellen Daten aufgetretene Unsicherheiten, was die Parameterisierung der Steigraten sowohl hydratummantelter als auch hydratfreier CO₂-Droplets betrifft. Details zur Untersuchung und deren Ergebnisse sind in einem Artikel zusammengefasst und wurden in *Environmental Science and Technology* publiziert (Bigalke et al., 2008).

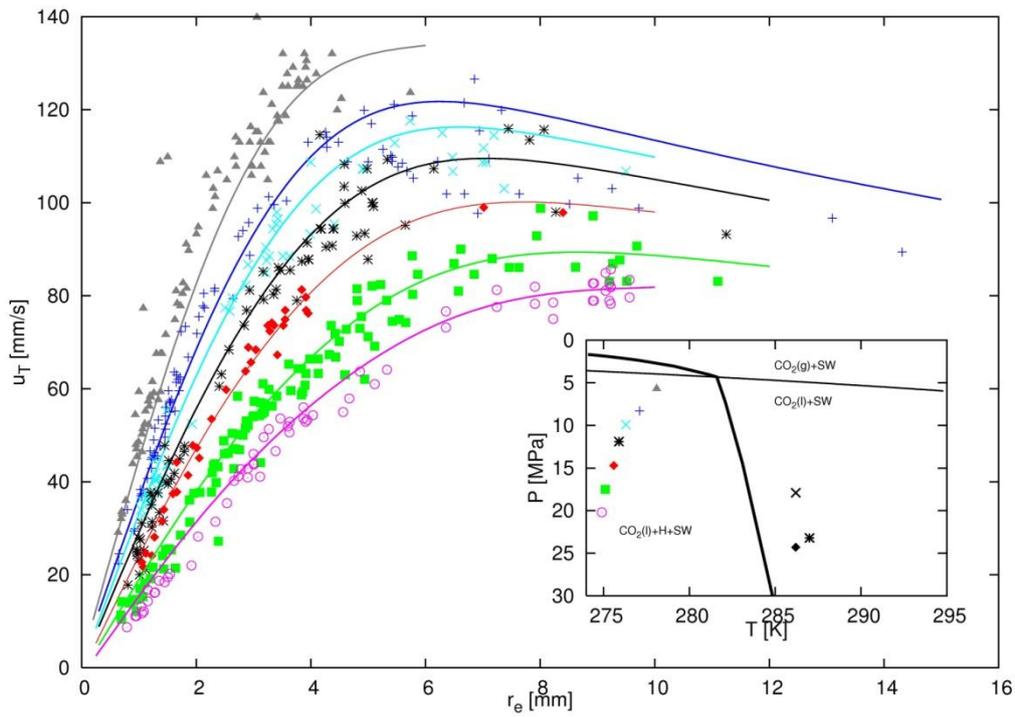


Abbildung 7: Gemessene (Punkte) und berechnete (Linien) Aufstiegsraten von CO₂-Droplets in synthetischem Meerwasser (S=35), bei verschiedenen P-/T-Bedingungen (s. Phasendiagramm).

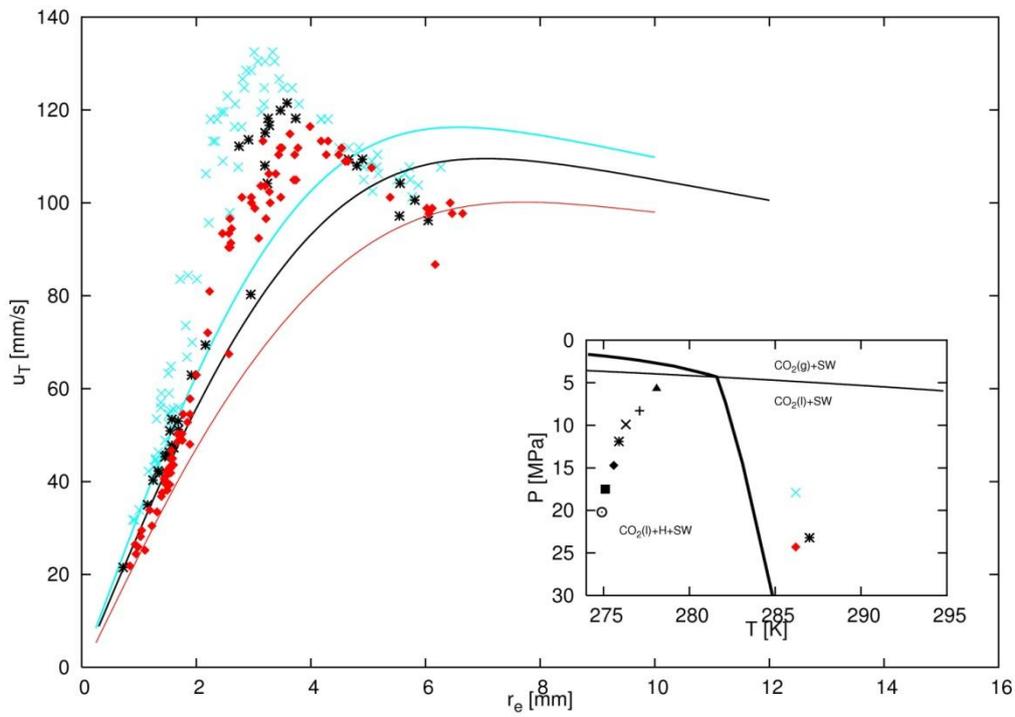


Abbildung 8: Gemessene Aufstiegsraten außerhalb des HSF aufsteigender Droplets (Punkte). Durchgezogene Linien wie in Abbildung 5.

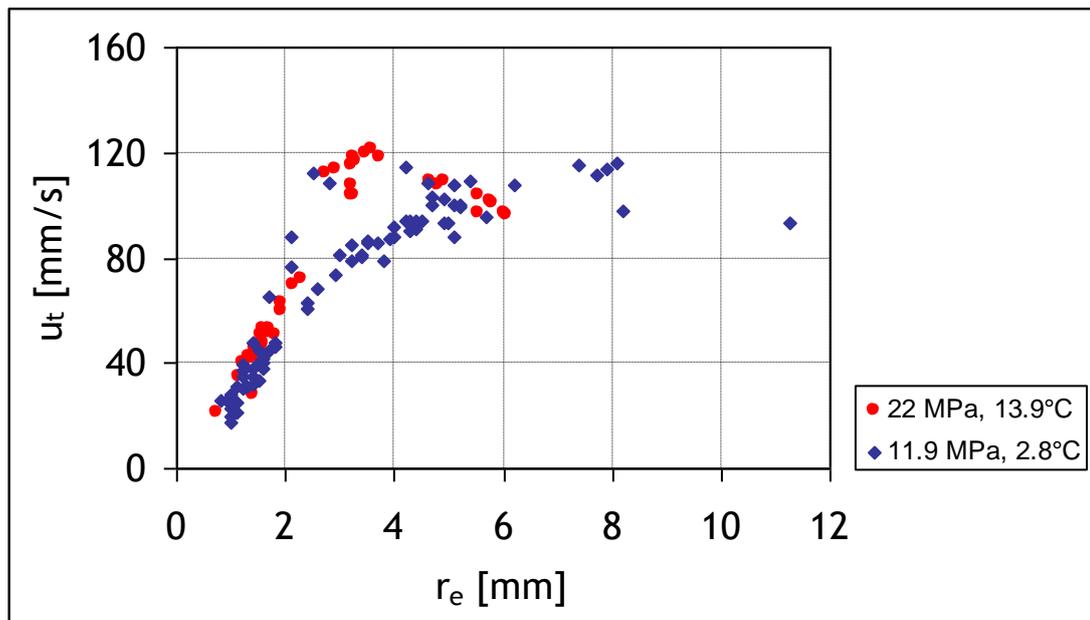


Abbildung 9: Vergleich gemessener Geschwindigkeiten innerhalb (blaue Symbole) und außerhalb (rote Symbole) des HSF aufsteigender Droplets. $F_B = \frac{4}{3} \pi r_e^3 \Delta \rho g$, mit $\Delta \rho$ = Dichtedifferenz Salzwasser- CO_2 (in beiden Fällen 62.3 kg m^{-3}), g = Erdbeschleunigung, V_B = Dropletvolumen.

Tabelle 5: Gewählte P -/ T -Bedingungen und dafür berechnete CO_2 und Salzwasserdichten (Angus et al., 1976 bzw. Siedler und Peters, 1986). P_{diss} = Dissoziationsdruck für CO_2 -Hydrat in Salzwasser bei gegebenem T (Sloan, 1998). Grau unterlegte Daten gelten für die außerhalb des HSF durchgeführten Experimente.

P [MPa]	T [°C]	ρ (CO_2) [kg/m^3]	ρ (SW) [kg/m^3]	$\Delta \rho$ [kg/m^3]	P_{diss} [MPa]
5.7	4.8	915.1	1030.3	115.2	2.6
8.3	3.6	943.9	1031.7	87.8	2.2
9.9	3.2	957.0	1032.4	75.4	2.1
11.9	2.8	971.1	1033.4	62.3	2.0
14.7	2.5	987.2	1034.7	47.5	1.9
17.5	2.0	1002.4	1036.1	33.7	1.8
20.2	1.9	1014.1	1037.3	23.2	1.8
18.3	13.1	958.8	1034.2	75.4	40.5
22.0	13.9	974.0	1036.3	62.3	48.9
24.8	13.1	989.5	1037.0	47.5	40.5

Aufstiegsraten CH_4 Blasen

Methanblasen wurden bei 4 und 14°C und in einem P -Intervall zwischen jeweils 60 und 400 bar generiert. Unter diesen Bedingungen liegt CH_4 im gasförmigen Zustand vor. Die für diese Bedingungen berechneten Gasdichten sowie Gas-Salzwasser Dichtedifferenzen sind in Tabelle 6 aufgelistet. Die Dissoziationsdrücke für CH_4 -Hydrat in synthetischem Meerwasser ($S=35$) wurden nach Tishchenko et al. (2004) berechnet und liegen bei 4.4 MPa (4°C) und 13.6 MPa (14°C). Die Ergebnisse der Experimente sind in Abbildung 10 dargestellt. Die große Mehrheit der Blasen wies einen Radius zwischen 0.7 und 2.0 mm auf. Für dieses Größenintervall konnte keine signifikante Abhängigkeit der Steiggeschwindigkeit von der Gasdichte festgestellt werden. Stattdessen zeigen die Diagramme in Abbildung 10 a, b zwei unterschiedlich steile Trends, welche (analog der vom generellen Trend abweichenden Steiggeschwindigkeiten im Falle der CO_2 -Droplets (s.o.)) auf veränderte hydrodynamische Grenzschichtbedingungen durch die An- bzw. Abwesenheit von Hydrathäuten zurückgeführt wurden. Diese Hypothese steht im Gegensatz zu Beobachtungen von Rehder et al. (2002), wird aber gestützt durch eine Gegenüberstellung der Seitenverhältnisse der CH_4 -Blasen (Abbildung 10 c, d). Der Vergleich

zeigt, dass die den flacheren r_0/u_T -Trends zugehörigen Blasen deutlich kugelförmiger sind als die der steileren Trends. Die Verschiebung der Form von ellipsoidisch in Richtung kugelförmig wurde mehrfach in Experimenten anhand von CO_2 -Droplets und CH_4 -Blasen nach der Bildung von Hydrathäuten beobachtet und ist als Unterscheidungsmerkmal zwischen hydratummantelten und hydratfreien Droplets/Blasen eingesetzt worden (Brewer et al., 2006; Rehder et al., 2002). Der Effekt der Hydrathaut auf die Steiggeschwindigkeit von CH_4 -Blasen konnte damit erstmalig nachgewiesen werden. Die Aufstiegsgeschwindigkeiten der Blasen können mit Gleichung 3 und den jeweiligen Gasdichten berechnet werden. Für die Berechnung des Strömungswiderstandskoeffizienten C_d wurde zunächst das Modell von Bozzano & Dente (2001) herangezogen. Letzteres beinhaltet eine Minimierung der Gesamtenergie (berechnet aus den Beiträgen von Oberflächenenergie, potentieller Energie und kinetischer Energie) aufsteigender Gasblasen und gibt die Aufstiegsgeschwindigkeiten von Luftblasen in Flüssigkeiten mit unterschiedlichem Verschmutzungsgrad mit gutem Erfolg wieder (Bozzano & Dente, 2001). Gegenüber der Methode von Chen et al. (2003) besitzt das Modell den Vorteil, dass auf empirische Näherungen an die experimentellen Daten verzichtet werden kann. Abbildung 11 zeigt jedoch, dass die Aufstiegsgeschwindigkeiten hydratbehafteter Blasen nur unzufriedenstellend wiedergegeben werden können. Die veränderten Grenzschichtbedingungen, die im Falle von hydratummantelten Blasen auftreten, erforderten daher eine Wiederholung der Energieminimierungsprozedur unter Einbezug der im Vergleich zu hydratfreien Blasen veränderten Oberflächenenergien. Die Prozedur ergab für C_d :

$$C_d = \frac{12}{\sqrt{\text{Re}}} + 0.9 \frac{\text{Eo}^2 + 0.03}{\text{Eo}^2 + 0.035} * \text{def} \quad (6)$$

und für def:

$$\text{def} = \frac{2}{1.4903 + 0.019(\text{Eo} - 0.6)^2 - 0.143\text{Eo}^{\frac{8.25}{7}}}, \quad (7)$$

wobei Re und Eo die dimensionslosen Reynolds- und Eötvös-Zahlen sind.

Abbildung 11 illustriert die gute Übereinstimmung zwischen den experimentell bestimmten und den nach den Gleichungen 3, 6 und 7 berechneten Steiggeschwindigkeiten der hydratummantelten CH_4 -Blasen und ist ein Hinweis auf die universelle Anwendbarkeit des Modells zur C_d -Berechnung von hydratummantelten Blasen bzw. Droplets. Das mit Hilfe der experimentell bestimmten Steiggeschwindigkeiten verifizierte Modell stellt damit einen wichtigen Schritt zur genauen Abschätzung der Lebensdauer hydratummantelter Partikel dar und liefert somit einen wesentlichen Beitrag zur Abschätzung der vertikalen Verteilung der aus den Partikeln gelösten Gase in der Wassersäule. Eine Veröffentlichung der Ergebnisse ist in Vorbereitung (Bigalke und Enstad (in prep.)).

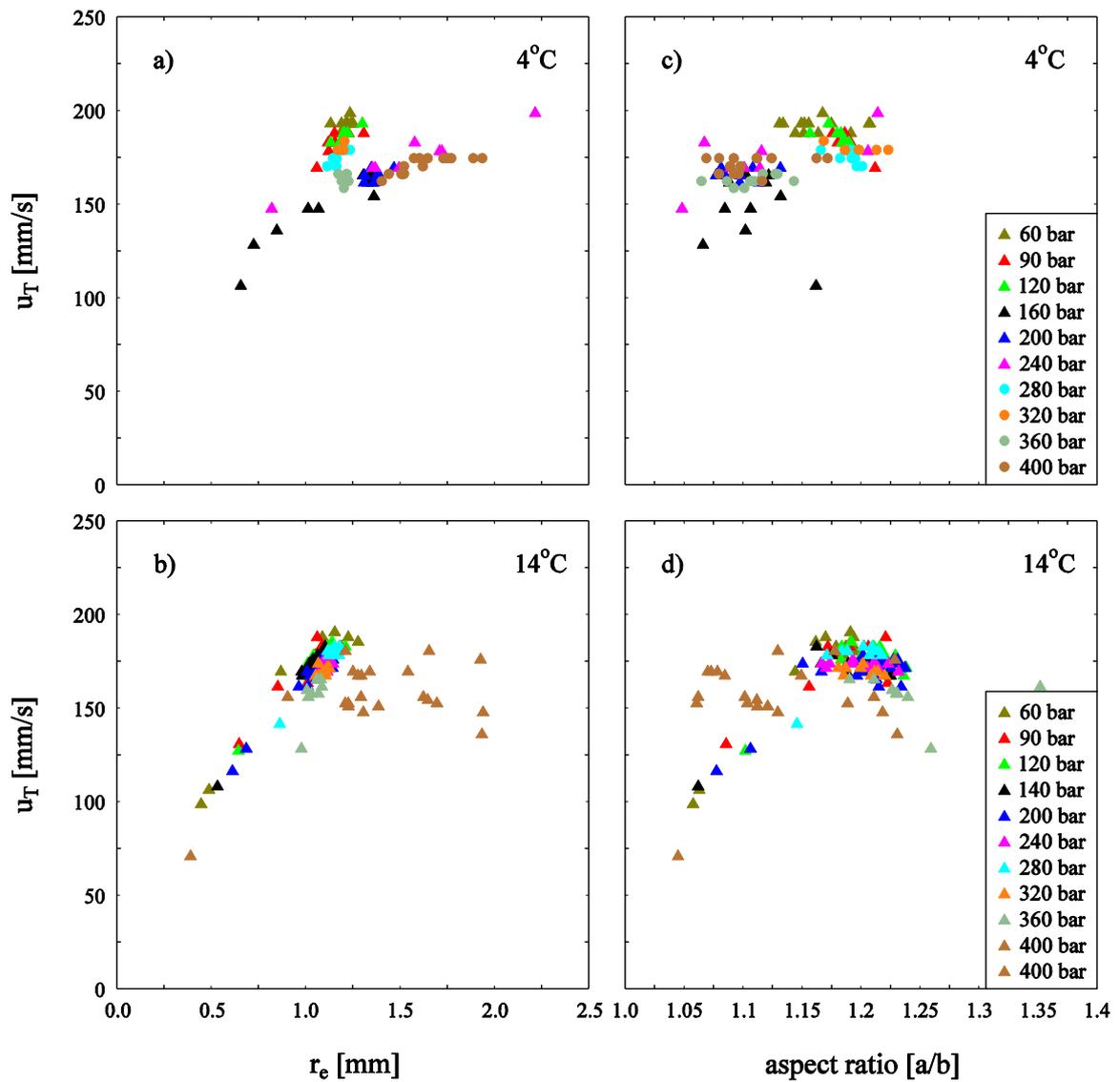


Abbildung 10: Aufstiegsgeschwindigkeiten von CH_4 -Blasen (linke Spalte) und zugehörige Seitenverhältnisse (rechte Spalte). Das Seitenverhältnis ist gegeben durch den Quotienten aus großer (a) und kleiner (b) Halbachse der ellipsoidischen Blasen.

Tabelle 6: CH_4 -Dichten (nach Redlich-Kwong-Soave EOS) und Dichtedifferenzen zu Meerwasser ($S=35$). Meerwasser Dichten nach Siedler und Peters (1986). $P_{\text{diss}}= 44 \text{ bar}$ (4.0°C) und 136 bar (14.0°C) (Tishchenko et al. (2004). Angaben in kg/m^3 .

P [bar]	4°C		14°C	
	ρ_{CH_4}	$\Delta\rho$	ρ_{CH_4}	$\Delta\rho$
60	45.8	984.8	43.5	985.3
90	71.7	960.2	67.6	962.6
120	98.7	934.6	92.6	938.9
140	-	-	109.4	922.9
160	134.6	900.5	-	-
200	168.5	868.4	158.6	876.3
240	199.7	839.0	189.0	847.6
280	228.2	812.2	217.2	821.1
320	254.4	787.8	243.4	796.6
360	278.9	765.0	268.0	773.6
400	301.9	743.7	291.3	752.0

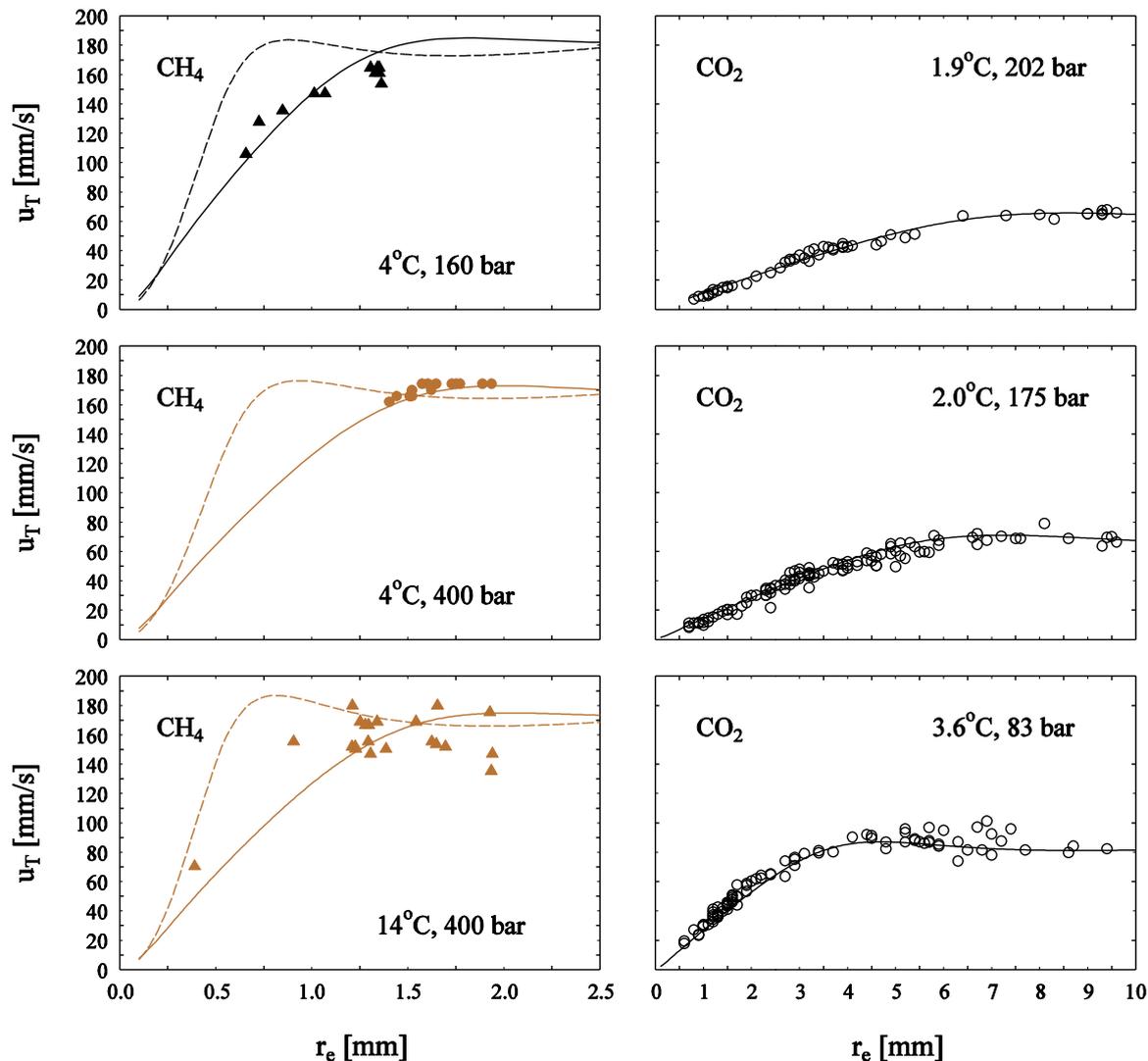


Abbildung 11: Linke Seite: Vergleich der experimentell bestimmten Aufstiegs- oder Abfallgeschwindigkeiten der CH_4 -Blasen Daten (Symbole) mit Berechnungen nach Bozzano und Dente (2001) (gestrichelte Linien) und Bigalke et al. (in prep.) (durchgezogene Linien). Die rechte Seite zeigt die exzellente Übereinstimmung des Modells nach Bigalke und Enstad (in prep.) auch für hydratummantelte CO_2 Droplets.

Lösungskinetik von CH_4 Blasen

Wie bei der Beschreibung der technischen Ergebnisse dokumentiert, konnte der Aufbau zur Messung der Lösungskinetik von Methanblasen in der DLII nicht zufriedenstellend realisiert werden. Allerdings stand ein Datensatz zu Experimenten von Methanblasen in bis zu 1800 m Wassertiefe zur Verfügung, der von G. Rehder in Zusammenarbeit mit dem Monterey Bay Aquarium Research Institute gewonnen wurde. Die Technik ist in Rehder et al. (2002) beschrieben. Der Hydrotherm in Monterey Bay gleicht sehr dem oben beschriebenen Pazifik-Hydrotherm, die Grenze der Hydratstabilitätszone liegt in etwa 500 m Wassertiefe. Die Beobachtungen wurden in Kooperation mit der University of California, Santa Barbara (Dr. Ira Leifer) unter Verwendung eines Gasblasenausbreitungsmodells (Leifer et al., 2002), für das Anpassungen für das unter hohen Drücken nicht ideale Verhalten von Dichte, Kompressibilität und Löslichkeit etabliert wurden. Zudem wurde die Löslichkeit im Gleichgewicht mit der Hydratphase im Modell etabliert. Prinzipiell zeigten sich 3 Verhalten (Abb. 12 & 13):

- a.) Lösungskinetik oberhalb der HSF und im oberen Bereich der HSF, die durch eine relativ hohe Lösungsgeschwindigkeit gegeben ist. Diese ist sehr gut modellierbar durch Parametrisierung von druckabhängiger Dichte (Auftrieb), Löslichkeit im Gleichgewicht mit der freien Gasphase, aber unter Betrachtung der Druckabhängigkeit, und

hydrodynamischer Parametrisierung einer frei beweglichen (mobilen) Gasblasengrenzfläche.

- b.) Intermediärer Bereich (bis in 1200m Wassertiefe), bei der die Gasblasen sich erst verhielten wie unter a.) beschrieben, und dann in einen Übergang gehen, in der die Löslichkeit durch Gleichgewicht mit der Hydratphase gegeben ist. Vor diesem Übergang ist die Löslichkeit augenscheinlich in Abwesenheit von Hydrat durch Gleichgewicht mit der metastabilen freien Gasphase gegeben (daher schnellere Lösungskinetik). Die Modellierung der Kinetik und die beobachtete Steiggeschwindigkeit suggerieren zu Beginn der durch die Anwesenheit von Hydraten festgelegten Kinetik noch eine mobile Oberfläche der Gasblasen.
- c.) Die tiefsten Experimente (1500m) zeigen von Beginn an eine verlangsamte (hydratkontrollierte) Lösungskinetik, und die Modellierung zeigt einen Übergang von mobiler zu immobilisierter Oberfläche an.

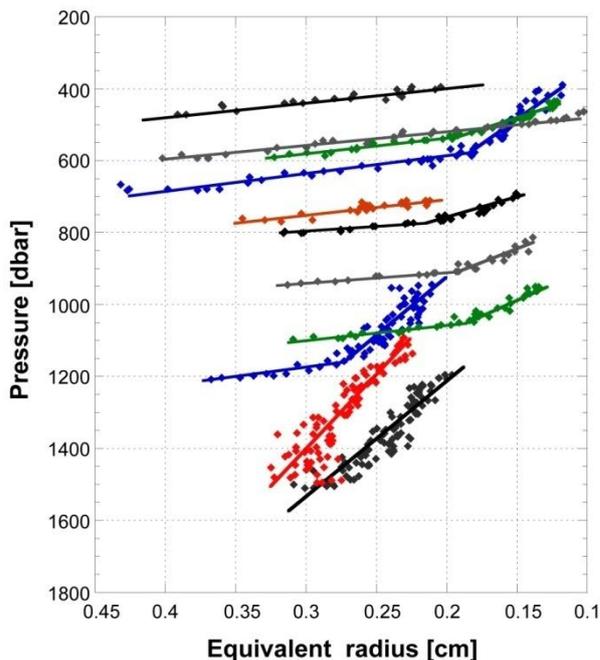


Abbildung 12 : Gasblasenradius gegen Druck für Gasblasenlösungsexperimente in diversen Tiefen. Experimente in geringeren Tiefen zeigen schnelle Lösungskinetik (flache Steigung). Die in größeren Tiefen durchgeführten Experimente zeigen verlangsamte Lösung direkt von Beginn der Experimente an, mittlere Tiefen weisen einen Übergang von schneller zu langsamer Lösungskinetik auf.

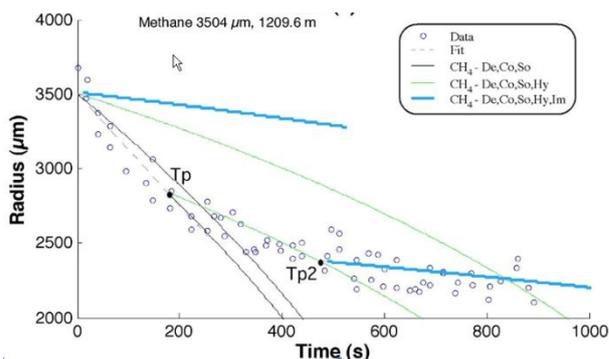


Abbildung 13: Messwerte und Simulation einer in 1210 m Wassertiefe freigesetzten Methangasblase mit einem Anfangsradius von 3500 μm . Die Simulation lässt einen Übergang von gas- zu hydratkontrollierter Löslichkeit (bei Tp1) und einen langsamen Übergang von mobiler zu immobilisierter Oberfläche (als „harter“ Übergang modelliert bei Tp2) vermuten.

Mit dieser Arbeit wurde erstmals die Modellierung des Verhaltens von Methangasblasen innerhalb der Hydratstabilitätszone unter Verwendung eines neuen, derzeit einzigartigen Datensatzes erreicht, wobei bewusst versucht wurde, die Modellierung auf theoretische Grundlagen zurückzuführen, anstelle den bestmöglichen empirischen Fit zu erhalten. Zudem wurde die initiale Phase vor der Nukleation von Hydraten an der Grenzfläche in Hinblick auf die Literatur zur Nukleation von Gashydraten interpretiert. Diese Arbeit wurde bei Marine Chemistry eingereicht (Rehder et al., submitted).

2. wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

- Gaseinlasssystem mit Vorratskolben und Motoransteuerung
- Prototyp Gegenstrommodul

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die unter 1 ausgeführten wissenschaftlichen und technologischen Ergebnisse erforderten die Mittelzuweisung im gegebenen Umfang. Das Betreten von technologischem Neuland führte in einigen Fällen zu nicht direkt umsetzbaren Konzepten, die aber für das letztliche Erfüllen der wiss. Fragestellung wichtig war. Technische Unterstützung wurde durch Synergieeffekte mit Fragestellungen im Rahmen des CARBOOCEAN Projekts sehr effektiv genutzt.

4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse (siehe auch II.1 erzielte Ergebnisse)

Die erzielten Ergebnisse erweitern deutlich das Verständnis des Verhaltens von Methangasblasen und CO₂-Droplets, etwa für die Voraussage der Auswirkungen von Blow outs oder Leckagen bei der marinen Gas- und Gashydratgewinnung sowie im Falle einer marinen CO₂-Deponierung. Der Umweg über die Untersuchungen an den CO₂-Droplets erwies sich als Glücksfall, da die Ergebnisse zum einen auch relevant im Rahmen der förderpolitischen Ziele des Mittelgebers sind, zum anderen der Vergleich mit den Ergebnissen am Methan die Entwicklung einer sehr allgemeinen Formulierung für die Ausbreitung von deformierbaren, hydratummantelten Gasen und Droplets zu erlauben scheint (Bigalke und Enstad, in prep). Auch die direkte Einbindung der experimentellen Feldergebnisse in ein modifiziertes, anwendbares Modell zur Gasblasenausbreitung zeugt von einer schnellen Umsetzung der experimentellen Daten in anwendbare – wenn auch rein wissenschaftliche – Produkte.

Die insbesondere durch die TUHH erreichten technischen Ergebnisse führten zu einem weiteren technologischen Vorsprung für die Durchführung von Untersuchungen hydrodynamischer Einflüsse auf Prozesse unter Auftreten einer Gashydratphase. Die technische Einheit und ihre Peripherie sollte daher unbedingt erhalten und weiter ausgebaut werden.

5. Fortschritte bei anderen Stellen während der Durchführung des Vorhabens

Nicht für die hier beschriebenen wissenschaftlichen Ziele. Felddaten zur Ausbreitung von CO₂-CH₄-Mischphasen wurden jüngst während der Expedition SO196 des Forschungsschiffes SONNE im Rahmen des BMBF-Projekts SUMSUN gewonnen, sind aber derzeit noch in der Auswertung.

6. Veröffentlichungen

Veröffentlichte oder eingereichte Artikel

Bigalke, N. K.; Rehder, G.; Gust, G. Experimental investigation of the rising behavior of CO₂ droplets under hydrate-forming conditions. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*(14), 5241-5246 (GEOTECH-323).

Rehder, G.; Leifer, I.; Bigalke, N.K. Propagation of methane bubbles and carbon dioxide droplets through the water column under hydrate-forming conditions. Proceedings of the 6th International conference on Gas Hydrates (2008), Vancouver, British Columbia, Paper 2C-06, 8 pages.

G. Rehder, I. Leifer, P.G. Brewer, G. Friederich, and E.T. Peltzer. Controls on the dissolution of methane gas bubbles in the deep ocean. submitted to *Mar. Chem.*

Manuskripte in Vorbereitung

Gust, G.; Rehder, G.; Bigalke, N.; Steffen, H. Advanced pressure lab technology to discern hydrate dissolution kinetics under flow. *In prep.*

Bigalke et al. Methane hydrate dissolution rates in undersaturated seawater under controlled hydrodynamic forcing. *In prep. for Environ. Sci Technol.*

Bigalke, N. K.; Enstad, L. I. Terminal velocities of pure and hydrate coated CO₂ droplets and CH₄ bubbles rising in a simulated oceanic environment. *In prep.*

Vorträge

Rehder, G., G. Gust, H. Steffen, N. Bigalke: "Experimental investigation of hydrate dissolution kinetics using advanced pressure lab technology". 1. Status Seminar R&D Programme GEOTECHNOLOGIEN, Kiel, 08.03.06

- Bigalke, N., G. Rehder, G. Gust: "1. Experimente zur Parametrisierung des Verhaltens in der Wassersäule aufsteigender CO₂-Droplets und CH₄-Bläschen unter in-situ Bedingungen". COMET/METRO Workshop MARUM, Bremen, 16.11.06
- Bigalke, N., G. Rehder, G. Gust: "Experimental investigation of the behaviour of CO₂ droplets rising in seawater under hydrate forming conditions". Goldschmidt Konferenz 2007, Köln, 22.08.07
- Bigalke, N., G. Gust, G. Rehder: "Experimental investigation of the behaviour of CO₂ droplets and methane bubbles rising in seawater under hydrate forming conditions". GV Bremen, 03.10.07
- Rehder, G.; Leifer, I.; Bigalke, N.K. Propagation of methane bubbles and carbon dioxide droplets through the water column under hydrate-forming conditions. 6th International conference on Gas Hydrates (2008), Vancouver, British Columbia.

Poster

- Bigalke, N., Rehder, G., Gust, G., Michl, F., Labahn, E. and Steffen, H.: "A new approach to investigate effects of CO₂ sequestration within the deep ocean using advanced pressure lab technology." European Geosciences Union General Assembly 2006 (EGU 2006), Vienna, Austria, 02-07 Apr 2006.
- Bigalke, N., Rehder, G., Gust, G., Meyer, A.: Towards drag parameterisation of rising CO₂ droplets in seawater. CARBOOCEAN 2nd annual meeting, Gran Canaria 04.12.-08.12.06
- Bigalke, N., G. Rehder, G. Gust: "Fate of CO₂ droplets rising in seawater", Poster CARBOOCEAN 3rd annual meeting, Bremen 04.12.-07.12.07

Referenzen

- Maini, B. B.; Bishnoi, P. R. Experimental investigation of hydrate formation behaviour of a natural gas bubble in a simulated deep sea environment. *Chem. Eng. Sci.* 1981, 36, 183-189.
- Haljasmaa, I. V.; Vipperman, J. S.; Lynn, R. J.; Warzinski, R. P. Control of a fluid particle under simulated deep-ocean conditions in a high-pressure water tunnel. *Rev. Sci. Instrum.* 2005, 76, 025111.
- Suess, E. et al., 1999. Gas hydrate destabilization: Enhanced dewatering, benthic material turnover and large methane plumes at the Cascadia convergent margin. *Earth Planet. Science Lett.*, 170: 1-15.
- Handa, Y. P. Effect of hydrostatic pressure and salinity on the stability of gas hydrates. *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 2652-2657.
- Rehder, G.; Kirby, S. H.; Durham, W. B.; Stern, L. A.; Peltzer, E. T.; Pinkston, J.; Brewer, P. Dissolution rates of pure methane hydrate and carbon-dioxide hydrate in undersaturated seawater at 1000-m depth. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2004, 68(2), 285-292
- Gust, G.; Rehder, G.; Bigalke, N.; Steffen, H. Advanced pressure lab technology to discern hydrate dissolution kinetics under flow. *In prep.*
- Tishchenko, P.; Hensen, C.; Wallmann, K.; Shing Wong, C. Calculation of the stability and solubility of methane hydrate in seawater. *Chem. Geol.* 2005, 219, 37-52.
- Opdyke, B. N.; Gust, G.; Ledwell, J. R. Mass transfer from smooth alabaster surfaces in turbulent flows. 1987, 14(11), 1131-1134.
- Bigalke et al. Methane hydrate dissolution rates in undersaturated seawater under controlled hydrodynamic forcing. *In prep. for Environ. Sci Technol.*
- Angus, S.; Armstrong, B.; deReuck, K. M. *International Thermodynamic Tables of the Fluid State*; Pergamon Press; Oxford, 1976.
- Siedler, G.; Peters, H. Properties of seawater, physical properties (general). In *Landolt-Börnstein-Oceanography; New Series V/3a*; Sündermann, J., Ed.; Springer Verlag: Berlin, 1986.
- Sloan, E. D. J. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 2nd ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1998.
- Brewer, P. G.; Chen, B.; Warzinski, R.; Baggeroer, A.; Peltzer, E. T.; Dunk, R. M.; Walz, P. Three dimensional acoustic monitoring and modeling of a deep-sea CO₂ droplet cloud. *Geophys. Res. Lett.* 2006, 33, L23607.

- Ozaki, M.; Minamiura, J.; Kitajima, Y.; Mizokami, S.; Takeuchi, K.; Hatakenaka, K. CO₂ sequestration by moving ships. *J. Mar. Sci. Technol.* 2001, 6, 51-58.
- Radhakrishnan, R.; Demurov, A.; Herzog, H.; Trout, B. L. A consistent and verifiable macroscopic model for the dissolution of liquid CO₂ in water under hydrate forming conditions. *Energ. Convers. Manag.* 2003, 44, 771-780.
- Holder, G. D.; Cugini, A. V.; Warzinski, R. P. Modeling clathrate hydrate formation during carbon dioxide injection into the ocean. *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, 276-278.
- Chen, B.; Song, Y.; Nishio, M.; Akai, M. Large-eddy simulation of double-plume formation induced by CO₂ dissolution in the ocean. *Tellus*, 2003, 55B, 723-730.
- Clift, R.; Grace, J. R.; Weber, M. E. *Bubbles, Drops and Particles*, 380, Academic Press, New York, 1978.
- Leifer, I. and Patro, R.K., 2002. The bubble mechanism for methane transport from the shallow sea bed to the surface: A review and sensitivity study. *Cont. Shelf Res.*, 22: 2409-2428.
- Bigalke, N. K.; Rehder, G.; Gust, G. Experimental investigation of the rising behavior of CO₂ droplets under hydrate-forming conditions. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42(14), 5241-5246.
- Rehder, G.; Brewer, P.; Peltzer, E. T.; Friederich, G. Enhanced lifetime of methane bubble streams within the deep ocean. *Geophys. Res. Lett.* 2002, 29, doi: 10.1029/2001GL013966.
- Bozzano, G.; Dente, M. Initial and terminal velocity of single bubble motion: A novel approach. *Comput. Chem. Eng.* 2001, 25, 571-576.
- Bigalke, N. K.; Enstad, L. I. Terminal velocities of pure and hydrate coated CO₂ droplets and CH₄ bubbles rising in a simulated oceanic environment. *In prep.*

Gas Hydrate Dynamics with Relevance to Climate Scenarios by Advanced Pressure Lab Technologies (GRAL)

Prof. Dr. rer. nat. G. Gust, Prof. Dr. rer. nat. G. Rehder

hier: technische Entwicklungsaufgaben

bearbeitet durch

Prof. Dr. rer. nat. Giselher Gust und Mitarbeiter

Technische Universität Hamburg-Harburg (TUHH)

Institut für Meerestechnik

Schwarzenbergstraße 95

D-21073 Hamburg

Projektzeichen 03G0600E

Laufzeit: 01. Januar 2005 – 30. Mai 2008

I. Einführung

Die durchzuführenden F&E-Arbeiten im Projekt GRAL lassen sich damit klassifizieren, dass mittels neuer Drucklabor- und in-situ Technologien Daten zur Rolle des Methans im Erdkreislauf zu erstellen waren, die zur Validierung bestehender Modelle zu Klimaentwicklungen in Teilaspekten beitragen können. Zentrale Ausgangspunkte in der Technikentwicklung waren dazu in den Vorgängerprojekten OMEGA und LOTUS bereits erstellt worden: das Drucklabor DL2 und das Fluid-Flux-Observatorium (Flufo) zur Erkennung und Quantifizierung diffuser Fluid-Freisetzen. Der Aufgabenbereich der Projektgruppe GRAL, zusammengesetzt aus Angehörigen der TUHH und des IFM-GEOMAR, umfasste somit:

1. Technikentwicklung im Hochdruckbereich
2. Experimente zu Flüssen von Methan mit Hilfe neuer Techniken
3. Auswertung und Interpretation von Daten durch neue periphere Technik
4. Übergabe/Bereitstellung neuer technischer Module
5. Publikationen

An wissenschaftlichen Mitarbeitern waren beim Institut für Meerestechnik aus Eigenmitteln Herr Dipl. Phys. S. Gubsch bis 30.9.2006 im Rahmen seiner Promotionsforschungen im Projekt tätig, seitens IFM-GEOMAR Herr Dipl.Geol. N. Bigalke aus Projektmitteln. Herr Bigalke führte Experimente an dem eingesetzten Drucklabor DL2 aus, Herr Gubsch entwickelte und kalibrierte FLUFO-Modul 2, welches im Rahmen der Expeditionstätigkeit (MSM01-3, SO191) des TP1 eingesetzt wurde, aber auch als Flachwasser-Permeabilitätsgerät einsetzbar ist.

Die Technikentwicklungen stellten einen wesentlichen Aspekt des Projektes dar. Sie verteilten sich unter den Projektpartnern folgendermaßen:

Arretiertes Bläschenmodul : IFM-GEOMAR

Bläschen- und Tropfenmodul: IFM-GEOMAR

FLUFO-Modul 2 : TUHH, Firma Meerestechnik Bremen (TP1)

Mikrokosmos-Modul Typ 3 : TUHH

Multifunktionswerkzeug : TUHH, Firma A. Meyer

Druckerhaltende Probenkette: TUHH, Firma A. Meyer

Seegängigkeit Drucklabor 2 : TUHH

Technische Betreuung DL2 : TUHH, Firma A. Meyer

Für einen formellen Schlussbericht der TUHH, der die ausgeführten Technik-F&E Arbeiten entsprechend den administrativen Aspekten der Mittelzuweisung und deren Verwendung gerecht wird, wird für die Ergebnisse diese Gliederung der technischen Ergebnisse verwendet. Der vollständige Schlussbericht unter Einbeziehung aller Partner von GRAL wird über das Koordinierungsbüro von COMET bereitgestellt.

Allgemeines zu wissenschaftlicher Fragestellung und technischer Umsetzung

Sowohl biogenes als auch thermisches CH₄ durchlaufen bei ihrem Weg durch das Geosystem verschiedene Zonen von Umweltbedingungen, die vom Porenraum subaquatischer Sedimente

bis zum Bläschenaufstieg durch ozeanische Zonen reichen. Je nach Wert der Zustandsgrößen P , T , S wird dabei Hydratbildung ermöglicht. Die Dynamik des Ausbreitungsprozesses erstreckt sich folglich über drei Zonen: den Porenraum der Sedimentzonen, die aktuelle Sediment-Wasser-Grenzschicht, in der auch eine biologische Zehrung freiwerdenden Methans erfolgen kann und die ozeanische Wassersäule. In allen Fällen ist zu klären, zu welchen Anteilen physikochemische, thermodynamische und hydrodynamische Prozesse den Transfer aus dem jeweiligen Aggregatzustand in Gasform, Bläschen mit Hydratfilm oder Hydrate bestimmen. Im Ozean sind Bläschendynamik und Aufstiegsverhalten sowie Verweilzeit ebenfalls zu quantifizieren.

Die Aufgabenstellung erfordert nicht nur die Erzeugung von Umgebungsbedingungen in Experimentiermodulen, die denen in der Natur so nah wie möglich entsprechen, sondern ebenso Geräte zur Umsetzung angemessener Mess- und Sammelstrategien. Ein bisher realisierter Schritt hierzu ist die Probenentnahme unter Dekompression mit Druckabfall im Experimentierraum oder unter Druckerhaltung mittels Fluidzuführung. Damit werden aber nicht alle Prozesse quantifizierbar, die unter den speziellen thermodynamisch-hydrodynamisch-biogeochemischen Interaktionen vor Ort in der Natur gegeben sind. Die Druckkomponente fehlt. Es ist daher notwendig, aus dem das Naturumfeld jeweils simulierenden Experimentierumgebungen dekompressionsfrei Proben entnehmen und Messsonden zu jedem gewünschten Zeitraum ein- und ausführen zu können, ohne das Originalexperiment zu stören. Diese Schritte waren in den vorherigen Projekten noch nicht umgesetzt worden und sind nun Bestandteil des Projektes GRAL.

Kurze Darstellung

Die Aufgabenstellung bestand folglich darin, die bestehenden Anlagen mit Hochdrucktechnologie in ihrem Experimentierumfang zu erweitern und Werkzeuge bereitzustellen, damit präzise, reproduzierbare Messdaten hoher Qualität für Umwandlungen und Transportprozesse von Methan (und ggfs. CO_2) in den verschiedenen Bereichen des Zustandsdiagramms erhalten werden, die von Relevanz für den Weg durch das Geosystem sind. Diese Daten sollen als Validierungsdaten numerischer Modelle dienen. Die technischen Aufgaben wurden erfüllt, und bisher nicht existierende Transferdaten zu Methanfilmen und CO_2 -Droplets durch das Gesamtteam des Teilprojektes 2 bestimmt.

