

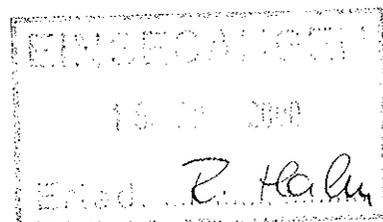
Institut für Geologie und Mineralogie
der
Friedrich-Alexander Universität
Erlangen-Nürnberg

Methan in der marinen Wassersäule der Laptev See,
Prozesse und Verteilung

(93 S., 40 Abb., 6 Tab.)

Eingereicht als
Diplomarbeit (Teil I)
zur Diplom-Geologen-Hauptprüfung
von
Hartwig Schröder

Erlangen
2000



1	Danksagung	4
2	Einleitung	5
3	Einführung ins Untersuchungsgebiet	6
3.1	Geographische Position	6
3.2	Geologie und Tektonik der Laptev See	8
3.2.1	Tektonische Strukturen	9
3.2.2	Kohlevorkommen und umgebende Sedimente	9
3.2.3	Submariner Permafrost	11
3.3	Ozeanographischer Rahmen	13
4	Grundlagen der marinen Methanbildung und Verteilung	17
4.1	Methan in marinen Sedimenten	17
4.2	Methan in der marinen Wassersäule	20
4.2.1	<i>in situ</i> -Produktion	21
4.2.2	Weitere submarine Methanquellen	23
4.3	Gashydrate	25
4.3.1	Chemische und physikalische Eigenschaften von Gashydraten	25
4.3.2	Bildungsbedingungen und Vorkommen von Gashydraten	28
4.3.3	Klimaaspekte der Gashydrate	32
4.3.4	Gashydrate als Rohstoffquelle	34
4.4	Methangleichgewicht zwischen Atmosphäre und Ozean	35
4.5	Atmosphäre als Senke für Methan	37
4.6	Kohlenstoffisotopie des Methans	40
4.6.1	Isotopeneffekte	42
4.6.1.1	Diffusionseffekte	43
4.6.1.2	Fraktionierungsfaktor α	44
5	Methodik	46
5.1	Probennahme	46
5.2	VUS-Verfahren	47
5.3	Gaschromatographie	50
5.4	Isotopenanalyse	51
5.5	Sensortechnik	51
5.6	Methankonzentrationen und Fehlerquellen	54

6	Ergebnisse	56
6.1	Methanverteilung	56
6.2	Isotopenwerte	63
6.3	Sensordaten	65
7	Diskussion	68
7.1	Methanverteilungs- und Bildungsprozesse in der Laptew See	69
7.1.1	Region mit geringen Methankonzentrationen (B)	69
7.1.2	Südliche Regionen unter Lenaeinfluß und Gebiete hoher Bodenwerte (A)	69
7.1.3	Hohe Konzentrationen an der Pycnokline (C)	73
7.1.4	Region mit hohen Bodenkonzentrationen bis 55 nmol/l (D)	75
7.1.5	Methananomalien am Kontinentalhang der Laptew See	77
7.2	Methanfluß zwischen Laptew See und Atmosphäre	78
7.3	Sensortechnik	80
8	Zusammenfassung	82
9	Literatur	84

Tabellen im Anhang:

- Methandaten
- Isotopendaten

1 Danksagung

Zunächst möchte ich den beiden Gutachtern dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. Werner Buggisch (Universität Erlangen/Nürnberg) und Prof. Dr. Dieter K. Fütterer (Alfred-Wegener-Institut) für die Begutachtung danken. Prof. Dr. Werner Buggisch war es auch, der mir durch sein Einverständnis und seine Bereitschaft zur Betreuung dieser Arbeit eine Diplomarbeit außerhalb des geologischen Instituts der Universität-Erlangen/Nürnberg möglich machte. Prof. Dr. Dieter K. Fütterer möchte ich besonders für sein Engagement bei der Finanzierung meiner Expeditionsteilnahme und für das Vertrauen in meine Person danken.

Vor allem aber gebührt Dr. Ellen Damm Dank dafür, daß sie den Mut hatte, mir die Teilnahme an der ARK XIV Expedition zu ermöglichen. Auch für die unzähligen fachlichen wie menschlichen Ratschläge möchte ich Ihr an dieser Stelle sehr danken. Natürlich sei den Fahrtleitern der ARK XIV Expedition Dr. Heidmarie Kassens (GEOMAR Kiel) und Dr. Igor Dimitrenko (AARI St. Petersburg) gedankt, deren unermüdlicher Einsatz während der Forschungsreise ursächlich für die guten Arbeitsbedingungen verantwortlich war. Ich möchte auch Dr. Dirk Wagner (Universität Hamburg) nicht vergessen, der mich bei unseren mitunter sehr langen Nächten im Labor an Bord der POLARSTERN immer wieder zum Durchhalten angespornt hat und mir mindestens ebenso oft eine fachliche Stütze war.

Ebenso möchte ich die vielen Besatzungsmitglieder des Forschungseisbrechers POLARSTERN nicht ungenannt lassen, die durch ihre Arbeit im Hintergrund vieles möglich gemacht haben, was man oft als all zu selbstverständlich nimmt. Auch die vielen Kollegen an Bord, die mich ermunterten und ermutigten und durch die vielen Gespräche und Diskussionen meinen Blick fürs Wesentliche schärften, sollen nicht unerwähnt bleiben. Schließlich danke ich aber auch Dr. Marion Hoch und MA Thomas Dörfler für das Korrekturlesen der Arbeit.