Voraussetzungen von GRAL waren das Drucklabor aus OMEGA und das FLUFO aus LOTUS. Planung und Ablauf erfolgten in der bewährten Weise der gemeinsamen Nutzung komplementärer Talente zwischen TUHH und IFM-GEOMAR. Der wissenschaftliche Stand an den angeknüpft wurde sind die Arbeiten von G. Rehder zur Dynamik von Bläschen mit und ohne Hydratfilm für CH_4 und CO_2 , sowie dem Stand des Wissens zur Dynamik von Hydratfilmen auf ebenen Oberflächen und Bläschen. An Schutzrechten kamen die Patente zu Mikrokosmos-Systemen von G. Gust zum Einsatz. Zusammenarbeit gab es mit Kollegen aus Norwegen aus dem Projekt CARBOOCEAN. Der Ablauf des Vorhabens verlief im großen und ganzen nach Plan, der geplante Einsatz eines weiteren Wissenschaftlers mit Mitteln der TUHH konnte wegen Kürzungen im Institutshaushalt nicht realisiert werden. Darüber hinaus wurden die für das Projekt wesentliche Entwicklung und Bau des Multifunktionswerkzeuges nach langen Verhandlungen mit Firmen und zwei erfolglosen Ausschreibungen am Institut selbst durchgeführt. Dieser Zeitaufwand ermöglichte die Fertigstellung aller technischen Bedingungen für Sediment-Hydrat-Experimente mit re-positionierfähiger Oberfläche des Hydrates unter Abschmelzen. Aktuelle Experimente zu dem Thema konnten aus Zeitmangel nicht mehr erfolgen, da nur ein Drucklabor mit ausreichendem Innendurchmesser zur Verfügung stand und die Hydratfilm-Experimente Vorrang hatten.

II. Eingehende Darstellung Technik TUHH

1. FLUFO-2

Im Rahmen des Projektes und als institutsgefördertes Promotionsthema hat Herr Gubsch eine Arbeitsgruppe aufgebaut, die sich mit der Entwicklung von Geräten zur Messung von geringen Fluid-Freisetzungsraten an Wasser-Sediment-Grenzschichten beschäftigte. In die Arbeitsgruppe war auch die Firma MTB integriert, die nach Vorgaben dann die Geräte fertigte, von denen eines an das IFM-GEOMAR geliefert wurde (Teilprojekt 1). Das zweite Gerät verblieb an der TUHH („Flachwasserstation“, GRAL, Teilprojekt 2). Als Konsequenz aus den

Ergebnissen des Vorläuferprojektes (LOTUS) folgte, dass für eine korrekte Bewertung von Seepage-Meter-Daten neben der Bestimmung von Fluidfreisetzungen 1. eine automatische Überprüfung des korrekten Sitzes der Messkammer sowie 2. eine Bestimmung der in-situ Permeabilität unentbehrlich ist. Während Punkt 1 sich zwangsläufig aus der Tatsache ergibt, dass die Geräteeinsätze häufig in Gewässern stattfinden, in denen die Untergrundverhältnisse unbekannt sind, liegt der Punkt 2 darin begründet, dass die in-situ Permeabilität eine hohe räumliche Variabilität besitzt und einzelne Bodenproben nicht zuverlässig die Permeabilität am Messort widerspiegeln. Um diese beiden Punkte zu erfüllen, wurden in den neuentwickelten Geräten die Messungen in zwei Phasen realisiert (siehe Abb. 1).

Während Phase 1, der Permeabilitätsmessung, wird das Gasablassventil gesperrt und Umgebungswasser in die Messkammer gepumpt. Unter Kenntnis der Gerätegeometrie, der Flussrate (Q) sowie des Kammerinnendrucks (P) kann so über die Darcygleichung

$$u_d = \frac{Q}{A} = \frac{k}{\eta} \nabla p$$

die effektive Permeabilität k berechnet werden. Es folgt mit Phase 2 die Flussratenmessung. Während dieser Messung wird die Pumpe gestoppt und die Messung erfolgt passiv ohne weitere Einwirkungen. Während dieser Zeit können neben den Flussratenmessungen problemlos Wasserproben entnommen oder Tracer-Experimente durchgeführt werden.

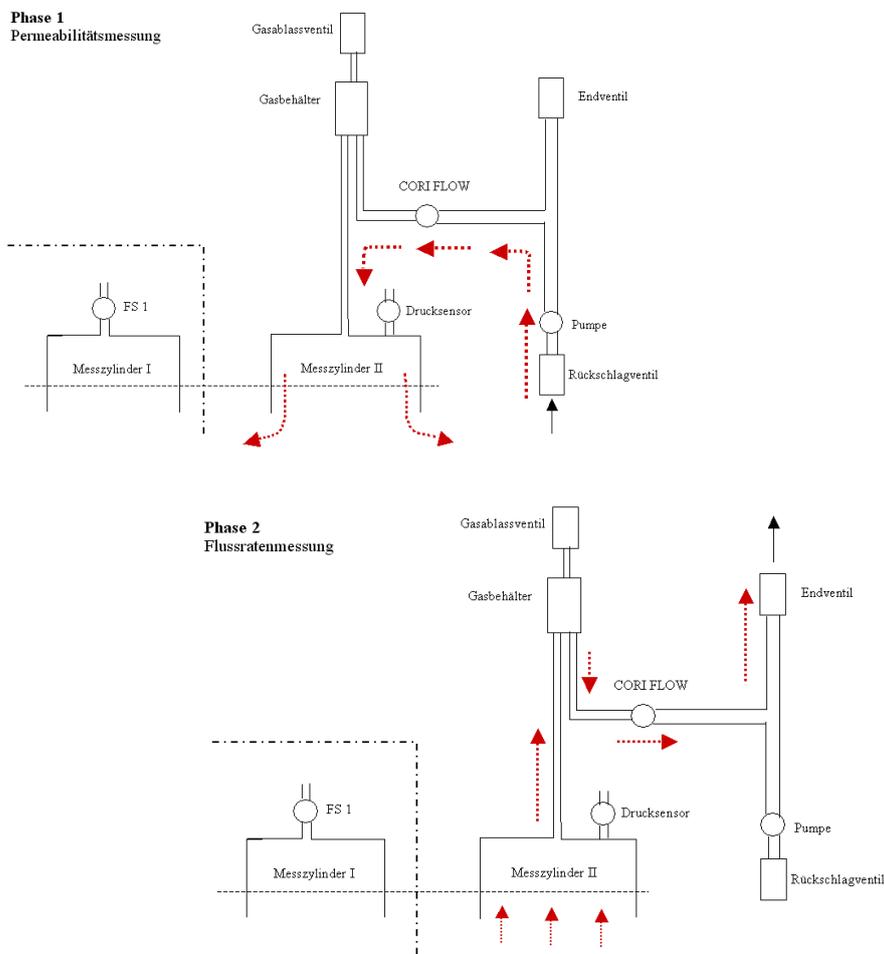


Abb. 1: Messprinzip und Messphasen der Seepage-Meter-Messungen. In Phase 1 wird das Seepage-Meter aktiv betrieben und über eine implementierte Pumpe Umgebungswasser in die Messkammer eingeleitet. Während dieser Zeit werden die Flussraten und die auftretenden Kammerinnendrucke registriert, das Gasablassventil bleibt geschlossen. In Phase 2 werden die Seepage-Meter passiv betrieben und der Durchfluss registriert.

Umgesetzt wurde dieses Messkonzept sowohl in der Tiefseevariante von FLUFO 2 (Abb. 2), das in TP1 eingesetzt wurde, als auch in der Flachwasserstation (TP2, Abb. 3).

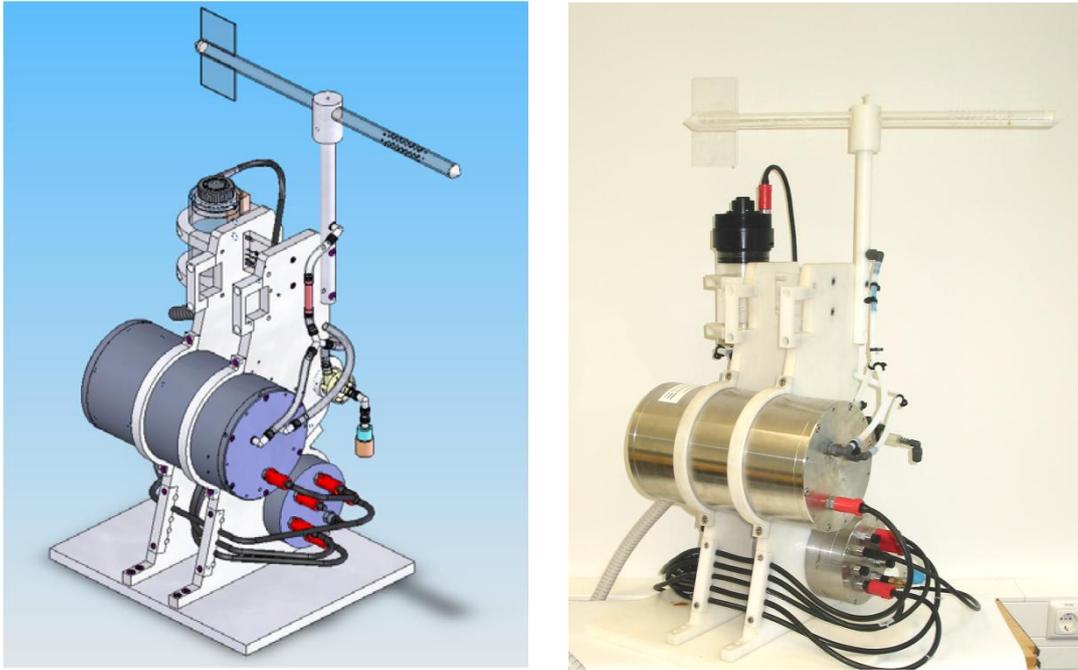


Abb. 2: 3D CAD-Darstellung (links) und Foto (rechts) des FLUFO-Moduls-2 . Mit diesem Gerät wurden Permeabilitätsmessungen und Seepage-Raten im Golf von Cadiz im Teilprojekt 1 bestimmt.

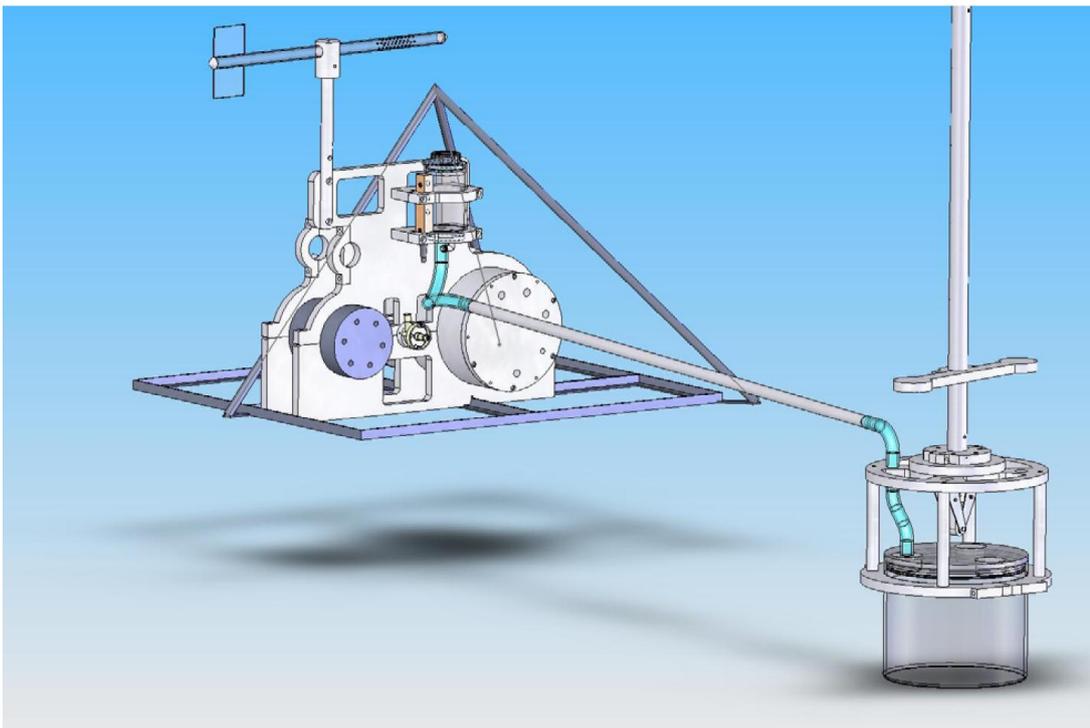


Abb. 3: 3-D CAD-Darstellung (oben) und Foto (unten) der FLUFO-Flachwasserstation.



Abb. 3: 3-D CAD-Darstellung (oben) und Foto (unten) der FLUFO-Flachwasserstation.

In Erweiterung des bereits in Feldeinsätzen bewährten Messkonzeptes der Bestimmung der effektiven Permeabilität mittels 'Einkammer-Messung' wurden in Laboruntersuchungen auch Zweikammerlösungen erprobt (siehe Abb. 4 und 5). Bei diesem technischen Ansatz ist aufgrund der räumlichen Trennung zwischen dem Ort des Druckaufbaus (Messkammer 1) und dem Ort der Flussratenmessung (Messkammer 2) eine gezielte Differenzierung zwischen eventuell auftretenden Leckageverlusten an den Messkammern und der natürlichen Permeabilität möglich. Für weitere Details siehe Gubsch (2008) sowie Gubsch et al. (in Vorbereitung).

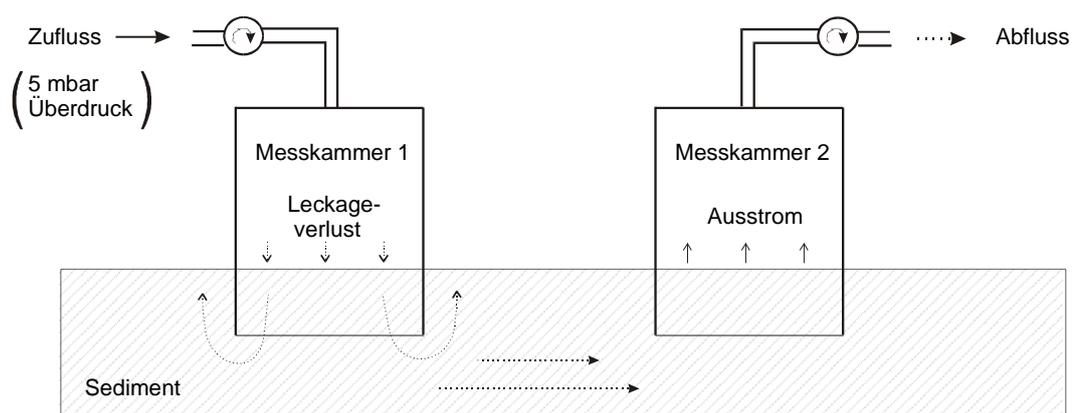


Abb. 4: Prinzipdarstellung der Zweikammer-Permeabilitätsmessung. Zur Durchführung der Permeabilitätsmessung wird in Messkammer 1 Umgebungswasser eingepumpt. Zeitgleich erfolgt ein Aufzeichnen des Kammerinnendrucks und der Durchflussrate an der Messkammer 1 sowie Registrieren der Ausstromrate an der Messkammer 2. Auf diese Weise ist es möglich, sowohl die in-situ Permeabilität der Sedimente als auch eventuelle Leckageverluste an Messkammer 1 zu bestimmen.

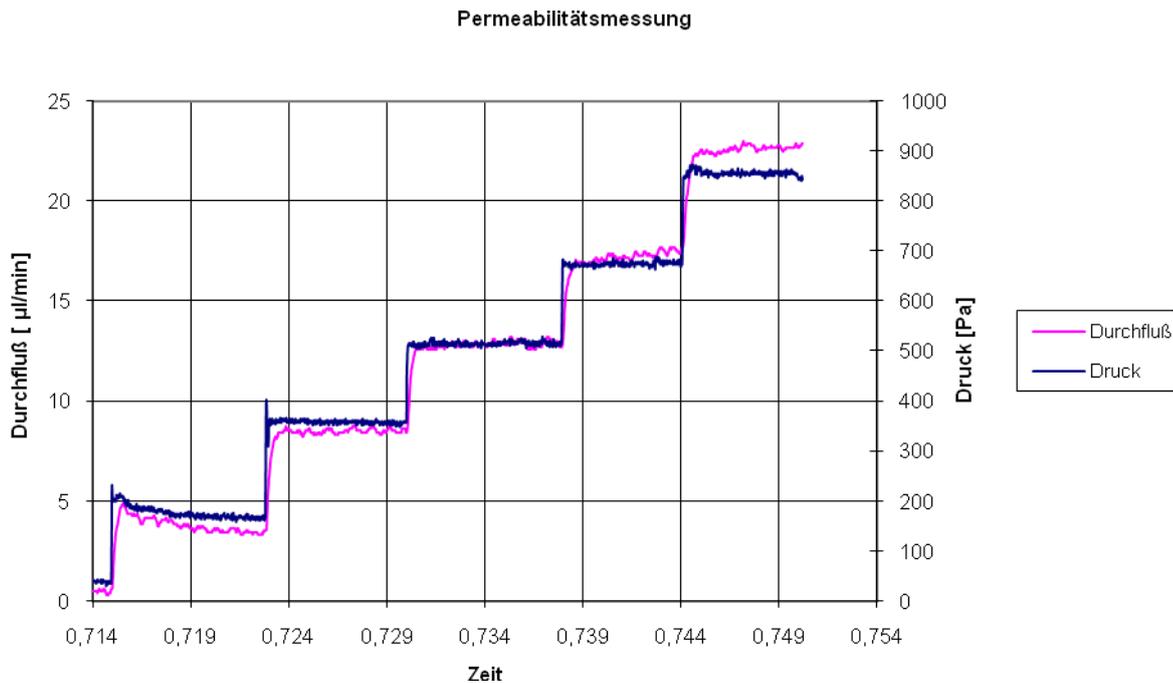


Abb. 5: Kalibrierkurve für eine Zweikammer-Permeabilitätsmessung. Bestimmt wurde die Kalibrierkurve eines sandigen Sedimentes mit einer Permeabilität k von $2 \times 10^{-10} \text{ m}^2$. Die gemessene Permeabilität betrug $3 \times 10^{-10} \text{ m}^2$ und stimmt zufriedenstellend mit dem vorgegebenen Wert überein.

2. Mikrokosmos-Modul Typ 3

Mikrokosmen sind patentierte und kalibrierte Experimentierkammern mit Durchmessern zwischen 10 und 40 cm, in denen Materialflüsse, Erosions- und Depositionsvorgänge gelöster und partikulärer Substanzen an einer Sediment-Wasser-Grenzschicht (auch mit Organismen) untersucht werden (Gust, 1987), Tengberg et al., 2004). Dabei wird durch den Experimentator oder ein Regelungsprogramm die wählbare stationäre oder instationäre Zeitfunktion der Wandschubspannung eingestellt, die aufgrund der speziellen Rührart räumlich homogen ist. Größe und Material der Kammer erlauben, sie als benthisches Tiefsee-Modul mit benutzerwählbarer Thermodynamik und Hydrodynamik im Drucklabor einzusetzen. Voraussetzung ist dabei, dass druckfeste Pumpen und Rühreremotoren vorliegen, wie in OMEGA entwickelt und verfeinert. Qualitativ hochwertige Daten zum Abschmelzvorgang von Methanhydraten konnten vor GRAL nicht erzielt werden, da die Hydratkerne in früheren Versuchsaufbauten im Führungsrohr festklebten und stecken blieben. Als Folge konnte dem Konzentrationsanstieg des CH_4 keine eindeutige Wandschubspannung beim Abschmelzen zugeordnet werden. Lösungen fanden sich mit dem Mikrokosmos-Modul Typ 2 (siehe Filmmessungen zum Seenszenario von Herrn Bigalke und Manuskripte), sowie mit dem neuentwickelten Typ 3. In letzterem werden reine und/oder mit Sedimenten vermischte Hydratkerne erzeugt, die durch eine mechanische Positioniereinheit immer in Höhe der ebenen Arbeitsebene des Mikrokosmos gehalten werden können. Damit sind die Lösungsprozesse einer begrenzten kreisförmigen, auflösbaren Oberfläche unter eindeutigen hydrodynamischen Werten möglich. Zur Erzeugung des anschließend abgeschmolzenen Kernes bzw. der Kernmischung verschließt ein seitlich weggedrehter Deckel das Rohr, in welches durch eine beheizbare Düse das Fluid von unten einströmt. Nach erfolgreicher Hydratbildung füllt der weggedrehte Deckel mittels Feder eine Aussparung der Arbeitsebene des Mikrokosmos. Der durch Gas/Fluidzutritt entstehende Hydratpfropfen wächst um ein Drehkreuz, welches durch Motorantrieb den Höhenvorschub erlaubt. Damit kann die durch Abschmelzen sich ändernde Höhenlage des Kernes derjenigen der Arbeitsebene angepasst werden oder auf beliebige Höhen/Tiefenlagen kontrolliert eingestellt werden. Eine 3D-CAD-Darstellung des Moduls MK-Typ3 ist in Abb. 6 gezeigt.

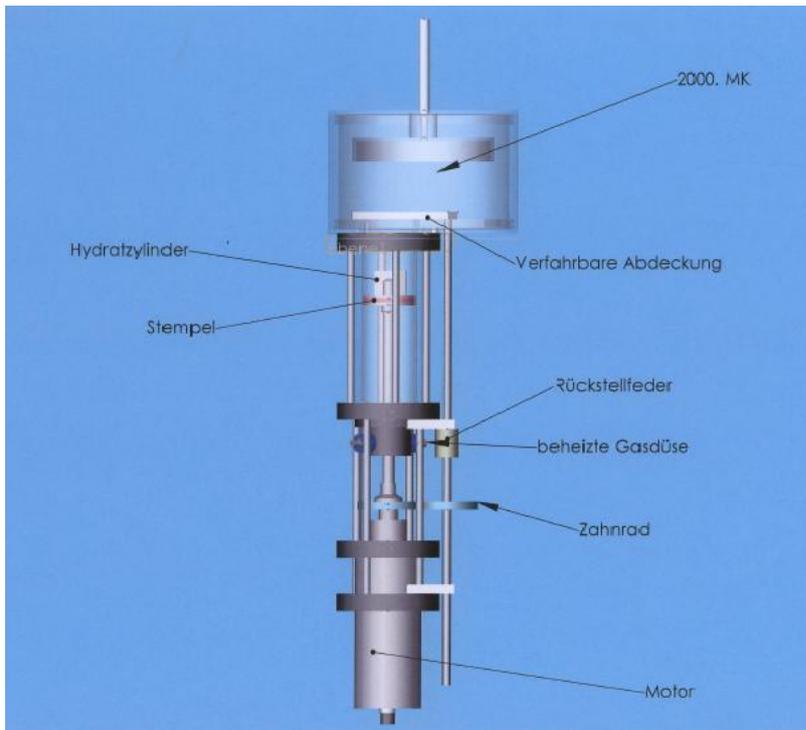


Abb. 6: 3-D CAD-Darstellung des Moduls MK-Typ3

Dieses Modul nimmt eine wichtige Funktion in der zukünftigen Erzeugung und Untersuchung gezielt erzeugter Hydratkerne unter präzise eingestellten T , P , S -Bedingungen ein, da mit geringfügigen Erweiterungen Hydratkerne aus benutzerdefinierten Gasgemischen erzeugt werden können. Weiterführende technische Zusatzperipherie erlaubt nun die Anwendung wesentlicher neuer Experimentierstrategien. Hierbei sollen für die Hydratkerne zusätzlich zur Untersuchung und Beprobung dynamischer Vorgänge unter hydrodynamischen Stimuli (ggfs. bei gleichzeitiger Variation der thermodynamischen Randbedingungen) gleichzeitig Untersuchungen zu Gefüge sowie Änderungen im Sediment-Porenraum möglich werden. Dieser Schritt ist machbar, wenn die Kerne mittels eines Multifunktionswerkzeuges (siehe Punkt 3) druck- und temperaturerhaltend aus dem Experimentierraum transferiert werden und mittels der Proben-Druckkette (siehe Punkt 4) anschließend Untersuchungen zur Kristallstruktur und chemischen Zusammensetzung erfolgen.

3. Multifunktionswerkzeug

Fortschritte in der Hochdrucktechnologie und Experimentiermöglichkeiten zeigen sich, wenn die Durchführung von Experimenten und Datenerhebung problemlos und ohne Störung mit neuen Randbedingungen langfristig und verlässlich durchgeführt werden können. Innerhalb der Zielsetzung von GRAL waren unter diesem Aspekt Voraussetzungen zu schaffen, um zeitliche Veränderungen der Methan- und CO_2 -bezogenen Prozesse sowohl im Porenraum der Sedimente als auch in der simulierten ozeanischen Wassersäule (Tiefenhorizonte wahlweise stationär oder einem Aufsteig- bzw. Absinkprozess folgend) im jeweiligen Experimentiermodul (Druckraum) zu erfassen und zu beproben. Ausgehend von einer kontinuierlich zu erhaltenden Hochdruckumgebung, lag die Entwicklungsaufgabe darin, ein Multifunktionswerkzeug zu entwickeln und dermaßen anzukoppeln, dass zu benutzerdefinierten Umgebungen und Zeitpunkten spezielle Messdaten mittels einer eingeführten Messsonde und/oder fluidische bzw. Sedimentproben dekompressionsfrei aus dem Hochdruckmodul zu entnehmen oder zuzuführen sind, ohne den Prozessablauf und die eingestellten Umgebungsbedingungen zu stören. Zusätzlich und alternativ sollten gezielt Inkubationen möglich sein, mit anschließend zu erfassenden Zeitserien von Messdaten und Probennahmen.

Ursprünglich sollte der Bau eines solchen Werkzeuges einer Firma übergeben werden. Trotz intensiver Bemühungen und zweier Ausschreibungen konnte keine Firma für diese Aufgabe gefunden werden. Somit verblieb nur die Möglichkeit, die Entwicklung und Realisierung dieses Multifunktionswerkzeuges (MFT) eigenständig durchzuführen. Entsprechend der in der Konstruktionstechnik praktizierten Methodik der Konstruktionsspirale wurden Lösungswege

erarbeitet, von denen der effizienteste und bestbewertete Weg gewählt wurde. Die geforderten Leistungskriterien waren:

- Einsatz bis zu 30 MPa Druck und Temperaturen zwischen 2 und 35 °C
- Entnahme/Zufuhr von Fluiden unter Druck: 2 ml
- Entnahme von Sedimentproben (ausgestochen): 2 ml
- Masse: weniger als 20 kg
- Erreichen von Sedimenthorizonten 5 cm unterhalb der Mikrokosmos-Arbeitsebene
- Entnahmemöglichkeit von Probenbehältern mit 28 mm Durchmesser und 10 cm Länge
- Durchlässiges Wandmaterial für Synchrotron-Strahlung im Probenbereich

Die Arbeiten verliefen erfolgreich, ein erstes Gerät dieser Art wurde in Zusammenarbeit mit der Firma A.Meyer/Lindau gebaut. Die bisherigen Tests zur fluidischen Probennahme, zur Positionierung des Sondenkopfes sowie zur Entfernung eines Hindernisses (Abdeckplatte) von der Arbeitsebene des MK verliefen problemlos und reproduzierbar. Abbildung 7 zeigt eine 3D-CAD Darstellung des Multifunktionswerkzeuges. Zur Handhabung des MFT werden zwei Personen benötigt wegen des Gewichtes und seiner Länge bei schwer zugänglichem Schleusenandockungs-Ort auf dem oberen Stopfen des Autoklaven des Drucklabores.

Diese Technikentwicklung ist als Arbeitnehmererfindung bei der TUHH für einen möglichen Patentantrag eingereicht. Daher wird die zugehörige Dokumentation als pdf-File angefügt mit der Bitte um Vertraulichkeit, bis die Prüfung zur Patentfähigkeit und ggfs. die Patenteinreichung abgeschlossen ist.



Abb. 7 : 3-D CAD-Darstellung des Multifunktionswerkzeuges

Anhang: Arbeitnehmererfindung – Beschreibung Adam, Wieczorek, Meyer, Gust (pdf)

4. Druckerhaltende (dekompressionsfreie) Probennahmekette

Mit Fertigstellung des Multifunktionswerkzeuges besteht nun die Möglichkeit, im Experimentierraum unter Druck Proben zu nehmen, Messsonden gezielt einzusetzen und Versuchsabläufe gezielt zu steuern. Die Werkzeugbewegung ist vorerst linear in z-Richtung möglich aber erweiterbar. Die gewonnenen Proben werden in den Probenaufnahmeraum innerhalb des MFT-Schaftes zurückgeführt und dort arretiert. Die Proben können in dieser Lage beschränkt weiter untersucht werden: zum einen lässt sich der Druck abbauen und die Proben liegen entspannt vor (d.h. Methan kehrt aus dem Hydratzustand in den gasförmigen Zustand zurück), zum anderen müssen bei Druckerhaltung Auswerteverfahren zur Verfügung stehen, bei denen das gesamte MFT im Untersuchungsraum Platz findet (z.B. Kernspintomografie). Hier setzt nun eine weitere technische Verbesserung an, die zu einer Reduzierung beim Transport und der Weiterbearbeitung des druckerhaltenen Probenvolumens führt. Es wurde eine Logistikkette der Proben-Übergabe realisiert, die sowohl beim Inkubieren als auch bei weiteren Untersuchungen die Proben in ihren originalen Umgebungsparametern unter Druck

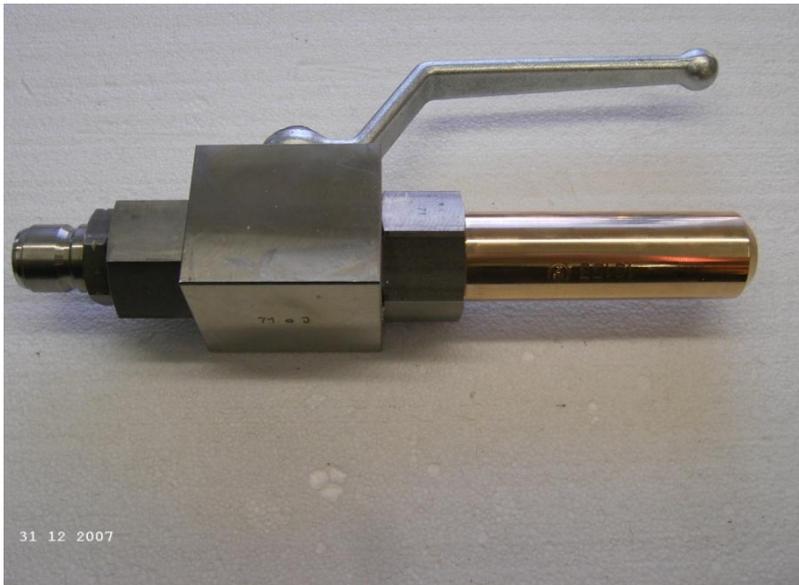


Abb. 8: Drucktopf mit Konstruktionszeichnung (oben) und Foto des fertigen Bauteils (unten).

Anwendungen dieser Druckkette sind durch den hohen Aufwand an Entwicklungsarbeit und die Belegung des Drucklabors durch gleichzeitige Experimente an Hydratfilmen in der Projektlaufzeit nicht mehr möglich gewesen. Sie sind im Rahmen der Projektfortschreibung bei Versuchen zur Kantenspektroskopie an Hydratproben am DESY mit Kollegen der Universität Kiel geplant. Ebenso sollen spektroskopische Untersuchungen zur Entwicklung der dreidimensionalen Permeabilität durch zyklische Hydrataufbau- und Hydratabschmelzvorgänge ausgeführt und die Änderungen in k verfolgt werden. Es erfolgten bisher nur erste Erprobungsexperimente, die die Dynamik der entstehenden Porenraumkanäle zeigten. Eine zugehörige digitale Bildanalyse ergab, dass grundsätzlich und bei hinreichender Ausleuchtung die an die Hydratdynamik gekoppelten Änderungen der Porenraumvolumina quantitativ erfassbar sind.

Die Kombination von Drucklabor mit angepassten Multifunktionswerkzeugen erlaubt sowohl Zugriff und Manipulation im Experimentierraum des Drucklabors, als auch das Sammeln von Proben und Daten als Indikatoren aktuell ablaufender dynamischer Prozesse (neben festinstallierten Sonden im Experimentierraum). Unter Einsatz der Drucktöpfe ist gleichzeitig die Quantifizierung der zugehörigen Änderungen in Struktur und Zusammensetzung des Versuchsmaterials (hier des Hydrates und seiner Umgebung) möglich. Damit ist ein Konzept technisch umgesetzt, welches Zugang zu Hochdruckexperimenten in bisher nicht möglicher Form erschließt. Die druckerhaltende Probenkette wird in die erweiterte Form der Arbeitnehmererfindung des MFT und den Patentantrag einfließen, sofern die interne Prüfung Patentfähigkeit bestätigt und ist daher ebenfalls vertraulich zu behandeln.

5. Seegängigkeit des Drucklabors DL2

Das Drucklabor DL2 wurde von Beginn an als mobiles Labor konzipiert, um sowohl auf Forschungsschiffen als auch an Land als eigenständige Anlage Versuche zu thermodynamisch-hydrodynamisch-biogeochemischen Vorgängen unter hohen Drücken (entsprechend den in-situ Konditionen) bei wahlweise niedrigen/hohen Temperaturen zu erlauben. Ein wesentliches Entwurfskriterium war dabei, natürliche, mittels Autoklav-Kernziehern gewonnene Sedimentkerne in das Drucklabor einzuschleusen und gezielt untersuchen zu können. Dazu entstand eine umfangreiche und komplexe Druckschleuse für Sedimentkerne von 100 mm Durchmesser (siehe Abschlussbericht OMEGA, TP5 der TUHH), die beim Feldeinsatz mitzuführen ist um beispielsweise Kerne aus dem MAC, entstanden im Projekt Omega durch die Berlin-Gruppe, transferieren zu können. Die Schleuse ist ebenfalls auf 50 MPa Druck ausgelegt und entsprechend schwer. Der Container wurde daher mit einem Schwerlastregal und einer Schleusenkopf-Transportvorrichtung ausgerüstet. Bei der Originalanlage wurden aus ökonomischen Gründen nur mechanische Bremsen gegen unkontrollierte Bewegungen realisiert. Dieses Sicherheitskonzept wurde im Projekt GRAL überarbeitet und eine verbesserte Lösung erzielt, die kontinuierlich zwangsgeführte Fahrwege und Sofortbremsung sicherstellt. Damit wird die Verletzungsgefahr für die Experimentatoren beim Transport des

Schleusenkopfes auf See durch seegangserzeugte Bewegungen nun vollständig unterbunden. Die entsprechend den Entwürfen identifizierten Motore und Teile wurden beschafft. Sie sind an der TUHH im Institut für Konstruktionswesen (PKT) eingelagert. Der Umbau erfolgt erst dann, wenn ein See-Einsatz der DL2 aktuell vorliegt. Nach Angaben aus expeditionsausführenden ozeanischen Instituten mit Interesse am Drucklabor in Bremen, Bremerhaven, Kiel und Rostock ist dies vorerst nicht der Fall. Konkrete Anschlussprogramme für das Drucklabor nutzen derzeit die Anlage als landgebundenes Labor auf dem jeweiligen Campus in Hamburg, Rostock und Bremen.

6. Technische Betreuung des Drucklabors DL2 und Regularien

Das Drucklabor DL2 wird an der TUHH in Zukunft vom Institut für Konstruktionstechnik und Produktwesen (Leitung Prof. Krause) betreut, in welches das Institut für Meerestechnik nach Pensionierung von Prof. Gust (und auch er selbst) zum 1.5.09 integriert wird. Das Arbeitsprogramm zu meerestechnischen Sonderaufgaben bleibt innerhalb des PKT bestehen, da zum einen Prof. Gust ein Programm für in-situ Observatorien weiter verfolgt und zum anderen an Drucklaboren sowie weiteren Anlagen zu Extremumgebungen des Geosystems gemeinsam weiter geforscht und entwickelt wird.

Für GRAL beinhaltet diese Lösung eine kontinuierliche Betreuung aller Technikentwicklungen der TUHH, Einhaltung aller relevanten Sicherheitsbestimmungen und Beachtung aller arbeitsrechtlichen Belange zum Umgang mit Druckanlagen einschliesslich notwendiger TÜV Abnahmen der gebauten Anlagen. Zertifikate liegen vor. Das Drucklabor DL2 und seine peripheren Anlagen sind in einem guten, funktionsfähigen Zustand. Aufgrund der Arbeiten mit Seewasser, CO₂ und anderen Gasen ist das mögliche Auftreten von Korrosion sorgfältig zu beobachten und zu verhindern. Längere Ausfälle des Labors hat es in den vergangenen Jahren bei Experimenten bis zu 40 MPa nicht gegeben, es waren bisher nur Verschleißteile (einschließlich Pumpen) zu ersetzen und Leckageprobleme in gespleißten Kabeln und Durchführungen zu beheben. Auf der Elektronikseite traten neben verschiedentlichen Wackelkontakten und Fehlern in Steckverbindungen keine sonstigen Probleme auf. Diese positive Bilanz ist auf die Präsenz eines verantwortlichen Versuchsingenieurs zurückzuführen, der immer mit den Wissenschaftlern gemeinsam arbeitete.

2. wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

- 2.1. Flachwasserversion des Seepage- und Permeabilitätsmeters
- 2.2. Multifunktionswerkzeug für das Drucklabor 2
- 2.3. Druckketten-Einzeltopfanlage
- 2.4. Teile für neue Bremse und Bewegungsführung der Schwerlastanlage im Container
- 2.5. Personalkosten für technischen Mitarbeiter und studentische Hilfskraft

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die geleistete Arbeit führt zu deutlichen Fortschritten in den Experimentiermöglichkeiten für Hochdruckanlagen, indem neuartige thermodynamisch-hydrodynamisch-biogeochemisch eingestellte Versuchsbedingungen in (austauschbaren) Experimentiermodulen des Drucklabors erzeugt und mittels neuer zusätzlicher Probennahme und Weiterbearbeitung unter Druck quantifizierbar werden. Diese Schritte waren bisher nur ansatzweise möglich. Ohne die erheblichen Unterstützung aus dem Institutshaushalt (1xwiss. Mitarbeiter (Herr Gubsch), 1xVersuchsingenieur (Herr Wieczorek)) wären die dargestellten Gesamtarbeiten und Ergebnisse zur technischen Entwicklung und der Durchführung der Experimente an den Drucklaboren nicht möglich gewesen.

4. Verwertbarkeit der Ergebnisse und fortgeschriebener Verwertungsplan

Die TUHH hat, auf den Ergebnissen von LOTUS und OMEGA aufbauend, eine Hochdruckanlage mit zugehöriger Peripherie und ergänzende in-situ Observatorien und Experimentierkammern geschaffen, die dynamische und strukturelle Untersuchungen von Naturumgebungen mit Phasenübergängen ermöglichen. Experimente zur Identifizierung der steuernden Parameter für weiterführende numerische Modellierungen unter Einschluss hydrodynamischer Abläufe sind nur mit diesem technischen Instrumentarium möglich. Die

zusammen mit IFM-GEOMAR durchgeführten Experimente und ersten Veröffentlichungen zum Verhalten von CO₂-Bläschen mit Hydratfilm im Ozean und in Vorbereitung befindliche Manuskripte belegen diese Relevanz (siehe auch GRAL-Gesamtschlussbericht TUHH/IFM-GEOMAR). Der Verwertungsplan der TUHH enthält für die Hochdrucktechnologie weiterführende Kooperationen im Rahmen des EU-Projektes CARBOOCEAN, sowie ein stärkeres inneruniversitäres Engagement im Bereich der Sequestration von CO₂ mit Kollegen aus der Kraftwerks-, Konstruktions-, Energie-, sowie Verfahrenstechnik. Die Hochdrucktechnik der TUHH wird zukünftig auch in gemeinsamen Projekten mit Kollegen der GFZ, der Jacobs University Bremen und des Instituts für Ostseeforschung Warnemünde genutzt.

5. bekanntgewordene Fortschritte von anderer Stelle

keine

6. erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Gubsch, G. (2008) Detektion und Quantifizierung von subaquatischen Porenwasserfreisetzungen geringer Intensitäten, Ph.D. Dissertation (in Vorbereitung)

Gubsch, G., G. Gust, K. Wallmann, P. Linke (geplant). The role of bottom current on fluid exchange across the sediment water interface and measurement strategy at cold vent sites (in Vorbereitung)

Gust, G., G. Rehder, N. Bigalke, H. Steffen (geplant). A high-pressure laboratory to simulate and quantify deep-sea boundary layer and phase transition processes (in Vorbereitung)

Weitere Arbeiten mit Koautorenschaft sind im TUHH/IFM-GEOMAR GRAL Gesamtbericht aufgeführt.

Referenzen im Text zitiert

Gust, G. (1987): Verfahren und Vorrichtung zum Erzeugen von definierten Bodenschubspannungen. Deutsches Patentamt, München, Patent #3717969.1-51, 3/10/88.

Tengberg, A., H. Stahl, G. Gust, V. Müller, U. Arning, H. Andersson, P.O.J. Hall (2004). Intercalibration of benthic flux chambers I. Accuracy of flux measurements and influence of chamber hydrodynamics. *Progress in Oceanography* 60, 1-28.

7. Hinweis

die TUHH bittet um Wahrung der Priorität für die Schutzrechtsanmeldung des Multifunktionswerkzeuges sowie der druckerhaltenden Probenkette.

Massive Authigenic Calcium Carbonate Polymorphs as Archives for the Chronology and Geobiochemistry of Low-Temperature Gas and Fluid Venting Systems ("Charon")

Autoren: Liebetrau V. & Eisenhauer A.

Antragsteller: Eisenhauer A., Scholten J., Reitner J.

Aufgabenstellung

Massive authigene Karbonate kalter Fluidquellen, sogenannter „cold-seeps“ bzw. „cold-vents“, sind exzellente Archive für die Rekonstruktion von Fluid- und Gasaustritten vom Ozeanboden in die Wassersäule (Teichert et al. 2003). Im Vordergrund des Projektes stand die gezielte Erforschung dieser methanführenden Quellsysteme, um ihren Einfluss und besonders dessen zeitliche Variabilität, auf den marinen Kohlenstoffhaushalt und somit auf Veränderungen im globalen Ozean/Atmosphäre-Gleichgewicht von Treibhausgasen wie Methan und CO₂ zu rekonstruieren und mögliche Rückkopplungsprozesse untersuchen zu können. Das direkte Ziel des Teilprojekts war es, Veränderungen der Umweltbedingungen an verschiedenen „cold-seep“-Lokationen mittels chemischer, isotopengeochemischer, mineralogischer und biogeochemischer Signaturen zu ermitteln und durch Kombination mit detaillierten geochronologischen Studien in einen zeitlichen Kontext zu setzen. Die Entwicklung der erforderlichen analytischen Strategien und Methoden waren daher zentraler Bestandteil des Projektes. Darüberhinaus sollten daraus hervorgehende Proxyinformationen über lokale Veränderungen der Bildungsbedingungen dieser Umweltarchive die Überprüfung regionaler bis globaler Korrelationen von „cold-seep“ Aktivitäten ermöglichen und damit einen wichtigen Beitrag zur Identifikation der steuernden Prozesse leisten.

Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Alle beteiligten Wissenschaftler und Kooperationspartner verfügten über die erforderlichen Kenntnisse und Erfahrungen zur Bearbeitung der o.g. Fragestellung und die damit verbundenen wissenschaftlichen Aufgaben. Aus dem wissenschaftlichen Verlauf in der Frühphase des Projektes wurden Änderungen der analytischen Vorgehensweise in Richtung Laser-Ablationsmethoden erforderlich. Ein entsprechender Antrag auf Umwidmung innerhalb des Teilprojekts wurde seitens des BMBF unterstützt und positiv beurteilt. Diese flexible Reaktion war eine wesentliche Voraussetzung und ein wichtiger Beitrag zum Erfolg des Projektes. Die labortechnische und insbesondere isotopeanalytische Ausstattung des IFM-GEOMAR konnte so noch effizienter genutzt werden und hat die Grundlage für das Projekt gestellt. Insbesondere die „state-of-the-art“ Instrumentierung im Bereich leichter stabiler, klassischer und nicht-klassischer Isotopensysteme hat die erforderlichen Kapazitäten bereitgestellt. Besonders zu erwähnen sind an dieser Stelle die Massenspektrometer vom Typ TRITON (TIMS, Thermionen-Massen-Spektrometer) und AXIOM (MC-ICP-MS, Multi Collector – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer) für präzise Isotopenmessungen an kleinsten Probenmengen.

Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Verlauf des Projektes waren Abweichungen vom primären Antrag in Bezug auf analytisch-technische sowie personelle Planungen erforderlich.

Analytik / Probenahme:

Aufgrund neuer Forschungsergebnisse und analytisch-technischer Entwicklungen im Zeitraum nach der Antragstellung erwies es sich als sinnvoll die Arbeiten zunächst auf hochauflösende Studien an Bohrkernen bereits vorliegender Großproben des Vorläuferprojektes LOTUS zu konzentrieren. In der fortgeführten Kooperationsarbeit mit externen Partnern im Bereich der lasergestützten chemischen Analytik (Prof. D. Günther, ETH-Zürich) zeigte sich bereits das Potenzial dieser Technik im elementanalytischen Bereich des Projektes.

Um die erforderliche Erweiterung auch für Isotopenanalysen, dem Schwerpunkt dieses Projektes, angemessen umsetzen zu können, wurde das ursprüngliche Vorhaben neuer Probennahmen mittels BGS-Rockdrill-I-Bohrungen im Gebiet des Hydratrückens (Hydrate Ridge) vor Oregon aufgegeben.

Personal

Aufgrund des Wechsels von Herrn Dr. V. Liebetrau in eine Festanstellung des wissenschaftlichen Mitarbeiterstabs am IFM-GEOMAR und den damit verbundenen zusätzlichen Aufgaben, war eine entsprechende Kompensation (50 % der Arbeitszeit) für die

Kontinuität des Projektes erforderlich. Insbesondere um den zusätzlichen Arbeitsaufwand der gleichzeitigen analytisch-technischen Erweiterung um eine Laser-Ablationseinheit aufzufangen, wurde Herr Dr. J. Fietzke in Teilzeit aus Projektmitteln eingestellt.

Im späteren Verlauf des Projektes war für den nasschemischen Laborbereich zur konventionellen isotopengeochemischen Präparation von Kleinstproben Frau D. Mikschl als technische Fachkraft in Teilzeit angestellt.

Wissenschaftlicher und technischer Stand an den angeknüpft wurde

Das COMET-Teilprojekt 3 ist direkt aus der grundlegenden Zielsetzungen und den Erkenntnissen des BMBF-geförderten LOTUS-Teilprojektes 3 hervorgegangen (s. entsprechenden Abschlussbericht). Darüberhinaus haben insbesondere die wichtigen Erkenntnisse der ODP-Bohrungen am Hydratrücken vor Oregon (Trehu et al., 2003) direkt zu den wissenschaftlichen Voraussetzungen und der Orientierung in der Frühphase des Projektes beigetragen.

Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Nationale wie internationale Kontakte und Kooperationen waren in allen Teilbereichen des Projektes besonders wertvoll für eine effiziente Durchführung.

- Im Bereich der hochauflösenden, lasergestützten Spurenelementanalytik wurde die Zusammenarbeit mit dem Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH-Zürich (Prof. D. Günther) nachhaltig intensiviert.
- Die Adaption der Laser-Ablationstechnik an das bestehende MC-ICP-MS des IFM-GEOMAR wurde in der Frühphase durch Kooperationen mit der Open University in Milton Keynes (Dr. P. v. Calsteren) und dem British Geological Survey (BGS) in Nottingham (Dr. M. Horstwood) unterstützt.
- Für die Einführung der Lasergestützten Isotopenanalytik war die Kooperation mit dem LANU-Schleswig Holstein (Dr. K. Gürs) bezüglich methodisch unabhängig voruntersuchten Testmaterials ein wesentlicher Fortschritt.
- Um einen neuen Weg für die effiziente Voruntersuchung von Laserablationsproben zu finden, wurde eine Kooperation zum geochemischen „mapping“ von Probenanschnitten mittels „micro-gamma-scanner“ an der BGR-Hannover (Dr. A. Wittenberg) erfolgreich aufgenommen.
- Der geobiochemische Teil des Projektes, mit seinem Fokus auf der Identifizierung von Biomarkern „cold-seep“-typischer, anaerob methanoxidierender Bakterienkonsortien in fossilen Karbonaten wurde in Zusammenarbeit mit der Universität Göttingen (GZG-Abt. Geobiologie, Prof. V. Thiel, T. Leefmann) sehr erfolgreich umgesetzt.
- Die Erweiterung des Probenspektrums Richtung „cold-seep“ assoziierten Kaltwasserkorallen zur Entwicklung von Paläo-Proxies für die bodennahe Wassersäule dieser speziellen Lebensräume wurde durch die Zusammenarbeit mit der FE-Paläo-Ozeanographie (Dr. A. Rüggeberg, Dr. S. Flögel) des FB1 (Ozeanzirkulation und Klimadynamik) am IFM-GEOMAR unterstützt.
- Für geologisch-mineralogische Interpretationen sowie die Einordnung der Ergebnisse in einen überregionalen Kontext war die Zusammenarbeit mit dem SFB-574 an der Universität Kiel (Dr. S. Kutterolf, Dr. D. Garbe-Schönberg, T. Hammerich), Prof. Han (State Oceanic Administration, Hangzhou, China) und Herrn Prof. Suess (Konsortium Deutsche Meeresforschung, Berlin; Emeritus, IFM-GEOMAR) besonders wertvoll.

Eingehende Darstellung

Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele.

Die Verwendung der Zuwendung erfolgte im Wesentlichen zur Bereitstellung der für die Durchführung des Projektes erforderlichen wissenschaftlichen und labortechnischen Arbeitskraft, der Beschaffung erforderlicher Analysetechniken sowie der benötigten Laborverbrauchsmittel.

Die erzielten Ergebnisse werden nachstehend thematisch zusammengefasst aufgeführt.

A. Probenmaterial:

Im Verlauf des Projektes konnten aus verschiedensten Regionen marine „cold-seep“ Systeme bearbeitet (Abb. 1) und erste Vergleiche über die zeitliche Abfolge ihrer Paläoaktivitäten erstellt werden.

Die Voraussetzung für überregionale bis globale Vergleiche wurde somit erfüllt.

Als eine wichtige Erweiterung haben sich die Funde von „cold-seep“ assoziierten Korallen im Golf von Cadiz und vom Hikurangi Margin (NZ) zur Erforschung der bodennahen Wassersäule entwickelt.

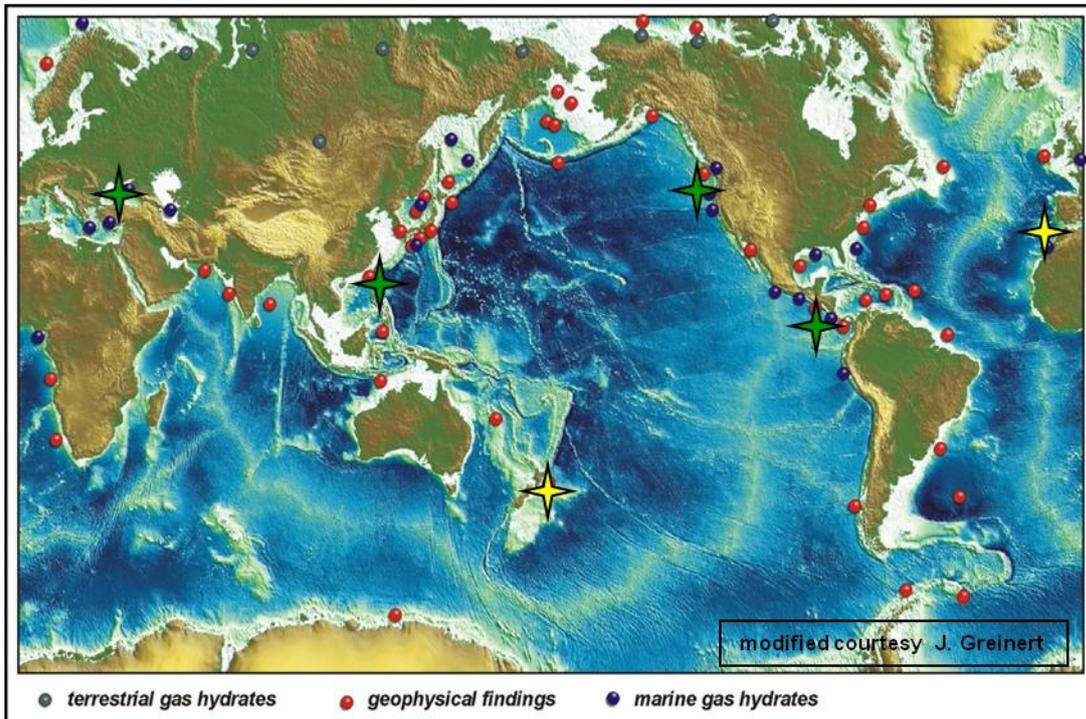


Abb. 1: Globale Übersicht der im Teilprojekt bearbeiteten methanführenden „cold-seep“ Systeme (Sternsymbole: Schwarzes Meer, „South China Sea“, Hikurangi Margin / NZ, Hydrat Rücken / Oregon, Costa Rica / Nicaragua, Golf von Cadiz) und bekannten Gashydratvorkommen. Gelb hervorgehoben sind Vorkommen mit assoziierten Kaltwasserkorallen.

Das Probenmaterial wurde bevorzugt mit dem klassischen videogeführten Greifer geborgen. Abb. 2 und 3 zeigen exemplarische Beispiele hierfür. Ziel war jeweils möglichst grosse Karbonat Strukturen zu bergen und mittels ex-situ Bohrkernen bzw. großflächigen Profilschnitten die Bearbeitung von zusammenhängenden Präzipitationsabfolgen zu ermöglichen.

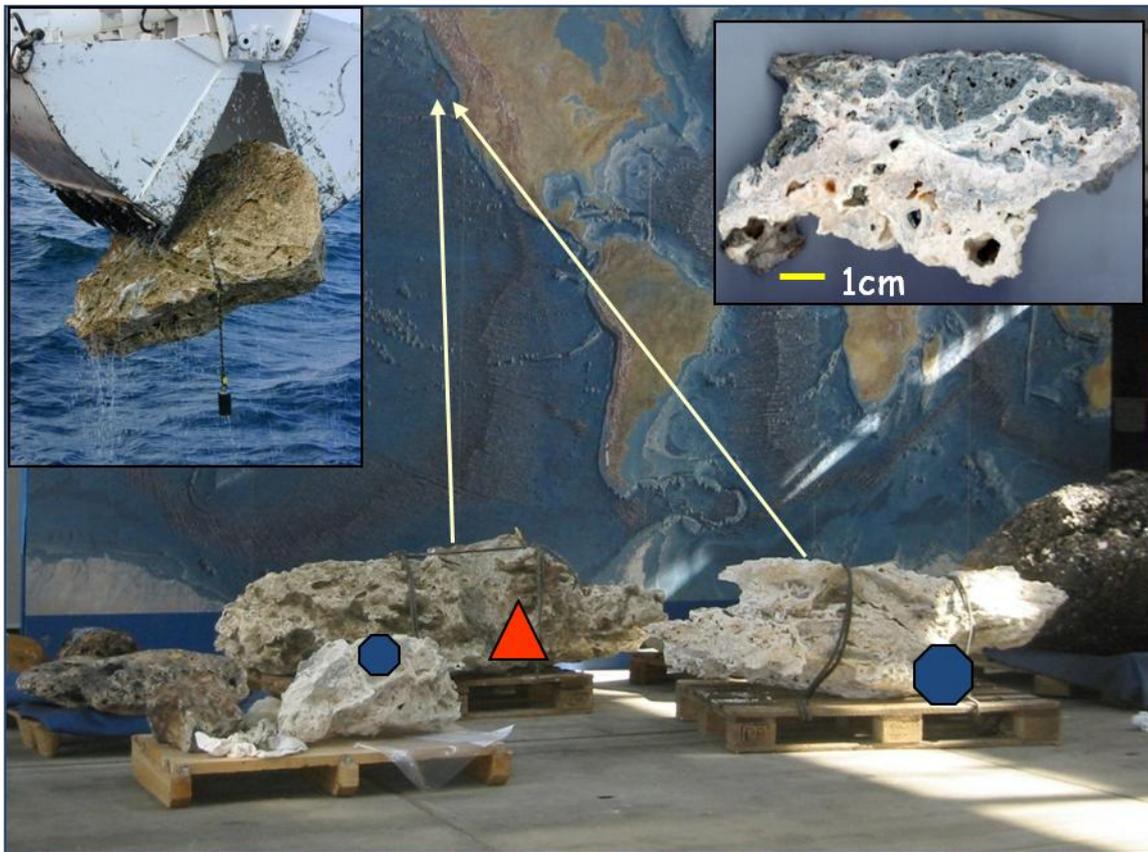


Abb. 2: Beispiel mittels „TV-Grab“ (videogeführter Greifer, oben links) geborgene Blöcke vom sogenannten „SE-Knoll“ am Hydrat Rücken (LOTUS-Projekt, SO165). Proben des oberen, in die Wassersäule reichenden präzipitierten Bereichs (blau), wie auch von der Fluidkanal führenden sedimentären Basis (rot), wurden an Hand von ex-situ Bohrkernen im COMET Projekt detailliert untersucht. Die gewählten Symbole entsprechen der Datenzuordnung in Abb. 18. Die Ausschnittvergrößerung (oben rechts) zeigt eine für Biomarkeranalysen entnommene Probe mit Biomikrit (dunkel) und zwei „cold-seep“-typischen Aragonit-Varietäten (weiß, transparent).

Daraus resultierende, durchgehende Archivprofile sind eine entscheidende Voraussetzung zur Detektion von systematischen Wechseln zwischen aktiven und inaktiven Phasen eines „cold-seep“ Systems.

Während der Ausfahrt SO191 konnte die für das Projekt erforderliche Probenahme mittels videogeführtem Greifer (TV-Grab) erfolgreich vor Neuseeland durchgeführt werden. Abb. 3 zeigt die bisher größte im LOTUS/COMET Projekt zusammenhängend geborgene Probe inklusive der für methan-reiche Austrittsstellen typischen Röhrenwürmer Vergesellschaftungen und als Besonderheit seltene Kaltwasserkorallen. In Abb. 3 ist mit der intensiven Beprobung durch andere Teilprojekte und externe Fahrtteilnehmer die multidisziplinäre Bedeutung dieser außergewöhnlichen Proben zu erkennen. Hier nicht einzeln dargestellte Proben von anderen Lokalitäten der SO191-Fahrt zeigen darüber hinaus karbonatisierten Meeresboden mit den typischen, auch vom Hydrat-Rücken bekannten „cold-seep“ Faunengesellschaften und die unterschiedliche Grade des Karbonatisierungsprozesses.

Die Großproben der SO191-Fahrt konnten mittels einer speziellen Großsägetechnik durchtrennt werden und geben einen völlig neuen Einblick in die oberflächennahen Strukturen des Meeresbodens, die Karbonatisierungsprozesse und die Fluidaufstiegssysteme im Bereich methanreicher Austrittsstellen. Abb. 6 zeigt exemplarisch das Netzwerk von Fluidkanälen und die ausgeprägte Karbonatschicht an der Oberfläche, welche als Hartsubstrat für die Ansiedlung von Kaltwasserkorallen identifiziert werden kann. Die strukturelle Interpretation sowie die isotopengeochemische Bearbeitung dieser Proben ist ein aktuelles Thema des Teilprojektes und wird auch im Anschluss an die COMET-Laufzeit in fortlaufenden Kooperationen weiterbearbeitet. Für die Veröffentlichung der ersten Ergebnisse ist bereits ein Platz im entsprechenden Sonderband von „Marine Geology“ zum Hikurangi Margin vorgesehen.

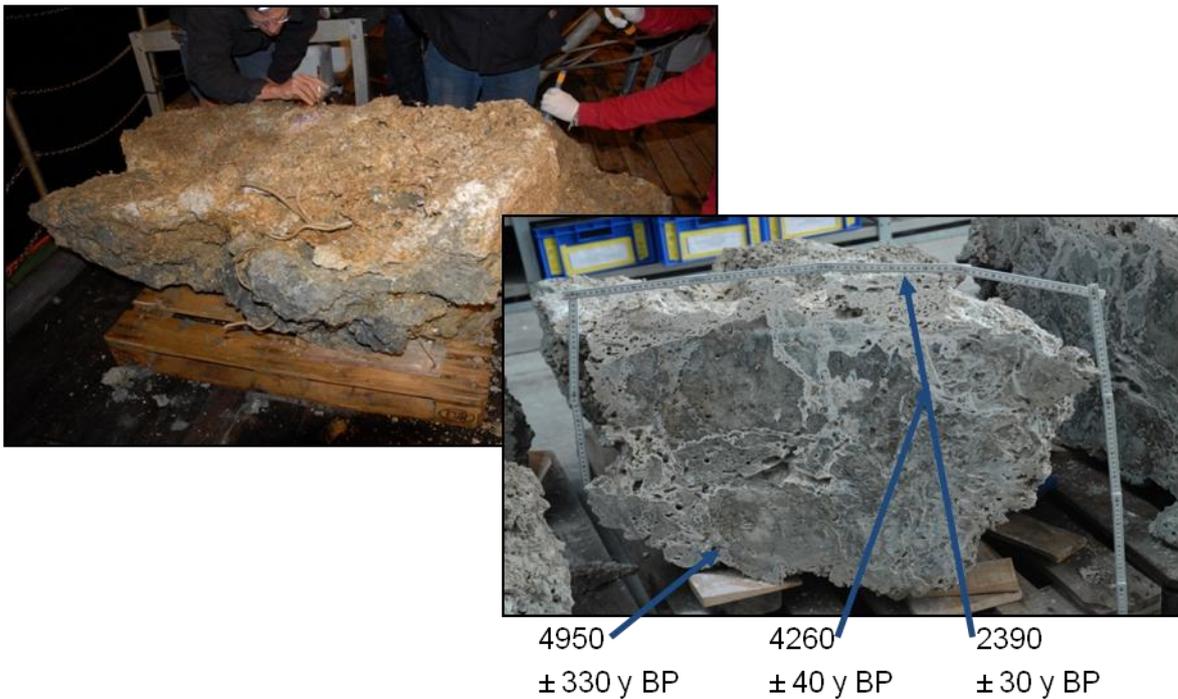


Abb. 3: Der größte im Projekt geborgene Block (oben links, ca. 2.5 t) eines „cold-seep“ Systems vom sogenannten „Wairarapa - North Tower“ vor Neuseeland mit charakteristischen Röhrenwürmern und vereinzelt Kaltwasserkorallen. Der Profilschnitt (unten rechts) zeigt die Präzipitationsstrukturen innerhalb der z.T. noch offenen Fluidförderkanäle im karbonatisierten Sediment und auf der Oberfläche. Angegeben sind zur Verdeutlichung der Wachstumsstrukturen die U-Th Datierungen einzelner Aragonitlagen in Jahren vor heute.

Im Verlauf des Projektes war auch die Bearbeitung von BGS-Rockdrill-I Bohrkernen (Abb. 4, SFB574) von „cold-seep“ Strukturen vor Costa Rica möglich und hat den bestehenden Datensatz für einen zirkum-pazifischen Vergleich von „cold-seep“ Aktivitäten in verschiedenen geologischen Rahmenbedingungen signifikant erweitert.

Die Aufgabenstellung Probenmaterial verschiedenster geologischer Systeme und Regionen in die Studie mit einzubeziehen, wurde über direkte Projektinhalte und die o.g. Kooperationen somit erfolgreich bearbeitet.



Abb. 4: Charakteristische in-situ Bohrkernproben von Costa Rica (linkes Bild) und BGS-Rockdrill-I Bohrergerät (rechtes Bild).

B. Hochauflösende Geochemie von Chemoherm-Karbonaten und Rekonstruktion von Paläo-Aktivitäten von „cold vent“ Systemen am Hydratrücken (Hydrate Ridge, Cascadia Margin, Oregon).

In Fortführung der Arbeiten an Probenmaterial aus der LOTUS-Projektphase, wurden die geochemischen Analysen an ex-situ Bohrkernen von Großproben des SE-Knoll (SO165-Ausfahrt) intensiviert.

In Kooperation mit Prof. Günther (Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Zürich) wurden mittels Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) Element-Konzentrationsprofile an Querschnitten der o.g. Bohrkern ermittelt.

Abb. 5 zeigt besonders relevante Ergebnisse von Chemoherm-Karbonaten vom Top des SE-Knoll. Deutlich erkennbar ist der Wechsel zwischen Sr-reichen (weißen) und Sr-ärmeren (transparenten) Aragonitlagen. Das Sr/Ca-Verhältnis in den transparenten Lagen entspricht einem von Meerwassersignaturen dominierten Präzipitationsmilieu. Die Anreicherungen in den weißen Lagen können auf verstärkten Einfluss vom Porenwasser und somit auf erhöhten Fluid- und damit verbundenem Methanausstrom zurückgeführt werden. Legt man Porenwasserdaten von ODP-Bohrungen für diese Quellen zugrunde (Leg 204, site 1250; www-odp.tamu.edu data query), so kann eine Beimischung von 18 -36 % des Tiefenfluids abgeleitet werden.

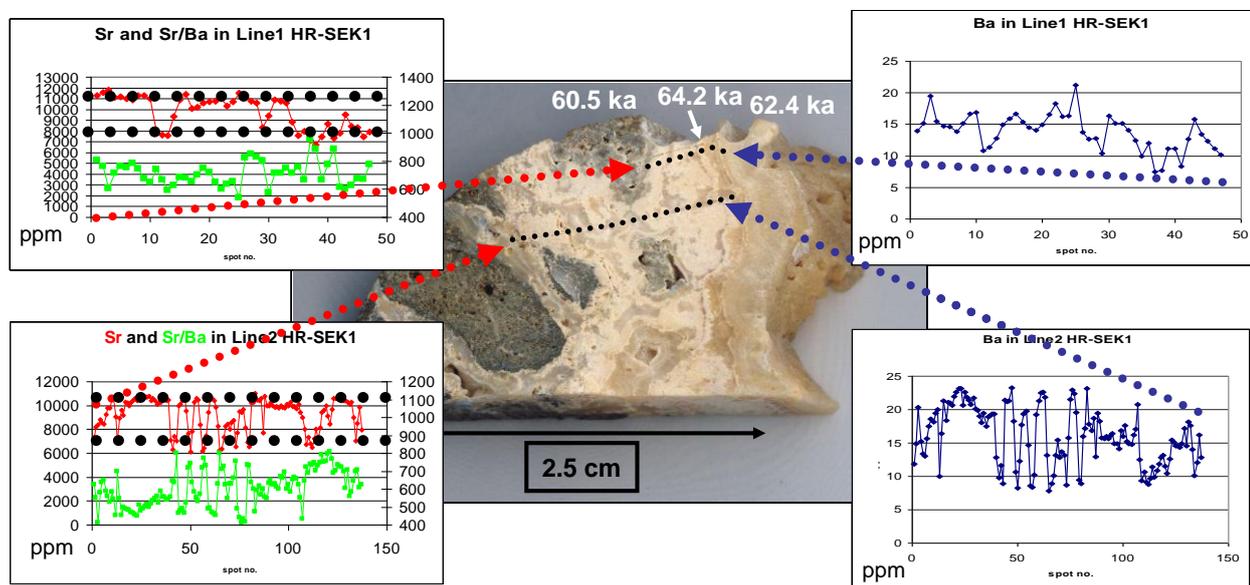


Abb. 5: Sr- und Ba-Konzentrationsprofil im Querschnitt eines ex-situ Bohrkerns von Chemoherm-Karbonaten des SE-Knoll (Hydratrücken, Oregon); angegeben sind die U-Th Alter konventionell mit Dentalbohrern beprobter Wachstumszonen in Tausenderjahren vor heute (typ. Fehler: 800 Jahre).

Abb. 6 zeigt vergleichende Untersuchungen an einem Querschnitt durch die feinlagige Aragonitaukleidung eines Fluidförderkanals von der Basis des SE-Knoll. Die Altersverteilung zeigt die Wachstumsrichtung vom Sedimentkörper zum Zentrum des Förderkanals hin und impliziert eine geochemische Archivfunktion über die Aktivität dieses „Cold Vent Systems“ von ca. 140.000 bis 44.000 Jahre vor heute. Die bereits genannte Korrelation zwischen Sr-Konzentration und Karbonattyp wird bestätigt. Die Größe der Laserablations-Spots von 80 μ m entspricht aber in einigen Bereichen nicht dem engen Wechsel der Lagen und Mischsignaturen zwischen hoch- und niedrig-Sr Lagen sind möglich. Ein wichtiges Ergebnis ist der sehr deutliche und reproduzierbare Anstieg der Ba-Konzentration im Altersbereich zwischen 55.000 und 44.000 Jahren. Ba ist im Gegensatz zu Sr in Porenwässern unterhalb des BSR (Bottom Simulating Reflectors; Leg 204, site 1250; www-odp.tamu.edu data query) um Faktor 2 angereichert. Das geochemische Profil impliziert damit eine größere Herkunftstiefe des Fluids und somit eine deutliche Veränderung des „cold-vent“ Systems während dieses Zeitintervalls.

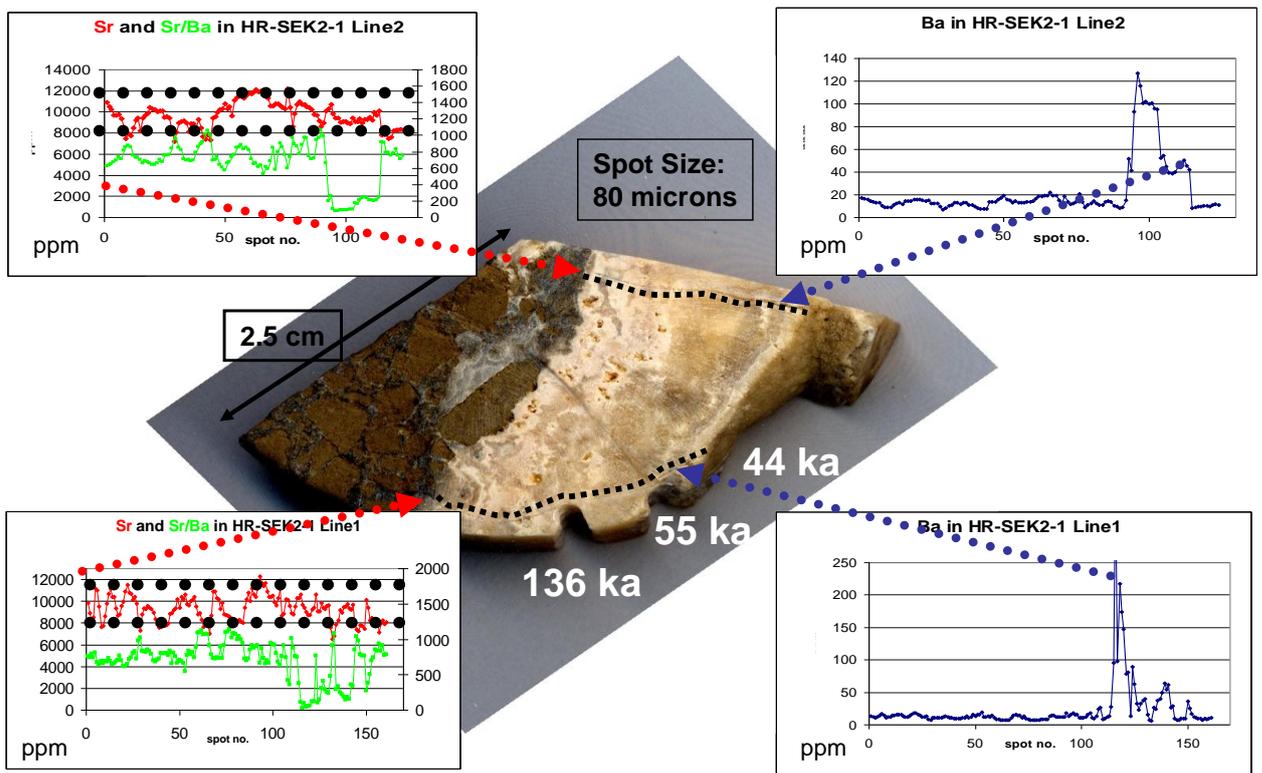


Abb. 6: Sr- und Ba-Konzentrationsprofil im Querschnitt eines ex-situ Bohrkerns von der Basis des SE-Knoll (Hydratrücken, Cascadia Margin, Oregon); angegeben sind die U-Th Alter konventionell mit Dentalbohrern beprobter Wachstumszonen in Tausenderjahren vor heute (altersabhängiger Fehler: 500 - 2500 Jahre).

Die dargestellten Ergebnisse zeigten das Potenzial des bereits vorhandenen Probenmaterials auf und motivierten zur Vertiefung dieser Arbeitsrichtung. Dringend erforderlich ist eine ähnlich hochauflösende Datierungstechnik, um die beobachteten geochemischen Variationen den einzelnen Aktivitätsphasen und deren Dauer eindeutig zuordnen zu können. Auf Basis dieser Datensätze konnte darüber hinaus in einer Kooperation mit der BGR-Hannover (Dr. A. Wittenberg) eine effiziente chemische „mapping“-Methode mittels „micro-gamma-scanner“ aufgenommen und für weiterführende Arbeiten etabliert werden. Abb. 7 zeigt erste Ergebnisse des Gamma-Scanners in Hannover zu geochemischen Verteilungsmustern innerhalb einer Karbonatprobe vom Hydratrücken (Schnitt durch ex-situ Bohrkern, SO165, s. Abb 5). Die Intensitäten der charakteristischen Röntgen-Fluoreszenz-Spektrallinien einzelner Elemente werden hier farbkodiert wiedergegeben und zeigen damit die relative Verteilung von Elementen ohne Bedampfungsverfahren oder aufwendige vakuumgestützte Analytik am einfachen Anschnitt einer relativ großen Probe (s. Maßstab) mit einer Auflösung von ca. 50 μm an. Die Nachweisgrenze liegt typischerweise im Bereich von 10er ppm Konzentrationen für die meisten Elemente. Mit der Auswahl besonders charakteristischer „Leitelemente“ lassen sich die Wachstumsstrukturen sehr gut darstellen und die Lage von aufwändigen Laser-Ablationsprofilen zur Präzisionsbestimmung von Spurenelementkonzentrationen oder Isotopenverhältnissen effizient und besonders aussagekräftig orientieren, sowie mit relevanten Hauptelementverteilungsmustern begleitet dokumentieren. Ein besonderer Vorteil ist die unveränderte Probenoberfläche (zerstörungsfrei, ohne chemische Vorbereitung), Größe der durchgehenden Probenaufnahme, automatisierter Ablauf der eigentlichen Messung, relativ kurze Analysendauer im Verhältnis zur untersuchten Probenfläche und die simultane Erfassung verschiedener Elemente. Die Datenauswertung ist im letzteren Fall, zumindest bei völlig unbekanntem Proben, als relativ arbeitsintensiv einzuplanen.

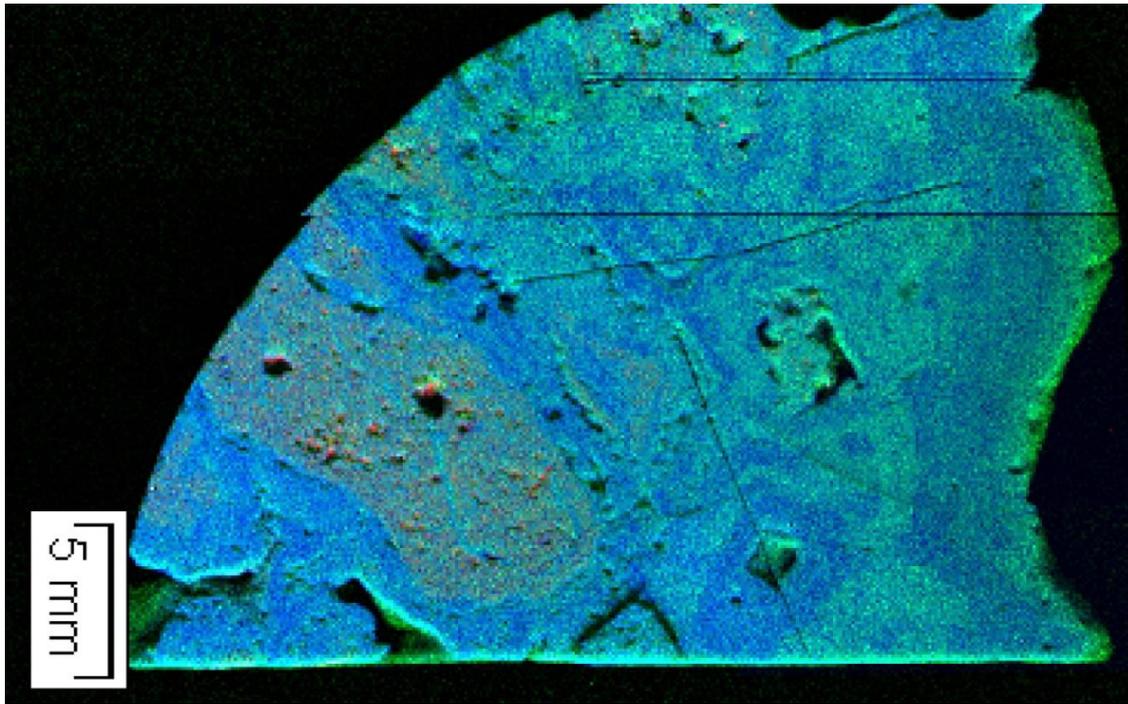


Abb. 7: Mikro-gamma-scanner an der BGR-Hannover in Anwendung auf eine „cold-seep“ Karbonatprobe zur geochemischen Signatur diskreter Wachstumszonen. Dargestellt sind hier selektiv die Ca-Matrix (blau), die Fe-Anreicherungen der eingeschlossenen Sedimentpartikel (rot) und die für eine Unterscheidung verschiedener Karbonattypen in diesem Fall charakteristische Sr-Anreicherung (höhere Sr Gehalte korrelieren mit Grünfärbung, s. Abb. 5).

Die Aufgabenstellung verschiedene Präzipitations- und somit Aktivitätsphasen von „cold-seep“ Systemen geochemisch zu detektieren und zur Definition charakteristischer Elementverteilungsmuster beizutragen, wurde somit erfolgreich bearbeitet. Darüber hinaus wurde ein neuer, effizienter Ansatz zur Voruntersuchung und zur flächenhaften Hauptelement Charakterisierung des Probenmaterials für aufwändige Laserablationsverfahren etabliert. Der Zugriff auf die erforderliche Messtechnik eines schnell springenden „high resolution“ (HR)-ICP-MS Systems mit Laserablationskopplung zur ortsauflösenden Spurenelementanalytik, oder zumindest eines entsprechend ausgestatteten Quadrupol-ICP-MS, war über die Projektlaufzeit hinweg zu sehr limitiert, um die neuen Kenntnisse und Verfahren in großer Breite einzusetzen zu können.

C. Isotopengeochemische Methodenentwicklung und Ergebnisse

C-1: Einführung der Laser-Ablation-MC-ICP-MS Isotopenanalytik

Der bereits optisch erkennbare feinlagige Aufbau der Präzipitate (Abb. 5 und 6), wie auch die Ergebnisse der Zusammenarbeit mit Prof. D. Günther (ETH-Zürich) zur Elementverteilung in Wachstumsprofilen mittels LA-ICP-MS (Laser Ablation -ICP-MS) forderten eine höhere Ortsauflösung der isotopengeochemischen und geochronologischen Analysen. Die Verifikation von vereinzelt möglichen Mischaltern im bestehenden konventionellen Datensatz, sowie die präzise zeitliche Zuordnung der mittels LA-ICP-MS definierten Ba- und Sr- Anomalien (Archive variierender Ausstromraten bzw. Fluidquellen) sind dringend erforderlich.

Nach detaillierten Tests der in Frage kommenden Laserablationssysteme fiel die Entscheidung für eine Testphase mit dem state-of-the-art 193 nm Universal Platform System der Firma New Wave Research mit Feststoff- (s.g. Solid-State-) Laserquelle. Aufgrund der modularen Bauweise konnte die Option auf einen späteren Wechsel zu einer in Entwicklung befindlichen ArF-Excimer-Laserquelle bei dieser Wahl berücksichtigt werden. Die genannte Neuentwicklung hat gegenüber herkömmlichen Excimer-Systemen verkürzte Pulslängen (< 6ns statt 25-30 ns), welche nahe an den Werten eines Solid State Systems liegen (< 3ns), kombiniert mit der Langzeitstabilität und dem homogenen Ablationsverhalten von Excimer-Lasern. Die Neuentwicklung wird gegenüber allen anderen Alternativen auch die freie Frequenzwahl zwischen 1 und 100 Hz ermöglichen. Dies ist ein wichtiger Ansatz für einen gleichmäßigen

Ablationsprozess über längere Messzeiten bei gleichzeitig hoher Materialfreisetzungsrates zur Analyse von Ultraspurenisotopen wie ^{230}Th für das $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Geochronometer. Im Vordergrund der Testphase standen Versuche zur Ablationscharakteristik der 193 nm Feststoffquelle, des Hard- und Software Handlings im realen Messbetrieb, sowie die Programmierbarkeit und Stabilität während Langzeitanalysen (24 h) von Laser-Ablationsprofilen. Der Einfluss des laserspezifischen Ablationsverhaltens auf die mittels MC-ICP-MS analysierte Isotopensignatur wurde zunächst in einer aufwändigen Messreihe anhand des Sr-Isotopensystems überprüft. Mittels konventioneller Therm-Ionen-Massen-Spektrometrie (TIMS) wurden marine karbonatische Fossilien der letzten 25 Ma analysiert und auf ihre Sr-Isotopie untersucht. Die Ergebnisse konnten mit der SIS (Strontium-Isotopen-Stratigraphie) Datierungsmethode ausgewertet und mit den geologischen Vorgaben verglichen werden (Probenmaterial und geologische Begleitdaten stammen aus Kooperation mit Dr. K. Gürs, LANU-Schleswig Holstein). Somit stand unabhängig von Laser Ablation und MC-ICP-MS Verfahren verifiziertes Material für einen ersten Versuch zur Verfügung.

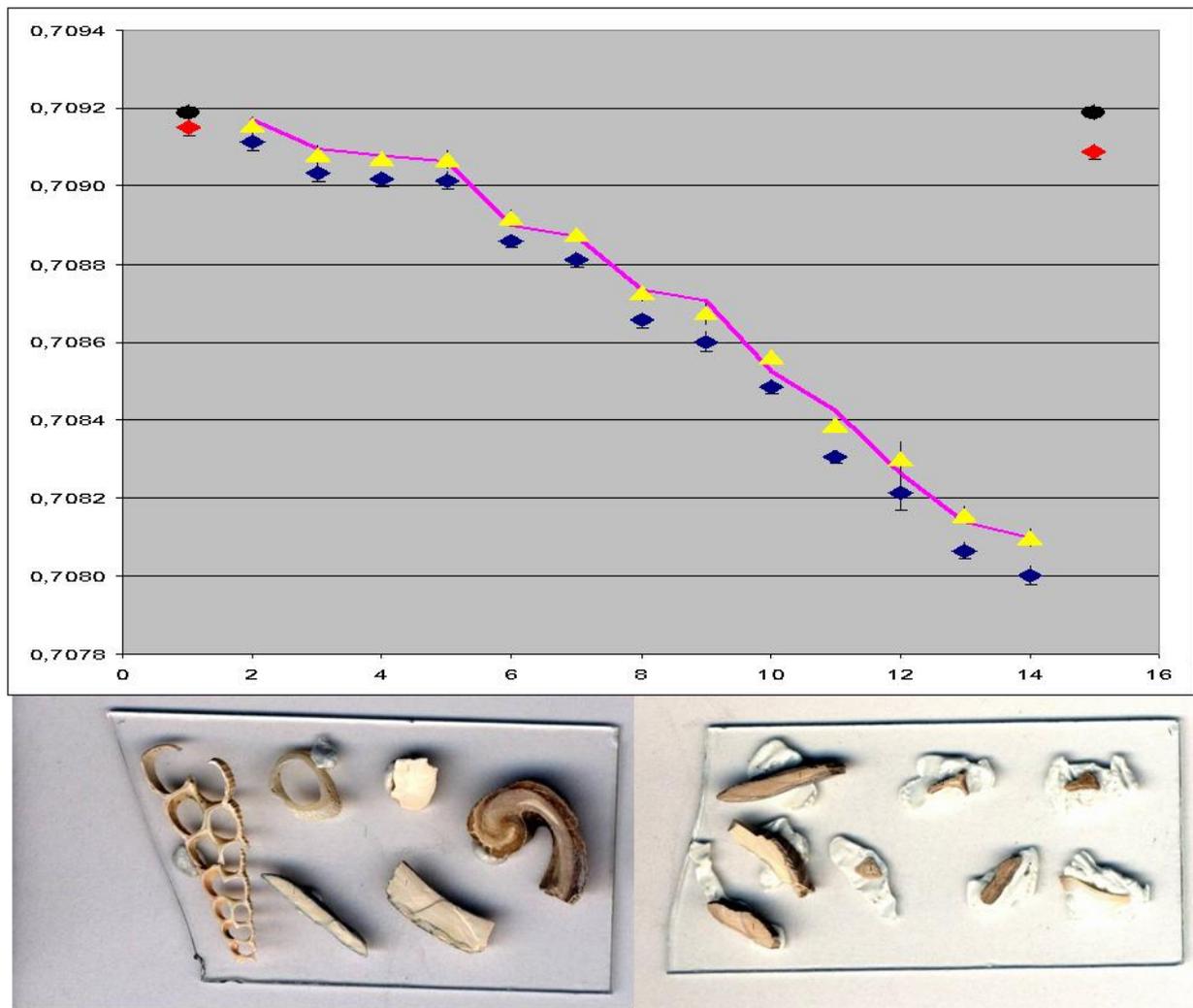


Abb. 8: Die graphische Abbildung der $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopensignatur mariner Karbonatfossilien (oben) und das zugehörige Probenmaterial in aufsteigender Reihenfolge mit zunehmendem Alter (von unten nach oben alternierend, von links nach rechts), die Entwicklung der Sr-Isotopensignatur der letzten 25 Ma abdeckend (pink) und durch konventionelle TIMS Messungen bestätigt.

Blau: LA-MC-ICP-MS Messwerte des Probensatzes (Laser Spots sind auf einigen der Proben als kleine Markierungen erkennbar).

Rot: Messwerte des passend zur Probenmatrix (Aragonit) ausgewählten Standards (subrezente Tiefseekoralle) mit der bekannten Sr-Signatur des heutigen Ozeans zur Driftkorrektur der LA-MC-ICP-MS Methode über den Analysezeitraum.

Schwarz: Sollwert des Standards, unabhängig mit TIMS überprüft, zur Korrektur des systematischen Offsets der methodenspezifischen sekundären Isotopenfraktionierung.

Gelb: Aus Offset- und Driftkorrektur ermittelte Laser-Ablation-Sr-Isotopensignatur.

Die Überlagerung der Sollwerte (pink) und LA-MC-ICP-MS Daten (gelb) in Abb. 8 zeigen sehr deutlich das Potenzial dieser Methode und die Möglichkeit durch geeignetes Standardmaterial die Einflüsse methodenspezifischer Offsets und die im längeren Analyseverlauf auftretende instrumentelle Drift erfolgreich korrigieren zu können.

Dabei handelt es sich nicht um eine Datensatz interne best-fit-Korrektur, sondern rein um die Normierung der Messdaten auf die unabhängige, externe Kalibrierung eines Standardmaterials. Das überzeugend positive Ergebnis legt nahe, dass bei richtiger Standardwahl die gewählte Laser-Ablation / MC-ICP-MS Kombination erfolgreich eingesetzt werden kann.

Die Aufgabenstellung ein für die Projektanforderungen geeignetes Laserablationssystem zur Kopplung mit dem bestehenden MC-ICP-MS zu finden und für isotope geochemische Analysen methodisch zu konfigurieren und zu verifizieren, wurde somit erfolgreich bearbeitet.

C-2: Entwicklung eines neuen präzisionsoptimierten Auswerte Verfahrens für LA-Isotopenmessungen am Beispiel der Sr-Isotopenanalytik

Im Rahmen des zunehmenden Einsatzes der Laser-Ablationsanalytik wurde im Projekt eine vom etablierten und für Elementkonzentrationsanalysen entwickelten Verfahren abweichende, isotope analytisch optimierte Auswerteroutine entwickelt. Abb. 9 zeigt exemplarisch den Signalverlauf während einer statischen Messung von Isotopenverhältnissen am Beispiel von Sr. Die Auswertung über den gesamten Messverlauf, von der Basislinie über den Höhepunkt des Signals und zurück, ergibt eine stärkere Gewichtung der höheren und damit präzisieren Intensitätsverhältnisse ohne jeglichen subjektiven Eingriff durch den Bearbeiter zur Selektion eines scheinbar besonders aussagekräftigen oder „verlässlichen“ Messbereichs. Sowohl Präzision wie Richtigkeit des Ergebnisses konnten mit diesem neuen Verfahren signifikant gesteigert werden. Die Optimierung der laseranalytischen Methodik auf die speziellen Möglichkeiten und Anforderungen im Bereich der präzisen statischen Erfassung von Isotopenverhältnissen war ein innovativer und projektübergreifender wissenschaftlicher Beitrag. Darüberhinaus konnte erst aufgrund dieser Entwicklung die Aufgabenstellung einer deutlichen Präzisionssteigerung des U-Th-Laserdatierungsansatzes erfolgreich bearbeitet werden. Diese innovative, für lasergestützte Isotopenanalytik wegweisende Arbeit wurde mit der GEOTECH Nummer 288 von Fietzke et al. (2008) veröffentlicht. Dieser Artikel lag bereits 2 Monate nach Veröffentlichung auf Platz 2 der elektronischen Zugriffstatistik dieses international renomierten Journals.

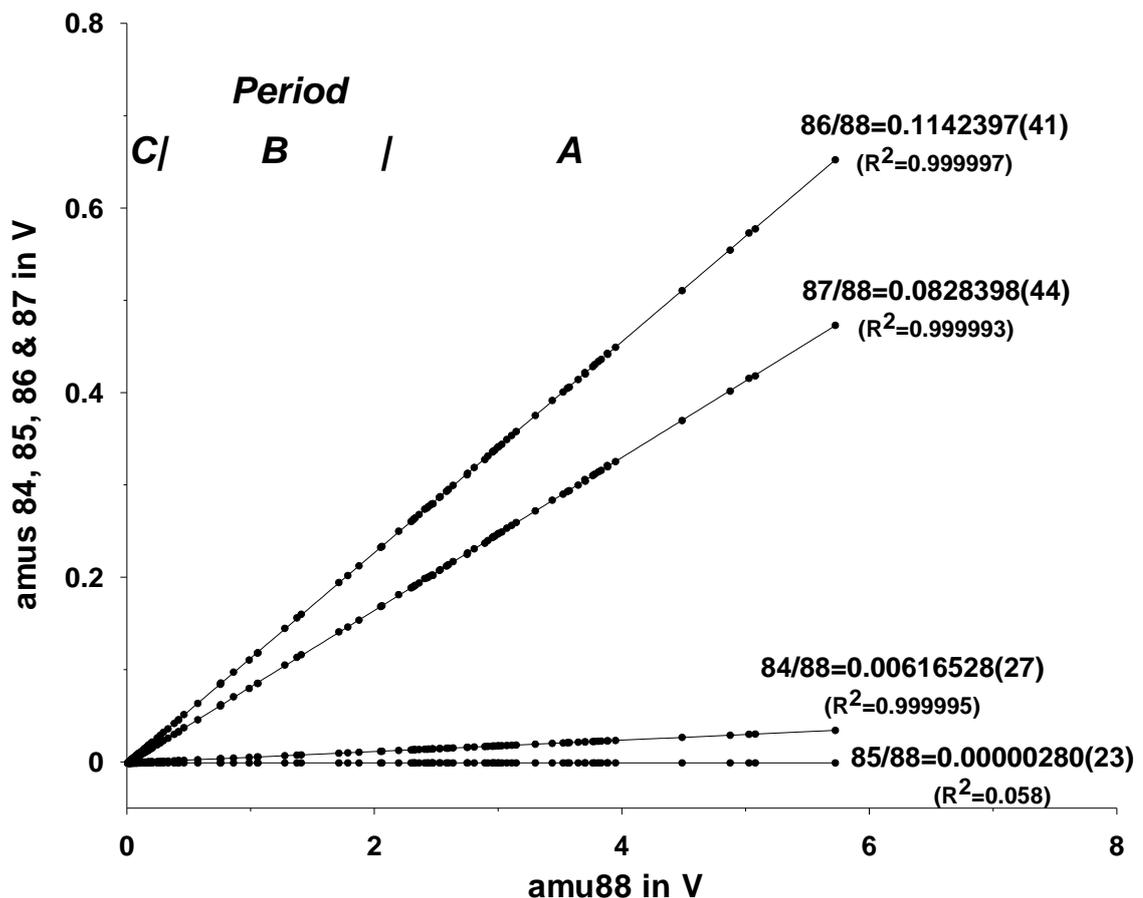


Abb. 9: Statische Datenerfassung und Präzision der aktuellen Laser-Ablation-Isotopenanalytik am Beispiel der Sr-Isotopenverhältnisse in marinen Karbonaten. Dargestellt sind die vollständigen Signalverläufe der Sr-Isotopenmassen 84, 85, 86 und 87 gegen 88 während der Ablation eines Analysespots (Perioden des Messverlaufs: C = Baseline, B = Auswaschphase der Ablationskammer, A = Ablationsphase). Diese Rohdaten dienen als Basis für die isotopenanalytisch optimierte Auswerterroutine.