Zuletzt möchte ich aber auch meiner Mutter Sigrid Schröder, die immer an mich glaubte und mir bei der Finanzierung meines Studiums half, danken. Aber auch meinem 1986 verstorbenen Vater Gunter Karl Schröder, der mein Interesse an der Geologie vor vielen Jahren in einem Steinbruch bei Eichstätt weckte.

2 Einleitung

Mit der Teilnahme an der ARK XIV Expedition ergab sich für mich die Möglichkeit einen großen Teil der Daten der vorliegenden Arbeit zu ermitteln. Die Expedition in die Laptew See mit dem deutschen Forschungseisbrecher POLARSTERN fand im Sommer 1998 statt und wurde von der deutsch/russische Kooperation "Laptew See 2000" unter der Leitung von H. KASSENS durchgeführt.

Ziel dieser Diplomarbeit war es, die Methanverteilung der marinen Wassersäule der Laptew See zu erfassen und anhand der so gewonnenen Erkenntnisse und der Kohlenstoffisotopie des Methans Hinweise auf die Bildungsprozesse zu finden. Durch die besondere Situation der Laptew See, die durch den möglicherweise vorhandenen submarinen Permafrost durchaus mit den Verhältnissen der nordamerikanischen Beaufort See vergleichbar ist, wurden verhältnismäßig hohe CH_4 -Gehalte für dieses Schelfmeer angenommen.

Während der ARK XIV Expedition sollte ferner ein Methansensor (METS), der von der GKSS in Geesthacht entwickelt wurde, erprobt werden. Dieser Sensor sollte erst Hinweise auf Methananomalien geben, und das folgende Beprobungsprogramm der Wassersäule und des Sediments an den einzelnen Stationen sollte danach ausgerichtet werden.

Dennoch stand die konventionelle CH_4 -Messung mit dem VUS-Verfahren (*Vacuum-ultrasonic*) nach Schmitt *et al.* (1991) im Mittelpunkt. Mit dieser Methode sollten erstmalig Konzentrationsmessungen in der Laptew See durchgeführt werden. Aber auch die Untersuchung der Kohlenstoffisotopie war von Anfang an fest eingeplant, um Rückschlüsse auf die Bildungsbedingungen des Gases zu erhalten.

Schließlich war ein weiteres Ziel, aus den Ergebnissen Rückschlüsse auf die Methanflüsse von der Wasseroberfläche in die Atmosphäre zu erhalten, um beurteilen zu können, ob die Laptew See im globalen Kohlenstoff- und Methankreislauf eine Quelle oder Senke für CH_4 darstellt. Hierbei galt es auch zu bewerten, in wieweit submarine CH_4 -Quellen mit den Flüssen in die Atmosphäre in einem Zusammenhang stehen. Welche Rolle würde hierbei die Wassersäule spielen und in welchem Maß kann sie Methan aus submarinen CH_4 -Quellen oxidieren?

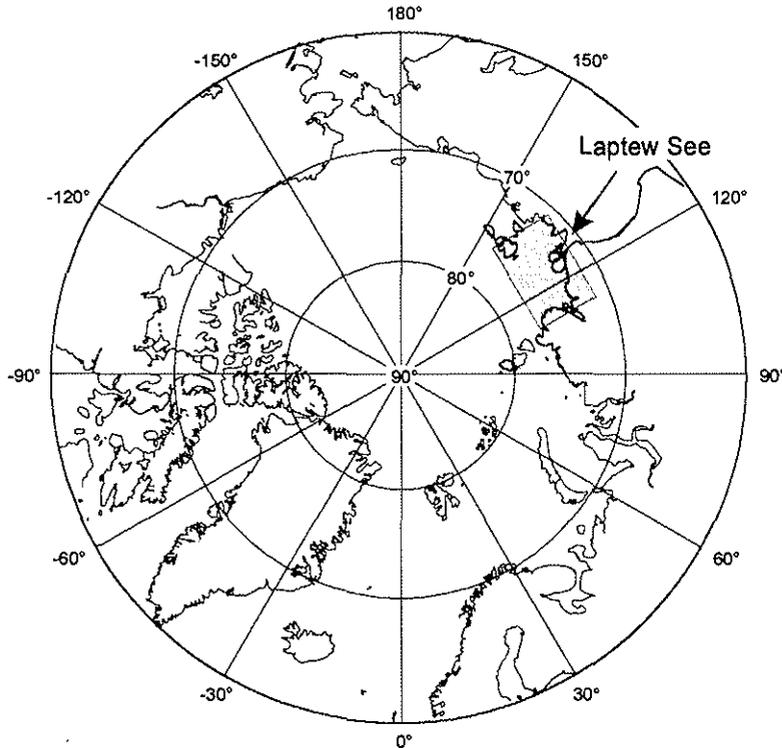


Abbildung 3.1:

Der arktische Ozean mit den angrenzenden Kontinenten und der Laptev See (graues Rechteck).