C-3: U-Th Laser-Ablation-MIC-ICP-MS Geochronologie zur hochaufgelösten Rekonstruktion der Freisetzung methan-reicher Fluide an fokussierten Austrittsstellen am Meeresboden

Nach dem ersten erfolgreichen Test auf Sr mit Konzentrationen zwischen (8000 und 12000 ppm) führte der zweite, wichtigere Entwicklungsschritt des Projekts in Richtung wesentlich kleinerer Konzentrationen von U (wenige ppm) und Th (wenige ppb) in Karbonaten. Die Häufigkeit der jeweils geochronologisch relevanten Isotope ^{234}U und ^{230}Th liegt dabei nochmals um Faktoren zwischen 1000-15000 niedriger als die der Leitisotope ^{238}U und ^{232}Th , welche in der massenspektrometrischen Elementquantifizierung Anwendung finden. Aufgrund der labortechnischen und analytischen MIC-ICP-MS Methodenoptimierung im Verlauf des COMET-Projektes konnten die hierfür erforderlichen Standardproben über Kleinstmengen-Aliquots präzise definiert werden. Abb. 6 zeigte bereits den Anschnitt eines ex-situ Bohrkerns vom SE-Knoll (Hydrate Ridge) mit den konventionellen Altern verschiedener Wachstumsbereiche und den Spuren von Laser-Ablationsprofilen. Es handelt sich um den Anschnitt eines mit verschiedenen Aragonitphasen präzipitierten Fluidkanals. Die an den Altern erkennbare generelle Wachstumsrichtung weist von der Sedimentmatrix zum offenen Porenraum des Kanals. Aufgrund der großen Altersspanne von ca. 100 ka über nur 2 cm Präzipitationsprofil hinweg wurde diese Probe für eine erste Applikation der in-situ U-Th-Datierung ausgewählt.

Nach Installations- und Testphase stand durch die Nutzung der neuen Fast-Excimer- (FX-) statt der übergangsweise genutzten Feststoff- (SolidState-) Laserquelle eine Erhöhung der Datenpräzision im Vordergrund. Die hierfür erforderliche finale Ausbaustufe (Abb. 10) des Systems konnte aufgrund von Lieferschwierigkeiten seitens des Herstellers leider erst mit 6 Monaten Verspätung im Februar 2007 installiert und nach einer erneuten Testphase in Betrieb genommen werden.



Abb. 10: 193 nm Universal Platform Laser Ablationssystem mit Fast Excimer (FX) - Quelle (links) gekoppelt an das Axiom MC-ICP-MS im Labor für „Low Temperature Isotope Geochemistry“ des IFM-GEOMAR (Arbeitsgruppe: Eisenhauer).

Die in Abb. 11 dargestellten Altersdaten zeigen deutliche Heterogenitäten im Wachstumsprofil und somit auch das Potenzial der Methode auf. Die Daten liegen im Bereich der konventionell ermittelten Alter, erweitern den Altersbereich aber deutlich, identifizieren Bereiche für mögliche Mischalterinformationen innerhalb der größeren konventionellen Bohrspots, zeigen den Wachstumsverlauf als diskontinuierlich und offensichtlich Poren- bzw. Hohlraum füllenden Vorgang diskreter Präzipitationsphasen. Vergleichbar mit dem Beispiel der Sr- Analysen wurde ein mineralogisch vergleichbarer Standard (rot) extern kalibriert und für die Normierung (Offset-Korrektur) in mehrfachen Profildurchläufen zur Drift-Korrektur eingesetzt. Darüber hinaus erfolgte ein Linearitätstest des Verfahrens durch den Einsatz von konventionell bestimmten Kontrollproben mit 10 ka und 0.25 ka Altern. Abb. 11 zeigt im Vergleich zu früheren Versuchen eine deutliche Steigerung der Präzision unter Beibehaltung des Altersverteilungsmusters und der Zuordnung zu diskreten Wachstumszonen. Mit grünen Pfeilen markierte Bereiche weisen auf die Alter der weißen und Biomarker reichen Zonen, die blauen Pfeile hingegen auf die der transparenten und Biomarker armen Aragonit Zonen hin (s. D, Abb. 14). Aufgrund der Anschnitt-Effekte solcher Probenoberflächen und der zu erwartenden Präzipitationsprozesse eines von Fluidfluss geprägten, porösen Systems werden die Alter mehrfach innerhalb der Profilstrecke erfasst. Grundsätzlich wird aber die Wachstumsrichtung vom Sediment (links) zum zentralen Bereich des Fluidkanals (rechts) erwartungsgemäß bestätigt und damit die Richtigkeit der Datierungsmethode über Korrelation mit der strukturell vorgegebenen Relativabfolge unabhängig unterstützt. Die Datenverteilung in Abb. 11 impliziert im Profil wiederkehrende Altersplateaus, die mit den in Abb. 18 zusammenfassend dargestellten konventionellen Altersdaten korrelieren und diese unterstützen. Ein deutlich darüber hinaus gehender Beitrag dieser nahezu kontinuierlichen Alterserfassung ist aber die Implikation von diskreten, unterscheidbaren Aktivitätsphasen. Nur vereinzelt deuten Ablationsspot in detaillierter Betrachtung auf transiente Daten hin, welche bei einer Auflösung von $200 \times 200 \mu\text{m}$ und dem engständigen Lagenbau auch zu erwarten waren. Chronologisch wechseln transparente und weiße Aragonitlagen z.T. eng aufeinander. Ein wesentliches Merkmal ist, dass die Präzipitationsfolge in mehreren Bereichen mit transparentem, nach aktuellem Kenntnisstand

Biomarker-armen Aragonit beginnt. Erst auf diesem primären Substrat im Fluidkanal scheint die Präzipitation der weißen Aragonit-Varietät mit deutlichem Abstand einzusetzen. Eine detaillierte Dateninterpretation ist Gegenstand der aktuellen Publikationstätigkeit in TP-3. Der Erkenntnisfortschritt durch diese neue Methode ist sehr deutlich im Vergleich der Abb. 11 mit dem Übersichtsbild in Abb. 6 und den dort angegebenen konventionellen Altern von größeren, mittels „Dentalbohrern“ beprobten Bereichen zu erkennen. Die Aufgabenstellung der Entwicklung einer hochauflösenden Datierungsmethode und deren Anwendung zur detaillierten Rekonstruktion von Aktivitätsphasen von „cold-seep“ Systemen wurde somit erfolgreich bearbeitet.

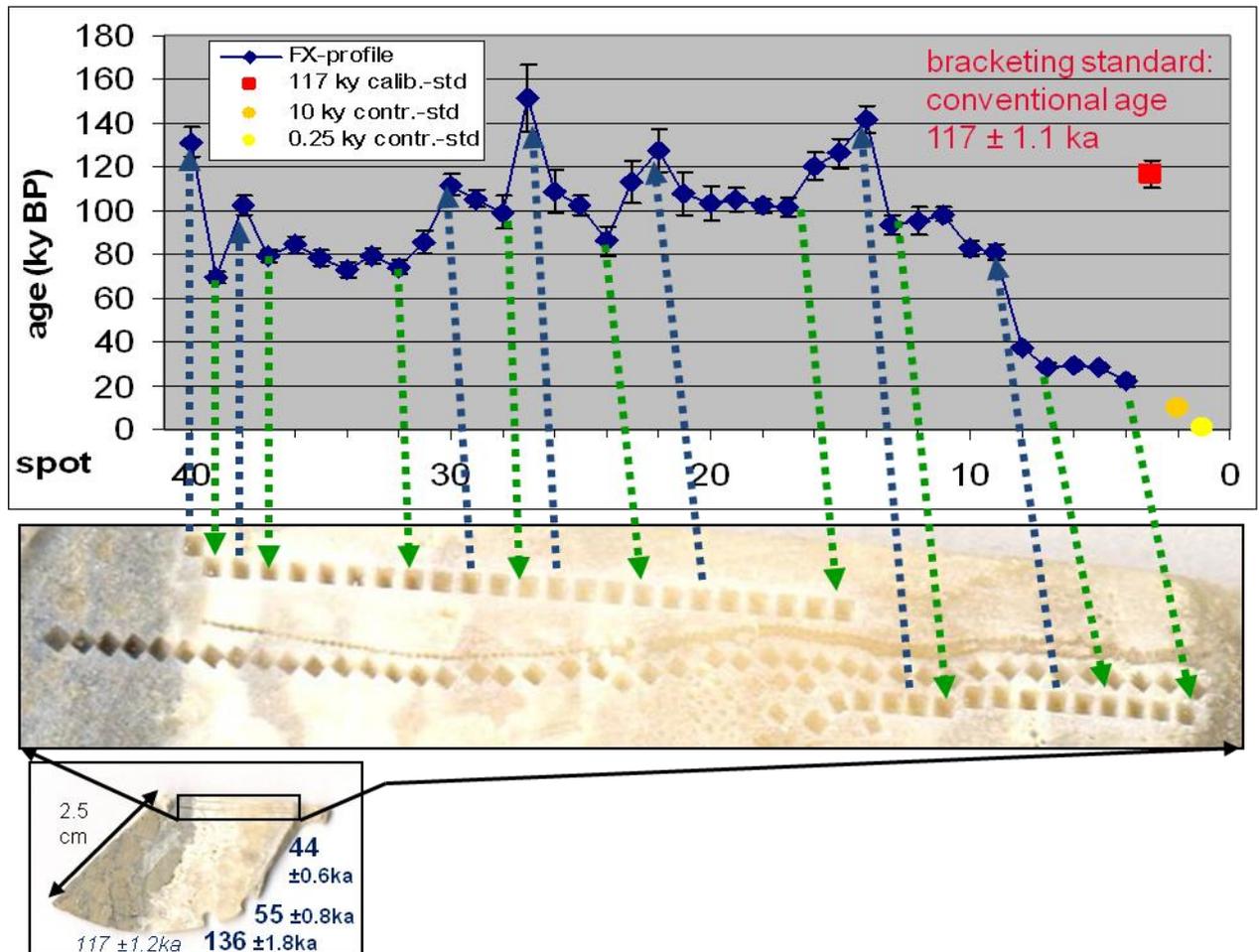


Abb. 11: 193 nm-FastExcimer(FX)-LA-MIC-ICP-MS U-Th Geochronologie der Probe VL-SEK-2-1 unter Einsatz eines Matrix identischen konventionell bestimmten Karbonats zur Kalibrierung innerhalb der Standard-Einklammernmethode (200 x 200 µm Einzelspot-Fläche, im Rastermodus ablatiert, Integration von 3 Profildurchläufen, ca. 8 Stunden reine Datenerfassungszeit).

C-4: Low-blank B-U-Th-Isotopenanalytik am IFM-GEOMAR (FB2-Biogeochemie/FE-Marine Geosysteme) zur konventionellen Datierung kleinster Probenmengen und pH-Rekonstruktion der Bildungsbedingungen mariner Karbonate

Die Etablierung der U-Th Laserdatierung erfordert die Möglichkeit, kleinste Mengen (0.5 bis 10 mg) einer Probe unter saubersten Bedingungen für die „konventionelle“, im LOTUS/COMET-Projektübergang entwickelte „triple-spike ($^{233}\text{U}/^{236}\text{U}/^{229}\text{Th}$)“-MIC-ICP-MS Datierungsmethode (Fietzke et al., 2005) aufbereiten zu können. Die Präzision und die Richtigkeit der Laserdatierungen hängt direkt von den so gewonnenen Daten für die erforderlichen Standards und die Überprüfung ausgesuchter Vergleichspunkte innerhalb der Probenprofile ab. Durch die Beteiligung am Aufbau des vom „Future Ocean Cluster“ der Universität Kiel und dem IFM-GEOMAR finanzierten low-blank B-Isotopenlabors (Abb. 12) konnte die erforderliche Arbeitsplatzqualität auch für U-Th Analysen sichergestellt und noch in der finalen Projektlaufzeit genutzt werden. Ein Gesamtprozedur-Blindwert von 60 ag (entspricht 6×10^{-17} g) für das

limitierende ^{230}Th -Isotop wurde erzielt. Diese mit der U-Th-Laserdatierungsentwicklung verbundene Aufgabenstellung wurde somit erfolgreich bearbeitet. Eine wesentliche Grundlage für die labortechnische Optimierung wurde mit der Entwicklung eines unterdruckgestützten chromatographischen Verfahrens für die sequentielle Extraktion verschiedener Elemente aus einer gemeinsamen Probenlösung gelegt. Der zeitliche Aufwand für U-Th Extraktionen konnte sehr deutlich verkürzt und in Bezug auf Laborblindwerte (s.o.) verbessert werden. Ergebnisse für direkt nachgeschaltete Harze zur Separation von Mg, Ca, Ba und Ra befinden sich noch in der Evaluation. Die direkte Kombination von U-Th mit Sr konnte bereits im Routinebetrieb als zuverlässige Methode etabliert werden. Zur allgemeinen Aufgabenstellung parallel zur Laseranalytik dringend erforderliche Optimierungen im Bereich der konventionellen Methodik zu erzielen, wurde somit maßgeblich seitens Teilprojekt-3 beigetragen.

Darüberhinaus steht mit dem spezialisierten Labor die Anwendung der B-Isotopenverhältnisse ($\delta^{11}\text{B}$) zur potenziellen pH-Rekonstruktion der marinen Karbonate im Bereich methanreicher Fluidaustrittsstellen auf möglichst präzisiertem Niveau zur Verfügung. Die Bearbeitung der „cold-seep“ Karbonate soll deren Präzipitationsbedingungen aufklären und anhand der Kaltwasserkorallen den möglichen, lokal begrenzten Einfluss der methanreichen Fluide auf die bodennahe Wassersäule am Beispiel der Schlammvulkane im Golf von Cadix sowie im Bereich der großflächigen Karbonatisierung des Meeresbodens vor Neuseeland untersuchen. Aufgrund bautechnischer Verzögerungen war im Rahmen der COMET-Restlaufzeit leider eine entsprechende Bearbeitung der Proben nicht mehr möglich. In Kooperation mit im Labor nachfolgenden Projekten werden aber selektierte Proben des COMET-Projektes weiterhin berücksichtigt.



Abb. 12: Low-Blank B-Isotopenlabor mit gesonderter Luftaufbereitung gegen Kontamination durch volatile Komponenten („Future Ocean Cluster“ Univ. Kiel & IFM-GEOMAR) zur isotopengeochemischen Präparation mariner Karbonate für die Rekonstruktion von Paläo-pH-Bildungsbedingungen und low-blank U-Th Analysen zur Altersbestimmung.

C-5: Kalibration und Anwendung der stabilen $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnisse in Kaltwasserkorallen zur Temperaturrekonstruktion der bodennahen Wassersäule im Bereich methanreicher Fluidemanation und methodischer Vergleich von Laserablation

Während der Probenahme in 2006 (M.S.Merian-1/3) konnten vom oberen Teil eines aktiven, Methanhydrat führenden Schlammvulkans (Cpt. Arutyunov) im Golf von Cadix lebende Kaltwasserkorallen sowie darunter lagernde, abgestorbene Riffstrukturen (*Lophelia pertusa*) geborgen werden. Ziel der geochronologischen und isotopengeochemischen Analysen war, mittels rezenter Karbonatbildungen der Korallen eine Überprüfung und Kalibration der potenziellen Temperaturabhängigkeit des stabilen $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnisses vorzunehmen.

Die Entwicklung und Anwendung dieses Paläotemperatur-Proxies stellt einen wichtigen Fortschritt bei der Rekonstruktion der Umweltbedingungen im Lebensraum methanreicher kalter Quellen am Meeresboden dar. Abb. 13 zeigt die Zusammenfassung erster $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopendaten ($\delta^{88/86}\text{Sr}$ ‰ NBS 987) dieser Proben und den daraus abgeleiteten Bildungstemperaturen im Vergleich zu den während der Probenahme gemessenen Temperaturen des bodennahen Wassers und den darüber liegenden Schichten des mediterranen Ausstromwassers (MOW).

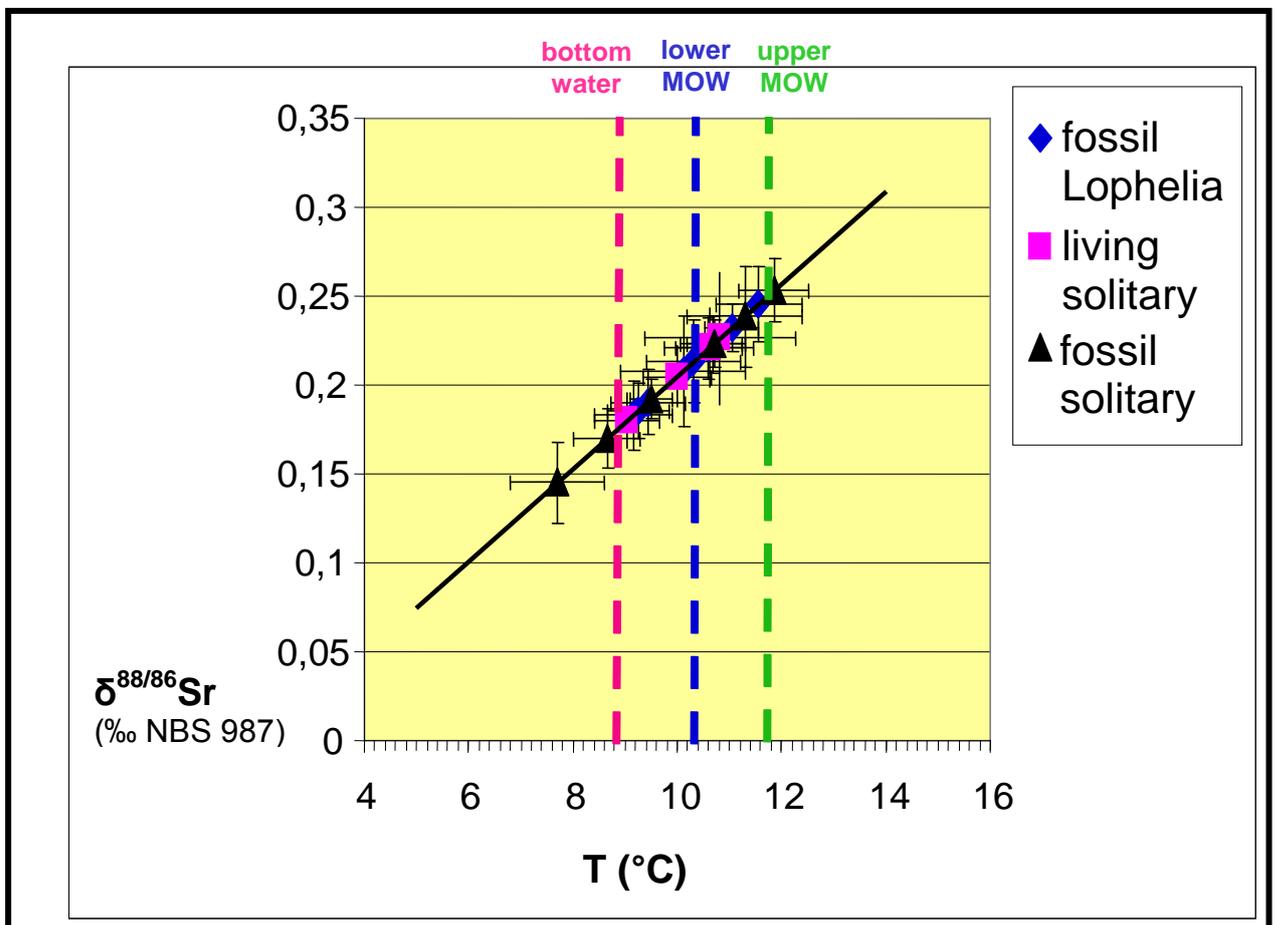


Abb. 13: Die stabile Sr-Isotopensignatur rezenter und fossiler Kaltwasserkorallen vom Methanhydrat führenden Schlammvulkan Cpt. Arutyunov, angegeben als delta-Abweichung vom NBS-Vergleichsstandard ($\delta^{88/86}\text{Sr}$ ‰ NBS 987) und nach Rüggeberg et al. (2007) daraus abgeleiteten Bildungstemperaturen im Vergleich mit den während der Probenahme gemessenen Temperaturen der Wassersäule (farbkodierte Linien; MOW = "mediterranean outflow water").

Die gute Übereinstimmung der $\delta^{88/86}\text{Sr}$ -Temperaturen für die lebenden solitären Korallen mit den aktuell gemessenen Temperaturen bestätigt das Potenzial dieses Proxies zur Temperaturrekonstruktion. Die geringe Variation in den fossilen Proben (solitäre Spezies wie auch Riff-bildende *Lophelia pertusa*) vom selben Standort impliziert demnach nur sehr geringe Schwankungen. Der in dieser Studie, an dieser Lokalität insgesamt abgedeckte Altersbereich

erstreckt sich über die vergangenen 10 ka. Als Grundlage für diesen Ansatz wurde die Temperaturkalibration des $\delta^{88/86}\text{Sr}$ -Verhältnisses von Kaltwasserkorallen mit der GEOTECH Nummer 297 von Rüggeberg et al. (2008) veröffentlicht. Eine detaillierte Anwendung auf authigene „cold-seep“ Karbonate und die assoziierten Kaltwasserkorallen vor Neuseeland kann aufgrund aktueller methodischer und grundlegender messtechnischer Umstellungen vom komplexen und sehr zeitaufwändigen MC-ICP-MS „bracketing standard“ Ansatz zum präziseren und robusteren TIMS Doppelspike-Verfahren leider erst nach Abschluss des COMET-Projektes erfolgen. Die Pionierarbeit des COMET-Projektes wird aber in nachfolgenden Projekten aufgenommen und der bestehende Probensatz selektiv weiter in der Bearbeitung berücksichtigt. Erste methodisch vergleichende Versuche auf Probenmaterial vom Hydratrücken (Abb. 14, vergl. Abb. 5) zeigen mit den Daten der Tabelle 1 das Potenzial der stabilen Sr-Isotopie für weiterführende Arbeiten.

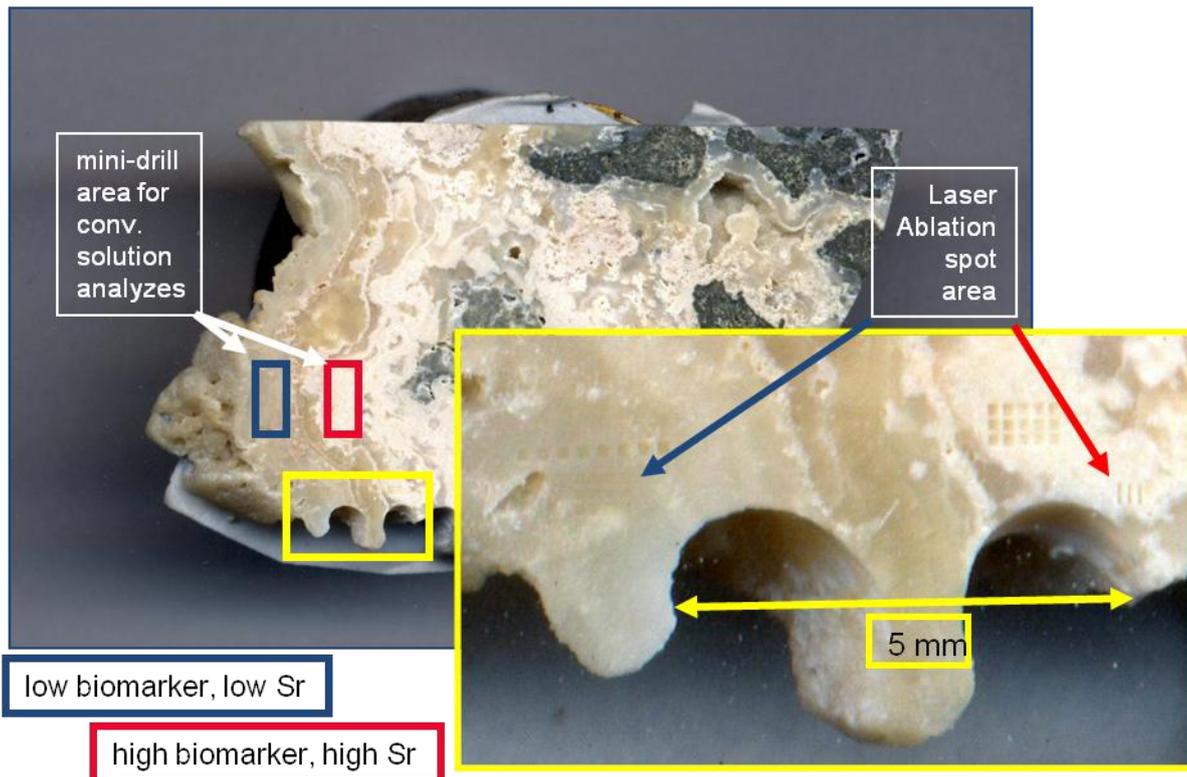


Abb. 14: Dokumentation der analysierten Bereiche zum Vergleich von in-situ Laserablationsverfahren und etablierter MC-ICP-MS „bracketing standard“ Methode (Lösungen erbohrter Kleinmengen) nach Fietzke und Eisenhauer (2006) zur Bestimmung von relativen Unterschieden der stabilen Sr-Isotopensignatur ($\delta^{88/86}\text{Sr}$) zwischen den dominierenden Aragonitvarietäten der „cold-seep“ Karbonate am SE-Knoll (Hydratrücken).

Tab. 1: Vergleich drei verschiedener Methoden zur Ermittlung relativer $\delta^{88/86}\text{Sr}$ -Unterschiede zwischen zwei charakteristischen „cold-seep“ Aragonitvarietäten (weiß vs. transparent) vom SE-Knoll (Hydratrücken).

$(\delta^{88/86}\text{Sr})$ in ‰	$(\delta^{88/86}\text{Sr})$ in ‰	$(\delta^{88/86}\text{Sr})$ in ‰
conv. MC-ICP-MS (aqueous mode)	UP193 solid state	UP193FX (fast excimer)
0.093 ± 0.016	0.104 ± 0.026	0.086 ± 0.025

Die Werte in Tab. 1 zeigen innerhalb des Unsicherheitsbereichs der einzelnen Methoden identische Ergebnisse für die signifikant erhöhten $\delta^{88/86}\text{Sr}$ -Werte der weißen, Biomarker- und Sr-reichen gegenüber der verarmten, transparenten Aragonitvarietät.

Erstmals konnten damit laseranalytisch orts aufgelöste $\delta^{88/86}\text{Sr}$ -Signaturen verifiziert und für „cold-seep“-Karbonate ermittelt werden. Unabhängig von der verwendeten Methode implizieren diese Daten signifikante Unterschiede der Sr-Isotopenfraktionierung während der Karbonatpräzipitation, was in einer ersten Arbeitshypothese in Zusammenhang mit erhöhtem Wachstumsraten und/oder erhöhten Bildungstemperaturen für die hoch-Sr Aragonitvarietät interpretiert werden kann. Zur Aufgabenstellung neue isotopengeochemische Proxies zur Rekonstruktion der Bildungsbedingungen von Karbonaten in „cold-seep“ Systemen zu entwickeln, wurde hiermit innovativ und erfolgreich beigetragen.

C-6: Entwicklung einer neuen LA-MC-ICP-MS Methode zur Bestimmung von Cl-Isotopenverhältnissen ($\delta^{37}\text{Cl}$).

Auf Basis der Laser-Ablations-Analytik konnte in Kombination mit der unter C-2 genannten Auswerterroutine ein neues Verfahren für die Bestimmung von Chlor-Isotopenverhältnissen verschiedener Probenmaterialien entwickelt und erprobt werden. Diese rein methodische Arbeit steht nicht im zentralen Aufgabenbereich des TP-3, stellt aber einen wesentlichen Beitrag für die Perspektiven der Fluidforschung von „cold-seep“ Systemen dar. Die verantwortlichen Fluide sind häufig gekennzeichnet durch ausgeprägte Chlor-Konzentrationsanomalien in Porenwasserproben gegenüber dem umgebenden Meerwasser, welche zur Kalkulation von chemischen Flussraten eingesetzt werden können. Die Chlor-Isotopie muss als potenzieller Informationsträger über die Herkunft des Fluids betrachtet werden und kann aufgrund dieser neuen Methode mit hoher Präzision erfasst werden. Zur allgemeinen Aufgabenstellung im COMET-Projekt neue geochemische und isotopengeochemische Proxies zur Charakterisierung von „cold-seep“ Systemen zu entwickeln, wurde auch hiermit innovativ und erfolgreich beigetragen. Dieser methodische, projektübergreifende Fortschritt wurde mit GEOTECH Nummer 289 von Fietzke et al. (2008) veröffentlicht.

D: Biogeochemie

D-1: Korrelation von Biomarkersignaturen mit Mineralphasen und Elementverteilungsmustern

Erste semi-quantitative Biomarkerstudien (Abb. 15) an den Chemoherm-Karbonaten vom SE-Knoll (Abb. 2, oben rechts) zeigen eine deutliche Korrelation der Signaturen und relativen Konzentrationen mit Karbonattyp und den Fluideinfluss anzeigenden Sr und Ba Anreicherungen (s. Abb. 5 und 6). Transparente Aragonitlagen (Abb. 15, A*) sind dementsprechend nahezu frei von methanogenen Biomarkern. Weiße Aragonitlagen sind hingegen daran angereichert (Abb. 15, C = Mix aus weißer und transparenter Aragonitvarietät) und dunkle Mikritbereiche (Abb. 15, B) zeigen darüber hinaus elementaren Schwefel (Abb. 15, S8) als Abfallprodukt der AOM (Anaerobic Oxidation of Methane). Im Porenraum der untersuchten Karbonatprobe wurden weiße karbonatische Einlagerungen gefunden, welche zunächst als Hintergrund des Karbonatpartikelregens (Abb. 15, A) aus der Wassersäule und nicht als Bestandteile der stationären Präzipitate interpretiert wurden.

Chromatogram Plots

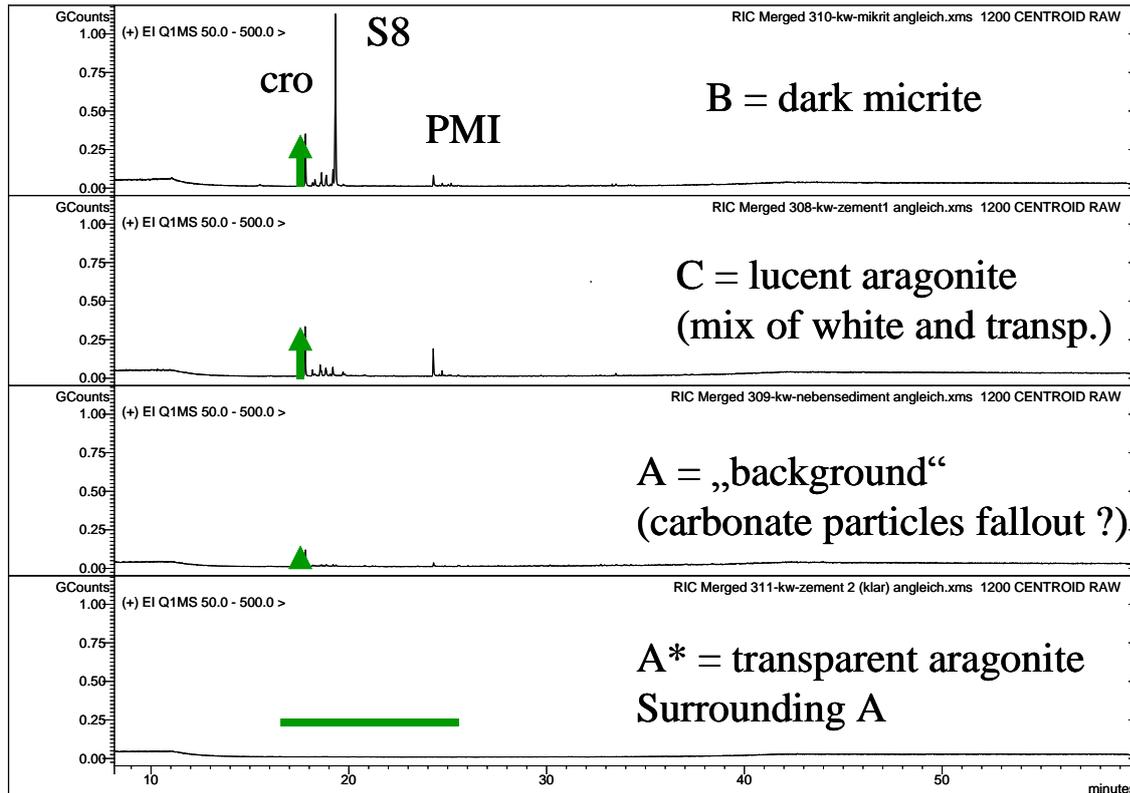


Abb. 15: Semi-quantitativer Vergleich von Biomarkern in Chemoherm-Karbonaten vom SE-Knoll (Hydrate Ridge, Cascadia Margin, Oregon). Die grünen Symbole verdeutlichen die relative Anreicherung von „crocetane“ als Lipid Biomarker für AOM Bakterienkonsortien in 4 verschiedenen Mineralphasen.

Vergleichende Untersuchungen an authigenen Karbonaten aus dem Schwarzen Meer (Abb. 16) implizieren eine enge Verbindung zwischen Ni Anreicherungen (hier über 4 Größenordnungen hinweg) und Biomarkersignaturen bzw. Karbonattyp. Ni ist von zentraler Bedeutung für die enzymatisch gesteuerte Genese von Methan und die „cold vent“ typischen AOM-Prozesse. Ni-Anomalien in geochemischen Archiven von „cold vent“ Karbonaten könnten sich bei weiteren Studien als zuverlässiges Paläoproxy für AOM-Prozesse erweisen. Da sowohl die Methanogenese wie auch die AOM auf im Zentrum Ni-tragende Enzyme zurück greift, sind Studien über die Fähigkeit der beteiligten Bakterienkonsortien zwischen Methanogenese und AOM wechseln zu können, von besonderem Interesse. Ein solcher Wechsel könnte eine Überlebensstrategie für Vergesellschaftungen an der Grenze zwischen reduzierendem Porenwasser- und oxidierendem Meerwassermilieu sein (z.B. in die Wassersäule wachsende Chemoherme), wie auch für die Überbrückung von Perioden mit verringertem Fluidfluss. Erste Ni-Verteilungsmuster von SE-Knoll Karbonaten bestätigen die o.g. Korrelation zwischen Ni- und Biomarkeranreicherung bzw. Karbonattyp, allerdings mit deutlich geringerer Variation von 2 Größenordnungen.

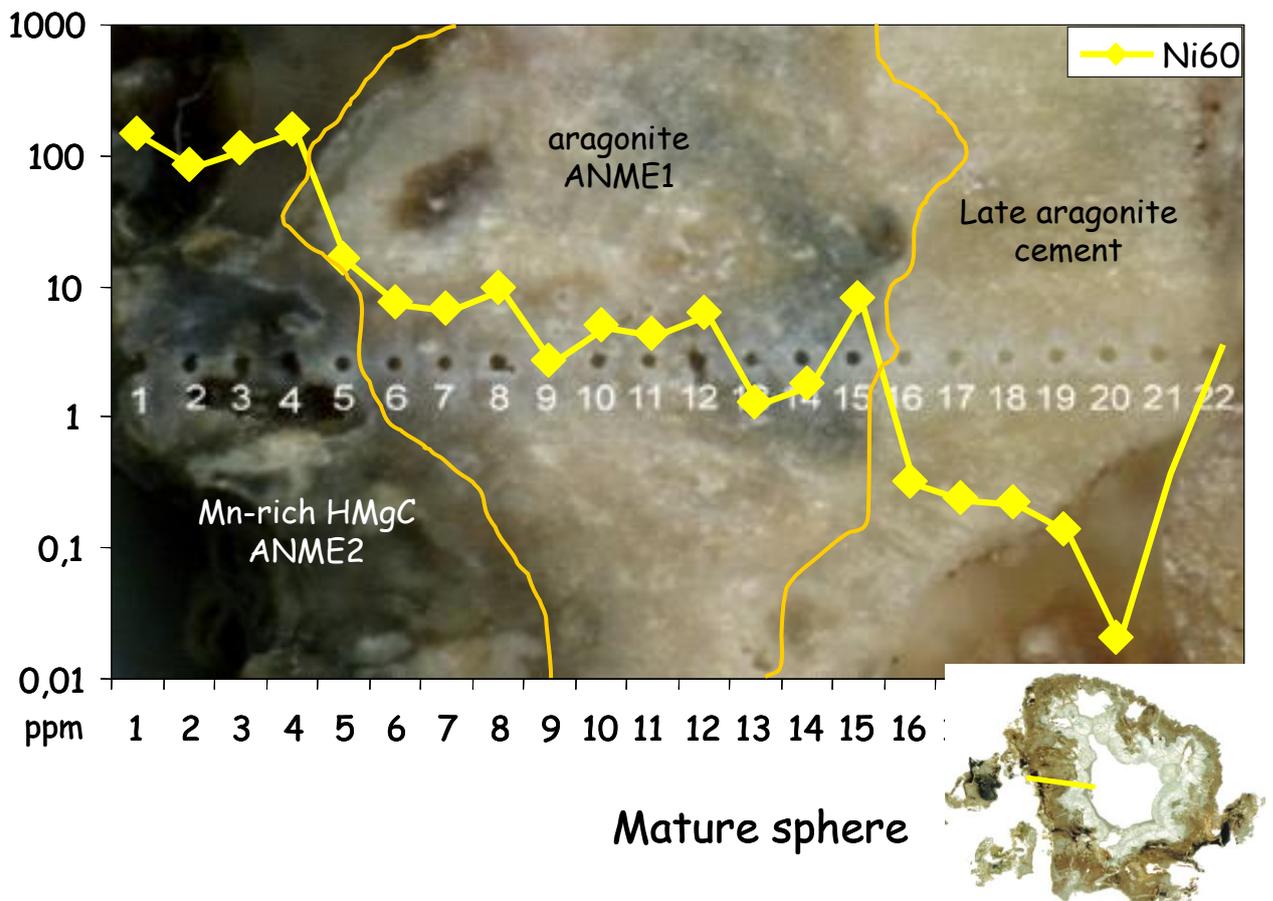


Abb. 16: Laser Ablation –ICP-MS Konzentrationsprofil für Ni durch eine reife, zementierte Karbonatsphäre von der Basis eines Karbonatschlotes im Schwarzen Meer. Der Konzentrationsgradient beträgt 4 Größenordnungen über eine Profillänge von nur 25 mm. Der innere transparente Aragonitzement wurde auf 900 Jahre und der äußere Bereich auf 1900 Jahre vor heute mittels der U-Th-MIC-ICP-MS Methode datiert.

D-2: „Downsizing“ der Biomarkeranalytik

Im Rahmen der Kooperation mit Prof. Thiel (Geowissenschaftliches Zentrum der Universität Göttingen) konnten im Projektverlauf deutliche Verbesserung bezüglich der Ortsauflösung der Biomarkeranalytik auf den untersuchten „cold-seep“ Karbonaten erzielt werden. Abb. 17 nach Leefmann et al. (2008) zeigt die verfeinerte Probenahmestrategie und repräsentiert das aktuelle Limit der Ortsauflösung für konventionelle Analysemethoden. In schnell gewachsenen Archiven ist damit erstmalig die Analyse diskreter Wachstumszonen möglich. Die aus ersten Versuchen (Abb. 15, s.a. Abb. 2 oben rechts) hervorgegangenen Ergebnisse und Interpretationen konnten damit verifiziert und präzisiert werden.

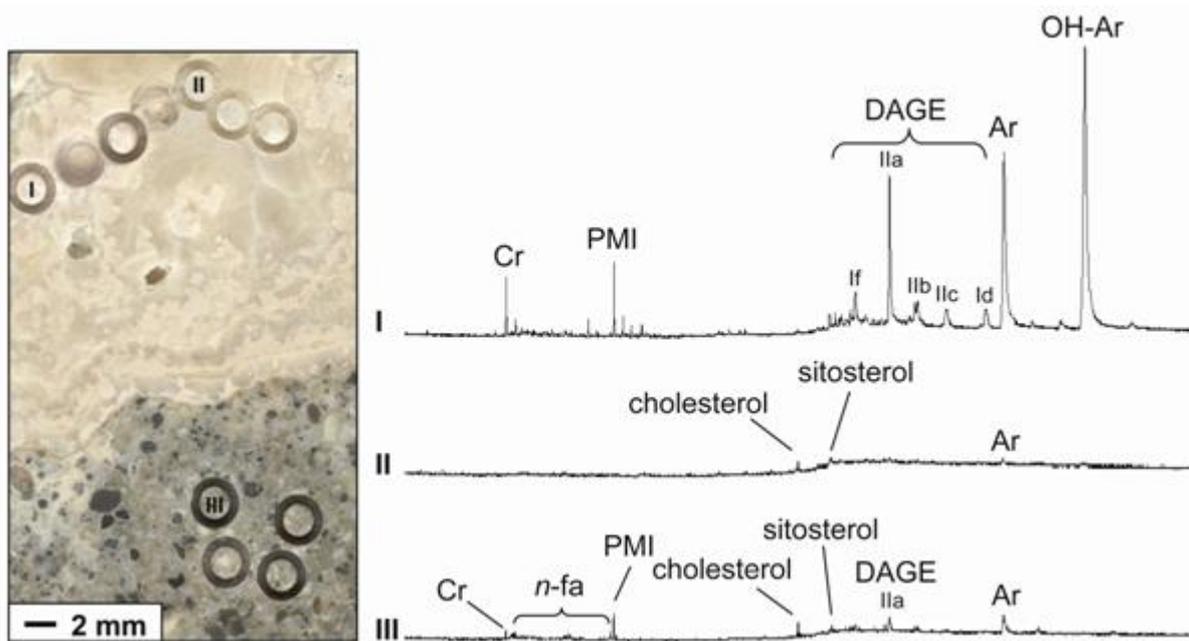


Abb. 17: Die vergrößerte Darstellung eines ex-situ Bohrkerns vom Top des SE-Knolls (Hydrate Ridge) zeigt die diskreten Probenahme-positionen (mittels wassergekühltem Hohlzylinderbohrer) für Lipid Biomarker Analysen (links) und die charakteristischen Spektren verschiedener Karbonattypen (rechts). (I) weißer Aragonit; (II) transparenter Aragonit; (III) grauer Mikrit. Cr = crocetane, Ar = archaeol, OH-Ar = sn-2-hydroxyarchaeol; DAGE If, Ila, Iib, Iic, Ild (abbreviations according to Pancost et al., 2001a); n-fa=n-fatty acids).

Zur Aufgabenstellung der Zuordnung von charakteristischen Biomarkersignaturen zu mineralogisch, geochemisch und isotopengeochemisch unterschiedlichen „cold-seep“ Karbonaten konnte somit erfolgreich und innovativ beigetragen werden. Darüber hinaus stehen für zukünftige Projekte direkte Kombinationen von Biomarker- und Isotopenanalysen auf Aliquots homogener „micro-drill“ Hohlzylinderbohrungen zur Verfügung. Die Korrelation mit der Verteilung und Typologie von Biomarkern wurde mit der GEOTECH Nummer 294 von Leefmann et al. (2008) veröffentlicht.

E: Geochronologie

E-1: Kurze Zeitskalen an aktiven „cold-seep“ Systemen

E-1a: Alter und Wachstumsraten von „cold-seep“-Organismen am Beispiel von Vestimentifera Röhrenwürmern

Im geochronologischen Arbeitsbereich kurzer Zeitskalen konnte im Verlauf dieses Projektes ein Durchbruch bei der Absolutdatierung und der Wachstumsratenbestimmung von „cold-seep“ Vestimentifera Röhrenwürmern an Hand von Proben aus dem Golf von Mexiko erzielt werden (SO-174 Ausfahrt). Diese Studie zur U-Th Systematik in feinlagig aufgebauten und wachstumssegmentierten Chitinhöhren ermöglichte Isochronendatierungen zwischen 7 und 90 Jahren vor heute für die einzelnen Wachstumsbereiche. Die daraus abgeleiteten Wachstumsraten variieren für verschiedene Bereiche zweier Individuen zwischen 0.52 und 0.83 cm/Jahr. Diese radiometrisch ermittelten Daten stehen in sehr guter Übereinstimmung mit aufwändigen in-situ Wachstumsexperimenten. Basierend auf Tauchfahrten und einer Kombination von Einfärbungsversuchen und Videoanalysen über einen Zeitraum von 4 Jahren, wurde eine durchschnittliche Wachstumsrate von 0.77 cm/Jahr für die untersuchte Spezies ermittelt (Bergquist et al., 2000). Für Studien rezenter aktiver „cold-vent“ Systeme und der im Golf von Mexiko beobachteten submarinen und z.T. besiedelten Asphaltströme ist diese Methode eine wichtige Perspektive für die zeitliche Einordnung der Prozesse. Die Aufgabenstellung der Entwicklung und Verifikation einer effizienten Methode zur Alters- und Wachstumsratenbestimmung von lebenden „cold-seep“ Organismen wurde in diesem projektübergreifenden Beitrag erfolgreich bearbeitet. Die Ergebnisse öffnen neue Perspektiven für biologisch orientierte Kooperationen. Eine Publikation zu diesen neuen biogeochronologischen Perspektiven befindet sich in Vorbereitung.

E-1b: Beitrag zur Alters- und Präzipitationssystematik von „cold-seep“-Schloten im Schwarzen Meer

In Abb. 16 (unten rechts) ist ein kugelförmiges Präzipitat von der Basis eines Karbonatschlotes aus dem Schwarzen Meer dargestellt. Der innere transparente Aragonitzement wurde auf 900 Jahre und der äußere Bereich auf 1900 Jahre vor heute mittels der U-Th-MIC-ICP-MS Methode datiert. Aus diesen Daten geht eine von ^{14}C -Datierungen unabhängige Altersbestimmung der Frühphase dieser „cold-seep“-Aktivitäten und eine Zeitskala für die Dauer sekundärer Zementationsprozesse hervor. Diese Ergebnisse geben einen wichtigen Einblick in die Geschwindigkeit und Abfolge von Präzipitationsprozessen und stellen die Basis für weiterführende Arbeiten und Kooperationen im Bereich dar. Zur Aufgabenstellung der Ermittlung von Präzipitationsraten in verschiedenen „cold-seep“ Systemen wurde hiermit ein grundlegend neuer Datensatz beigetragen. Die gewonnenen Daten werden als Beitrag in Publikationen kooperierender Partner Verwendung finden.