3 Einführung ins Untersuchungsgebiet

3.1 Geographische Position

Die Laptev See ist Teil der russischen Arktis. Sie ist umgeben vom sibirischen Hinterland im Süden, von der Tajmyrhalbinsel im Westen und nach Osten wird sie von den Neusibirischen Inseln begrenzt.

Sie bildet zusammen mit der Karasee, der Ostsibirischen See und der Tschuktschen See einen ausgedehnten Schelfgürtel entlang der Küste Nord- und Nordostsibiriens. Die Laptev See weist nur geringe Wassertiefen auf und ist in weiten Teilen kaum tiefer als 20 m (siehe Abbildung 3.2). Mit zunehmender Nähe zum Kontinentalhang wird das Randmeer allmählich tiefer, das Gefälle beträgt auf dem Schelf 0-5 m/km. Der nördlich angrenzende passive Kontinentalhang ist mit einer Hangneigung von 95 m/km verglichen mit anderen sehr steil.

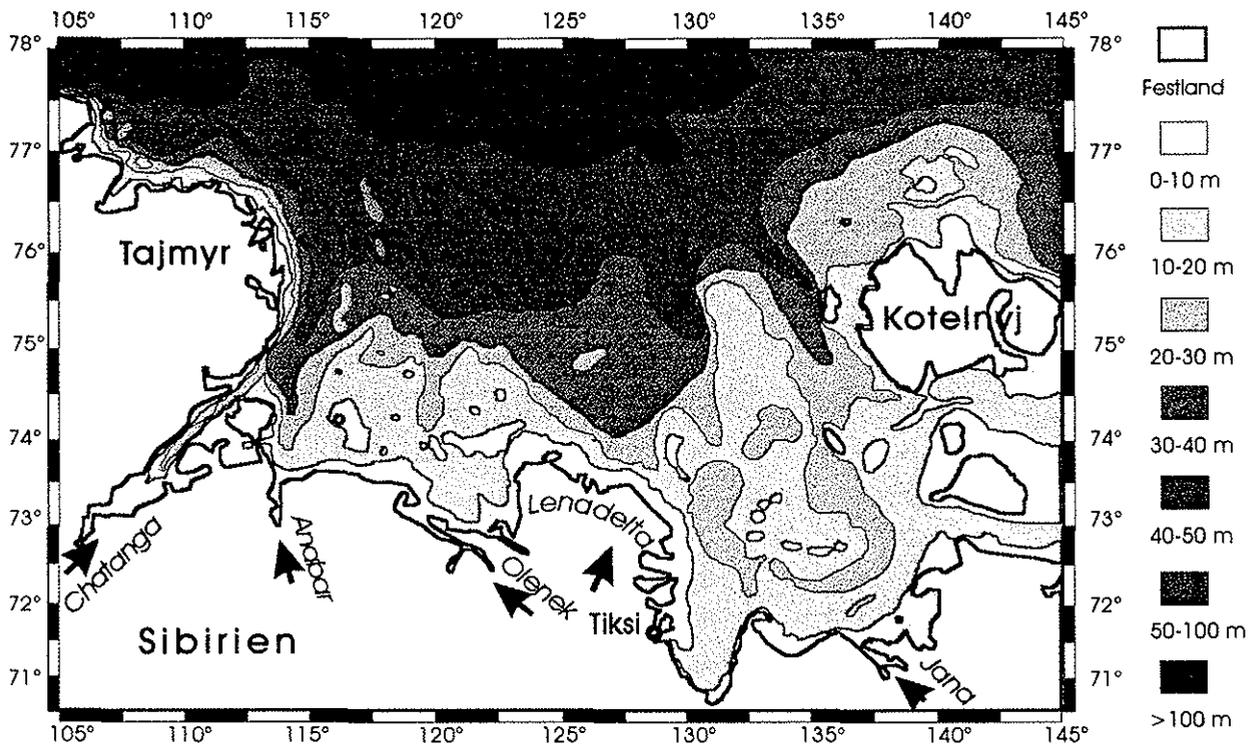


Abbildung 3.2: Bathymetrische Karte der Laptev See. Übernommen und verändert nach einer Vorlage von RACHHOLD *et al.* (1997).

Der extrem flache Schelf erstreckt sich zwischen Küstenlinie und Kontinentalhang teilweise über eine Entfernung von bis zu 600 km. Die Laptev See hat eine flächenhafte Ausdehnung von 662.000 km². Davon entfallen 200.000 km² auf den Kontinentalhang und das angrenzende Becken, das bis zu einer Tiefe von 3000 m noch zur Laptev See gezählt wird (TIMOKHOV 1994). Nach Berechnungen von TIMOKHOV (1994), weist das Schelfmeer eine durchschnittliche Wassertiefe von 53 m auf, wobei von ihm hierzu der Bereich bis zur Schelfkante mit einer Wassertiefe von 200 m einbezogen wurde.

Der Jährlich Süßwassereintrag über die sibirischen Flüsse wird von RACHOLD *et al.* (1997) mit über 700 km³/a angegeben. Neben Lena und Chatanga münden die Flüsse Anabar, Olenek und Jana in das Schelfmeer. Den größten Anteil am Flußwassereintrag haben die Lena mit 520 km³/a und der Chatanga mit 101 km³/a. Eine weit geringere Rolle spielen hierbei die drei übrigen Flüsse, so werden durch den Anabar 13,2 km³/a, den Olenek 32,5 km³/a und die Jana 30,7 km³/a eingebracht (ALABYAN *et al.* 1995).

Aufgrund der unter Kapitel 3.2.3 beschriebenen Entwicklungsgeschichte, während und nach dem letzten Glazial, bildete sich die Bodentopographie der Laptev See aus. Sie ist gekennzeichnet durch eine Gliederung in schmale, langgezogene Becken, deren

Entstehung auf Paläoflußläufe zurück geht (siehe Abbildung 3.2). Diese verlaufen entlang tektonischer Störungen (DRACHEV *et al.* 1995). Neben dem ehemaligen Flußbett der Lena und des Chatanga sind einige weniger stark ausgeprägte Strukturen erkennbar, welche ebenfalls auf Flußsysteme zurückzuführen sind (vgl. Kapitel: 3.2.3). Diese Strukturen sind bis an den Kontinentalhang hin erkennbar. Sie schneiden sich mehrere Meter tief in das Relief ein und bilden dabei cañonartige Vertiefungen in der Meeresbodentopographie (KOTYUKH *et al.* 1990).

3.2 Geologie und Tektonik der Laptew See

Die Laptew See ist Teil des passiven Kontinentalrandes Nordostasiens und der Arktis. Die spät mesozoische Faltungsphase und das tertiäre Rifting waren ausschlaggebend für die tektonische und morphologische Ausgestaltung dieser Region. Der paläosibirische Kontinentalrand bildete sich während des mittleren Mesozoikums durch das Zusammenwachsen einzelner Terrains und bildet nun zusammen mit dem sibirischen Kraton das Basement dieser Region. Diese Bildung wurde, einhergehend mit granitoidem Plutonismus und der Stabilisierung der bereits früher angelegten Falteingürtel, in der mittleren Kreide abgeschlossen. Auf diese Prozesse geht die Genese des Tajmyr-, Verkoyansk- sowie des Neusibirischen Chukchi-Falteingürtels zurück. Die Falteingürtel setzen sich, überdeckt von känozoischen Sedimenten, in die Laptew See fort und ergeben so eine zusammenhängende Einheit, die das heutige Basement der Laptew See darstellt (Schwedt 1995, DRACHEV *et al.* 1998).

Durch eine kurze Riftperiode, die unmittelbar auf die spätmesozoische Orogenese folgte, entstand ein Becken. Dieses Ereignis scheint in unmittelbarem zeitlichen Zusammenhang mit dem *seafloor spreading* im zentralarkitschen Becken zu stehen. Es gilt als Urheber für die Subsidenz und Dehnung der jungen kontinentalen Kruste, sowie der hieraus folgenden Entstehung verschiedener *offshore* Riftsysteme der Laptew See, Ostsibirischen See und des Wilkizki-Beckens. Die Anlage des Riftsystems der Laptew See liegt im Paläozän (DRACHEV *et al.* 1995, DRACHEV *et al.* 1998).

3.2.1 Tektonische Strukturen

Für die Fragestellung dieser Arbeit sind die Bildungen von Kohle- und Gaslagerstätten von Bedeutung, da die Möglichkeit eines Zusammenhangs zwischen Gasgehalten in der Wassersäule und dem Vorkommen von Gas- bzw. Kohlelagerstätten als diskussionswürdig erscheint.

Das Laptew See Riftsystem besteht aus einer Anzahl von Gräben und Horsten, von welchen die wichtigsten in Abbildung 3.3 dargestellt sind (HINZ *et al.* 1997, DRACHEV *et al.* 1998). Die Störungen streichen SE-NW, wobei sie von der Küstenlinie und teilweise auch bereits vom Festland aus bis an die Schelfkante reichen. Nach Norden wird es durch eine langgezogene Transformstörung zum arktischen Ozean hin begrenzt. Die Sedimentmächtigkeit, der dem kretazischen Basement auflagernden, känozoischen Schichten, reicht von 1 - 2 km auf den *Uplift*-Bereichen und von 4 - 10 km in den Gräben selbst. Das Ust'Lena Rift im zentralen Bereich des Laptew See Riftsystems weist die höchsten Sedimentmächtigkeiten auf (DRACHEV *et al.* 1998).

3.2.2 Kohlevorkommen und umgebende Sedimente

Hinsichtlich der Füllungen der Gräben liegen lediglich Daten aus dem angrenzenden Festland vor, die allerdings nur bedingt auf den marinen Bereich übertragbar sind. Es besteht Anlaß zur Annahme, daß sich einige kohleführende Schichten in den känozoischen Sedimenten der Laptew See fortsetzen (persönliche Mitteilung, DRACHEV). Der Omolio-Graben, der die terrestrische Fortsetzung des Ust'Lena Rifts bildet, weist Kohlehorizonte in Tiefen von ca. 200 - 300 m auf. Die tiefste Einheit wird als kohleführende lehmige Schicht beschrieben und ist mehrere Meter mächtig, das Hangende besteht aus ähnlich mächtigen Zwischenlagen von Ton-, Sand- und sandigen Silthorizonten, die von einzelnen Braunkohleflözen durchzogen sind. Nach palynologischen Datierungen fanden diese Bildungen im Zeitraum von frühes Oligozän bis frühes Miozän statt. Hierauf folgen Sande bis die Sedimentation im Mittelmiozän durch einen Hiatus unterbrochen wird (DRACHEV *et al.* 1998).