E-2: Vergleichende, überregionale Geochronologie von „cold-seep“ Karbonaten

Für die Identifikation von „cold-seep“ steuernden, dreidimensionalen, geologischen Mechanismen und Prozessen sind Korrelationen in der 4. Dimension, der Zeit, von zentraler Bedeutung. Eine wichtige Fragestellung ist, ob es sich bei der Altersverteilung der „cold-seep“ Karbonate am Hydratrücken („Hydrate Ridge“, vor Oregon) um den Ablauf regional-geologischer Prozesse handelt, oder auch globale Zusammenhänge wie Meeresspiegelschwankungen eine wesentliche Rolle spielen, wie im LOTUS-Abschlussbericht als Arbeitshypothese formuliert. In Kooperation mit Prof. Suess (Konsortium Deutsche Meeresforschung, Berlin; Emeritus am IFM-GEOMAR) und Prof. Han (State Oceanic Administration, Hangzhou, China) konnten Karbonatproben aus dem südchinesischen Meer (SCS-SO177-Ausfahrt) in unserer Studie berücksichtigt und mittels der am IFM-GEOMAR im Rahmen von LOTUS entwickelten multistatischen Multi Ion Counting -Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (MIC-ICP-MS) U-Th-Methode datiert werden. Die Kompilation der Altersdaten vom Hydratrücken (Großproben vom SE-Knoll, SO165) und den ebenfalls „cold-seep“ bezogenen Karbonaten aus dem südchinesischen Meer in Abb. 18 zeigt für beide Lokationen eine sehr deutliche Korrelation untereinander und mit Phasen niedrigen bzw. sinkenden Meeresspiegels.

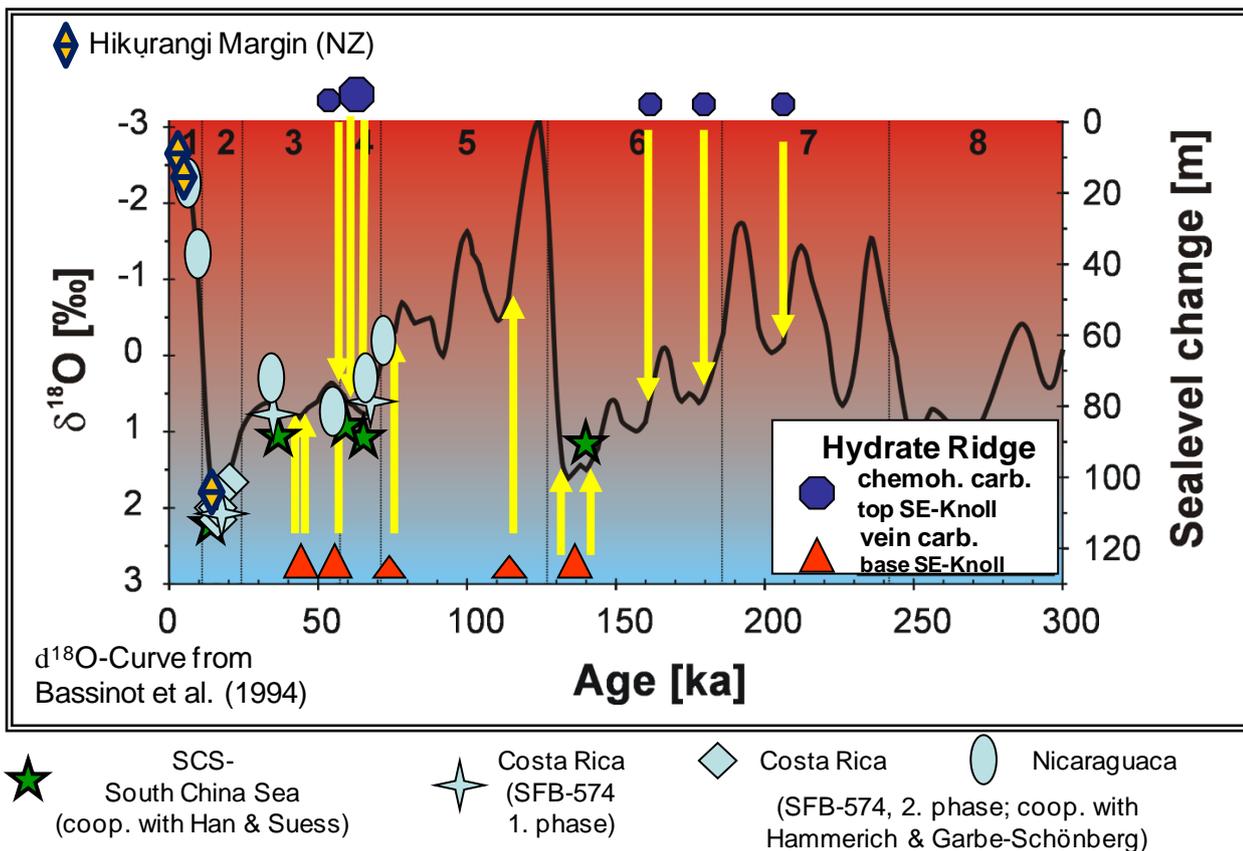


Abb. 18: Korrelation der Altersdaten für „cold-seep“ Karbonate vom SE-Knoll (chemoh. carb. und vein carb., Hydratrücken, Cascadia Margin, Oregon), dem südchinesischen Meer (SCS carb.), dem Mittelamerikanischen Subduktionssystem (Costa Rica und Nicaragua) und dem Hikurangi Margin (östlich der Nordinsel Neuseelands) mit der Meeresspiegelentwicklung, angegeben in Metern (basierend auf $\delta^{18}\text{O}$ Entwicklung nach Bassinot, 1994) und Tausenderjahren vor heute. Die Altersfehler sind kleiner als die verwendeten Symbole. Große Symbole repräsentieren jeweils einen „pool“ von sich überlagernden Einzelaltern.

Dieses Ergebnis impliziert einen globalen Effekt von Meeresspiegelschwankungen auf „cold-seep“ bzw. „cold-vent“ Aktivitäten und dem damit verbundenem Methanfluss in die Wassersäule. Die Position, insbesondere von fokussierten Austrittsstellen, ist dabei vom regionalen geologischen Rahmen vorgegeben, ihre Aktivität scheint aber auch von der Druckentlastung des Sedimentkörpers während der Absenkung des Meeresspiegels und den anschließenden Tiefstandphasen abhängig zu sein. Diese Erkenntnis ist von entscheidender Bedeutung für die Ableitung der Klimarelevanz mariner Methanquellen, einer zentralen und die Teilprojekte übergreifende Fragestellung in COMET. Die bisher bearbeiteten ex-situ Bohrkern vom SE-Knoll (Hydrate Ridge) haben eine deutliche geochronologische Systematik der Karbonatbildung über den Zeitraum 40 bis 140 ka innerhalb der Fluidkanäle an der Basis (Abb. 18, „vein carbonates“, rote Dreiecke) und zwischen 55 und 65 ka im Bereich der lagigen Chemoherm-Präzipitate (Abb. 18, große blaue Kreise) im oberen Flankenbereich des SE-Knoll gezeigt. Als eines der bestuntersuchten, von marinen Methanemissionen gesteuerten Chemoherm-Karbonatvorkommen ist dessen Funktion als Referenzlokalisierung für überregionale und globale Vergleiche von großer Bedeutung. Um diese Archivfunktion zu erweitern und die Wachstumsprozesse sowie die damit verbundenen Karbonatstrukturen besser interpretieren zu können, wurde auch eine Nachbearbeitung, bisher weniger berücksichtigter Proben dieser Lokalität im COMET-TP3-Arbeitsprogramm aufgenommen. Bisher unbearbeitetes Probenmaterial vom Top des SE-Knoll (Abb. 18, kleine blaue Kreise) ergab hierbei eine deutliche Erweiterung des Paläo-Aktivitätsarchivs. Die neuen Daten reichen bis 207 ka vor heute zurück und erhärten die bisherige Korrelation der Bildung von Chemoherm-Karbonaten an fokussierten marinen Methanquellen mit Phasen sinkenden Meeresspiegels. Diese neuen Daten erweitern nicht nur den Referenzdatensatz sondern ergeben konkrete Hinweise auf die Wachstumsprozesse im Bereich fokussierter Austrittsstellen.

Die Position der ältesten Funde im zentralen Top-Bereich und die große Zeitspanne von 207 bis 165 ka innerhalb einer im Vergleich kleinen Chemohermprobe (Abb. 1, kleines blaues Symbol) impliziert langsames vertikales Wachstum mit sukzessiver Abnahme der Porosität (Probenblock zeigt sehr dichte Strukturen) und das Ausweichen des Fluidstroms in den Flankenbereich. Dementsprechend finden sich im Bereich des ungehinderten Ausstroms an der Flanke dieser ca. 50 m über dem Sediment erhabenen Karbonatstruktur („SE-Knoll“) deutlich höhere Präzipitationsraten und ein grober lagiger Aufbau mit offenem Porensystem. Die Wachstumsrate (Abb.1, großes blaues Symbol; der gesamte Block deckt nur eine Zeitspanne von 65 bis 55 ka vor heute ab). Im Rahmen dieser Nachbearbeitung konnte auch das SCS-Karbonatarchiv von marinen Methanquellen im Südchinesischen Meer ebenfalls zu höheren Altern erweitert und die enge Korrelation mit dem Referenzarchiv des SE-Knoll auch im Bereich von 140 ka vor heute bestätigt werden. Daten, die während der Übergangsphase zwischen LOTUS und COMET im Rahmen des SFB-574 (CAU-Kiel, Teilprojekt am IFM-GEOMAR, Bearbeiter: V. Liebetrau) an Karbonaten von kalten Quellen vor Costa Rica gewonnen wurden, weisen ebenfalls eine Korrelation mit Meeresspiegeltiefständen bzw. Phasen der Meeresspiegel-absenkung auf (s. Abb. 18, hellblaue Sternsymbole). Dieser Datensatz reicht sogar bis zum jüngsten Tiefstand vor ca. 12 ka vor heute. Durch Bearbeitung neuer Proben aus der Kooperation mit dem SFB-574 (Meteor-66 Ausfahrt, Einsatz des BGS-Rockdrill-I) wurde der bestehende Datensatz zur Rekonstruktion der marinen Freisetzung methanreicher Fluide im Bereich der mittelamerikanischen Subduktionszone vor Costa Rica und Nicaragua deutlich erweitert (Abb. 18, hellblaue Diamant- und Ellipsensymbole). Die Korrelation der Mittelamerikanischen „cold-seep“ Aktivitätsphasen mit dem Referenzarchiv vom Hydratrücken reicht nun bis in den Bereich von 70 ka vor heute zurück. Auch die neuen Daten unterstützen die Korrelation von Phasen sinkender bzw. niedriger Meeresspiegel mit Phasen erhöhter Karbonatpräzipitation an Austrittstellen methanreicher Fluide.

Da sich die drei genannten Regionen eindeutig im geologischen Rahmenbau unterscheiden (Hydratrücken: „mature accretionary prism“, SCS: „passive continental margin“, Mittelamerikanische Subduktionszone: „active erosive subduction system“), geochronologisch aber deutliche Überschneidungen der Aktivitätsphasen der Methanquellen erkennbar sind, impliziert die überregionale Datenlage einen übergeordneten, vermutlich globalen Zusammenhang. Abweichend vom generellen chronologischen Trend unterstreichen hingegen die jüngsten Daten von Nicaragua die Bedeutung der zweiten, bereits genannten geodynamischen Einflussgröße. Regionale tektonische Aktivitäten sind eine zu erwartende Kontrollkomponente über Position und Aktivität der kalten Quellen insbesondere in aktiven Subduktionszonen, in denen es zur Kollision und Subduktion von „seamount“ Ketten und entsprechenden Massenverlagerungen, Hangrutschungen, am Kontinentalrand kommt. Diesbezüglich wurde eine enge Zusammenarbeit mit Dr. S. Kutterolf vom SFB-574 zum Vergleich sedimentologischer und vulkanologischer Zeitreihen über die Aktivität der kalten Quellen mit den vorliegenden Karbonatarchiven begonnen. Als besonders wichtiges Merkmal der Daten wurde festgestellt, dass sich Fluidemanationsaktivitäten in der Region auf bestimmte Zeiträume konzentriert, dass benachbarte fokussierte Quellen aber nicht automatisch gleichzeitig aktiv sind. Die Grundbedingung für große Wechsel zwischen hoch und niedrig Aktivitätsphasen scheint somit in einem größeren Zusammenhang zu stehen. Für eine signifikante Fluidemanation müssen aber Wegsamkeiten und ausreichend große Quellsysteme im Untergrund bestehen. Diese Komponente unterliegt im wesentlichen lokalen bis regionalen Entwicklungen des geodynamischen Regimes. Dieser Bezug auf das komplexe Mittelamerikanische System wurde mit der GEOTECH Nummer 298 von Kutterolf et al. (2008) veröffentlicht.

In der Abschlussphase des COMET-Projekts konnten erstmalig „cold-seep“ Karbonate des Hikurangi Margin Systems (SO191-Ausfahrt) östlich von Neuseeland bearbeitet und somit ein zirkum-pazifischer Vergleich sehr verschiedener geodynamischer Systeme vervollständigt werden. Abb. 18 (gelbe Trapezsymbole) zeigt, dass bisher keine älteren Daten als 12.5 ka vor heute gefunden wurden. Das aktuelle Bild impliziert somit eine Korrelation mit der jüngsten Meeresspiegeltiefphase für den Beginn der Karbonatisierung der beprobten Sedimente (Altersdaten stammen aus Aragonitadern). Weitreichende, poröse Chemoherm-Oberflächen scheinen sich aber erst in deutlich jüngerer Zeit, zwischen 5 und 2.4 ka vor heute, zumindest im bisher beprobten Gebiet, gebildet zu haben. Im jungen und hochaktiven Subduktions- und

Störungssystem von Neuseeland sind geodynamische Prozesse als dominierend für die Abfolge von Fluidemanationsphasen anzunehmen. Funde von „cold-seep“ Komplexen an Land bestätigen die langzeitige Existenz kalter mariner Quellen vor Neuseeland und hohe Hebungsraten, welche für die Schelfsedimente sukzessive zum Verlassen des Stabilitätsfeldes für Methanhydrat und somit zur verstärkten Freisetzung von Methan führen.

Aus dem in Abb. 18 vereinfacht dargestellten Datensatz ergibt sich ein zirkum-pazifischer Vergleich sehr verschiedener geodynamischer Systeme zur Unterscheidung globaler und regionaler Kontrollmechanismen der marinen Methanfreisetzung. Zu dieser zentralen Aufgabenstellung des Teilprojektes wurde somit erfolgreich beigetragen. Darüberhinaus wurde ein umfassender Datensatz erarbeitet, der für zukünftige Projekte als Referenzarchiv von „cold-seep“ Aktivitätsphasen eingesetzt und entsprechend erweitert werden kann. Eine dem Abschluss des COMET-Projektes entsprechende, zusammenfassende Publikation befindet sich in Bearbeitung. Eine detaillierte Diskussion und Interpretation dieser Ergebnisse in Bezug auf die mögliche Korrelation mariner Gas-Emanationen mit früheren Variationen der Treibhausgaskonzentrationen in der Atmosphäre und die rekonstruierten Klimaentwicklung zwischen Kalt- und Warmzeiten ist Gegenstand der aktuellen Publikationstätigkeit im TP3.

Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.

Es handelt sich um ein Teilprojekt dessen Hauptkostenpunkte sich aus den

- Personalkosten des jeweils bearbeitenden Postdocs und dessen labortechnische Unterstützung in der Endphase des Projektes,
- der maßgeblichen Beteiligung an der Anschaffung einer für das Projekt erforderlichen Laserablationseinheit zur hochauflösenden LA-MC-ICP-MS *in situ* Isotopenanalytik,
- den entsprechenden Laborverbrauchsmitteln und
- Reisemitteln für die Teilnahme an Forschungsfahrten (Probenahme), die Präsentation von Ergebnissen (Tagungen) sowie die Zusammenarbeit mit Kooperationspartnern

zusammensetzen.

Die bereitgestellten Mittel waren vollständig zur Realisierung des Projektes erforderlich und mussten unter Berücksichtigung entsprechender Umwidmungsanträge (s. I-2 und I-3) vollständig abgerufen werden.

Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.

Alle unter II-2 genannten Kostenpunkte haben direkt zum Erfolg des Projektes beigetragen und waren in vollem Umfang erforderlich.

Die geleistete Arbeit hat direkt zum Fortschritt des Teilprojektes und der COMET-Zielsetzung beigetragen und war insbesondere im methodisch-analytischen Bereich angemessen wie auch notwendig. Aus den inhaltlichen Anforderungen des Projektes sind neue wissenschaftliche Erkenntnisse zur Aktivität und Systematik von „cold-seeps“ sowie isotopenanalytische Pionierarbeiten hervorgegangen.

Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans.

Die Erforschung des globalen Methan- und CO₂-Haushalts und dessen Rekonstruktion auf geologisch kurzen bis mittleren Zeitskalen ist ein wichtiger Bestandteil der aktuellen Forschungslandschaft. Ein wichtiger Aspekt ist hierbei das Gleichgewicht bzw. der Stofftransport zwischen Ozean und Atmosphäre. Methanfreisetzungen am Meeresboden sind hierbei Bestandteil des marinen Haushalts gelöster Treibhausgase. Die Identifikation der antreibenden Prozesse sowie die Rekonstruktion früherer Aktivitätsphasen können bei der Entwicklung von Modellen zur zukünftigen Entwicklung als Grundlage eingesetzt werden. Das grundsätzliche Verständnis der Bildungsprozesse authigener Karbonate am Meeresboden und den damit verbundenen Zeitskalen ist besonders relevant für Projekte die sich mit der Speicherung von Treibhausgasen sowie mit der Versauerung der Ozeane beschäftigen.

Die aus dem Projekt hervorgegangenen analytischen Fortschritte ermöglichen völlig neue Forschungsansätze im Bereich hochauflösender Isotopenanalytik und finden über den Themenbereich des Projektes hinaus Anwendung in der Paläozeanographie, der Entwicklung und dem Verständnis von Paläoproxies sowie der Untersuchung rezenter Biomineralisationsprozesse.

Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderer Stelle.

Wesentliche Fortschritte auf diesem Gebiet wurden besonders in Zusammenhang mit den ODP-Bohrungen am Hydratrücken vor Oregon erzielt (Trehu et al., 2003). Besonders wertvoll für das COMET-Teilprojekt hervorzuheben sind die daraus hervorgegangenen Analysen zur Porenwasserzusammensetzung und deren Änderung mit zunehmender Tiefe im Sediment. Der Nachweis rezenter Ba-Anreicherungen im Porenwasser unterhalb des BSR („Bottom Simulating Reflector“) war ein besonders relevantes Ergebnis für die Interpretation von Elementverteilungsmustern in fossilen Archiven im Rahmen von COMET.

Auf die ODP Bohrungen und das außergewöhnlich wertvolle Probenmaterial geht auch die isotopengeochemisch (B, Sr) orientierte Arbeit von Teichert et al. (2005a) über Fluidquellen und diagenetische Reaktionen zurück. Die Arbeit von Teichert et al. (2005b) zur Karbonatgenese von sogenannten Chemohermen am Hydratrücken setzt hingegen die Mineralogie und die Wachstumsprozesse dieser Strukturen in Richtung Wassersäule in den Vordergrund und hat damit einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis dieser „cold seep“ Karbonate geleistet.

Die o.g. Arbeiten stehen dabei nicht in Redundanz mit den Inhalten des COMET-Teilprojekts 3 sondern liefern Hintergrundinformationen für die Interpretation der aktuellen Daten vom Hydratrücken.

Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 6.

Veröffentlichte Artikel:

- Fietzke, J., Liebetrau, V., Eisenhauer, A., Dullo, W. C. (2005): Determination of uranium isotope ratios by multi-static MIC-ICP-MS: Method and implementation for precise U- and Th-series isotope measurements. *J. Anal. At. Spectrom.*, 20, 395-401. (GEOTECH-86)
- Fietzke J, Eisenhauer A (2006) Determination of temperature-dependent stable strontium isotope ($^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) fractionation via bracketing standard MC-ICP-MS, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 7, 8, 1-6, Q08009, doi:10.1029/2006GC001243
- Fietzke J, Liebetrau V, Günther D, Gürs K, Hametner K, Zumholz K, Hansteen TH, Eisenhauer A (2008) An alternative data acquisition and evaluation strategy for improved isotope ratio precision using LA-MC-ICP-MS applied for stable and radiogenic strontium isotopes in carbonates, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 23, 955-961, doi:10.1039/b717706b (GEOTECH-288)
- Fietzke J, Frische M, Hansteen TH, Eisenhauer A (2008), A simplified procedure for the determination of stable chlorine isotope ratios ($\delta^{37}\text{Cl}$) using LA-MC-ICP-MS, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 23, 769-772, doi:10.1039/b718597a (GEOTECH-289)
- Kutterolf S, Liebetrau V, Mörz T, Freundt A, Hammerich T, Garbe-Schönberg D (2008) Lifetime and cyclicity of fluid venting at forearc mound structures determined by tephrostratigraphy and radiometric dating of authigenic carbonates. *Geology*, 36, 9, 707–710; doi: 10.1130/G24806A.1; 3 figures; 1 table; Data Repository item 2008178. (GEOTECH–298)
- Leefmann T, Bauermeister J, Kronz A, Liebetrau V, Reitner J, Thiel V (2008) Miniaturized biosignature analysis reveals implications for the formation of cold seep carbonates at Hydrate Ridge (off Oregon, USA). *Biogeosciences*, 5, 731-738. (GEOTECH-294)
- Rüggeberg A, Fietzke J, Liebetrau V, Eisenhauer A, Dullo WCh, Freiwald A (2008) Stable strontium isotopes ($\delta^{88/86}\text{Sr}$) in cold-water corals – a new proxy for reconstruction of intermediate ocean water temperatures. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008, DOI: 10.1016/j.epsl.2008.03.002. (GEOTECH–297)

Artikel in Begutachtung:

- Scholz F, Hensen C, Reitz A, Romer RL, Liebetrau V, Meixner A, Weise SM, Haeckel M (2008) Diagenetic signatures in mud volcano fluids across a continental margin (Gulf of Cadiz, NE Atlantic Ocean). *Geochim. Cosmochim. Acta.* (GEOTECH–329)

Angemeldete Sonderband Artikel:

- Liebetrau V, Eisenhauer A, Linke P. (2008) Deciphering the geochemical record of cold-seep carbonates and cold-water corals from the Hikurangi margin, offshore New Zealand. In:

Special Issue in Marine Geology Methane seeps at the Hikurangi Margin, New Zealand.
Guest editors: Jens Greinert, Jörg Bialas, Keith Lewis and Erwin Suess (announced)

Artikel in Bearbeitung:

- Liebetrau et al.: A circum-pacific record of cold-seep activities throughout the last 200 thousand years: comparing different geological setting and evidences for over-regional correlation
Liebetrau et al.: A continuous record of focused fluid venting at hydrate ridge: new insights by combining U-Th-LA-MIC-ICP-MS geochronology and high resolution LA-ICP-MS trace element profiles
Liebetrau et al.: U-Th isotope geochronological approaches for determination ages and growth rates of Vestimentifera tube worms from cold-seep environments

Diplom/Bachelorarbeiten:

- Leefmann T (2006) Lipidbiomarker in Methankarbonaten des Hydratrückens (Kontinentalhang vor Oregon, USA). – unpublished bachelor thesis, Göttingen, 54 p., 26 Fig., 6 Tab.
Leefmann T (2008) Raman spectroscopy of biosignatures in methane-related microbialites – unpublished diploma thesis, Göttingen, 91 p., 53 Fig., 11 Tab.
Bauermeister J (2008) Laser microprobe gas chromatography/mass spectrometry of biomarkers in methane-related microbialites - unpublished diploma thesis, Göttingen, 137 p., 40 Fig., 7 Tab.

Veröffentlichte Zusammenfassungen von Präsentationen / Tagungsteilnahmen:

- Eisenhauer A, Fietzke J, Liebetrau V (2007) Combining Radiogenic Strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) and Stable Strontium Isotope ($\delta^{88/86}\text{Sr}$) Fractionation to Balance the Ocean Strontium Budget. Eos Trans. AGU, 88(52), Fall Meet. Suppl., Abstract PP21A-07 (talk)
Fietzke J., Liebetrau V., Eisenhauer A., Dullo W. C. (2005) Determination of uranium isotopes by multistatic MIC-ICP-MS: Method and implementation for precise U-and Th-series isotope measurements. 6th International Symposium on Applied Isotope Geochemistry (AIG-6), Prague, Sept. 11-16, 2005 (poster)
Fietzke J, Eisenhauer A (2006) The temperature dependent strontium isotope fractionation ($\delta^{88/86}\text{Sr}$) during calcium carbonate precipitation. 20. ICP-MS Anwendertreffen, Mainz, 6.3.2006 (talk)
Fietzke J, Liebetrau V, Eisenhauer A, Dullo WCh (2006) Determination of uranium isotope ratios by multi-static MIC-ICP-MS: method and implementation for precise U- and Th-series isotope measurements. U-forum workshop, Keyworth, UK, 08.07.2006 (talk)
Fietzke J, Liebetrau V, Zumholz K, Hansteen TH, Eisenhauer A (2007) New approaches for the analysis of stable and radiogenic strontium isotopes using LA-MC- ICP-MS. The Oceans in the Earth System – International Conference and 97th Annual Meeting of the Geologische Vereinigung e.V. Terra Nostra Vol. 1-2, S. 82-83 (poster).
Fietzke J, Liebetrau V, Zumholz K, Hansteen TH, Eisenhauer A (2007) New approaches for the analysis of stable and radiogenic strontium isotopes using LA-MC- ICP-MS. Abstract volume of the Conference on applied Isotope Geosciences Stellenbosch (talk)
Haeckel M, Liebetrau V, Linke P, Reitz A, Schneider v. Deimling J, Schönfeld J, Vanneste H (2007) Sources and Rates of Fluid Flow at Mud Volcanoes – Examples from the Gulf of Cadiz. Eos Trans. AGU, 88(52), Fall Meet. Suppl., Abstract V22C-04 (invited talk)
Hammerich T, Garbe-Schönberg D, Liebetrau V (2007) Central American fore-arc seep carbonates: First results from Meteor 66 drill cores. 20th Colloquium on Latin American Earth Sciences, Kiel, SZ1P07, p.252 (poster)
Hammerich T, Garbe-Schönberg D, Liebetrau V (2007) Seep carbonates: First results from Meteor 66 drill cores. Annual EGU General Assembly. Geophysical Research Abstracts, Vol.9, 03043 (poster)
Hammerich T, Garbe-Schönberg D., Liebetrau V. (2007) An integrated study of the first drill cores of Central American fore-arc seep carbonates. The Oceans in the Earth System – International Conference and 97th Annual Meeting of the Geologische Vereinigung e.V. Terra Nostra Vol. 1-2, S. 104 (poster)
Leefmann T, Bauermeister J, Kronz A, Liebetrau V, Reitner J, Thiel V (2007) Fossilized biofilms from Hydrate Ridge (off Oregon, U.S.A.) identified by spatially resolved biosignature

- analyses. The Oceans in the Earth System – International Conference and 97th Annual Meeting of the Geologische Vereinigung e.V. Terra Nostra Vol. 1-2, S. 149 (poster).
- Liebetrau V, Eisenhauer A, Fietzke J, Hametner K, Günther D, Linke P (2005) Deciphering the archive of methane-related venting activity and chemical changes in authigenic carbonates of a cold seep environment. European Geoscience Union (EGU) General Assembly, Apr. 24-29 2005, Vienna, Geophysical Research Abstracts, Vol. 7, 10314 (poster)
- Liebetrau V, Eisenhauer A, Fietzke J, Hametner K, Günther D, Linke P (2005) Geochronology and geochemical record of methane-related venting activity deciphered by MIC- and LA-ICP-MS analyses of authigenic carbonates from a cold seep environment. 6th International Symposium on Applied Isotope Geochemistry (AIG-6), Prague, Sept. 11-16, 2005 (poster)
- Liebetrau V, Eisenhauer A, Fietzke J, Hametner K, Günther D, Linke P (2005) Deciphering the archives of marine methane vent sites and gas hydrate destabilization: a case study on cold seep carbonates from Hydrate Ridge within the lotus project. GeoErlangen 2005, Sept. 24-29, Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften, Heft 39, 240-241 (talk)
- Liebetrau V, Eisenhauer A, Fietzke J, Günther D, Hametner K, Reitner J, Thiel V, Schäfer N, Linke P (2006) Laser Ablation-MC-ICP-MS studies on cold seep carbonates: A new tool for high resolution profiles of geochronology, isotope geochemistry, paleo-biomarker-distribution and cold-seep activity. Geotechnologien Statusseminar Gashydrate, Bremen, 16. Nov. 2006 (talk)
- Liebetrau V., Eisenhauer A., Fietzke J., Hametner K., Günther D., Linke P. (2006) The process of methane emanation at cold seeps and its correlation with sea-level changes throughout the last 210 thousand years. 16th annual V.M. Goldschmidt Conference, Melbourne 1. Sept. 2006, Geochim. Cosmochim. Acta, 70, A-357 (talk)
- Liebetrau V, Rüggeberg A, Fietzke J, Eisenhauer A, Flögel S (2007) Stable strontium ($\delta^{88/86}\text{Sr}$) and U-Th isotope record of cold-water corals from the Gulf of Cadiz –potential proxy for the reconstruction of intermediate water temperatures and Mediterranean outflow intensity. Annual EGU General Assembly. Geophysical Research Abstracts, Vol.9, 10849 (poster)
- Liebetrau V, Rüggeberg A, Fietzke J, Eisenhauer A, Flögel S, Linke P, Schönfeld J (2007) Combined application of stable strontium ($\delta^{88/86}\text{Sr}$) and U-Th isotope systematics on cold-water corals from the Gulf of Cadiz: A new proxy for Holocene changes of the Mediterranean outflow. The Oceans in the Earth System – International Conference and 97th Annual Meeting of the Geologische Vereinigung e.V. Terra Nostra Vol. 1-2, S.153-154 (talk)
- Liebetrau V, Rüggeberg A, Fietzke J, Eisenhauer A, Flögel S, Linke P, Schönfeld J (2007) Stable strontium ($\delta^{88/86}\text{Sr}$) and U-Th isotope systematics of cold-water corals: A combined proxy for Holocene changes of the Mediterranean outflow. Eos Trans. AGU, 88(52), Fall Meet. Suppl., Abstract PP31C-0543 (poster)
- Liebetrau V, Fietzke J, Eisenhauer A, Günther D, Hametner K, Reitner J, Thiel V, Schäfer N, Linke P (2007) New insights into geochemical archives of cold seep activity by high resolution laser ablation-MIC-ICP-MS studies on authigenic carbonates. The Oceans in the Earth System – International Conference and 97th Annual Meeting of the Geologische Vereinigung e.V. Terra Nostra Vol. 1-2, S152-153 (talk)
- Mavromatis V, Comas L, Schmidt M, Hensen C, Liebetrau V, Wallmann K (2007) Laboratory precipitated Mg-Calcite compared to authigenic carbonate formed at mud mounds (Costa Rica/Nicaragua Fore Arc). Annual EGU General Assembly. Geophysical Research Abstracts, Vol.9, 04168 (poster)
- Reitner J, Liebetrau V, Leefmann T, Eisenhauer A, Schäfer N, Thiel V (2006) Geobiology of hydrate-ridge methane-related carbonates: News from the biomarker front in COMET-TP3. Geotechnologien Statusseminar Gashydrate, Bremen, 16. Nov. 2006 (talk)
- Reitz A, Haeckel M, Aloisi G, Liebetrau V, Wallmann K (2007) Pore fluid sources of different cold seeps offshore Georgia, eastern Black Sea. The Oceans in the Earth System – International Conference and 97th Annual Meeting of the Geologische Vereinigung e.V. Terra Nostra Vol. 1-2, S. 188 (talk)

- Rüggeberg A, Fietzke J, Liebetrau V, Eisenhauer A, Dullo C, Freiwald A (2007) First stable strontium isotopes ($\delta^{88/86}\text{Sr}$) from cold-water corals – new proxy for intermediate water Temperatures. Annual EGU General Assembly. Geophysical Research Abstracts, Vol.9, 11053 (poster)
- Rüggeberg A, Dullo W.-C, Eisenhauer A, Fietzke J, Liebetrau V, Freiwald A (2007) Stable strontium isotopes ($\delta^{88/86}\text{Sr}$) in cold-water corals – a new proxy for reconstruction of intermediate ocean water temperatures. The Oceans in the Earth System – International Conference and 97th Annual Meeting of the Geologische Vereinigung e.V. Terra Nostra Vol. 1-2, S. 194 (talk)

Workshop-Teilnahme:

Laser-Workshop an der ETH-Zürich (21.-22.04.2005): Laserablationstechniken und ihre Kombination mit ICP-Analysemethoden.

TP4 Fate of Methane (FoM)

Antragsteller: Dr. Jens Greinert, Dr. Peter Linke, Dr. Gregor Rehder

Projektmitarbeiter: Dr. Jens Schneider von Deimling

Aufgabenstellung

Methan, welches den Stoffumsatz an cold seeps antreibt, beeinflusst potentiell den globalen Methan und Kohlenstoffkreislauf und mag eine wichtige Rolle bei vergangenen Klimaveränderungen gehabt haben. Daher muss die Bedeutung der Methanfreisetzung vom Meeresboden, der Verbrauch durch Mikroorganismen und die Speicherung als Karbonat an cold seeps, der Transport durch die Wassersäule in gelöster und gasförmigen Phase sowie die finale Freisetzung in die Atmosphäre verstanden werden, um zu bestimmen, unter welchen Bedingungen cold seeps einen wichtigen Beitrag auf globale Stoffkreisläufe haben können.

Das herausragende Ziel des TP4 war es daher, die nötige Datenbasis für die Modellierung der Massenbilanzen in TP5 zu liefern und den wenig verstandene Freisetzung, den Transport und die Lösung von Methanblasen auf ihrem Weg durch die Wassersäule zusammen mit TP2 zu untersuchen.

Fünf verschiedene Zielsetzungen wurden adressiert:

- Geochemische Analyse der gelösten Methanphase
- Bestimmung der Methanflüsse von der Wasseroberfläche in die Atmosphäre
- Physikalische Parametrisierung der Wassersäule und Methan Monitoring
- Detektion und Quantifizierung von freiem Gas in der Wassersäule
- Integrative Dateninterpretation und Visualisierung

Gleichzeitig sollte in enger Zusammenarbeit mit der Fa. L-3 Communications ELAC Nautik GmbH das GasQuant System optimiert werden, um eine höhere räumliche Auflösung zu gelangen, die dann eine stark verbesserte Quantifizierung der Gasflüsse aus dem Meeresboden erlauben soll.

Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Wesentliche Voraussetzung für die Durchführung des Projektes waren die 4 COMET-Expeditionen, an denen sich TP4 in allen Fällen beteiligte. Von besonderer Bedeutung für das Teilprojekt waren dabei die beiden ALKOR-Reisen (259 und 290) zu den Methanquellen in der Nordsee, wo u.a. an einem Blowout das Schicksal des Methans vom Austritt am Meeresboden bis in die Atmosphäre unmittelbar verfolgt werden konnte. Ferner stellte die Expedition SO191 zu den bislang kaum erforschten Methanquellen am Hikurangi Kontinentalrand ein Highlight für das Teilprojekt dar.

Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Planung und der Ablauf des Vorhabens waren in den wesentlichen Punkten in Übereinstimmung mit dem Projektantrag.

Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Der wissenschaftliche und technische Stand wurde detailliert im Antrag sowie in den einzelnen Jahresberichten dargestellt. Daher soll im Folgenden nur eine stichpunktartige Zusammenfassung gegeben werden:

Zur Durchführung des Projektes konnte auf gut etablierte Techniken (Methan-Analysen, CTD-, ADCP- und Equilibrator-Messungen), Entwicklungen aus dem vorangegangenen LOTUS-Projekt (Flare Imaging, GasQuant, Methansensoren, Isotopenanalytik) sowie auf neue Entwicklungen (Multibeam flare imaging) und Daten aus dem Schwarzen Meer (EU-Projekt CRIMEA) zurückgegriffen werden.

Ausgangspunkt für die Optimierung des GasQuant-Systemes war die im Projekt LOTUS entwickelte Variante der SeaBeam 1180 Fächerlotanlage. Die LOTUS Variante zeichnet sich dadurch aus, dass das System vertikal aufgestellt in die Tiefsee abgesenkt wird, um akustische Backscatter-Daten aus der beschallten Umgebung zu gewinnen. Diese Backscatter-Daten geben einen Aufschluss über die Menge und die Größe von Gasblasen in der Wassersäule, die durch Ausgasungen im Meeresboden freigesetzt werden. Diese Gasblasen bewirken eine Änderung der akustischen Impedanz des Mediums und reflektieren daher den von der Fächerlotanlage abgestrahlten akustischen Puls. Die rückgestreute akustische Energie wird von

einem druckfesten Hydrophonarray empfangen. Anschließend wird mit einem Richtungsbildner (Beamformer) die räumliche Verteilung ermittelt und als Zeitreihe über Empfangswinkel aufgezeichnet.

Zusammenarbeit mit anderen Stellen

L-3 Communications ELAC Nautik GmbH, Kiel

Gregor Rehder, IOW, Warnemünde

Ross Chapman, UVIC, Ocean Acoustics Lab, Victoria, Kanada

Jens Greinert, RCMG Ghent University, Belgien

Lieven Naudts, RCMG Ghent University, Belgien

Yuriy Artemov, IBSS, Sevastopol, Ukraine

Kevin Faure, GNS Science, Lower Hutt, Neuseeland

Daniel McGinnis, Eawag, Kastanienbaum, Schweiz

Rolf Kipfer, Eawag, Schweiz

Eingehende Darstellung

Technische Fortschritte

Die Beprobung der Wassersäule erfolgte durch CTD-Wasserschöpfer. Nach der Methode der Vakuumextraktion (Lammers und Suess, 1994) wurde aus den Wasserproben näherungsweise alles gelöste Methan in die freie Gasphase überführt und anschließend mittels Gaschromatographie auf den Methangehalt untersucht. Hier hat sich die Neuentwicklung der Gasflaschenaufsätze zur Wasserentnahme mit anschließender Methan Analytik bewährt. Im Gegensatz zum bisherigen Abfüllsystem, welches immer wieder leckte, ist mittlerweile eine Probenauswertung von nahezu 100 % erreicht.

Die bewährte Vakuum-Extraktions Methodik zur Bestimmung von gelöstem Methan in der Wassersäule wurde während der Sonne Ausfahrt SO191 in Zusammenarbeit mit GNS mit einer wesentlich schnelleren Headspace Methode ergänzt. Dadurch konnten deutlich mehr Wasserproben pro Zeiteinheit analysiert werden (Faure et al., subm.). Die Verlässlichkeit der Headspace Methode konnte mittels mehrerer Vergleichsmessungen über einen großen Konzentrationsbereich verifiziert werden (s. Abb. 1).

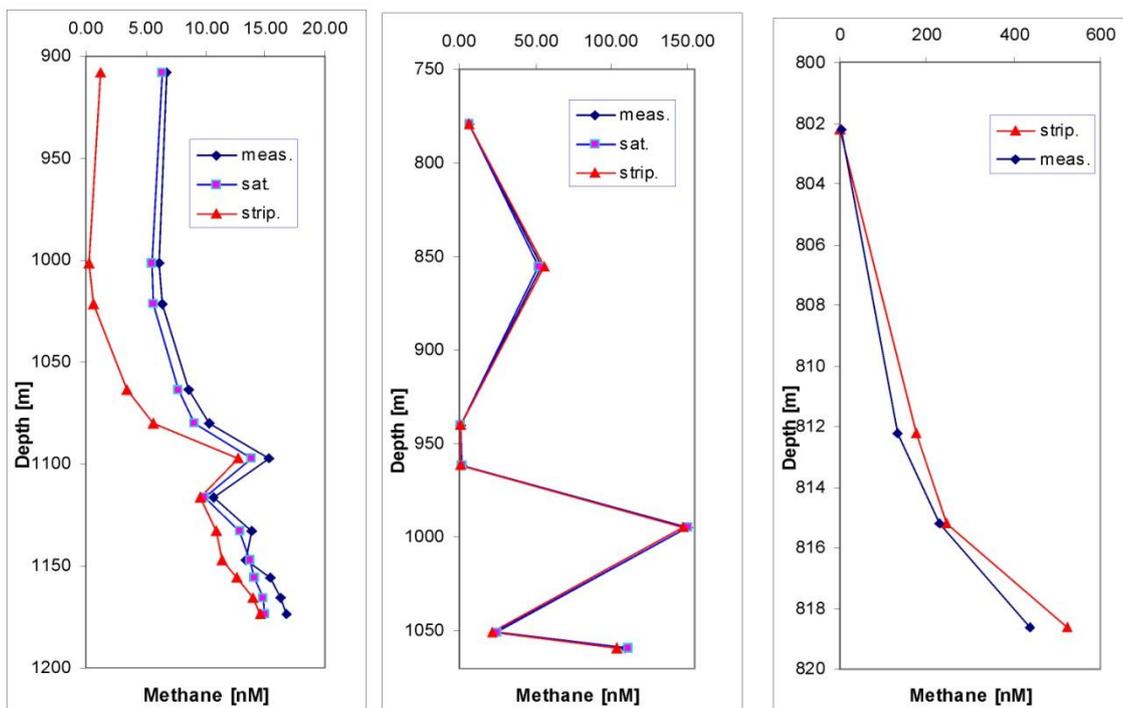


Abb. 1: Vergleich zweier Methoden zur Bestimmung der gelösten Methankonzentration in Wasser für den niedrig (a) mittleren (b) und hohen Konzentrationsbereich (c). Die blauen Kurven wurden mit der Vakuum Extraktionstechnik gewonnen, die rote dagegen mit einer alternativen Headspace Methode.

Darüberhinaus stand auf dieser Reise ein sehr reaktionsschneller Methansensor (CAPSUM METS) zur Verfügung, der an der CTD-Rosette montiert Daten on-line übertrug und dabei ganz wesentlich zur hochauflösenden Beprobung von Methananomalien (20 m vertikale Ausdehnung) beitragen (Abb. 2).

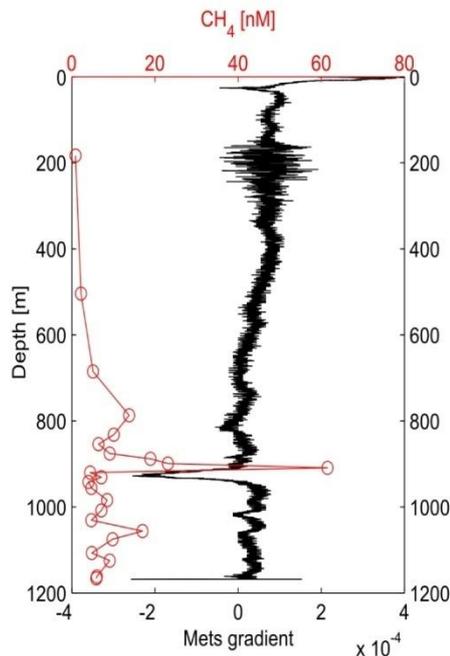


Abb. 2: Vertikalprofil der Methankonzentration (CTD 7) im Vergleich zu METS Methan Sensor Daten (Gradient der Spannung). Ein hoher negativer Gradient entspricht hohen Methan-Konzentrationen. Der kleine vertikale Offset am Peak ist auf die Trägheit des Sensors zurückzuführen.

Die Untersuchung der stabilen Isotopen des gelösten Methans durch GC-C-irMS-Analytik konnte optimiert werden und stand nun auch der Nutzung von anderen Teilprojekten (z.B: TP1) zur Verfügung. Zur Untersuchung der Austauschprozesse an der Grenzschicht Wasseroberfläche / Atmosphäre wurde der Equilibrator erfolgreich eingesetzt, so dass während der Reisen AL259 und SO191 Methankonzentrationen der Luft und des Oberflächenwassers aufgezeichnet werden konnten. Eine Weiterentwicklung der Equilibrator-Software ermöglicht nun eine Echtzeit-Darstellung der Daten; eventuelle Geräteausfälle oder Methan-Anomalien können dadurch schnell erkannt werden.

Die intensive Auseinandersetzung mit dem Multibeam basierten GasQuant System und dem handelsüblichen SEABEAM 1000 führte zu einem tieferen Systemverständnis. Dieses wurde u.a. genutzt, um während der beiden Alkor Reisen das schiffsseitig installierte Multibeam dahingehend zu manipulieren, eher Gasblasen in der Wassersäule zu finden, als den Meeresboden zu kartieren. Insbesondere bei intensiven Gasaustritten wird damit eine Onlinedetektion mit exakter Lokalisation von Gasblasen möglich.

GasQuant – Systementwicklung

Die Systementwicklung und Optimierung des GasQuant-Systems wurde durch die L-3 Communications ELAC Nautik GmbH in enger Kooperation mit TP4 betrieben. Da dies bereits in dem Abschlußbericht des Projektpartners ausführlich beschrieben wurde, soll hier nur stichpunktartig auf die technischen Fortschritte hingewiesen werden.

Im Rahmen von COMET wurde entgegen der ursprünglichen Planung, die bestehende Hardware der GasQuant-Anlage weitestgehend unverändert zu übernehmen, der Ansatz dahingehend geändert, dass ein neues eigenständiges System aufgebaut wurde, welches aus bereits vorhandenen, aber modifizierten Komponenten aufgebaut wurde (Abb. 3).

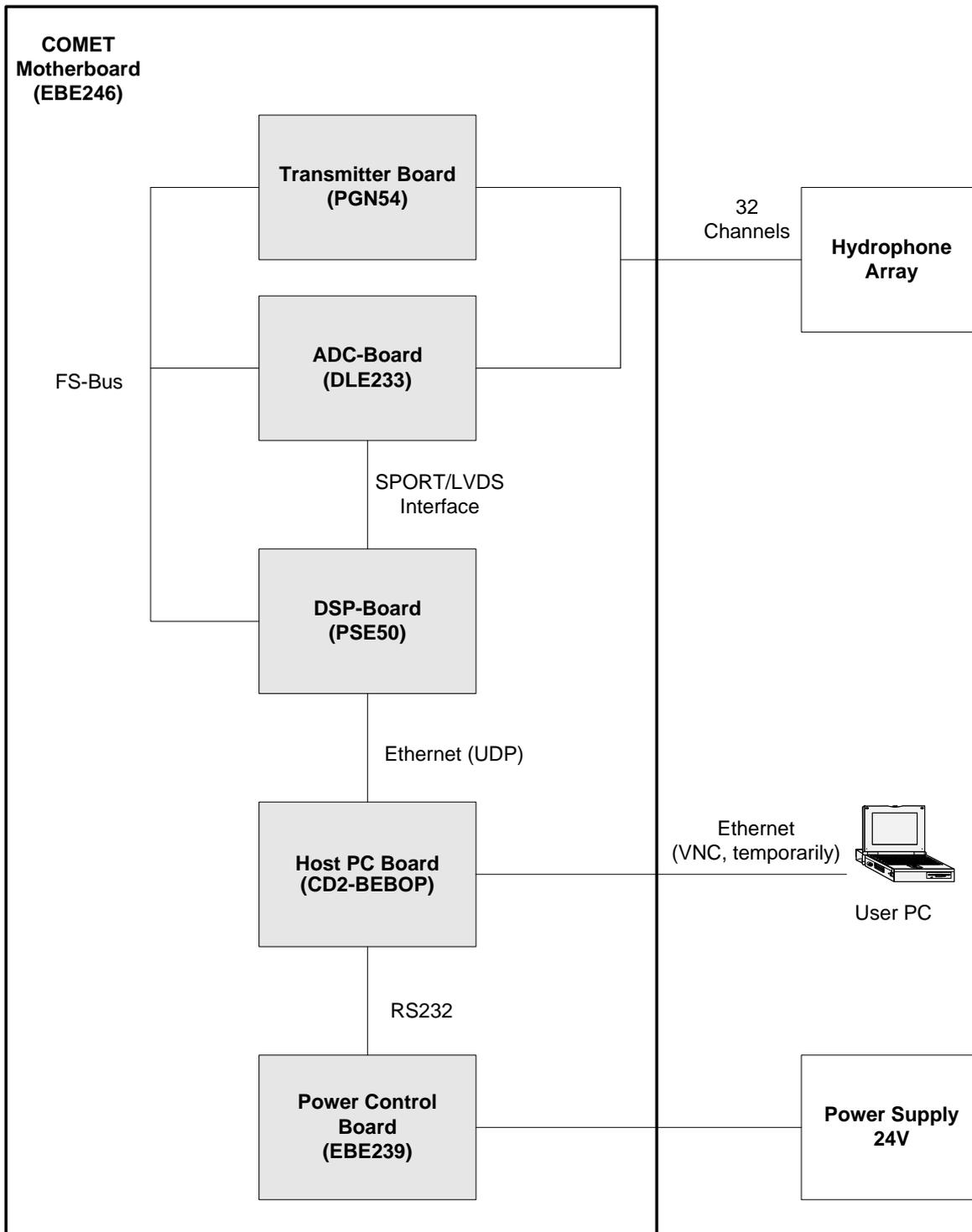


Abb. 3: Hardware-Übersicht des neuen GasQuant-Systemes.

Das neue System zeichnet sich durch folgende Verbesserungen gegenüber der ursprünglichen Systemplanung aus:

1. Höhere Flexibilität bei der Auswahl der Ping-Zyklen
2. Deutliche Verringerung des Stromverbrauchs (u.a. kann das System bei Wahl eines längeren Ping-Intervalls zwischenzeitlich abgeschaltet werden.)
3. Vereinfachtes Sendemuster. Der gesamte Fächer wird im Ganzen beschallt, was eine kohärente Auswertung von benachbarten Beams ermöglicht.
4. Die neue Variante (siehe Abb. 4) wird wesentlich weniger Platz im Druckkörper einnehmen als das alte System.

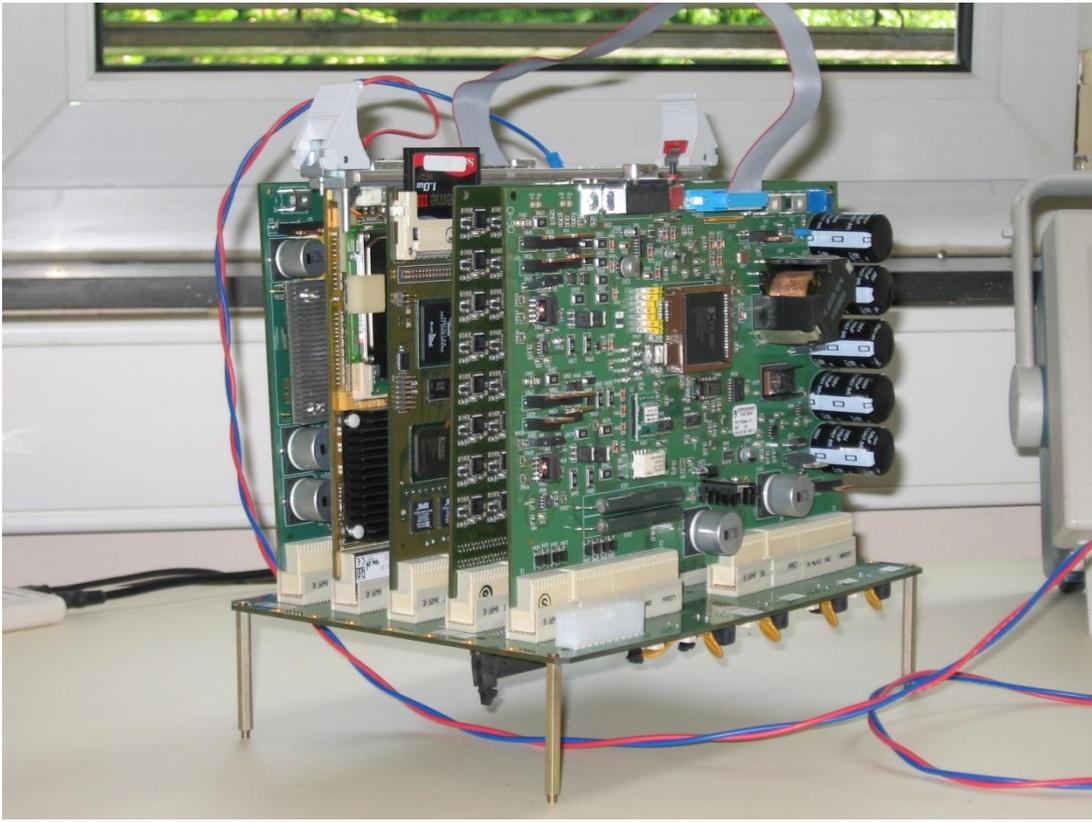


Abb. 4: Seitenansicht des neuen GasQuant-Racks bestehend aus dem Motherboard und den darauf gesteckten Platinen.

GasQuant - Datenbearbeitung und Analyse

Kalibrierung

Um Gasflüsse quantifizieren zu können, ist eine Kalibrierung des GasQuant Systems zwingend erforderlich. Dazu wurde zu Projektbeginn ein erster Feldversuch nach ähnlicher Methode wie Greinert und Nützel (2004) durchgeführt. Der Versuchsaufbau wurde in einem Kieler Schiffsdock (Marine Arsenal) realisiert und umfasste eine künstlich erzeugte Blasenaustrittsstelle, das darauf gerichtete GasQuant System, sowie einer Unterwasserkamera (Abb. 5). Nach Fluten des Docks konnten Gasblasen erzeugt werden und mit GasQuant beschallt werden, um die Abhängigkeit der Rückstreustärke von der Gas Flussrate zu ermitteln. Die Kombination von optischer Überwachung und Einsatz eines Gasflussmessgerätes ermöglichte eine kontrollierte Zufuhr verschieden starker Gasflüsse und Gasblasen bzw. deren Größe (Abb. 6).



Abb. 5: Versuchsaufbau der künstlichen Gasblasen-austrittsstelle, die 2005 im Marine Arsenal in Kiel aufgebaut wurde.



Abb. 6: Videoaufnahmen der künstlichen Gasblasen-austrittsstelle nach Fluten des Docks. Die Fluss Raten konnten zwischen 0.2 l und 5 l pro Minute eingestellt werden.

Das GasQuant System zeigte sich sehr sensitiv in Bezug auf freies Gas im Wasser und selbst geringe Flüsse von nur 0.2 l pro Minute führten zu erhöhten Backscatter Daten, die sich eindeutig vom Hintergrundrauschen abheben. Theoretischen Überlegungen zufolge ist zwischen dem Gasvolumen und der Rückstreuintensität nicht-resonanter Gasblasen ein linearer Zusammenhang zu erwarten (Foote, 1983) und wurde in den Daten bestätigt (Abb. 7).

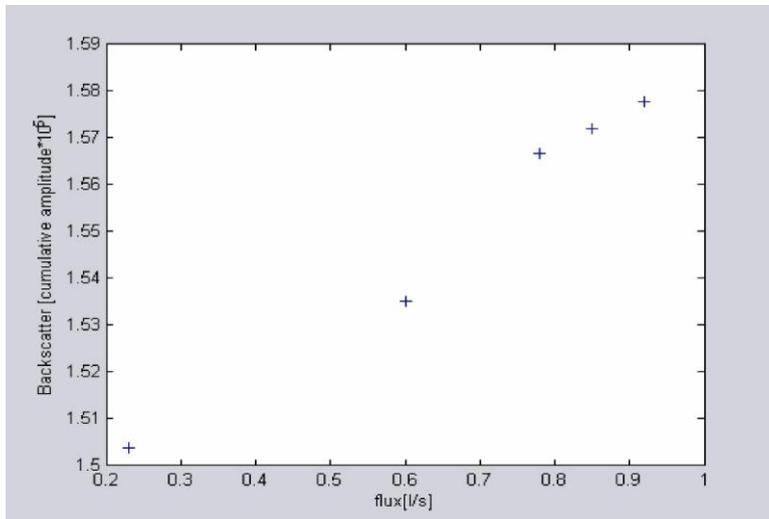


Abb. 7: Linearer Zusammenhang zwischen GasQuant Backscatter Daten und künstlich erzeugtem Gasfluss

Dieser Dockversuch diente lediglich als Voruntersuchung für eine zukünftige Kalibrierung des GasQuant II Systems, weswegen der Umfang und die Datendichte (Abb. 7) gering ausfielen. Leider konnte das GasQuant II System innerhalb der Projektzeit zwar fertiggestellt werden, aber es erfolgte keine ausgiebige Kalibrierung (s. Abschlußbericht L-3 Communications ELAC Nautik GmbH).

Data Processing, Visualisierung, Software Entwicklung

Während der gesamten Projektzeit wurden fortlaufend Softwaremodule entwickelt, die zum Processing, zur Visualisierung und Analyse der GasQuant Daten dienen. Neben einfachen Routinen zum Entfernen von Spikes (min-max Clipping) wurden angepasste Filter entwickelt, welche die physikalischen Gegebenheiten des Systemaufbaus berücksichtigen. Die Datenqualität konnte so entscheidend verbessert werden (vergleiche Abb. 8). Nur so ist es möglich, in großen Datenmengen schwache oder unregelmäßig auftretende Gasaustritte zu identifizieren. Weitere Module erlauben die Betrachtung der Zeitreihen im Frequenzbereich um charakteristische Gasaustrittszyklen zu finden.

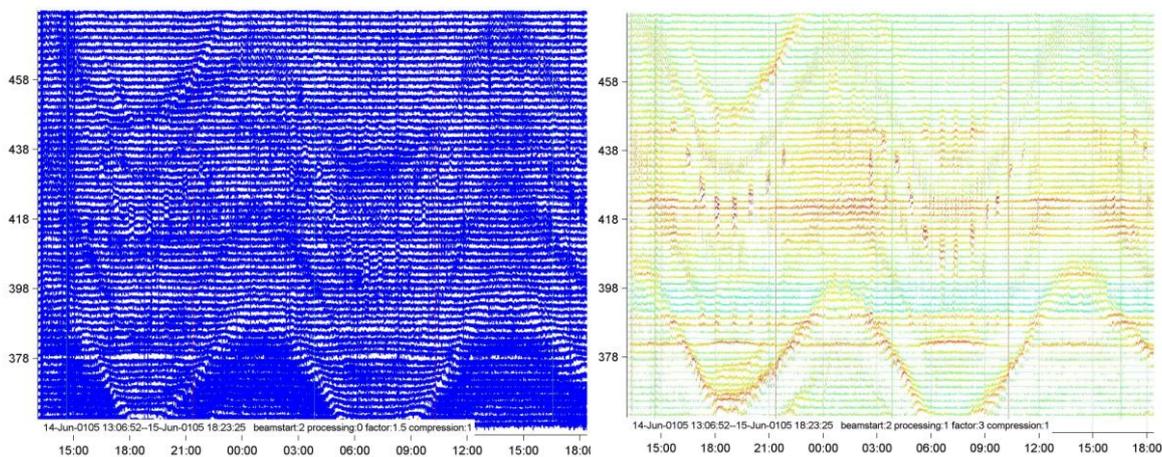


Abb. 8: Vergleich von Rohdaten (links) und gefilterten Daten (rechts). In den gefilterten Daten werden Details sichtbar, die in der Rohdaten Darstellung nicht zu erkennen sind.

Da die Blasendetektion z. T. visuell erfolgte, ist eine entsprechende Visualisierung von entscheidender Bedeutung und konzentrierte sich auf drei unterschiedliche Techniken:

(1) *Videoplots*, in denen die Rückstreustärke aller Zellen des GasQuant Arrays gleichzeitig farbcodiert dargestellt werden, ermöglichen eine sehr schnelle Kontrolle der GasQuant Daten in Zeitraffer. So können z.B. elektrische Störungen entdeckt werden (Abb. 9).

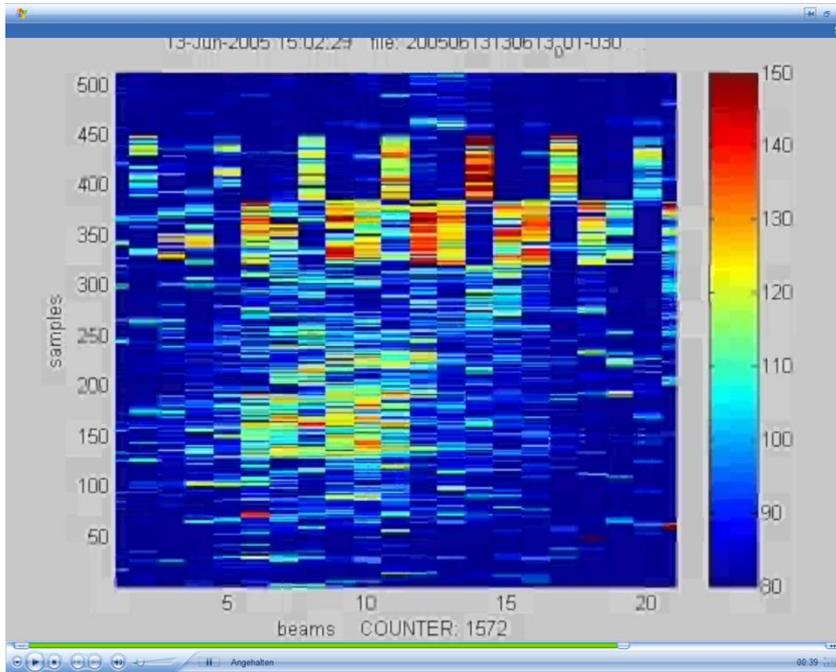


Abb. 9: Momentaufnahme eines GasQuant Videos. Jedes Pixel repräsentiert den momentanen, farbcodierten Backscatter Wert einer einzelnen GasQuant Zelle. Im oberen Bereich sind deutlich Störungen erkennbar.

(2) *Swathplots* Insbesondere in Regionen mit schwankenden Strömungen ist zu erwarten, dass aufsteigende Gasblasen, die einer Punktquelle entspringen, zu unterschiedlichen Zeiten unterschiedliche Bereiche des GasQuant arrays erreichen. Um die räumlich-zeitliche Änderungen der Backscatter Werte benachbarter GasQuant Zellen über die gesamte Messzeit zu erfassen, wurden so genannte swathplots entwickelt (Abb. 11). Hier kann die strömungsbedingte Verdriftung von Gasblasen studiert werden. Die Größe des Blasenversatzes wird von dem resultierenden Geschwindigkeitsvektor einer Gasblase bestimmt, der sich aus dessen Aufstiegs geschwindigkeit und lateraler Drift ergibt (Abb. 10).

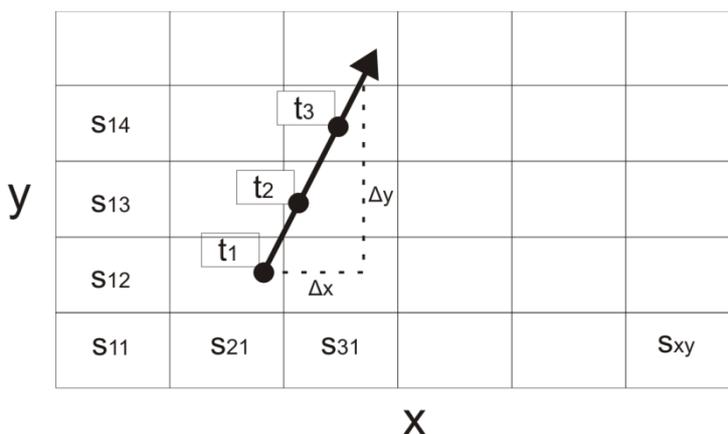


Abb. 10: schematische Skizze des GasQuant Fächers. Δx und Δy bezeichnen den lateralen Versatz von Gasblasen innerhalb der Zeitspanne t_1 und t_3 . Der Pfeil symbolisiert die resultierende Blasendrift.

Mittels ADCP Daten oder Modellrechnungen über das Strömungsregime des Messgebietes kann ein theoretischer Versatz von Gasblasen während eines GasQuant Einsatzes errechnet werden. Stimmen theoretische und ermittelte Verdriftung überein, so ist das Muster eindeutig von aufsteigenden Gasblasen verursacht. Dadurch können Fehl-Echos (z.B. von Fischen) von Blasenechos unterschieden werden.

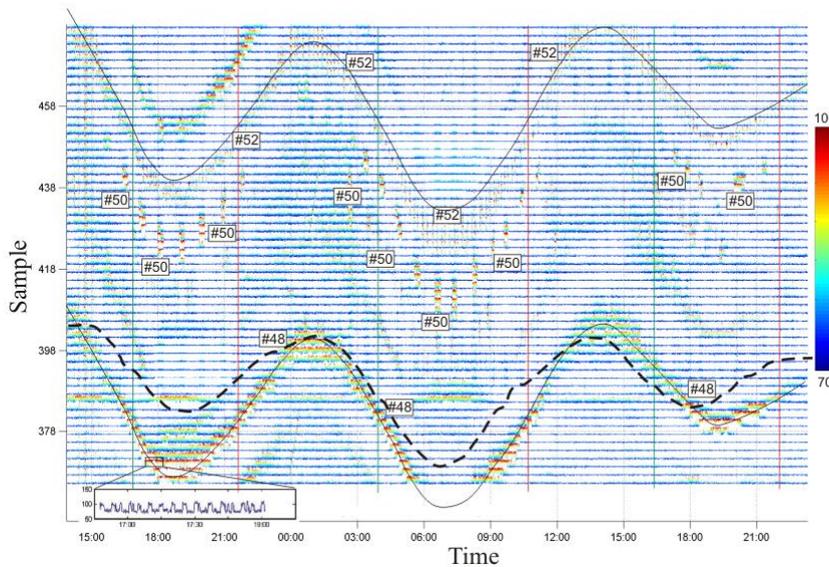


Abb. 11: 60 farbcodierte Gasquant Backscatter Zeitreihen von benachbarten Zellen wurden untereinander geplottet. Der Datensatz umfasst 36h. Jedes wellenförmige Muster resultiert aus erhöhten Backscatter Werten, die von Gasblasen einer einzelnen Gasaustrittsstelle zurückgestreut werden. Die Amplitude des sinus-förmigen Musters wird von der sich ändernden Strömung bzw. dem resultierenden Versatz von aufsteigenden Gasblasen dominiert. Die gestrichelte Linie stellt den theoretischen Versatz von Gasblasen dar und wurde mittels ADCP-Daten errechnet.

(3) Ein interaktives Matlab GUI ermöglicht das 'picken' (Abb. 12a) der über mehrere GasQuant Zellen verteilte Blasen-Signale. So kann letztendlich eine Zeitreihe über die Blasenaktivität einzelner Seeps generiert werden (Abb. 12b). Weitere statistische Auswertungen dieser Zeitreihen ermöglichen Aussagen über zeitlich räumliche Variabilität der Gasaustritte sowie deren Intensität.

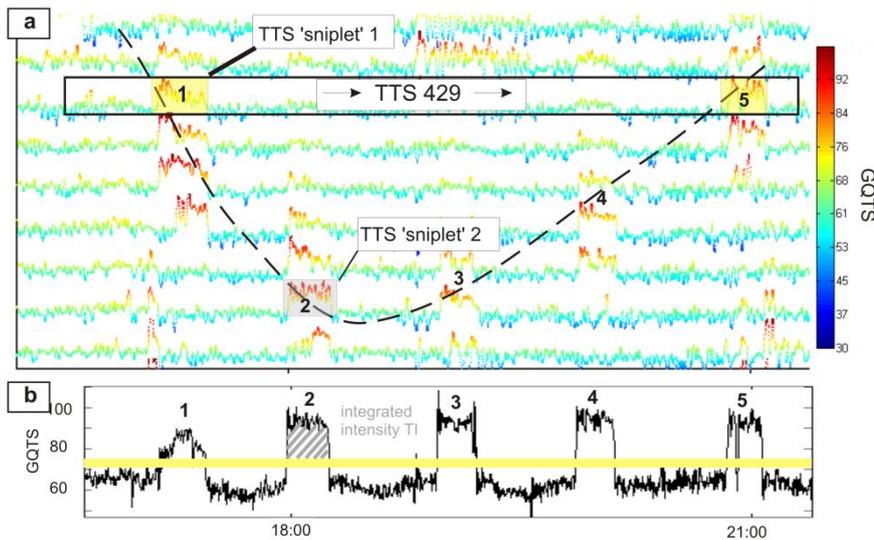


Abb. 12: (a) Datenausschnitt aus Abb. VARIOUS, in dem 5 Gasaustritte nummeriert wurden, die alle einer einzelnen Gasaustrittsstelle entstammen. Anschließende Digitalisierung ('picken') der einzelnen Events ermöglicht ein zusammen führen der Daten, um eine Zeitreihe der Gas Austrittsaktivität eines einzelnen Seep zu erhalten (b)

Wissenschaftliche Ergebnisse

Monitoring der zeitlichen Variabilität des Gasblasenaustritts an Cold Seeps: Das hydroakustische Fächer-System GasQuant

Das in einen Lander integrierte Fächerecholotsystem GasQuant wurde im Rahmen des EU-Projektes CRIMEA auf dem Schelf westlich der Krim, Schwarzes Meer, in einem Gebiet hoch aktiver Gasaustritte eingesetzt (Abb. 13).

Selbst wenn nur einfache Prozessierungs- und Visualisierungsverfahren angewandt werden (moving average als Filter, FFT zur Spektralanalyse, Fächer- und trace-Plots), konnten 17

seeps identifiziert werden, die man in folgende unterschiedliche Aktivitätsmuster einordnen kann,: 1) sporadisch aktiv, mit einem oder mehreren langen Blasenaustritten (bis zu 18 Min.) bzw. unregelmäßig auftretenden kurzen Blasenaustritten (<200 Austritte, < 5% der Beobachtungszeit aktiv), 2) regelmäßig aktive Seeps, im wesentlichen charakterisiert durch kurze Blasenaustrittsphasen von <1 Min. oder Austrittsphasen von mehreren Minuten (200-350 Blasenaustritten oder aktiv in mehr als 20% der Monitoringzeit), 3) häufig aktives Seep mit jedoch manchmal infrequentem Blasenaustritt (>350 Gasaustritte oder >20% der Monitoringzeit).

Die Untersuchung der Variabilität des Gasaustritts der individuellen Seeps als auch des gesamten Seep-Gebietes ermöglicht es, die externen und internen Prozesse, die den Blasenaustritt beeinflussen/steuern, im Detail zu untersuchen.

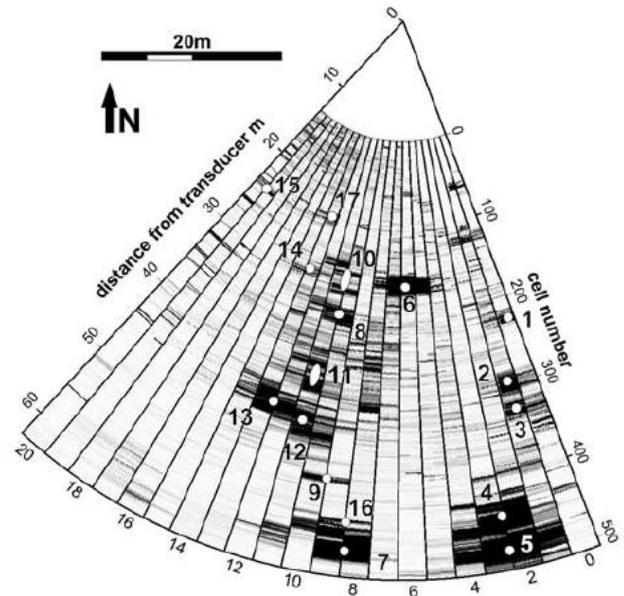
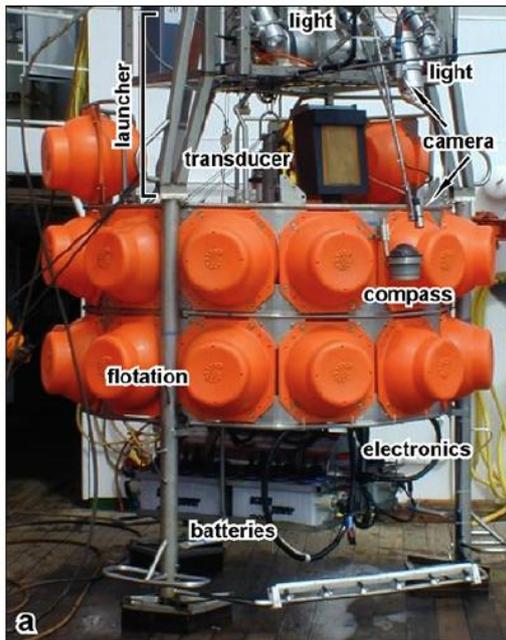


Abb. 13: A. Der fertig montierte GasQuant-Lander mit Launcher zum videogeführten Absetzen am Meeresboden. Im oberen Bereich ist der waagrecht ausgerichtete Transducer, im unteren Bereich die Elektronik im Titanfass zwischen 4 Tiefsee-Batterien zu sehen.

B. GasQuant verfügt über einen horizontal ausgerichteten Fächer (21 beams, Fächerwinkel 63°, Frequenz 180 kHz) und zeichnet Blasen in sonarähnlichen Modus aus großer Entfernung auf, indem es das starke backscatter-Signal auswertet, das entsteht, wenn Blasen durch den Echolotfächer aufsteigen. Alle 17 aktiven cold seeps im Messgebiet (2075 m²) wurden mit GasQuant zeitgleich überwacht.

Keiner der 17 Seeps im Untersuchungsgebiet war permanent aktiv. Für einen seep konnte eine Blasenfreisetzung während 75% der Beobachtungszeit festgestellt werden, für einen weiteres wurde Aktivität während 45% des Monitoringzeitraums nachgewiesen. Bei den verbleibenden Seeps wurden Gasblasenaustritte für <20 % des Beobachtungszeitraums erkannt. Durchschnittlich waren die Seeps nur während 12 % des Monitoringzeitraums aktiv. Diese Werte wirkten sich nachhaltig auf Flussrechnungen aus, wenn diese sich auf wenige, akkurate kurzfristige Messungen stützten. Daher könnten hier Flüsse sowohl stark überschätzt als auch unterschätzt werden. Hoch auflösendes Monitoring während mindestens eines Gezeitenzyklus, wie das mit GasQuant durchgeführte, können dazu beitragen, ein besseres Verständnis von zeitlicher Variabilität bei Gasaustritten zu gewinnen. Daher könnten Fluss-Hochrechnungen im Anschluss dann korrigiert werden, um der tatsächlichen Seep-Aktivität besser Rechnung zu tragen. Diese Ergebnisse wurden von Greinert (2008) mit der Publikationsnr. GEOTECH-245 publiziert.

Nord- und Ostsee (Alkor-Reisen AL259/290)

Die Arbeitsgebiete der Alkor-Reisen AL259 und 290 umfassten natürliche Seep Felder in der Nord- und Ostsee (Fladen Ground, Tommeliten, Gullfaks, Eckernförder Bucht), sowie ein anthropogen verursachtes Blowout. FoM relevante Untersuchungen umfassten CTD Profile mit

anschließender Methanbeprobung auf deren Konzentration und $\delta^{13}\text{C}$ - Isotopie. Zusätzlich kamen akustischen Systeme zur Vermessung des Meeresbodens und zur Gasblasendetektion in der Wassersäule, sowie CH_4 -Messungen mit dem Equilibrator an der Wasser-Atmosphären Grenzschicht zum Einsatz. In allen Arbeitsgebieten konnte anhand stark erhöhter Methanwerte aktives Seeping nachgewiesen werden. Da der GasQuant-Einsatz nur im Tommeliten Gebiet durchgeführt werden konnte, konzentrierten sich nachfolgende Auswertungen auf dieses Gebiet. Zu Beginn wurde der Meeresboden des Tommeliten Felds mit dem mobilen ELAC SEABEAM 1000 (180 kHz) vermessen. Der Meeresboden weist keine Seep typische Vertiefungen (Pockmarks) auf; lediglich leicht erhöhte Backscatter Werte deuten lokale Verhärtungen am Meeresboden an, die von Seep-indikativen, authigenen Karbonaten verursacht sein könnten. Videobeobachtungen deckten stellenweise Bakterienmatten auf, die häufig an starke Methan Austrittsstellen gekoppelt sind. Während der Fächerecholot-vermessung wurde mit dem schiffseigenen Single Beam Echolot EK 60 (38 kHz) Signale aus der gesamten Wassersäule registriert. Im Postprocessing wurden diese Daten weiter untersucht und nach der Methode von Judd et al. (1997) konnten so zahlreiche Flares entdeckt werden. Die Verteilung der Flares konzentriert sich auf zwei Gebiete (Abb. 14) und deckt sich mit früheren Untersuchungen von Hovland und Judd (1988).

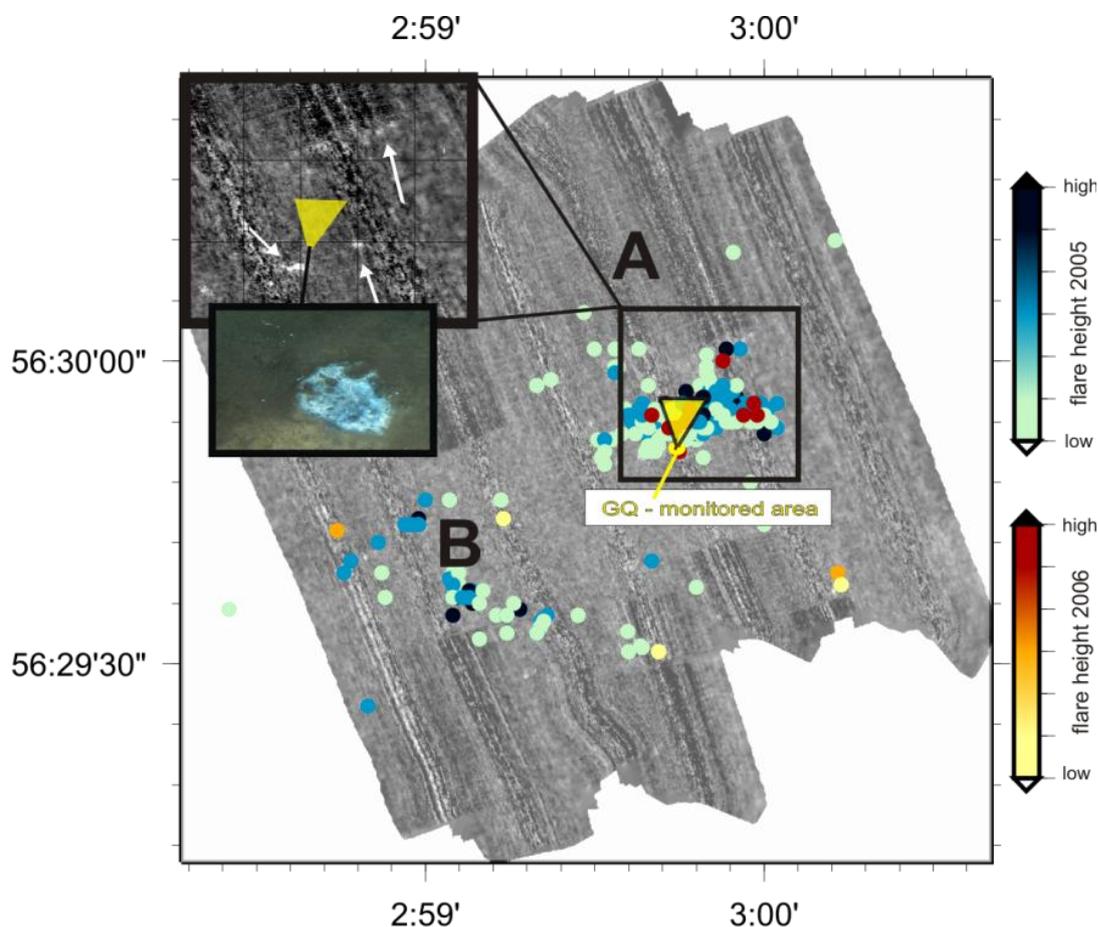


Abb. 14: Jeder farbkodierte Punkt repräsentiert einen Flare, der mit dem EK 60 registriert wurde; grau skalierte Backscatter Werte stammen von den SEABEAM 1000 Anlage. Abhängig von der Aufstiegshöhe wurden Flares in 'low', 'medium' und 'high' unterteilt (<20 m absf: low; 20-40 m: medium; >40 m: high). Innerhalb des GasQuant Gebietes (gelbes Dreieck) wurden während eine JAGO Tauchganges Bakterienmatten entdeckt (Foto).

Das GasQuant System wurde für 36 Stunden im Zentrum der Gasaustritte verankert. Nach intensivem Postprocessing (u.a. swathplots, Abb. 12) konnten in den GasQuant gewonnenen Daten 52 Gasaustrittsstellen anhand eindeutiger Datenmuster (s. Abb. 12) hochauflösend lokalisiert und charakterisiert werden. Die Mehrzahl dieser Punktquellen war während annähernd der gesamten Messzeit aktiv, jedoch wurde eine signifikante Tiden-Abhängigkeit deren Intensität festgestellt (Tab. 1).

Table 1: Seep classification into continuous (by definition continuous means, that seepage is active longer than 70 % of the observation time) and non-continuous gas release types.

Release type	Continuous	Non-continuous			purely tidal (on/off)
		Transient			
		$\Sigma TA < 30\%$	$\Sigma TA > 31-50\%$	$\Sigma TA > 50-70\%$	
Number (% perc.)	41 (67 %)	7 (11 %)	2 (4 %)	1 (5 %)	1 (~1 %)

Spektralanalysen der Seep-Zeitreihen zeigten eine Periodizität, die zwischen 5 und 50 Minuten schwankte (Abb. 15)

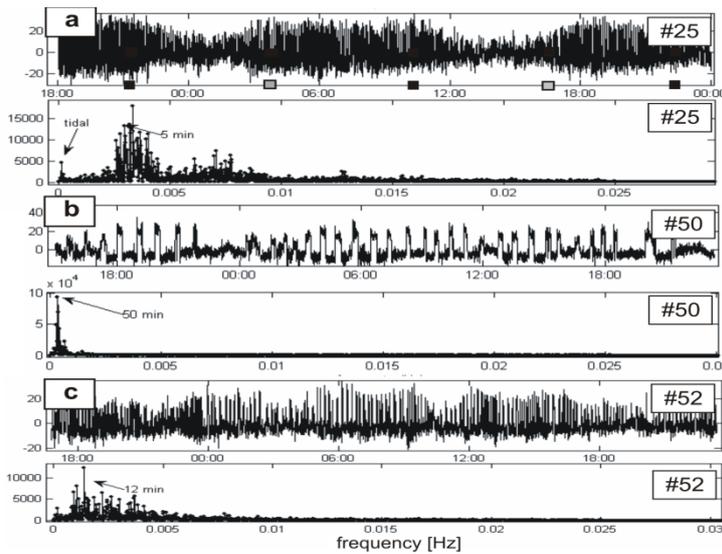


Abb. 15: Zeitreihen und Spektren von drei unterschiedlichen Gasaustrittsstellen (a), (b) und (c). Der cut-off im Frequenzbereich resultiert aus der Tief-Pass Filterung

Je länger der Gasaustritt eines Seeps anhält, desto länger ist die anschließende Pause bis zur nächsten Aktivität (Abb. 16). Dies lässt vermuten, dass sich Gas lokal in einem Reservoir sammelt und nach Erreichen eines kritischen Drucks sich den Weg zur Meeresoberfläche bahnen kann. Eine Abhängigkeit der Seep Austrittsstellen untereinander konnte nicht festgestellt werden.

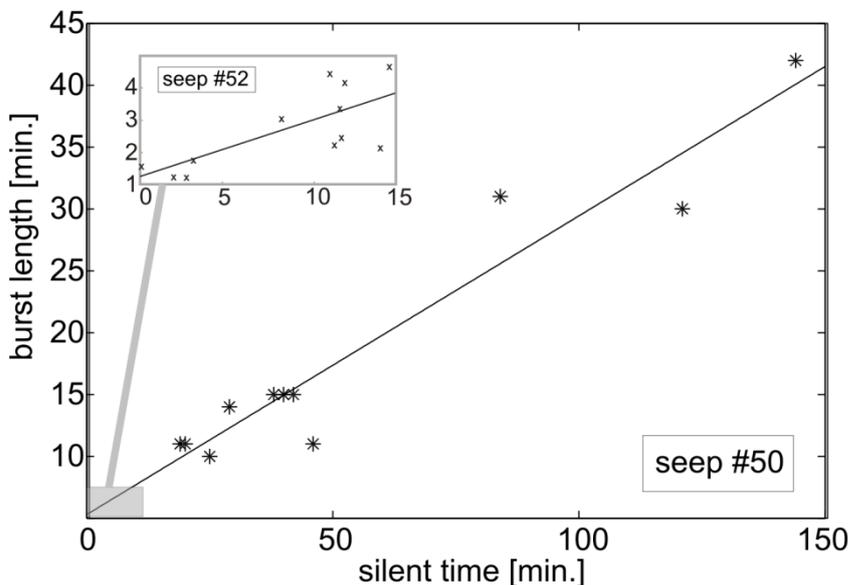


Abb. 16: Vergleich von Länge der Gasblasenaustritte (bursts) und anschließenden Pausen (silent time) zeigt einen linearen Zusammenhang ($y = 0.23 \cdot x + 0.82$).

Durch den Vergleich von vorhergesagten und gemessenen Blasenmustern (Abb. 12) können heftige Gasaustritte (Blowouts), die einen wesentlich höheren Potential besitzen Methan in die Atmosphäre einzutragen (Leifer et al., 2006), ausgeschlossen werden. Die gemessenen vertikalen Methan-Profile unterstützen diese Beobachtung, denn sie zeigen ein stetiges Abklingen der Konzentration mit abnehmender Tiefe. Die Untersuchung bodennaher Wasserproben ergab eine $\delta^{13}\text{C}$ Isotopie von -45 ‰ VPDB und lassen einen thermogenen Ursprung vermuten. Geochemische Analysen und die Anzahl der gefundenen Seeps als auch deren Austrittscharakteristik decken sich sehr gut mit früheren Untersuchungen (Hovland und Sommerville, 1985; Hovland und Judd, 1988; Niemann et al. 2005). U.a. stellt GasQuant damit unter Beweis als effektives Monitoring Tool Gasaustritte mit hoher räumlich-zeitlicher Auflösung erfassen zu können. Genauere Erläuterungen zu den Tommeliten seep Daten können in Schneider et al. (2008) nachgeschlagen werden.

Weitere Resultate:

Die intensive Auseinandersetzung mit dem Multibeam basierten GasQuant System und dem handelsüblichen SEABEAM 1000 führte zu einem tieferen Systemverständnis. Dieses wurde u.a. genutzt, um während der beiden Alkor Reisen das schiffsseitig installierte Multibeam dahingehend zu manipulieren, eher Gasblasen in der Wassersäule zu finden, als den Meeresboden zu kartieren. Insbesondere bei intensiven Gasaustritten wird damit eine Onlinedetektion mit exakter Lokalisation von Gasblasen möglich (Abb. 17)

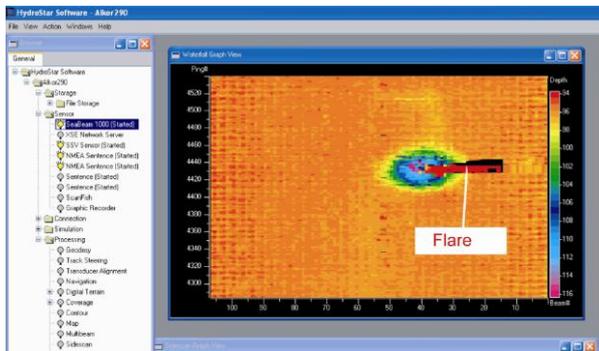


Abb. 17: Hydrostar online Darstellung eines Flares.

Im Postprocessing kann zusätzlich die räumliche Ausdehnung des Gasplumes auskartiert werden (Abb. 18).

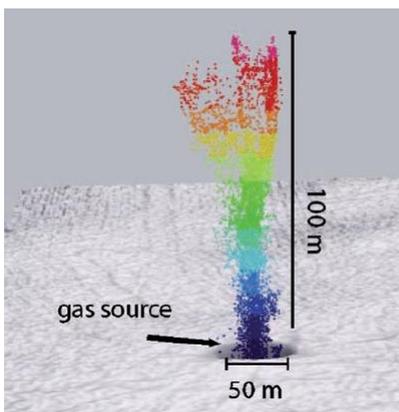


Abb. 18: 3D Visualisierung der Blowout Lokalität nach Postprocessing aus (Schneider von Deimling et al. 2007).

Einzelheiten des Verfahrens können in Schneider v. Deimling et al. (2007) nachgeschlagen werden.

Golf von Cadiz

Die Arbeiten während MSM 1/3 konzentrierten sich auf den Captain Arutyunov Schlammvulkan. Das Gebiet wurde ausführlich akustisch kartiert und mit zahlreichen CTD's und anschließender Wasserbeprobung auf CH_4 (Seep-Aktivität) hin untersucht (Abb. 19)

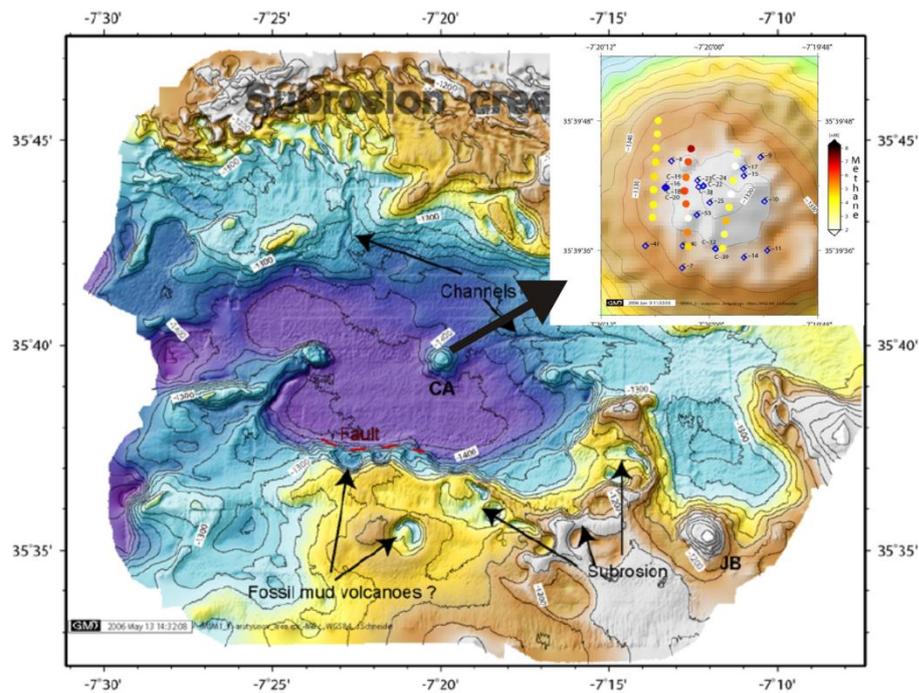


Abb 19: Bathymetrische Karte des Arbeitsgebietes um Captain Arutyunov und Jesus Baraza, die auf der Basis von EM 120 Daten generiert wurde. Der Kartenausschnitt (rechts oben) zeigt das CH₄ Grid, welches wenige Meter über dem Top des Schlammvulkans Captain Arutyunov gefahren wurde.

Nur wenige Meter über der Oberfläche des Schlammvulkans wurde ein Grid abgefahren und die hierbei gemessenen Methankonzentrationen (8 nM) in der Wassersäule unterstützen Ergebnisse von Sommer et al. (subm.), die aktives CH₄-Seeping über dem Schlammvulkan belegen (s. Bericht TP1). Weitere CTD-Profile, die direkt über dem Captain Arutyunov abgeteuft wurden, ergaben Methankonzentrationen von bis zu 40 nM (Abb. 20). Die Methankonzentration nimmt nicht wie erwartet mit der Entfernung zum Meeresboden ab. So konnte ca. 200 m über Captain Arutyunov in der unteren Zunge des sogenannten MOW (Mittelmeer-Ausstrom-Wasser) ein weiterer Methan-Peak von 36 nM aufgespürt werden, dessen Herkunft jedoch unklar bleibt.