Von Mittelmiozän bis rezent wurden ca. 100 m Sediment abgelagert. Diese Sedimentation wird von einer erneuten Regression an der Grenze Miozän-Pliozän unterbrochen. Eine nahezu identische Stratigraphie im Bezug auf die Kohlelagen trifft man im benachbarten Profil des Ortostan-Horst an. Dies kann derart interpretiert werden, daß die Entstehung des Ortostan-Uplifts nach der Ablagerung der tieferen Schichten also nach dem Miozän stattgefunden hat, wobei dabei die tieferen Schichten nicht von der Erosion betroffen sind. Im oberen Teil des Profils befindet sich eine Schichtlücke, die das spätere Miozän umfaßt. Die Kohlebildung hat im Bereich der Laptew See vom Oberen Eozän bis Wende-Oligozän/Miozän stattgefunden, im terrestrischen Bereich des Riftsystems sind aus dem Sogo-Graben pläozäne Kohlen bekannt (DRACHEV *et al.* 1998).

Ob nun diese Befunde der Grabenfüllungen im terrestrischen Bereich auf die Sedimente des *offshore* Riftsystems übertragen werden können, bleibt ungeklärt bis Schelfbohrungen Aufschluß über die tatsächliche Stratigraphie geben.

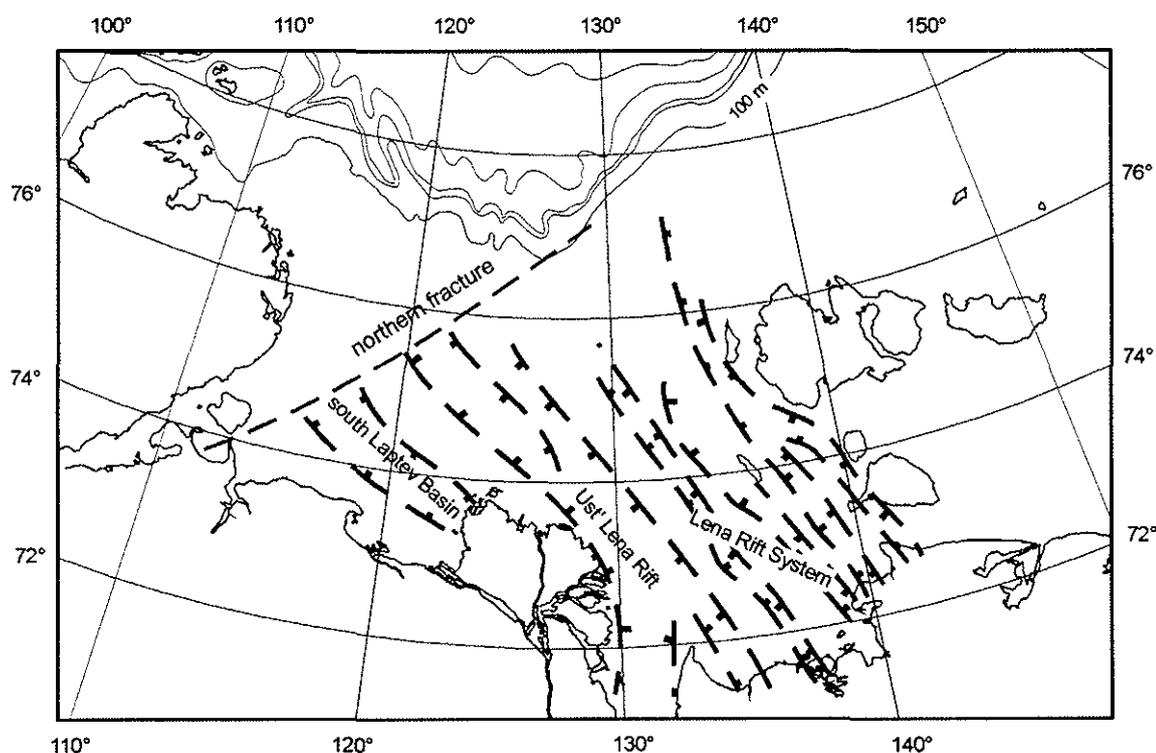


Abbildung 3.3: Tektonische Karte der Laptew See, nach Vorlagen von DRACHEV *et al.* (1998) und HINZ *et al.* (1997)

3.2.3 Submariner Permafrost

Neben den in seiner Ausdehnung und Verteilung gut untersuchten Permafrostgebieten Sibiriens, gibt es bislang nur wenige Untersuchungen zur Entstehung und zum Vorkommen submarinen Dauerfrostbodens in dieser Region. Der Permafrost auf den Schelfen wurde erstmalig von BARANOV (1960) erkannt und in der Geokryologischen Karte der UdSSR veröffentlicht. Er unterschied damals zwei Zonen: Eine Zone gefrorener pleistozäner Sedimente, die auf dem Land gebildet wurden und im Holozän vom Meer überflutet wurden. Sowie eine aus holozänen und pleistozänen Sedimenten bestehenden Zone, die durch tektonisches Absinken in die submarine Position gelangte.