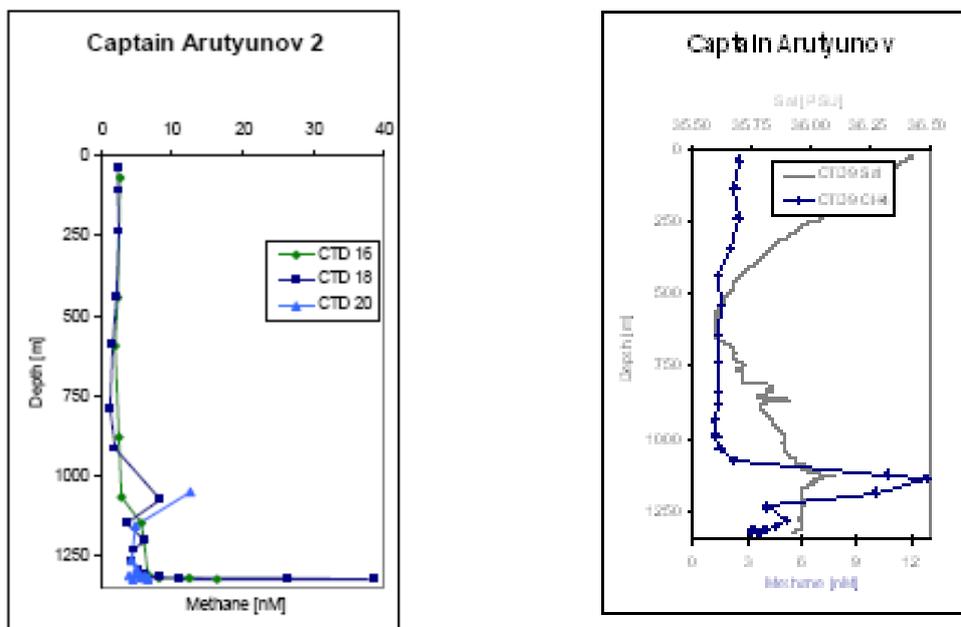


Abb. 20: Vertikalprofile der Methankonzentration über Captain Arutyunov.

Leider konnte das GasQuant System in dieser Tiefe (>1000 m) nicht eingesetzt werden und die Fragestellung, ob Methan gelöst oder gasförmig in die Wassersäule eingetragen wird kann nicht

vollständig beantwortet werden. Fortlaufende Lotungen mit dem schiffseigenen Single-Beam Echolot EA 600 (12 kHz, 38 kHz, 200 kHz) zeigen aber, dass zumindest sporadisch Gasblasen von Captain Arutyunov aufsteigen. (Abb. 21).

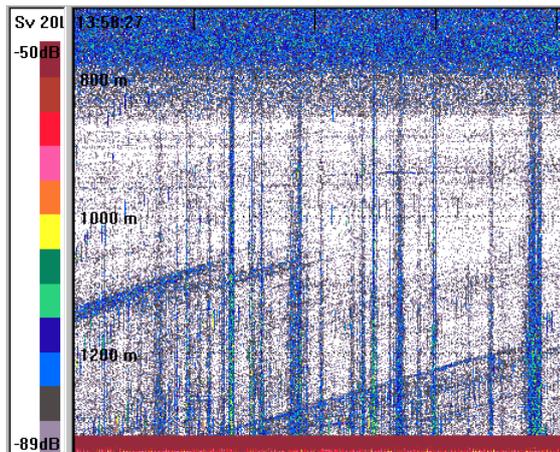


Abb. 21: Backscatterwerte des 38 kHz Signals des EA 600 Single Beam Echolot. Flares zeichnen sich als Geraden mit positiver Steigung ab.

Methanaustritt entlang des Hikurangi Kontinentalrandes von Neuseeland: Geochemische und physikalische Hinweise in Wassersäule, Meeresoberfläche und Atmosphäre

Während einer ersten Forschungsexpedition SO191 zum Thema "Cold Seeps" entlang des Hikurangi Kontinentalrandes wurden Konzentration und Kohlenstoffisotopenwerte von in der Wassersäule gelöstem Methan in den Arbeitsgebieten Rock Garden, Omakere Ridge und Wairarapa gemessen. In allen Gebieten tritt Methan durch aktives Venting aus. Die höchsten Methanwerte (bis 3500 nM) wurden in Wasserproben der Faure Site/Gebiet Rock Garden durch CTD-Wasserprofile gemessen. Am Meeresboden austretende Gasblasen konnten mit einem ROV visuell dokumentiert werden (Linke et al., subm.; Naudts et al., subm.). Aktives Venting geschieht nahezu entlang des gesamten Omakere Ridge (ca. 25km), insbesondere an der Site Bear's Paw, einem auf dieser Expedition entdeckten Seep. Im Gebiet Wairarapa (Abb. 22) wurde ebenfalls ein neuer Seep entdeckt (Tui). Bezüglich des hier untersuchten Methanaustritts muss Tui als die bislang aktivste Site entlang des Hikurangi Margins bewertet werden; die Mehrzahl der Messwerte liegt über 500nM. ADCP-Messungen in Wairarapa belegen, dass die Strömung nach Süden ausgerichtet ist, und verdeutlichen, dass das Auftreten von Blasen mit aufwärts gerichteten Strömungen direkt zusammenhängt. Es konnte gezeigt werden, dass ein Methan-Plume über eine Distanz von 20 km durch Strömung horizontal in der Wassersäule in etwa 700m Wassertiefe verteilt wird. Durch Gebrauch eines Methansensors (METS) konnten Wasserproben punktgenau genommen werden, um an Bord die Methankonzentration zu messen und eine hoch auflösende Wiedergabe der Methanverteilung in der Wassersäule zu liefern (vgl. Abb. 2).

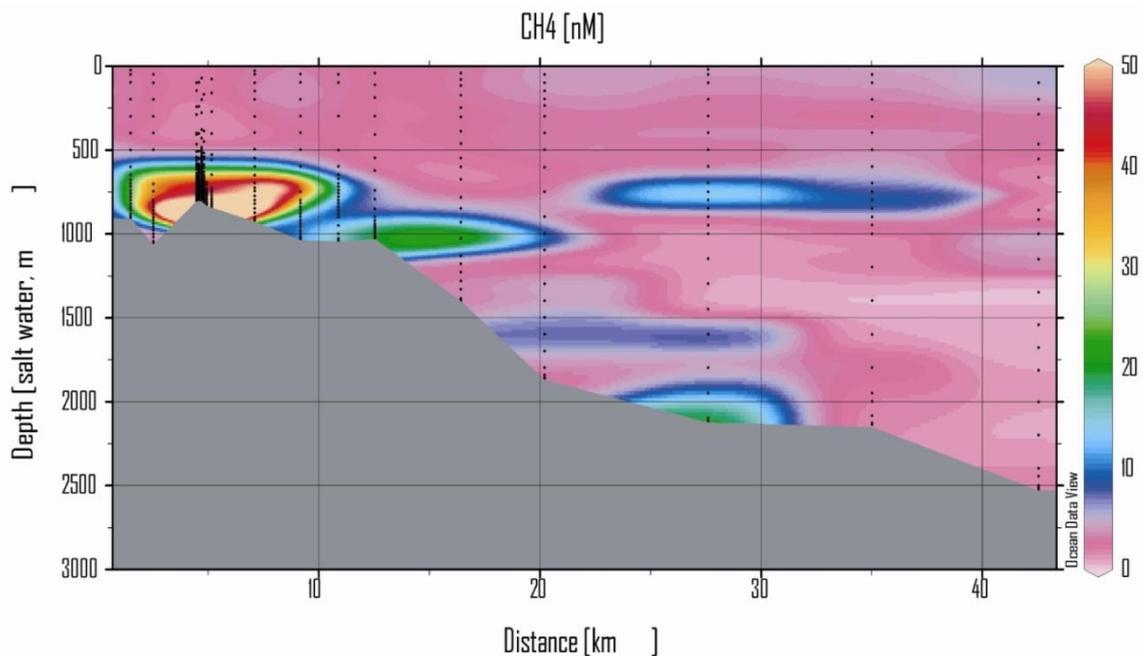


Abb. 22: Profilschnitt der Methankonzentration von 14 CTD-Profilen im Arbeitsgebiet Wairarapa von NNE nach SSW. Deutlich ist der CH_4 -Eintrag des Tui seeps zu erkennen.

Wiederholte Probenahmen mit dem CTD-Kranzwasserschöpfer an demselben Beprobungsort weisen darauf hin, dass der Methanabbau in der Wassersäule bei Konzentrationen <200 nM entlang der Hikurangi Margin in einer Tiefe von 1200 - 550 m zwischen 11 und 19 % per Tag liegt (ca. 38 nM). Es gibt keinen Hinweis darauf, dass am Meeresboden freigesetztes Methan die Wasseroberfläche erreicht und in die Atmosphäre gelangt. Die Untersuchungen zeigten darüber hinaus eine an allen Seep-Sites konsistente Obergrenze für hohe Methankonzentrationen bei 500-550 m Wassertiefe auf (Barriere durch Wasserdichte, maximale Blasenanstiegshöhe). Es wurden auch zahlreiche $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ -Werte (-71 bis -19 ‰, VPDB) gemessen. Die Isotopendaten der Wasserproben mit den höchsten Methankonzentrationen belegen, dass die ursprüngliche, biogene Methanquelle Werte von -68 bis -66 ‰ aufweist. Einfache Raleigh-Fraktionierungsberechnungen machen deutlich, dass aerobe Methanoxidation in der Wassersäule zu den Unterschieden bei Methankonzentration und $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ -Werten entlang des Hikurangi Margins beiträgt.

Die hier zusammengefassten Ergebnisse wurden in einem Manuskript zur Publikation in dem Sonderband Marine Geology eingereicht (Faure et al., subm.). Beiträge zu weiteren Publikationen befinden sich in Vorbereitung.

Referenzen

- Foote, K.G., 1983, Linearity of fisheries acoustics with addition theorems: J. Acoust. Soc. Am., v. 73, p. 1932-1940.
- Judd, A., Davies, G., Wilson, J., Holmes, R., Baron, G., Bryden, I. (1997). Contributions to atmospheric methane by natural seepage on the U.K. continental shelf. Marine Geology: 140, 427-455.
- Leifer, I., B. P. Luyendyk, et al. (2006). Natural marine seepage blowout: Contribution to atmospheric methane. Global Biogeochemical Cycles 20: 1-9.
- Lammers, S. and E. Suess (1994). An improved head-space analysis method for methane in seawater, Mar. Chem., 47, 115-125.

Publikationen

- Greinert, J. and B. Nützel (2004). Hydroacoustic experiments to establish a method for the determination of methane bubble fluxes at cold seeps. Geo. Marine Letters 24: 75-85 (GEOTECH-36).

- Greinert, J. (2008). Monitoring temporal variability of bubble release at seeps: The hydroacoustic swath system GasQuant. *Journal of Geophysical Research* 113(C07048), doi:10.1029/2007JC004704 (GEOTECH-245)
- Nuzzo, M., Hornibrook, E., Hensen, C., Parkes, R.J., Cragg, B., Rinna, J., Schneider von Deimling, J., Sommer, S., Magalhães, V., Reitz, A., Brückmann, W., Pinheiro, L.M. (accepted June 2008). Shallow microbial recycling of deep-sourced carbon in Gulf of Cadiz mud volcanoes. *Geomicrobiology Journal*
- Schneider von Deimling, Brockhoff, J., Greinert, J. (2007). Flare imaging with multibeam sonar systems: Data processing for seep bubble detection. doi:10.1029/2007GC001577 *Geochem., Geophys., Geosyst.* (G3, g-cubed.org) 8(6): 1-7 (GEOTECH-254)
- Schneider von Deimling, J., Greinert, J., Linke, P. (2008). GasQuant - Hydroacoustic monitoring of a natural gas seep field (Tommeliten, North Sea) in: Conference proceedings ICGH, Vancouver.

Submitted:

- Faure K, Greinert J, Schneider v.D., McGinnis DF, Kipfer R, Linke P (subm.) Free and dissolved methane in the water column and the sea surface: Geochemical and hydroacoustic evidence of bubble transport. *Marine Geology (Special Issue)*.
- Linke P, Sommer S, Rovelli L, McGinnis DF (subm.) Physical limitations of dissolved methane fluxes: The role of bottom-boundary layer processes. *Marine Geology (Special Issue)*.
- Naudts L, Greinert J, Poort J, Belza J, Vangampelaere E, Boone D, Linke P, Henriët JP (subm.) Active venting seep sites on the gas-hydrate-bearing Hikurangi Margin, off New Zealand: Visual observations and measurements. *Marine Geology (Special Issue)*.
- Sommer S, Linke P, Pfannkuche O, Schleicher T, Schneider J, Reitz A, Haeckel M, Flögel S, Hensen C (subm.) Sea bed methane emission from the Captain Arutyunov mud volcano (Gulf of Cadiz), a tube worm dominated seep ecosystem. *Marine Ecology Progress Series (GEOTECH-324)*

In preparation:

- Schneider v. Deimling, J., Greinert, J., Chapman, R., Rabbel, W., Linke, P. Natural gas seeps at the Tommeliten Field (North Sea) – high resolution hydroacoustic data yields insight into temporal and spatial variations.

Vorträge / Poster

- Faure, K., McGinnis, D.F., Schneider von Deimling, J., Greinert, J. Submarine flatulence along the Hikurangi margin of New Zealand: Linking geochemical methane anomalies in the water column with hydroacoustic evidence of bubble transport. EGU 2008, Vienna, talk.
- Greinert, J. 27. – 28. October 2005: Annual Symposium NZ Geophysical Society 'Spatial and temporal variability of bubble release at shallow seep sites, Black Sea' Lower Hutt, New Zealand. Poster.
- Greinert, J. 28. – 30. Nov. 2006: 'RV SONNE cruise in 2007 to the Hikurangi Margin: Methane Seepage and Gas Hydrates'. Active Fluid Flow and Deformation Workshop, GNS Science, Lower Hutt New Zealand, Poster.
- Greinert, J. 28. March 2007: SO191 post cruise workshop and public talks. GNS Science Lower Hutt, New Zealand. Organizer, 2 talks.
- Greinert, J. 03. April 2007: 'Gas Hydrates as possible energy resource: What do we know from offshore New Zealand.' Meeting & invited talk at the Ministry of Economic Development, Wellington.
- Greinert, J. 02. May 2007: 'Seeps and associated gas hydrate at the Hikurangi Margin: Overview of the latest results from SO191'. Invited talk at the National Museum TePapa, Wellington.
- Greinert, J. 21. June 2007: New Zealand Geophysical Society; 'Seeps and associated gas hydrate at the Hikurangi Margin: Overview of the latest results from SO191', invited talk.
- Greinert, J. 31. August 2007: 'Seeps and associated gas hydrate at the Hikurangi Margin: Overview of the latest results from SO191'. Invited talk at Geosciences Australia, Canberra, Australia.

- Greinert, J. 26. – 28. September: 'Seeps and associated gas hydrate at the Hikurangi Margin: Overview of the latest results from SO191' 97. Annual meeting of the Geologische Vereinigung, Bremen, Germany.
- Greinert, J. 14. December 2007: 'Monitoring of temporally and spatially transient bubble release and the extrapolation of methane fluxes: Use of hydroacoustic methods in the Black Sea.' Colloquium at NIOZ, The Netherlands, invited talk.
- Greinert, J. 13 April 2008: 'An overview of the latest cold seep research around New Zealand (2006 and 2007): Results of an international collaboration.' EGU 2008, Vienna, talk.
- Greinert, J. 15 April 2008: 'Monitoring of temporally and spatially transient bubble release and the spatial extrapolation of methane fluxes: Use of hydroacoustic methods in the Black Sea.' EGU 2008, Vienna, poster.
- Schneider von Deimling, J. GasQuant - a hydroacoustic gas bubble monitoring system .Vortrag University of Victoria (UVIC), 15.05.2007
- Schneider von Deimling, J., Brockhoff, J., Greinert, J.. Flare imaging with multibeam sonar systems. Poster, International Conference, GV, Bremen, 01.-05.10.2007
- Schneider von Deimling, J., Chapman, R., Greinert, J., Rohde, S., Linke, P.. GasQuant - GasQuant - a hydroacoustic in situ bubble detection system .Poster, International Conference GV, Bremen, 01.-05.10.2007
- Schneider von Deimling, J., Chapman, R., Linke, P., Greinert, J. GasQuant - hydroacoustic evidence for transient gas bubble release at the Tommeliten field (North Sea) . International Conference, Oral presentation, GV, Bremen, 03.10.2007
- Schneider von Deimling, J., Linke, P., Greinert, J., Rehder, G. Fate of Methane. Presentation, CONTROS, Kiel, 26.09.2007
- Schneider v. Deimling, J., Greinert, J, Chapman, R., Gimpel, P., Linke, P., Rabbel, W.: GasQuant - Hydroacoustic Monitoring of a Natural Gas Seep Field (Tommeliten, North Sea), 6th International Conference on Gas Hydrates ICGH, Vancouver, 2008
- Haeckel, M., Berndt, C., Liebetrau, V., Reitz, A., Schneider von Deimling, J., Schönfeld, J., Vanneste, H. Genesis and rates of fluid flow at the Mercator mud volcano, Gulf of Cadiz, Goldschmidt, 2007.
- Sommer S., Pfannkuche O., Linke P., Schneider von Deimling J., Reitz A., Hensen C., Haeckel M. In situ measurement of seabed methane emission from Captain Arutyunov mud volcano (Gulf of Cadiz), Wien, 2007.

Modellierung von Fluidfluss und biogeochemischem Stoffumsatz an Cold Vent Gebieten

Prof. Dr. Klaus Wallmann, Dr. Robin Keir, Dr. Matthias Haeckel, IFM-GEOMAR

Förderkennzeichen: 03G0600D

Laufzeit des Vorhabens: 01.01.2005 – 31.05.2008

1. Aufgabenstellung

In Teilprojekt 5 sollten vorhandene numerische Frühdiagenesemodelle erweitert und angewendet sowie ein mehrdimensionales Modell neu entwickelt werden, um Porenwasser-Austritte und biogeochemische Umsatzraten in Oberflächensedimenten von „cold seeps“ zu verstehen und zu charakterisieren. Im Vordergrund standen die abschließende Auswertung der im Projekt LOTUS gewonnenen Daten aus dem Golf von Mexiko sowie Modellstudien zur mathematischen Beschreibung der physikalischen und biogeochemischen Prozesse durch Gas- und Fluidaustritte an „cold seeps“. Hierbei sollten vor allem die Ausbildung von Fluid-Konvektionszellen, die durch Gasblasenaufstieg in Sedimenten hervorgerufene Porenwasserirrigation und die Beeinflussung der Sedimentporosität bei Gashydrat- und Carbonatbildung untersucht werden.

Um die Ausbreitung von Methan aus „cold seeps“ in der Wassersäule besser zu verstehen, sollte weiterhin ein vorhandenes Wassersäulenmodell weiterentwickelt werden. Hydrodynamische Antriebe aus bereits existierenden ozeanographischen Modellen sowie vorhandene ADCP-Daten dienen diesem neuen Modell als Antrieb. Das gekoppelte Modell erlaubt die Simulation des Methanausstroms aus dem Sediment unter Berücksichtigung der Transporte sowie der biogeochemischen Prozesse in der Wassersäule. Ziel sollte eine verbesserte Abschätzung des Methanflusses aus einem „cold seep“ in die Atmosphäre sein. Schließlich sollten kleine, spezialisierte Modelle entwickelt werden, die es anderen Teilprojekten ermöglichen, ihre Felddaten besser zu interpretieren. Hierzu sollte insbesondere das 1D-Modell C.CANDI so angepasst werden, dass die speziellen Anforderungen und Prozesse in den benthischen Kammern der Lander simuliert werden können.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Im Rahmen des Projektes wurden mehrere Expeditionen zu Gebieten, in denen aktive „cold seeps“ und Methanhydrate vorkommen, durchgeführt und bei denen die geochemischen Probenahmen und Analysen durch TP5 erfolgten. Dies waren im April-Mai 2006 die Expedition MSM1/3 mit FS M.S.MERIAN zu den Schlammvulkanen im Golf von Cadiz und im Februar-März 2007 die Expedition SO191 mit FS SONNE zu den Methanquellen am Hikurangi Margin vor Neuseeland. Außerdem fand im Rahmen des SFB 574 „Fluids and Volatiles in Subduction Zones“ im Herbst 2006 die Expedition M66-2 mit FS METEOR zu Methanquellen vor Costa Rica statt. Die während dieser Ausfahrten gewonnenen biogeochemischen Daten haben neue interessante Erkenntnisse für das geplante Vorhaben erbracht. Insbesondere die auf M66-2 in 2D-Transekten beprobten Sedimente mit Bakterienmatten haben erstmals die notwendigen Porenwasserdaten erbracht, um das Auftreten von kleinräumigen Konvektionszellen bei fokussiertem Fluidfluss zu bestätigen. Damit existierte eine sehr gute Datengrundlage, um das entsprechende numerische Modell validieren zu können. Auch die im Geotechnologien-Projekt METRO durchgeführten Expeditionen zu Hydratvorkommen und „cold vents“ im Schwarzen Meer (TTR-15 mit RV Logatchev im Mai 2005 und M72-3 mit FS METEOR im Mai 2007) haben entscheidende geochemische Daten geliefert, die zum Erreichen der beantragten Ziele in TP5 beigetragen haben. Folgerichtig ist es zu einigen gemeinschaftlichen Veröffentlichungen mit verschiedenen Teilprojekten in METRO gekommen (s. II.1. und II.6.).

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Der zeitliche Ablauf des Projektes differierte nur unwesentlich von dem im Antrag aufgeführten Zeitplan. Der folgende Balkenplan zeigt den tatsächlichen Verlauf der im Antrag definierten Aufgaben (s. auch II.1. dieses Berichts), gegliedert in 2-monatige Intervalle (wie im Antrag):

Aufgaben \ Zeit	2005					2006					2007					2008		
	M-A	M-J	J-A	S-O	N-D	J-F	M-A	M-J	J-A	S-O	N-D	J-F	M-A	M-J	J-A	S-O	N-D	J-F
A. Modellentwicklung																		
B. Simulation Fluidfluss																		
C. Simulation Hydratbildung																		
D. Simulationstools Lander																		
E. Golf von Mexico																		
F. Methan in Wassersäule																		

4. wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Der wissenschaftliche und technische Stand wurde ausführlich im Antrag sowie den Jahresberichten dargestellt. Daher folgt hier nur eine knappe Zusammenfassung.

Obwohl seit langem bekannt ist, dass Fluidausstrom in Sedimenten häufig fokussiert durch Kanäle mit höherer Permeabilität stattfindet (z.B. Moore & Vrolijk, 1992) und es viele Messkampagnen an "cold seeps" in den letzten Jahren gab, war bisher nicht versucht worden, diesem in mehrdimensionalen numerischen Modellen Rechnung zu tragen. Die numerische Modellierung und Auswertung von Daten hat sich meist auf 1-D Simulationen beschränkt, die den Fluidfluss nicht explizit über Druckgradienten und Permeabilitätsverteilungen berechnen, sondern als empirische Konstante vorgeben (z.B. Luff & Wallmann, 2003; Wallmann et al., 1997). Kurz vor und während des Projektes gab es erste Schritte, den Gastransport in Sedimenten als Prozess mathematisch zu erfassen. Es konnte gezeigt werden, dass wachsende Gasblasen sich in unkonsolidierten Sedimenten ihre eigenen Aufstiegswege durch "sediment fracturing" bahnen (Gardiner et al., 1993; Johnson et al., 2004; Boudreau et al., 2005). Es wurde daher versucht, die Erkenntnisse dieser Studien im 3D-Modell der Porenwassergeochemie an Gas-dominierten "cold seeps" umzusetzen. Zudem war bekannt, dass Gasfreisetzungen in sandigen Sedimenten zur Ausbildung von flachen Fluid-Konvektionszellen führen können (O'Hara et al., 1995). Vergleichbare Porenwasserprofile, die Fluidzirkulation in Oberflächensedimenten andeuten, hatten auch wir an Seeps in den vergangenen Jahren beobachtet, eine Prozess-orientierte Auswertung dieser Daten wurde in dieser Projektphase nun realisiert.

Außerdem hat insbesondere unsere Arbeitsgruppe in den vergangenen Jahren grundlegende Arbeiten zur biogeochemischen Kopplung von "cold seeps" und assoziierter Fauna durchgeführt. Die wichtigsten Prozesse hierbei sind der Einfluss von Ausstromintensität auf die Habitate (z.B. Bohrmann et al., 2000; Sommer et al., 2006), die anaerobe Methanoxidation (z.B. Suess et al., 1985; Boetius et al., 2000; Luff & Wallmann, 2003), die Bildung und Quantifizierung von Gashydraten in den Oberflächensedimenten (z.B. Haeckel et al., 2004) sowie die authigene Karbonatbildung (z.B. Luff & Wallmann, 2003; Luff et al., 2004). Diese Studien haben wir auch in dieser Projektphase weiterverfolgt und auf Daten aus neuen Arbeitsgebieten weltweit untersucht (z.B. Golf von Cadiz, Hikurangi Margin vor Neuseeland). Während des Projektes wurden keine bekannten Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte benutzt.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Neben der engen Zusammenarbeit mit den anderen Teilprojekten, unter anderem während der gemeinsamen Expeditionen MSM1/3 in den Golf von Cadiz und SO191 zum Hikurangi Margin vor Neuseeland, gab es auch eine intensive Zusammenarbeit mit dem Geotechnologien-Projekt

METRO, insbesondere TP4 in unserer Arbeitsgruppe, und diverse Kooperationen mit anderen Instituten im In- und Ausland:

a) National:

- RCOM, Bremen, Prof. Bohrmann: Karbonat-Isotopie, Kartierung Gasaustritte an Seeps im Schwarzen Meer
- BGR, Hannover, Dr. Schwalenberg: Elektromagnetik (CSEM) zur Gashydratquantifizierung am Hikurangi Margin vor Neuseeland

b) International:

- Dalhousie University, Halifax, Kanada, Prof. Boudreau: Gasblasentransport durch Sedimente
- KNAW-NIOO, Yerseke, Niederlande, Prof. Middelburg, Dr. Meysman: Benutzung der Software COMSOL Multiphysics zur 2/3D-Transport-Reaktions-Modellierung
- NOC, Southampton, Großbritannien, Dr. Heeschen: Methan- und Gashydrat-Quantifizierung an Autoklav-Kernen aus dem Golf von Mexico und dem Schwarzen Meer, 4-monatige Ausbildung einer Doktorandin des NOC (Frau Vanneste) in numerischer Transport-Reaktions-Modellierung am IFM-GEOMAR (Finanzierung durch ein DAAD-Stipendium)
- NOC, Southampton, Großbritannien, Dr. Berndt: Geologie und Geophysik des Mercator-Schlammvulkans im Golf von Cadiz
- GNS, Wellington, Neuseeland und RCMG, Gent, Belgien, Dr. Greinert: Geochemie der Sedimente am Hikurangi Margin vor Neuseeland

II. Eingehende Darstellung

1. der Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

A. Weitere Entwicklung numerischer Modelle

Im Rahmen des Projektes wurden 2 grundlegend neue Entwicklungen zur Transport-Reaktions-Modellierung in 2 bzw. 3 räumlichen Dimensionen vorgenommen: zum einen die Weiterentwicklung eines Modells zum Gasblasentransport in Oberflächensedimenten (TUBE) und zweitens die Neuentwicklung eines Modells zu fokussiertem Fluidfluss an „cold seeps“.

Methangasventing – Modell TUBE:

Von der angedachten Erweiterung des 1D-Modells C.CANDI (Luff et al., 2001) auf 2 bzw. 3 räumliche Dimensionen wurde Abstand genommen, da von Herrn Haeckel das numerische 3D-Reaktions-Transport-Modell TUBE in das Projekt gebracht wurde. Dieses Modell wurde zur Untersuchung von Gasblasen-induzierter Irrigation von Porenwasser entwickelt und konnte leicht angepasst werden, um die Porenwasserdaten von „cold seeps“ zu simulieren, die durch den Austritt von Methangas dominiert sind und wenig bis keinen Einfluss von Fluidfluss zeigen. Beispiele solcher Seeps existierten aus dem Okhotskischen Meer und wurden nun mit diesem Modell quantitativ ausgewertet. Der numerische Code von TUBE enthält einen Algorithmus, der zum Lösen von transienten 2D bzw. pseudo-3D-Differenzialgleichungen optimiert ist (Melgaard und Sincovec, 1981). Dieser Algorithmus ist etwa 100 bis 1000 mal schneller als der 1D-Algorithmus in C.CANDI, wenn dieser auf mehrdimensionale Probleme angewandt wird. TUBE besteht aus 2 Domänen, dem Aufstiegskanal der Gasblasen im Vent und dem benachbarten Sediment (Abb. 1). Für jede Porenwasser-Spezies wird in jeder Domäne die folgende partielle Differentialgleichung mit Hilfe eines finiten Differenzenschemas gelöst:

$$\frac{\partial \phi C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi D_x' \frac{\partial C}{\partial x} - u_x \phi C \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\phi D_r' r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \sum_j \phi R_j$$

mit C = gelöste Konzentration, D = molekularer oder Eddy-Diffusionskoeffizient, u = Advektion, R = diagenetische Reaktionen, Φ = Porosität, t = Zeit, x = Sedimenttiefe, r = radialer Abstand zum Zentrum des Fluid- bzw. Gasblasen-Kanals.

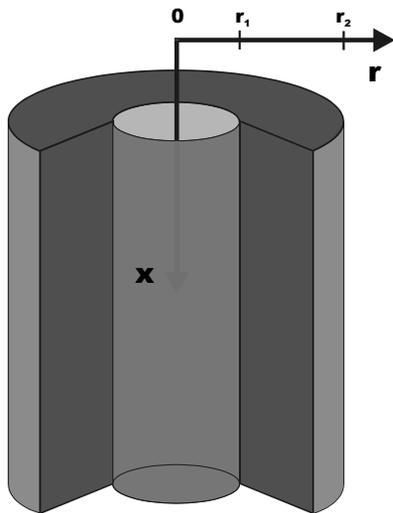


Abb. 1: Zylindergeometrie des numerischen Modells TUBE. Innere Domäne: Gasblasen-Kanal mit Radius r_1 ; äußere Domäne: umgebendes Sediment der Dimension $2(r_2-r_1)$.

Die Simulationen zeigten, dass Mischungskoeffizienten von mehr als $1 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{a}$ und ca. 4 Gaskanäle pro m^2 notwendig sind, um die Bodenwasser-Konzentrationen effektiv in Sedimenttiefen von 300 cm zu mischen. Abbildung 2 zeigt beispielhaft die zeitliche Entwicklung eines NH_4^+ -Profils für den kontinuierlichen Ausstrom von Gasblasen mit einem Durchmesser von 2 cm, einem Kanal-Abstand von 18 cm und einem Mischungskoeffizienten von $5 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{a}$. Im gewählten Szenario wäre ein Gasblasenaufstieg über 1 Jahr ausreichend, um die beobachteten Porenwasserdaten erklären zu können, wobei nur die radial gemittelten Konzentrationen betrachtet werden. Die Modellanalyse zeigt ebenfalls, dass die Porenwässer nahe des Gasblasenkanals schon nach wenigen Tagen einen entsprechenden Mischungseffekt zeigen. Die Mischung ist also nicht nur eine Funktion der Zeit, sondern auch des radialen Abstandes zum Gasblasenkanal. Es wurden daraufhin Modellsimulationen zum Mischungseffekt als Funktion des Abstandes der Kanäle, des Mischungskoeffizienten und des zeitlich variablen Gasflusses im Sediment durchgeführt. Die Modellsimulationen zeigen zudem, dass die gemessenen Porenwasserprofile weit mehr als 10 Jahre lang erhalten bleiben, nachdem ein Gasblasenaustritt versiegt. Dies ist in der im Vergleich zur Eddy-Diffusion 3 bis 6 Größenordnungen geringeren molekularen Diffusion begründet. Auf der Basis aller durchgeführter Modellsimulationen (ca. 2300) wurde abschließend ein Methanfluß durch Gasblasentransport im betrachteten Ventgebiet von $3 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^6 \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ a})$ abgeschätzt.

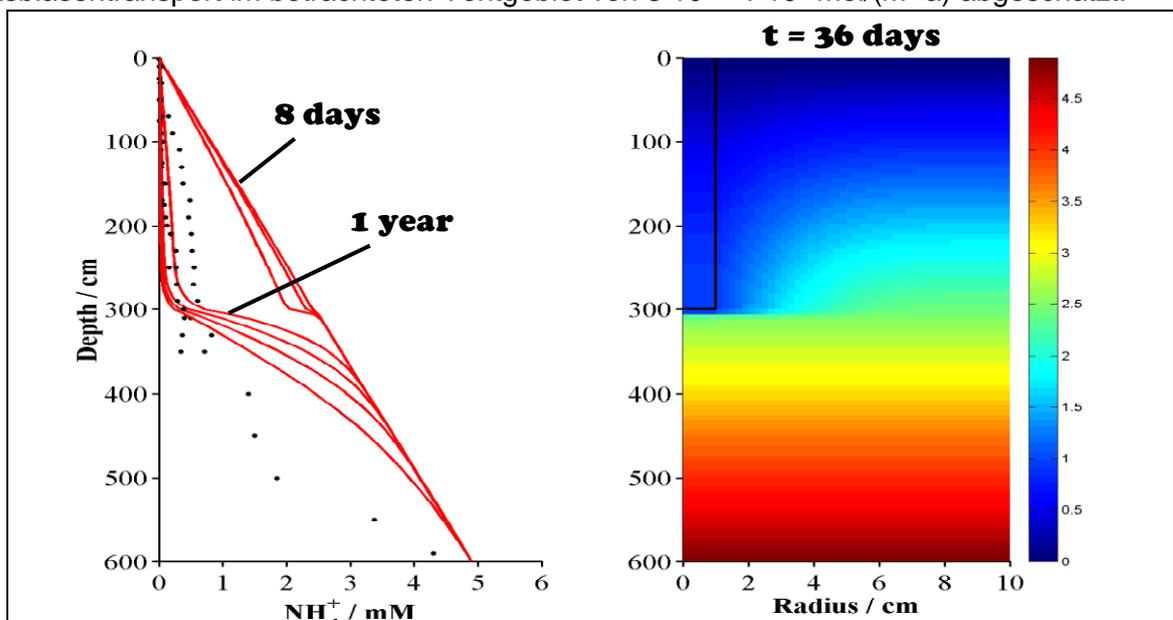


Abb. 2: Mischungseffekt im NH_4^+ -Konzentrationstiefenprofil hervorgerufen durch aufsteigende Gasblasen. Links: radial gemittelte Konzentrationen aus Modellrechnungen nach verschiedenen Zeiten (Linien) im Vergleich zu gemessenen Daten (Punkte) in Kernen aus dem Okhotskischen Meer (GE99 24-2, GE99 27-2, GE99 29-3). Rechts: 2D Modell-Resultate nach 36 Tagen. Mischungskoeffizient: $5 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{a}$, Radius Gasblasenkanal: 1 cm, Abstand Kanäle: 18 cm.

Modell zu fokussiertem Fluidfluss:

Die Simulation von fokussiertem Fluidfluss an Seeps, die zur Ausbildung von kleinskaligen Konvektionszellen führen kann, erfordert die Berechnung des 2/3D-Geschwindigkeitsverteilung der Fluidadvektion anhand der Druckverteilung. Dies wird durch das Gesetz von Darcy ausgedrückt:

$$u = \frac{\kappa}{\eta} \nabla p$$

mit κ = Sediment-Permeabilität, η = Fluidviskosität, ∇p = räumlicher Druckgradient.

Diese Geschwindigkeitsverteilung ist über die allgemeine Transport-Reaktions-Gleichung an die Diffusion und Reaktionen gekoppelt. Für gelöste Substanzen lautet diese Gleichung:

$$\nabla_i (\phi C) = \nabla(\phi D \nabla C - \phi u) + \sum(\phi R)$$

mit C = gelöste Konzentration, D = effektiver Diffusionskoeffizient, u = Advektionsgeschwindigkeit, R = diagenetische Reaktionen (z.B. AMO), ϕ = Porosität.

Um diese Kopplung effektiv umzusetzen und in Zukunft auch kompliziertere Geometrien von Fluidkanälen leichter simulieren zu können, wurde die kommerzielle Software „Comsol Multiphysics“ angeschafft. Diese Software erlaubt es, graphisch eine beliebige Geometrie als Gitter zu definieren. Die Differentialgleichungen des Transport-Reaktions-Problems werden dann auf diesem Grid mit Hilfe der Methode der finiten Elemente (FEM) diskretisiert und gelöst. Als Datengrundlage der Simulationen dienen mehrere von uns gewonnene Datensätze an Bakterienmatten von „cold seeps“, die in wenigen Zentimetern Sedimenttiefe Stoffkonzentrationen zeigen, die wieder auf den Bodenwasserwert zusteuern. Einen sehr guten Datensatz hierzu konnten wir auf der Expedition M66-2 gewinnen. Mithilfe eines ROV konnten die Sedimente in mehreren Transekten diagonal über Bakterienmatten beprobt werden. Abbildung 3 zeigt ein solches Beispiel vom ROV-Tauchgang 76: Die Sulfatkonzentrationen nehmen zunächst rapide ab, aufgrund von anaerober Methanoxidation (AMO), im Zentrum der Bakterienmatte steigen sie unterhalb von 10 cm Sedimenttiefe jedoch wieder an. Andere im Porenwasser gelöste Substanzen, wie Cl, Br, H₂S, Alkalinität, NH₄, PO₄ und SiO₄, zeigen ein komplementäres Verhalten. Da alle diese Substanzen betroffen sind, ist ein physikalischer Prozess am wahrscheinlichsten.

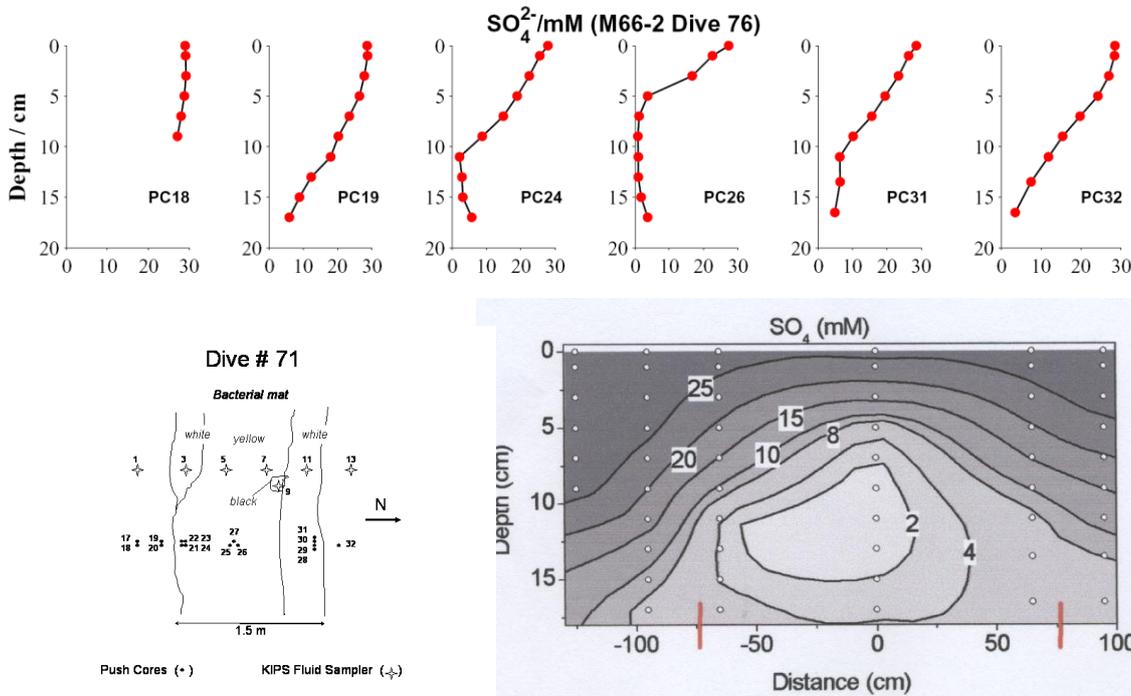


Abb. 3: Sulfatprofile in Push-Cores (oben) genommen in einem diagonalen Schnitt über eine Bakterienmatte an einem Cold Vent (links unten) und 2-D Darstellung der Messwerte (rechts unten), rote Striche markieren die Ausdehnung der Bakterienmatte.

Eine Möglichkeit ist, dass das aufsteigende Fluid zur Ausbildung einer Konvektionszelle führt, also Bodenwasser in das den Fluidkanal umgebende Sediment eindringt. Diese Theorie wurde mit dem gerade beschriebenen numerischen Modell untersucht. Die Simulationen zeigten, dass die beobachteten Porenwasserprofile (Abb. 4) mit sinnvollen Eingabeparametern annähernd reproduziert werden können (Abb. 5). Im gezeigten Beispiel strömt das Fluid mit einer Geschwindigkeit von 100 cm/a aus dem zentralen Kanal, während im Sediment Methan mit einer mittleren Advektionsrate von 3 cm/a aus tieferen Sedimentschichten angeliefert wird. Dieses Methan reagiert mit dem Sulfat im Porenwasser (AMO) mit einer kinetischen Konstanten von 1 mM a^{-1} . Die Bakterienmatte hat in der Simulation eine radiale Ausdehnung von 50 cm, die gesamte Modelldomäne eine Ausdehnung von $300 \times 300 \text{ cm}^2$ (dargestellt ist nur ein Ausschnitt von $65 \times 90 \text{ cm}^2$).

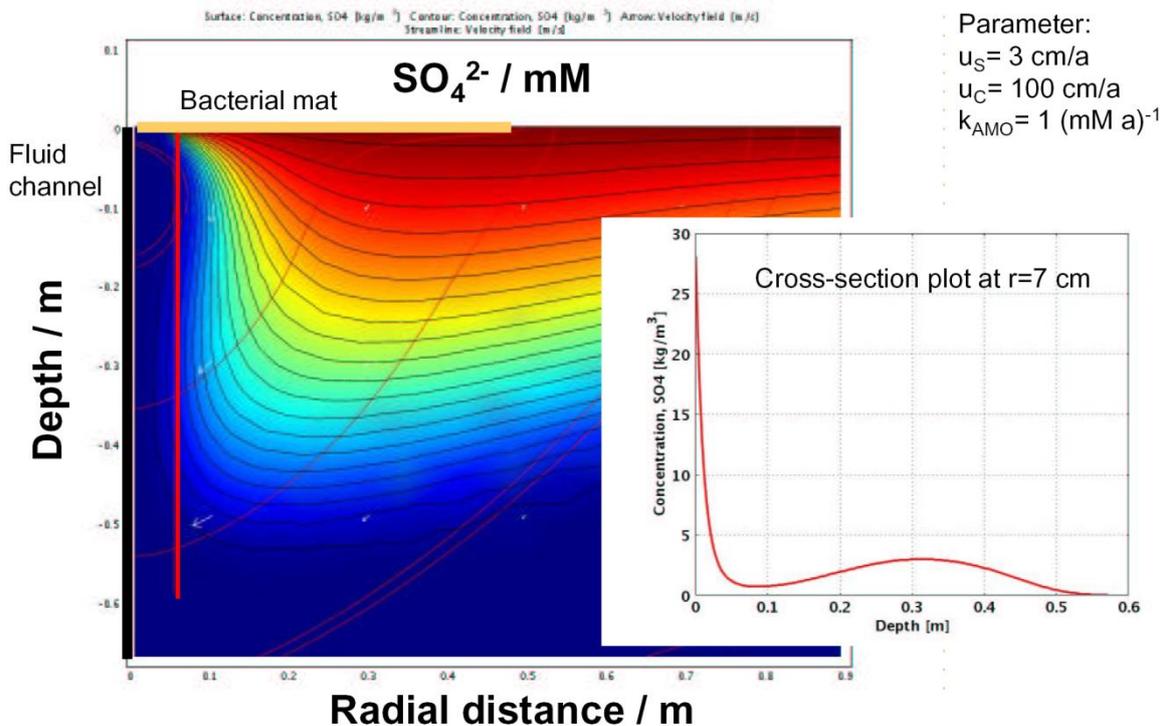


Abb. 4: Links: Modellierter 2D-Verteilung der Sulfatkonzentrationen (blau=0 mM; rot=28 mM) unterhalb einer Bakterienmatte bei Fluidfluss durch einen zentralen Fluidkanal und anaerober Methanoxidation (AMO) im Sediment. Rechts: 1D-Konzentrations-Tiefenprofil von SO_4 in 7 cm radialem Abstand vom Fluidkanal.

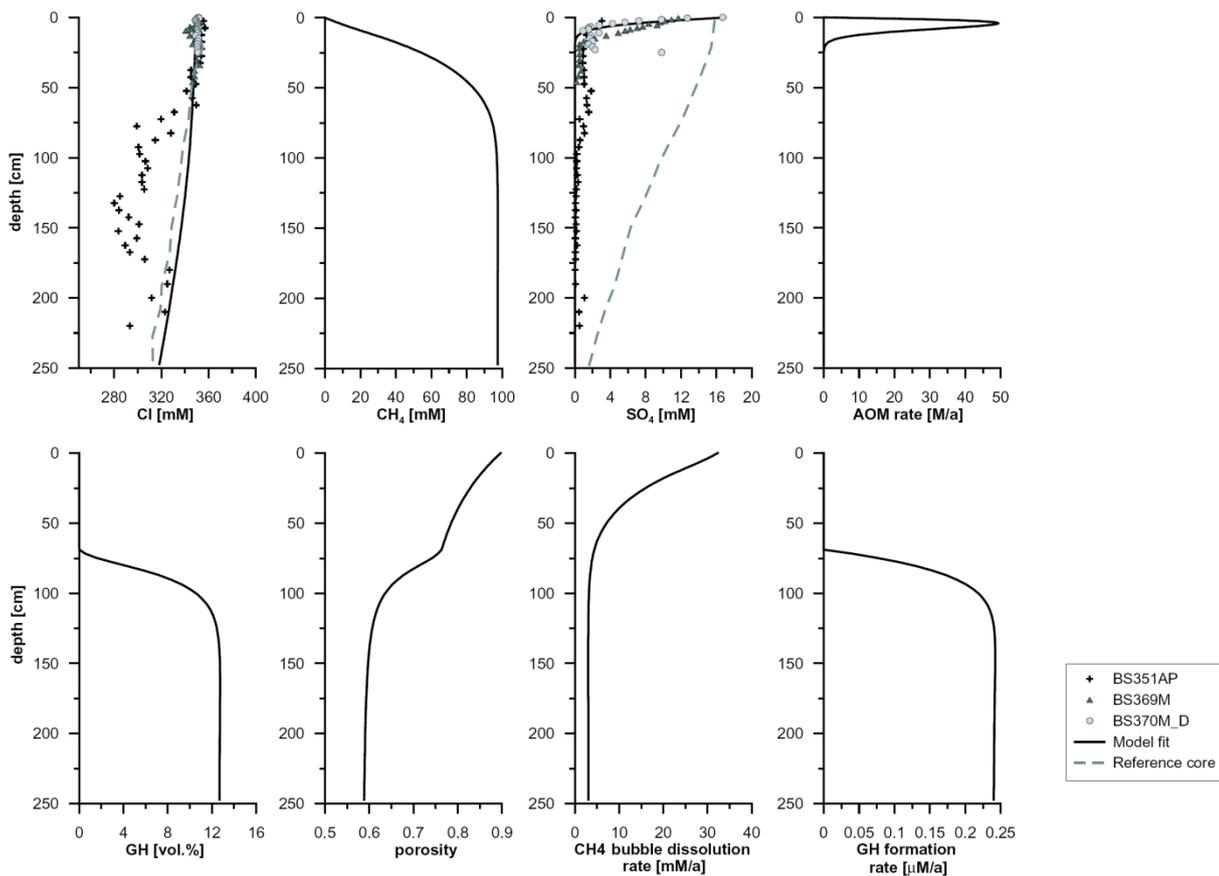


Abb. 5: Ergebnisse der numerischen Simulation von Porenwasserdaten des Batumi Seep-Gebietes mittels des 1-D Transport-Reaktionsmodells (durchgezogene Linien). Dargestellt sind auch die gemessenen Cl und SO_4^{2-} Konzentrationen in ausgewählten Kernen. Die Referenzsituation außerhalb des Seep-Gebietes ist als gestrichelte Linie dargestellt.

B. Modellierung der Effekte fokussierten Fluidflusses und Sedimentfracturings auf die Funktionsfähigkeit des benthischen Filters

Die Modellentwicklung und Simulationen von fokussiertem Gasblasenaufstieg in Sedimenten (Modell TUBE) wurde unter Punkt A dargestellt. Die Ergebnisse wurden 2007 in der internationalen Zeitschrift „*Geochimica et Cosmochimica Acta*“ veröffentlicht (Haeckel et al., 2007). Dieses numerische Modell wurde auch benutzt, um anhand der auf der Expedition SO191 gewonnenen Daten die Methanmengen am Hikurangi Margin, Neuseeland, abzuschätzen. Auch hier deuten die Porenwasserdaten auf ein Ventsystem hin, das von Methanentgasung und weniger durch Fluidfluss dominiert wird. Ein Manuskript wurde im Rahmen des geplanten Sonderbands in der internationalen Zeitschrift „*Marine Geology*“ eingereicht. Die unter Punkt A beschriebenen 2/3D-Simulationen zu fokussiertem Fluidfluß wurden unter Verwendung der auf der Expedition M66-2 (Costa Rica) gewonnenen Porenwasserdaten durchgeführt. Erste Ergebnisse dieser Studie wurden auf der Goldschmidt Conference 2008 vorgestellt, eine Sensitivitätsanalyse der Modellparameter wird derzeit fortgeführt. Eine Veröffentlichung der Ergebnisse ist Anfang 2009 geplant.

C. Simulation der Rückkopplungen zwischen Hydratbildung, Carbonatausfällung und Fluidfluss

In Zusammenarbeit mit den TP1 und TP4 des Geotechnologien-Projektes METRO wurden Daten des Batumi Seep-Gebietes im Schwarzen Meer ausgewertet. Hierzu wurde ein vorhandenes Modell zur Hydratbildung (Haeckel et al., 2004) um Prozesse, wie die anaerobe Methanoxidation (AMO), erweitert. In diesen Modellstudien wird der Einfluss von Fluidfluß sowie Gasblasenaufstieg und -auflösung auf die Bildung von oberflächennahen Gashydraten untersucht. Die Gashydrate füllen dabei den Porenraum und verringern die Permeabilität der Sedimente. Die numerischen Simulationen liefern auch eine Quantifizierung der gebildeten Gashydrate (Abb. 5), die dann mit den aus Porenwasser-Chlorid-Anomalien berechneten

Gashydratmengen (Abb. 6, Daten von METRO-TP4) und Entgasung von gewonnenen Autoklav-Kernen (METRO-TP1) verglichen werden.

Alle drei, unabhängigen Methoden liefern ähnliche Methanhydratkonzentrationen von 10-15 Vol% im Sediment. Diese Arbeiten haben zu 2 Veröffentlichungen geführt, eine wurde bei der internationalen Zeitschrift „Geophysical Research Letters“ eingereicht (HEESCHEN et al., submitted), die zweite ist innerhalb der Conference Proceedings der ICGH 2008 erschienen (Haeckel et al., 2008). Eine dritte Veröffentlichung zur Flächenbilanzierung des Methanaustritts im gesamten Batumi-Seegebiet ist in Vorbereitung (Kooperation mit METRO-TP4).

Zusätzlich wurden die auf MSM1/3 im Golf von Cadiz gewonnenen Daten ausgewertet. Der Schwerpunkt lag hier auf der Untersuchung des Ursprungs der Fluide der Schlammvulkane und der Quantifizierung des Fluid- und Methanflusses. Letzteres erfolgt erstmals mittels Kopplung der geochemischen 1-D Daten und flächiger Datensätze, wie geophysikalischen Backscatterkarten und CTD-Daten von Videoschlitteneinsätzen. Die Herkunft und Genese der Schlammvulkane im Golf von Cadiz ist sehr komplex und konnte insbesondere durch Untersuchung der Li-Isotopie der Fluide aufgeklärt werden. Hierzu ist ein Artikel bereits eingereicht worden (Scholz et al., submitted) und 2 weitere Manuskripte sind in Vorbereitung.

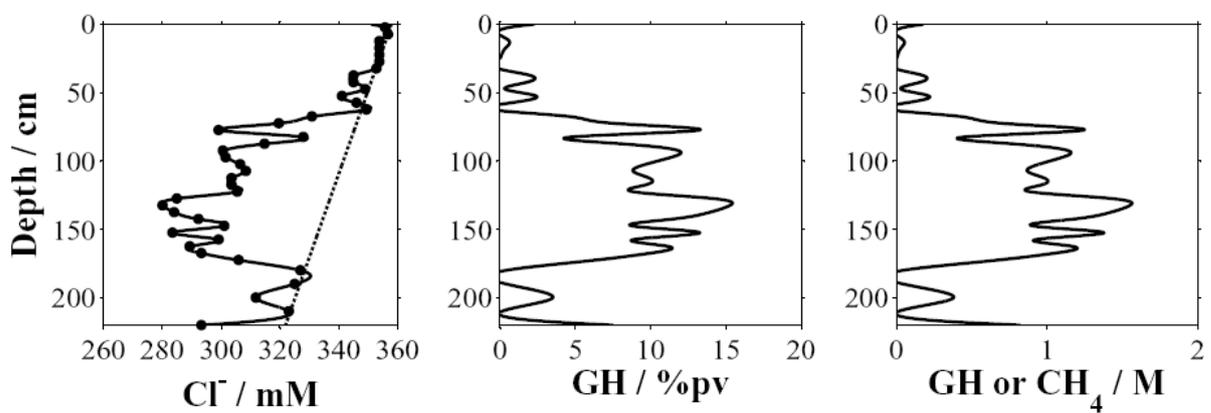


Abb. 6: Chlorid-Konzentrationen im Sediment des Autoklavkolbenlots BS 351 DAPC (links, fette Punkte) und daraus berechnete Methanhydratverteilung im Kern in Vol% Sediment (Mitte) sowie molarer Konzentration (rechts). Die gepunktete Linie (links) stellt das numerisch modellierte in situ Cl⁻-Profil dar.

D. Simulation des biogeochemischen Umsatzes in benthischen Kammersystemen

Die entsprechenden Modelle wurden entwickelt und zur Simulation der Datensätze von TP1 bereitgestellt. In Zusammenarbeit mit TP1 erfolgte die Auswertung der auf MSM 1/3 im Golf von Cadiz und auf SO191 am Hikurangi Margin, Neuseeland erhobenen Porenwasser-Daten der Landereinsätze. Die Einzelheiten sind im Bericht von TP1 zusammengefasst. Die Ergebnisse wurden in mehreren Artikeln veröffentlicht bzw. eingereicht.

E. Simulation von Fluidfluss und biogeochemischem Umsatz in Sedimenten aus dem Golf von Mexiko

Im Rahmen der Expedition SO174 wurde ein umfangreicher Porenwasserdatensatz für den Green Canyon Block des nördlichen Golfs von Mexiko gewonnen. Die meisten Proben wurden in den Gebieten GC185 (Bush Hill) in 540 m Wassertiefe und GC415 in 950-1050 m Wassertiefe gewonnen. Bush Hill wird als ein den Meeresboden durchbrechender Schlamm diapir oder ruhender Schlammvulkan interpretiert (Neurauter & Bryant, 1990; HH. Roberts, pers. comm. 2002 in Milkov & Sassen, 2003) und GC415 als eine Lokation an der sowohl Öl als auch Gas ausströmt (Bohrmann & Schenck, 2004); beide Lokationen enthalten oberflächennah Gashydrate und die Sedimentoberfläche ist von chemosynthetischen Organismengruppen besiedelt. Obwohl die beiden Untersuchungsgebiete weniger als 1 Längengrad voneinander entfernt sind, weisen sie eine auffällig unterschiedliche Porenwasserzusammensetzung und -isotopie auf. Das auffälligste Merkmal beider Regionen ist der zunehmende Cl⁻-Gehalt mit der Sedimenttiefe. Die Untersuchung der Elementverhältnisse als auch der Isotopenfraktionierung hat ergeben, dass die stark salinen Porenfluide von GC415 ihren Ursprung in der Auflösung von Halit (Steinsalz) haben, mit einem Na/Cl-Verhältnis von 1.0. Die weniger stark salinen Fluide der Bush Hill Region dagegen weisen vermutlich auf

Phasenseparation hin. Sie zeigen ein Na/Cl- Verhältnis von 0.88, das sich somit zwischen dem von Meerwasser (0.86) und dem von Halit (1.0) befindet (Abb. 7).

Zusätzlich enthalten die untersuchten Fluide deutliche Hinweise auf Sedimentalterationsprozesse, die während des Fluidaufstiegs abliefen. Dies drückt sich in erhöhten Li-, Sr- und Ca-Konzentrationen in der Tiefe aus sowie im Isotopenfraktionierungsverhältnis von Sauerstoff. Setzt man diese Sauerstoffisotopien in Beziehung zu den Cl-Konzentrationen bzw. dem Na/Cl-Verhältnis, so lassen sich die Fluide der Region GC415 in eine Ost- und eine Westregion teilen (Abb. 8). Im östlichen Teil der GC415 Region ist es vermutlich in großer Tiefe bei erhöhten Temperaturen zu Mineral-Wasserreaktionen und damit verbundenen Mineraltransformationen und -auflösungsprozessen gekommen. Dieser Prozess drückt sich in den schwereren Sauerstoffisotopengehalten aus (Abb. 8). Im Verlauf des weiteren Fluidaufstiegs in unmittelbarer Nähe zu einem Salzstock hat sich dann die Halitauflösung vollzogen. In der westlichen Region von GC415 stammen die Fluide offensichtlich nicht aus sehr großer Tiefe, daher kam es erst zu einer Salzauflösung und im weiteren zur Ausfällung sekundärer Minerale, was sich in den leichteren Sauerstoffisotopengehalten ausdrückt (Abb. 8).

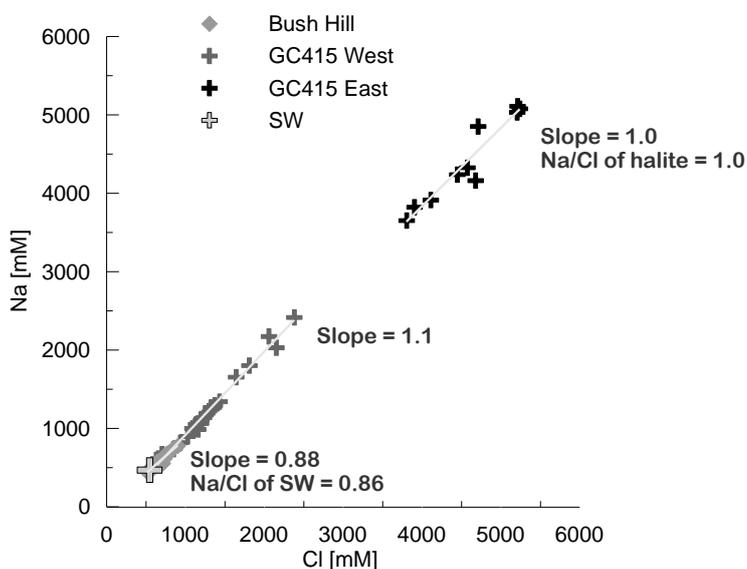


Abb. 7: Natrium- über Chlorid-Konzentrationsdarstellung der untersten 5 Proben der Schwerelot- und Kolbenlotkerne. Die Datenpunkte der drei Untersuchungsgebiete liegen jeweils auf einer Geraden, deren Steigung im Diagramm angegeben ist.

Für die Region Bush Hill zeigen die Sauerstoffisotopengehalte keine wesentliche Abweichung von den normalen Meerwasserwerten. Ein ähnliches Verhalten erwartet man auch bei der Phasenseparation von Meerwasser. Somit weisen sowohl die Isotopenwerte gegenüber Cl⁻ bzw. Na/Cl als auch das Na/Cl-Verhältnis selbst darauf hin, dass eine Phasenseparation des aus der Tiefe aufsteigenden warmen Fluids die Ursache für erhöhte Cl⁻-Gehalte sein könnte (Abb. 8).

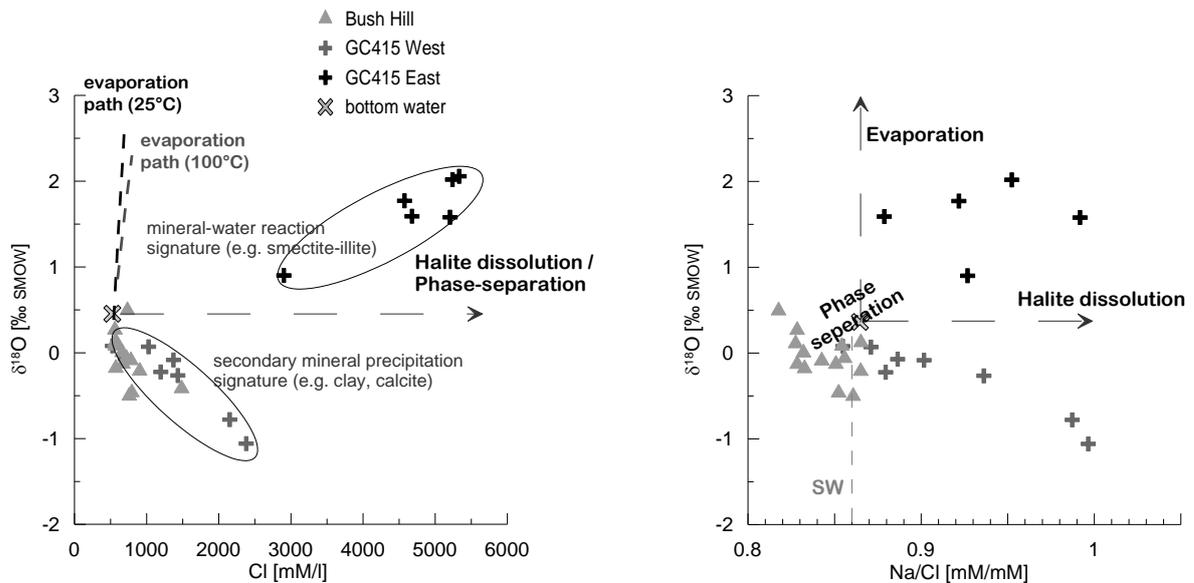


Abb. 8: Links: $\delta^{18}\text{O}$ Gehalte gegen Cl-Konzentration: die gestrichelte Pfeil stellt den Verlaufspfad für Halitsalzauflösung bzw. Phasenseparation dar; die gestrichelten Linien stellen den Evaporationspfad für 25°C und 100°C dar und die Ovale kennzeichnen den Trend innerhalb eines Gebietes zu schwereren bzw. leichteren Isotopenwerten. Rechts: $\delta^{18}\text{O}$ Gehalte über Na/Cl-Verhältnis: die Halitauflösungs- und Evaporationspfade sind durch die gestrichelten Pfeile gekennzeichnet. Die grau-gestrichelte Linie kennzeichnet das Na/Cl-Verhältnis von Meerwasser.

Um die Temperatur- und Druckbedingungen zu simulieren, bei denen die Phasenseparation abgelaufen sein könnte, wurden folgende Annahmen gemacht: 1. der geothermische Gradient des nördlichen Golf von Mexiko beträgt $\sim 30^\circ\text{C}/\text{km}$ (Milkov et al., 2000); 2. bei einer Sedimentmächtigkeit von ca. 10-12 km beträgt folglich die Temperatur an der Basis der Sedimente $\sim 370^\circ\text{C}$. Die experimentell bestimmten Temperatur- und Druckbedingungen für den Verlauf der Phasenseparation sind der Arbeit von Bischoff & Rosenbauer (1988) entnommen. Desweiteren wurde eine thermale Konduktivität von $0.8 \text{ W}/(\text{K m})$ (Milkov et al., 2000) und eine Advektionsrate von $1 \text{ cm}/\text{a}$, die sich aus den Cl-Tiefenprofilen berechnen lässt, angenommen. Der geothermische Gradient der obersten Dezimeter direkt im Schlammhügel von Bush Hill beträgt $1^\circ\text{C}/\text{m}$ (MacDonald et al., 1994). Ein einfaches, mit der kommerziellen Software Mathematica erstelltes, numerische Modell reproduziert diesen Gradienten, wenn das aufsteigende Fluid die Phasenseparationskurve in einer Tiefe von $\sim 400 \text{ m}$ Sedimenttiefe bei einer Temperatur von $\sim 305^\circ\text{C}$ erreicht (Abb. 9). Diese Modellrechnung indiziert somit, dass die salzreichen Fluide in der Region Bush Hill durch subkritische Phasenseparation (bei Druck- und Temperaturbedingungen unterhalb des kritischen Punktes von Meerwasser) gebildet sein könnten. Die Ergebnisse wurden in 2007 bei der internationalen Zeitschrift „Earth and Planetary Science Letters“ veröffentlicht (Reitz et al., 2007).

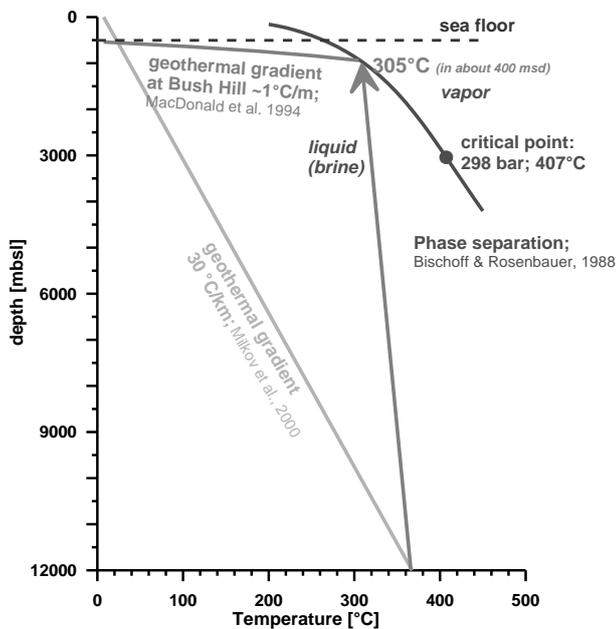


Abb. 9: Modelldarstellung der Temperatur- und Druckbedingungen für die Phasenseparation in der Region Bush Hill. Der Pfeil stellt das warme aus der Tiefe aufsteigende Fluid dar, das in ~400 m Sedimenttiefe unter subkritischen Bedingungen auf die Phasenseparationskurve trifft. Der berechnete geothermische Gradient (graue Linie) schneidet in ~400 m Sedimenttiefe die Phasenseparationskurve bei 305 °C.

Außerdem war TP5 an einem Manuskript beteiligt, das bei „Marine Chemistry“ publiziert wurde (Heeschen et al., 2007). Hierbei geht es um die Quantifizierung von Methan- und Gashydratmengen in druckerhaltenen Sedimentkernen aus dem Golf von Mexiko, die mit der am RCOM Bremen entwickelten Autoklav-Technik (Geotechnologien-Projekt METRO) gewonnen wurden. Es ist somit das erste Mal möglich gewesen, verlässliche in-situ CH₄-Konzentrationen in Oberflächensedimenten zu bestimmen. Die Methan-Gesamtkonzentrationen (hydratgebunden, gelöst und gasförmig) liegen unterhalb der Sulfateindringtiefe zwischen 0.031 und 0.985 mol/kg; 4 Kerne zeigten dabei CH₄-Konzentrationen, die über der Gleichgewichtskonzentration mit Hydrat lagen. In den Kernen besetzen die Gashydrate bis zu 18% des Porenvolumens.

F. Simulation des Verbleibs von Methan in der Wassersäule

Wir haben ein hypothetisches 2D-System entwickelt, in welchem eine Methanquelle einige hundert Meter unter der Meeresoberfläche existiert. Die Wassersäule ist mit einer Sprungschicht gedeckt, die in Gleichgewicht mit der Atmosphäre steht, und dadurch ist die Methankonzentration in der Sprungschicht festgelegt. Das Modell besteht aus einem rechteckigen Raum mit unterschiedlichen Vermischungsraten in der vertikalen (K_z) und horizontalen (K_x) Richtung sowie aus einem horizontalen Fluß (u). Die Verteilung der Methankonzentration (c) innerhalb des Raumes wird dadurch von der folgenden Gleichung gesteuert:

$$K_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + K_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - u \frac{\partial c}{\partial x} - k_1 c + S(x, z) = 0$$

mit k_1 = Oxidationskonstante und $S(x, z)$ = die Quellstärke als Funktion der Position.

Zuerst wurden im Modell einfache Randbedingungen angewandt: (1) ein konstante Methankonzentration am oberen Rand (die Unterseite der Sprungschicht), (2) keinen diffusiven Fluß durch die unteren und rechten Ränder, und (3) ein vorgeschriebenes Konzentrationsprofil am linken Rand. Um die Verteilung des Kohlenstoffisotopenverhältnisses zu simulieren, wurde dann die Verteilung des ¹³CH₄ auch mit der oberen Gleichung und den Randbedingungen gerechnet. Da das Verhältnis zwischen den ¹²CH₄- und ¹³CH₄-Oxidationsraten vom Isotopenfraktionierungsfaktor α geprägt ist, wird k_1 mit k_1/α ersetzt. Die Stärke der ¹³CH₄-Quelle wird durch das ¹³C/¹²C-Verhältnis der Methanquelle bestimmt, die wir hier als Gashydrat mit $d^{13}C = -65\%$ annehmen. Am oberen Rand wurde das $d^{13}C$ mit einem Wert von -47% , der dem atmosphärischen Isotopenverhältnis entspricht, festgesetzt.

Das Modell wurde dann weiterentwickelt. In der Basisversion wurde ein Methanverbrauch im gesamten Raum mit einer simplen Reaktionskinetik erster Ordnung parametrisiert. Gemessene spezifische Oxidationsraten in Methanfahnen von hydrothermalen Quellen oder Gashydraten

sind aber wesentlich höher als im offenen tiefen Ozean, in welchem eine Hintergrundkonzentration von 0,4 bis 0,5 nmol/L existiert. Man vermutet, dass unterhalb des Hintergrundniveaus die Mikroben das Methan nicht mehr verbrauchen können. Um dies in Betracht zu ziehen, haben wir eine Sprungstelle in der Kinetik eingebaut, die die Oxidationsrate auf Null schaltet, falls die vom Modell produzierten Konzentrationen unter das Hintergrundniveau fallen. Die numerische Lösung dieses Modells sucht eine digitale Verteilung der spezifischen Raten, die entweder einen vorgeschriebenen konstanten Wert oder eine Null enthält. Die Verteilung dieser spezifischen Raten soll eine bestimmte, relativ konstante Hintergrundkonzentration außerhalb des von Methanproduktion beeinflussten Bereichs simulieren.

Abbildung 10 stellt ein Beispiel der vom Modell berechneten Methan- und Kohlenstoffisotopen-Verteilungen in einem 1 km tiefen und 100 km langen Raum vor. Ist die Methankonzentration oberhalb des Grenzwerts von 0,4 nmol/L, wird das Gas mit einer Abbaugeschwindigkeitskonstante von 0,05 pro Jahr verbraucht. Unterhalb der Hintergrundkonzentration setzt das Modell den Verbrauch auf Null. Im nächsten Jahr wird das Modell zum Simulieren des Auftriebs des Methans im Küstengewässer bei Oregon angewandt.

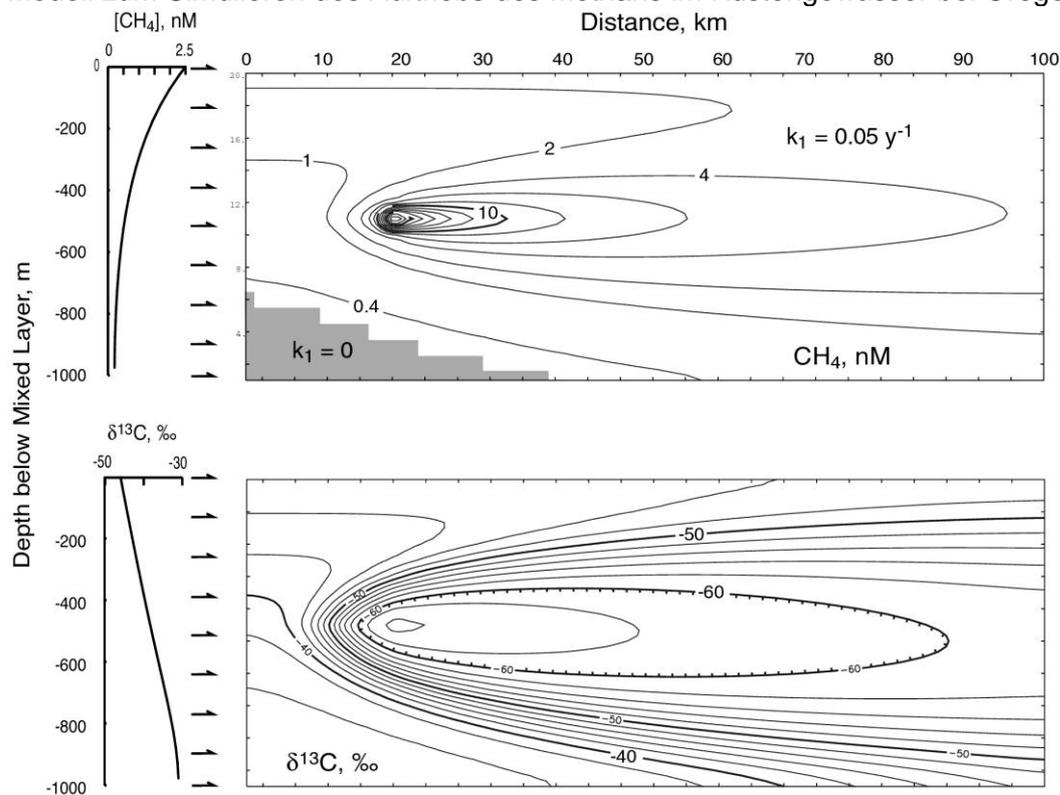


Abb. 10: Modelldarstellung der Verteilungen von Methan und dessen Kohlenstoffisotopen-verhältnisses in Wassertiefen 1000 m unterhalb der Sprungschicht. Das Modell bestimmt eine Verteilung der Oxidationsgeschwindigkeitskonstanten mit Werten von entweder 0,05 oder 0 a^{-1} , damit die Konzentration einen relativ konstanten Hintergrund von 0,4 nmol/L erreicht. Initial besitzt das Meerwasser die am linken Rand dargestellten CH_4 - und $\delta^{13}\text{C}$ -Profile. Dieses Wasser wird nach rechts mit einer uniformen Geschwindigkeit von 20 km/a transportiert. 20 km stromabwärts bei einer Wassertiefe von 475 m befindet sich eine Methanquelle von 40 mol/m/a mit einem typischen Gashydrat-Kohlenstoff-Isotopenverhältnis von $\delta^{13}\text{C} = -65\text{‰}$. Die Mischungskoeffizienten betragen $K_x = 9.5 \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $K_z = 1.6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, der Isotopenfraktionierungsfaktor ist 1.010.

2. Kurze Darstellung der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Anstelle von Herrn Dr. Luff, der das IFM-GEOMAR zu Beginn des Projektes verließ, konnte Herr Dr. Haeckel als Mitarbeiter gewonnen werden. Herr Haeckel hatte gleichermaßen langjährige Erfahrungen und Kompetenzen in numerischer Modellierung, Interpretation geochemischer Daten auf dem Gebiet der Gashydrat- und „cold seep“-Forschung.

Zu Beginn des Projekts war der beantragte leistungsfähige PC für die Durchführung der numerischen Simulationen und Bearbeitung großer Datensätze angeschafft worden. Ebenso wurde die Software Mathematica erworben, mit der insbesondere die beantragten Aufgaben C (Simulation von Hydratbildung) und E (Simulation der Daten aus dem Golf von Mexiko)

durchgeführt wurden. Die komplexe und rechenintensive 2/3D-Modellentwicklung machte zudem die Anschaffung einer leistungsstarken Workstation und des Software-Pakets Comsol Multiphysics notwendig. Da hierfür keine Projektgelder zur Verfügung standen, konnten glücklicherweise die Berufungsgelder von Herrn Prof. Wallmann für diese beträchtlichen Investitionskosten (ca. 30.000 €) verwendet werden.

3. der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Alle im Antrag ausgeführten Aufgaben und Meilensteine wurden erfolgreich bearbeitet. Es waren nur geringe Abweichungen bezüglich der beantragten Arbeitsansätze notwendig. Diese beziehen sich, wie unter II.1. bereits erwähnt und begründet, auf die Verwendung bzw. Erweiterung eines vorhandenen numerischen 2/3D Modells zu Gasblasentransport in Sedimenten und die Verwendung des kommerziellen Software-Pakets Comsol Multiphysics zur Erstellung des 2/3D-Modells von fokussiertem Fluidfluss an Bakterienmatten anstatt der uneffizienten Modifikation des 1D-Modells C.CANDI für diese Fragestellungen.

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

Die in TP5 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. Dies beinhaltet insbesondere die Entwicklung von einem Software-Paket zur Hydratlagerstättenbildung (SUGAR TP-A4) sowie des Reservoirverhaltens beim Abbau (SUGAR TP-B1). Zudem lassen sich die in TP5 gewonnenen Erkenntnisse auf Fragen und Problematiken bei der Speicherung von CO₂ in marinen Sedimenten und geologischen Formationen anwenden, z.B. in Bezug auf die Generierung von künstlichen Fluidaustrittsstellen als Folge der Injektion des überkritischen CO₂, der Wechselwirkung des CO₂ mit den Sedimenten bzw. Gesteinen sowie der Bildung von CO₂-Hydraten in marinen Sedimenten als Alternative zu der bislang angedachten überkritischen Speicherung in tiefen geologischen Formationen.

5. des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Der während des Vorhabens bekannt gewordene Fortschritt bei anderen Stellen beschränkt sich auf unsere nationalen und internationalen Kooperationspartner bzw. hat daraufhin zu einer Kooperation geführt. Diese Erkenntnisse sind unter II.1. erwähnt.

a) Artikel in internationalen Fachzeitschriften

in Vorbereitung:

Haeckel M., Berndt C., Liebetrau V., Linke P., Reitz A., Schneider v. Deimling J., Schönfeld J. (in preparation) Deciphering sources and genesis of fluids of the Mercator mud volcano, Gulf of Cadiz.

Haeckel M., Berndt C., Linke P., Schneider v. Deimling J., Heeschen K. (in preparation) Methane and fluid flow budget of the Mercator mud volcano, Gulf of Cadiz.

Haeckel M., Reitz A., Klauke I. (in preparation) Methane budget of a large gas hydrate province offshore Georgia, Black Sea.

Haeckel M., Gubsch S., Wallmann K. (in preparation) Indications for convective flow induced by focussed fluid venting at bacterial mats.

Sommer S., Linke P., Pfannkuche O., Bowden D.A., Haeckel M., Greinert J., Thurber A.R. (in preparation) Dense polychaete beds increase methane emission into the ocean. *Limnology & Oceanography*.

eingereicht:

Haeckel M. (submitted) Methane gas seepage at the Hikurangi margin, New Zealand: Gas fluxes inferred from porewater data, *Marine Geology Special Issue*.

- Scholz F., Hensen C., Reitz A., Romer R.L., Liebetrau V., Meixner A., Weise S.M., Haeckel M. (submitted) Diagenetic signatures in mud volcano fluids across a continental margin (Gulf of Cadiz, NE Atlantic Ocean), *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Heeschen K., Haeckel M., Klaucke I., Ivanov M.K., Bohrmann G. (submitted) Quantifying in situ gas hydrates at active seep sites in the eastern Black Sea using innovative pressure coring technique. *Geophysical Research Letters*.
- Sommer S., Pfannkuche O., Linke P., Schleicher T., Schneider J., Haeckel M., Flögel S., Reitz A., Hensen C. (submitted) Sea bed methane emission from the Captain Arutyunov mud volcano (Gulf of Cadiz) – a tube worm dominated seep ecosystem, *Marine Ecology Progress Series*.

veröffentlicht:

- Haeckel M., Reitz A., Klaucke I. (2008) Methane budget of a large gas hydrate province offshore Georgia, Black Sea. *Conference Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates 2008*.

bereitgestellt

- Wallmann K., Aloisi G., Haeckel M., Tishchenko P., Pavlova G., Greinert J., Kutterolf J., and Eisenhauer A. (2008) Silicate weathering in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 3067-3090.
- Bahr A., Pape T., Bohrmann G., Mazzini A., Haeckel M., Reitz A., Ivanov M. (2007) Authigenic carbonate precipitates from the NE Black Sea: a mineralogical, geochemical, and lipid biomarker study. *International Journal of Earth Science*, online first.
- Haeckel M., Boudreau B.P., Wallmann K. (2007) Bubble-induced porewater mixing: A 3-D model for deep porewater irrigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71(21), 5135-5154.
- Heeschen K. U., Hohnberg J., Haeckel M., Abegg F., Drews M., Bohrmann G. (2007) In-situ hydrocarbon concentrations from pressurized cores in surface sediments, Northern Gulf of Mexico. *Marine Chemistry* 107(4), 498-515.
- Reitz A., Haeckel M., Wallmann K., Hensen C., Heeschen K. (2007) Origin of salt-enriched pore fluids in the northern Gulf of Mexico. *Earth and Planetary Science Letters* 259, 266-282. (GEOTECH-261)
- Wallmann K., Aloisi G., Haeckel M., Obzhirov A., Tishchenko P. (2006) Kinetics of organic matter degradation, microbial methane generation and gas hydrate formation in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 3905-3927.

b) Vorträge und Poster bei internationalen Konferenzen und Instituten:

- Schmale O., Haeckel M., The transient response of the Black Sea methane budget to massive short-term submarine inputs of methane, 9th International Conference on gas in marine sediments, Bremen, Germany, 15-19 September 2008.
- Haeckel M., Wallmann K., Indications for convective flow induced by focussed fluid venting at bacterial mats, Goldschmidt Conference 2008, Vancouver, Canada, 13-18 July 2008.
- Haeckel M., Reitz A., Klaucke I., Sahling H., Methane budget of a large gas hydrate province offshore Georgia, Black Sea. 6th International Conference on Gas Hydrates 2008, Vancouver, Canada, 6-10 July 2008.
- Haeckel M., Sommer S., Linke P., Porewater geochemistry and methane fluxes of cold seeps at the Hikurangi margin, offshore New Zealand, European Geosciences Union, General Assembly 2008, Vienna, Austria, 13-18 April 2008.
- Scholz F., Hensen C., Haeckel M., Liebetrau V., Reitz A., Romer R., Origin and geochemical history of fluids in Gulf of Cadiz mud volcanoes: A multi-isotopic approach, European Geosciences Union, General Assembly 2008, Vienna, Austria, 13-18 April 2008.
- Heeschen K., Haeckel M., Berndt C., Teagle D., Palmer M., Green H.D., Vanneste H., Liebetrau V., Origin of fluids and salts at Mercator MV, Gulf of Cadiz, European Geosciences Union, General Assembly 2008, Vienna, Austria, 13-18 April 2008.
- Reitz A., Haeckel M., Klaucke I., Methane flux budget of the Batumi Seep area offshore Georgia, Black Sea, European Geosciences Union, General Assembly 2008, Vienna, Austria, 13-18 April 2008.

- Sommer S., Linke P., Pfannkuche O., Bowden D.A., Haeckel M., Greinert J., Thurber A.R., Novel cold seep habitat along the Hikurangi margin (New Zealand), European Geosciences Union, General Assembly 2008, Vienna, Austria, 13-18 April 2008.
- Haeckel M., Gas hydrates in the marine environment - from cold seeps to marine CCS. Frontiers in Sciences Colloquium, TU München, München, 8 February 2008.
- Haeckel M., Liebetrau V., Linke P., Reitz A., Schneider v. Deimling J., Schönfeld J., Vanneste H., Sources and rates of fluid flow at mud volcanoes - Examples from the Gulf of Cadiz. AGU Fall Meeting 2007, San Francisco, USA, 10-15 December 2007.
- Haeckel M., Gas hydrates in the marine environment - from cold seeps to marine CCS. SPARKS! Colloquium, TU Delft, Delft, 27 November 2007.
- Haeckel M., Aloisi G., Wallmann K., Tishchenko P., Pavlova G., Greinert J., and Eisenhauer A., Silicate weathering in anoxic marine sediments: A potential long-term CO₂ sink. Geologische Vereinigung International Conference 2007, Bremen, Germany, 2-5 October 2007.
- Haeckel M., Berndt C., Liebetrau V., Linke P., Reitz A., Schönfeld J., Vanneste H., Genesis and rates of fluid flow at the Mercator mud volcano, Gulf of Cadiz, Goldschmidt Conference 2007, Cologne, Germany, 19-24 August 2007.
- Reitz A., Haeckel M., Wallmann K., Hensen C., Heeschen K., Origin of brines in the northern Gulf of Mexico, Goldschmidt Conference 2007, Cologne, Germany, 19-24 August 2007.
- Sommer S., Linke P., Pfannkuche O., Bowden D., Greinert J., Haeckel M., High sea bed methane emission rates at Hikurangi margin (New Zealand) associated with extremely dense populations of ampharetid polychaetes, Goldschmidt Conference 2007, Cologne, Germany, 19-24 August 2007.
- Sommer S., Pfannkuche O., Linke P., Schneider J., Reitz A., Hensen C., Haeckel M., In situ measurement of seabed methane emission from Captain Arutyunov mud volcano (Gulf of Cadiz), European Geosciences Union, General Assembly 2007, Vienna, Austria, 15-20 April 2007.
- Berndt C., Haeckel M., Hensen C., Heeschen K., Klaeschen D., Masson D., Depreiter D., Akhmetzhanov A., Halokinesis controlling mud volcanism in the Gulf of Cadiz, European Geosciences Union, General Assembly 2007, Vienna, Austria, 15-20 April 2007.
- Heeschen K. U., Haeckel M., Hohnberg H.-J., Abegg F., Bohrmann G., Pressure coring at gas hydrate-bearing sites in the eastern Black Sea off Georgia, European Geosciences Union, General Assembly 2007, Vienna, Austria, 15-20 April 2007.
- Aloisi G., Wallmann K., Tishchenko P., Haeckel M., Pavlova G., Greinert J., and Eisenhauer A., A possible long-term CO₂ sink through submarine weathering of detrital silicates. Statusseminar 2007, Meeresforschung mit FS Sonne, Kiel, 14-16 February 2007.
- Haeckel M., Geochemical transport modelling and sources of fluid flow at mud volcanoes - Examples from the Gulf of Cadiz, National Oceanography Centre, Southampton, 9 January 2007.
- Haeckel M., 2-D transport modelling of a convective flow cell induced by focussed venting through bacterial mats, COMET-METRO Workshop, Bremen, 16-17 November 2006.
- Haeckel M., Wallmann K., Aloisi G., Obzhirov A., and Tishchenko P., Kinetics of organic matter degradation, microbial methane generation and gas hydrate formation in anoxic marine sediments, 5th International Workshop on Methane Hydrate Research & Development, Edinburgh, Scotland, 9-12 October 2006.
- Haeckel, M., Methane Hydrates and Cold Vents, Netherlands Institute of Ecology (NIOO), Yerseke, The Netherlands, 29 August 2006.
- Haeckel M., Boudreau B.P., Bubble-induced porewater irrigation: A 3-D model for porewater mixing, Geotechnologien-Statusseminar "Methane in the Geo-Bio-System", Kiel, Germany, 7-8 March 2006.
- Haeckel M., Boudreau B. P., Bubble-induced porewater irrigation: A 3-D model for porewater mixing, International Workshop on Methane in sediments and water column of the Black Sea: Formation, transport pathways and the role within carbon cycle, Sevastopol, Ukraine, 17-20 May 2005.

Literaturangaben (außer eigene Publikationen, s. II.6.)

- Bischoff J.L., Rosenbauer R.J. (1988) Liquid-vapor relations in the critical region of the system NaCl-H₂O from 380 to 415°C: A refined determination of the critical point and two-phase boundary of seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2121-2126.
- Boetius A., Ravensschlag K., Schubert C. J., Rickert D., Widdel F., Gieseke A., Amann R., Jørgensen B. B., Witte U. und Pfannkuche O. (2000) A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature* 407, 623-626.
- Bohrmann G., Linke P., Suess E. und Pfannkuche O. (2000) RV SONNE Cruise Report SO143: TECFLUX-I-1999, RV SONNE Cruise Report SO143: TECFLUX-I-1999, 93, GEOMAR, Kiel, pp. 217.
- Bohrmann G., Schenck S. (2004) RV Sonne cruise report SO174. Geomar report 117, 24 S.
- Boudreau B. P., Algar C., Johnson B. D., Croudace I., Reed A., Furukawa Y., Dorgan K. M., Jumars P. A., Grader A. S. und Gardiner B. S. (2005) Bubble growth and rise in soft sediments. *Geology* 33(6), 517-520.
- Gardiner B. S., Boudreau B. P. und Johnson B. D. (2003) Growth of disk-shaped bubbles in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(8), 1485-1494.
- Haeckel M., Suess E., Wallmann K. und Rickert D. (2004) Rising methane gas-bubbles form massive hydrate layers at the seafloor. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68(21), 4335-4345.
- Heeschen K. U., Keir R. S., Rehder G., Klatt O. and Suess, E. (2004) Methane dynamics in the Weddell Sea determined via stable isotope ratios and CFC-11, *Global Biogeochem. Cycles*, 18, GB2012, doi:10.1029/2003GB002151, 18 pp.
- Johnson B. D., Boudreau B. P., Gardiner B. S. und Maas R. (2002) Mechanical response of sediments to bubble growth. *Marine Geology* 187, 347-363.
- Keir R.S., Greinert J., Rhein M., Petrick G., Sültenfuß J. und Fürhapter, K. (2005). Methane and methane carbon isotope ratios in the Northeast Atlantic including the Mid-Atlantic Ridge (50°N). *Deep-Sea Research I* 52, 1043-1070.
- Luff R., Haeckel M. und Wallmann K. (2001) Robust and fast FORTRAN and MATLAB libraries to calculate pH distributions in a non-steady state model for aqueous systems. *Computers & Geosciences* 27(2), 157-169.
- Luff R. und Wallmann K. (2003) Fluid flow, methane fluxes, carbonate precipitation and biogeochemical turnover in gas hydrate-bearing sediments at Hydrate Ridge, Cascadia Margin: Numerical modeling and mass balances. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(18), 3403-3421.
- Luff R., Wallmann K. und Aloisi G. (2004) Numerical modeling of carbonate crust formation at cold vent sites: Significance for fluid and methane budgets and chemosynthetic biological communities. *Earth and Planetary Science Letters* 221, 337-353.
- MacDonald I.R., Guinasso Jr. N.L., Sassen R., Brooks J.M., Lee L., Scott K.T. (1994) Gas hydrate that breaches the sea floor on the continental slope of the Gulf of Mexico. *Geology* 22(8), 699-702.
- Melgaard, D.K. and Sincovec, R.F., 1981. ALGORITHM 565: PDETWO/PSETM/GEARB: Solution of systems of two-dimensional nonlinear partial differential equations. *ACM Transactions on Mathematical Software*, 7(1): 126-135.
- Milkov A.V., Sassen R., Novikova I., Mikhailov E. (2000) Gas hydrates at minimum stability water depths in the Gulf of Mexico: Significance to geohazard assessment. *Gulf Coast Assoc. Geol. Soc. Trans. L*, 217-224.
- Milkov A.V., Sassen R. (2003) Preliminary assessment of resources and economic potential of individual gas hydrate accumulations in the Gulf of Mexico continental slope. *Mar. Petrol. Geol.* 20, 111-128.
- Moore J. C. und Vrolijk P. (1992) Fluids in accretionary prisms. *Reviews of Geophysics* 30(2), 113-135.
- Neurauter T.W., Bryant W.R. (1990) Seismic expression of sedimentary volcanism on the continental slope, northern Gulf of Mexico. *Geo-Marine Letters* 10, 225-231.
- O'Hara S. C. M., Dando P. R., Schuster U., Bennis A., Boyle J. D., Chui F. T. W., Hatherell T. V. J., Niven S. J. und Taylor L. J. (1995) Gas seep induced interstitial water circulation: observations and environmental implications. *Continental Shelf Research* 15(8), 931-948.

- Rehder G., Keir R., Rhein M. und Suess, E. (1999) Methane in the ocean controlled by microbial oxidation and atmospheric history. *Geophys. Res. Lett.* 26, 587-590.
- Siegenthaler U. (1983) Uptake of excess CO₂ by an outcrop-diffusion model of the ocean. *J. Geophys. Res.* 88, 3599-3608.
- Sommer S., Pfannkuche O., Linke P., Luff R., Greinert J., Drews M., Gubsch S., Pieper M., Poser M. und Viergutz T. (2006) Efficiency of the benthic filter: Biological control of the emission of dissolved methane from sediments containing shallow gas hydrates at Hydrate Ridge. *Global Biogeochemical Cycles* 20, GB2019, doi:10.1029/2004GB002389.
- Suess E., Carson B., Ritger S. D., Moore J. C., Jones M. L., Kulm L. D. und Cochrane G. R. (1985) Biological communities at vent sites along the subduction zone off Oregon, In: *The Hydrothermal Vents of the Eastern Pacific: An Overview*, Vol. 6 (ed. M. L. Jones), Biological Society of Washington, Washington, DC, pp. 475-484.
- Wallmann K., Linke P., Suess E., Bohrmann G., Sahling H., Schlüter M., Dählmann A., Lammers S., Greinert J. und Mirbach N. v. (1997) Quantifying fluid flow, solute mixing, and biogeochemical turnover at cold vents of the eastern Aleutian subduction zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(24), 5209-5219.