Die Autoren ZHIGAREV (1979) und SOLOVIEV *et al.* (1987) beschränkten in den 70ern und 80ern die Verbreitung des submarinen Dauerfrostbodens auf küsten- und inselnahe Bereiche der Laptew See, der Sibirischen See und des Tschuktschensee. Sie legten ihrem Modell einen Meeresspiegelanstieg während der letzten Transgression von lediglich 30 m zu Grunde. Die von SOLOVIEV *et al.* (1987) erstellte Karte, mit Permafrostmächtigkeiten von 50 bis 200 m, diente als Grundlage für Prognosen zur Verteilung der Gashydratstabilitätszonen wie sie von ROMANOVSKII *et al.* 1997 veröffentlicht wurden.

In jüngerer Zeit wurden Untersuchungen zur Verteilung submarinen Permafrosts von Forschern der Moscow State University, der deutsch russischen Cooperation „Laptew See 2000“ und dem Institut für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) der Bundesrepublik geleitet. Als Belege für die Existenz gefrorener Sedimente auf dem Schelf der Laptew See und der benachbarten Meere werden in der Literatur eine Anzahl von Phänomenen aufgeführt. Allen neueren Untersuchungen liegt ein glazieustatischer Meeresspiegelanstieg von ca. 110 m in dieser Region zu Grunde (BROECKER *et al.* 1988, ROMANOVSKII *et al.* 1997, HINZ *et al.* 1998, DELISLE 1998).

Augenfällig sind die Probleme bei der Durchteufung der oberen Sedimentschichten mit dem Kolbenlot aber auch dem auf der ARK XIV Expedition benutztem *in situ*-Thermometer. Ob dies nun bereits als Beleg für die Existenz kryolitischen Meeresbodens angenommen werden darf, bleibt selbstverständlich strittig. Dies wird vereinzelt als Indiz dafür gesehen, daß die gefrorenen Schichten bis nahe an den Meeresboden reichen (persönliche Mitteilung, HINZ). Die Probleme beim Eindringen in das Sediment werden auch von ROMANOVSKII *et al.* (1997) beschrieben. Er führt ferner das Auftreten von Eiskristallen in Bohrkernen an verschiedenen Kernpositionen in der Laptew See als indirektes

Indiz für Permafrost an. Diese beschriebenen Schwierigkeiten bei der Durchteufung und die Eiskristalle traten auch auf der ARK XIV Expedition auf.

Ein genaueres Bild zeichnen hier die reflexionsseismischen Untersuchungen der BGR-Expedition aus dem Jahre 1997, die im folgenden näher ausgeführt werden (HINZ *et al.* 1998, HINZ *et al.* 1997). Die Auswertung der Daten der ARK XIV Expedition ist leider noch nicht abgeschlossen, so daß in diese Arbeit nur vorläufige Ergebnisse eingehen können.

Bei einem um 110 m tiefer liegenden Meeresspiegel während des letzten Glazials (BROECKER *et al.* 1988) war der heutige Bereich der Laptew See terrestrisch und damit Teil des sibirischen Permafrostgebiets (DELISLE 1998, ROMANOVSKII *et al.* 1997). Tiefenseismische Profile, die auf der ARK XIV Expedition und auf verschiedenen Expeditionen der BGR aufgenommen wurden, zeigen einen hoch reflexiven Horizont wenige Meter unterhalb des Meeresbodens (HINZ *et al.* 1998, Hinz *et al.* 1997). Dieser ist von subparallelen Strukturen durchzogen, die auflagernde Sedimente und tektonische Strukturen, wie Falten und Störungen, überlagern. Diese Strukturen erreichen Mächtigkeiten von 300 bis 850 m, wobei die Mächtigkeit nach Norden hin abnimmt und von HINZ *et al.* (1998) als gefrorene Sedimente interpretiert werden.

Die flachen, küstennahen Bereiche waren längere Zeit dem deutlich kühleren atmosphärischem Einfluß ausgesetzt, so daß der Abbau des Permafrosts zeitlich später einsetzte. Der Wasserkörper wirkt als effektive Wärmequelle und begünstigt den Rückgang des Dauerfrostbodens dort, wo das Wasser auf den Kontinent vordringt. Das Modell, das DELISLE (1998) auf Grund der geophysikalischen Daten der vergangenen BGR-Expeditionen entwickelte, zeigt deutlich diesen Einfluß. Neben dem Wärmefluß, durch den relativ zum Permafrost wärmeren Wasserkörper, hängt die Mächtigkeit des submarinen Permafrosts auch von einer Anzahl weiterer Faktoren ab, wie zum Beispiel die Wärmeleitfähigkeit der Sedimente und Gesteine.

Da es sich bei dem Laptew-See-Rift um ein aktives System handelt, ist ein Wärmefluß von 60 mW/m wahrscheinlich (DELISLE 1998). Die in von DELISLE (1998) modellierten Mächtigkeiten entsprechen den von HINZ *et al.* (1998) durch Reflexionsseismik gewonnenen Daten, wenn man berücksichtigt, daß die weniger tiefen Regionen der Laptew See erst viel später dem marinen Einfluß ausgesetzt waren und folglich der Permafrost dort tiefer reicht (HINZ *et al.* 1997). Nach HINZ *et al.* (1998) befindet sich der

Permafrost an der Grenze zwischen Wassersäule und Meeresboden bei etwa 0°C im isothermalen Zustand und taut durch kontinentalen Wärmefluß von der Basis her auf. Ferner gibt er Mächtigkeiten von 800 m für küstennahe und 350 m für küstenferne Bereiche an, er geht also von einem weitestgehenden geschlossenen Permafrost aus.

Eine besondere Bedeutung kommt den Flüssen zu, die auch während der Eiszeiten in den arktischen Ozean entwässerten. Hierzu wurde in den Modellen eine durchschnittliche Wassertemperatur der Flüsse von 2°C angenommen. Dies hätte zur Folge, daß in der Umgebung, der im angelsächsischen Sprachraum als *palaeochannels* bezeichneten, reliktschen Flußstrukturen, also den alten Flußarmen der Lena, der Permafrost lateral und vertikal stark ausgedünnt sein müßte (DELISLE 1998). Leider liegen noch keine Ergebnisse vor, die dieses Modell bestätigen. ROMANOVSKII *et al.* (1997) gehen sogar soweit, daß der Permafrost entlang dieser Strukturen nicht mehr existent ist.

Die selben Autoren sehen im Zusammenhang mit der Entstehung von Permafrost auch die Bildung von Gashydraten. Sie führen dies auf das Stabilitätsfeld der Hydrate zurück (vgl. Kapitel 4.3.2, Abbildung 4.4), welches an der Grenzschicht zwischen dem Permafrost und dem darunter liegenden Gebirge vorhanden sein soll (ROMANOVSKII *et al.* 1997). Dieser These weiter folgend, müßten nun diese Hydrate durch das Auftauen der gefrorenen Sedimente instabil werden. Bezieht man mit ein, daß der Permafrost nach Norden hin an Mächtigkeit verliert, da dieser Bereich schon längere Zeit von Wasser bedeckt ist und es möglicherweise auch Unstetigkeiten in der Permafrostverteilung entlang der *palaeochannels* gibt, müßte an diesen Stellen deutlich mehr Methan in der Wassersäule nachzuweisen sein als in den Bereichen der Laptew See, wo der Permafrost als undurchlässiger "Schild" auf den Gashydraten auflagert.

3.3 Ozeanographischer Rahmen

Die geographische Lage der Laptew See ist ausschlaggebend für die besondere ozeanographische Situation. Sie unterscheidet sich - abgesehen von der ostsibirischen See - dadurch von den übrigen arktischen Schelfmeeren, daß sie nicht unter dem Einfluß warmer atlantischer bzw. pazifischer Strömungen steht (TIMIKHOV 1994). Dies ergibt sich aus der isolierten Position des Meeres am Rand des eurasischen Kontinents. Der Süßwassereintrag durch die sibirischen Flüsse ist vor allem in küstennahen sowie in

zentralen Bereichen des Epikontinentalmeers für die hydrographische Situation verantwortlich.

Die Suspensionsfracht in die Laptew See beträgt nach RACHHOLD *et al.* (1997) jährlich 27×10^6 t, hiervon entfallen 21×10^6 t auf die Lena. Der Lenausstrom ist durch den hohen Silikatgehalt bis weit auf den Schelf hinaus in Wasserproben zu beobachten. Durch den Süßwassereintrag bildet sich eine über weite Strecken hin zu beobachtende Wasserkörperschichtung (vgl. Abbildung 3.4).

Der obere Wasserkörper zeigt während der Sommermonate im Ausstrombereich der Flüsse eine nur geringe Salinität, die nach Norden allmählich ansteigt. Die Wassertemperatur nimmt im Oberflächenwasser im Gegensatz dazu mit zunehmender Entfernung von der Küste ab. Im nördlichen Teil der Laptew See ist deutlich der Einfluß des arktischen Ozeans erkennbar. Der östliche Bereich des Randmeeres ist hauptsächlich durch den Abfluß der großen sibirischen Ströme geprägt, wogegen der Nordwesten und Westen sich durch einen höheren Salzgehalt und niedrigere Wassertemperaturen im Oberflächenwasser auszeichnet (TIMIKHOV 1994).

Das vergleichsweise kühlere und salzreichere Wasser wird durch den Tajmyrstrom in diese Region transportiert (siehe Abbildung 3.5). Im Südosten der Laptew See erreicht das Oberflächenwasser während der eisfreien Sommermonate nach TIMIKHOV (1994) Temperaturen von bis zu 10°C .

Die Verteilung des wärmeren und geringer salinaren Wassers im Sommer ist von verschiedenen Parametern abhängig. Ein wichtige Rolle spielen hierbei die

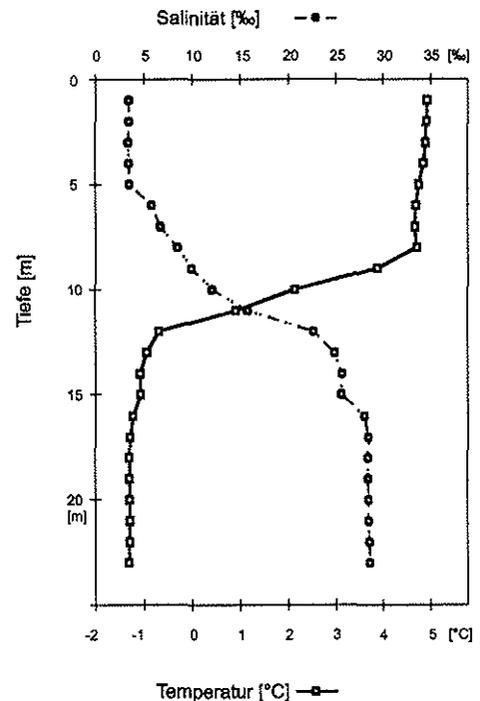


Abbildung 3.4:

Charakteristisches marines Tiefenprofil der Laptew See mit Salinität und Temperatur. AB einer Tiefe von etwa 10 m bildet sich eine Sprungschicht aus. Am Meeres Boden sind die Temperaturen deutlich unter 0°C .

Windverhältnisse, die für die Strömungsrichtung des Oberflächenwassers verantwortlich sind und damit die verschieden starke Mischung der einzelnen Wasserschichten und Reservoirs bestimmen. Vom Süßwassereintrag ist letztlich auch die Mächtigkeit der salzärmeren oberen Wasserschicht abhängig, die von TIMOKHOV (1994) mit zwischen 5 und 7 m Mächtigkeit angegeben wird. Abbildung 3.4 zeigt ein CDT-Profil (Conductivity, Density, Temperature) der ARK XIV Sommerexpedition 1998. Die Wasserkörperschichtung, wie sie durch Salzgehalt, Temperatur und schließlich Dichteunterschied bedingt wird, ist deutlich erkennbar.

Die Temperaturen reichten in einem Meter Wassertiefe von $-1,5^{\circ}$ im Norden bei 78° nördlicher Breite bis über 5° C im Lenausstrom (nach CDT-Daten der ARK XIV-Expedition, Sommer 1998). Entgegengesetzt hierzu verhält sich die Salinität, sie ist mit 32 ‰ im Norden erwartungsgemäß am höchsten und im Süden unter dem Einfluß des Flußwassers mit teilweise nur 2 ‰ am geringsten. Zum Meeresboden hin steigt der Salzgehalt an und die Temperatur fällt auf bis zu -2° C ab (vgl. Abbildung 3.4).

Wie Abbildung 3.4 zeigt, ist der Wasserkörper deutlich in eine hyposaline Oberflächenschicht und einen salzreicheren, tieferen Bereich geschichtet. Der Übergang zwischen beiden wird als Halokline bezeichnet. Durch die unterschiedlichen Temperaturen und Salzgehalt verändert sich die Dichte des Wassers, man spricht in diesem

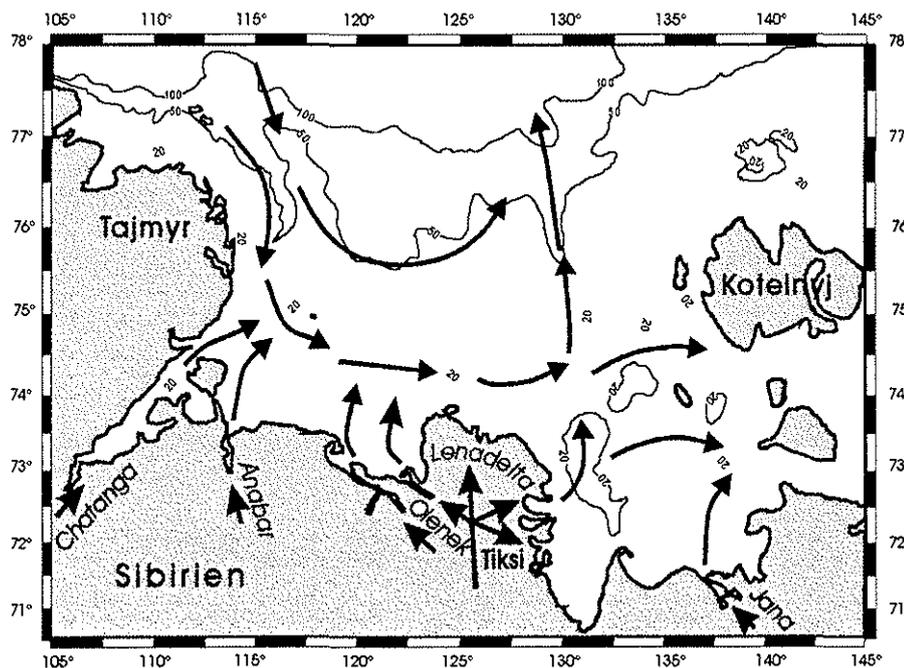


Abbildung 3.5:
Hauptoberflächenströmungen der Laptev See, nach TIMOKHOV (1994). Im nordwestlichen Bereich wird das Strömungsregime vom Arktischen Ozean bestimmt. Die zentrale Laptev See liegt unter dem Einfluß der sibirischen Flüsse.

Zusammenhang von der Dichtesprungschicht - der Pycnokline. Der gering saline Teil der Wassersäule keilt nach Norden, also mit zunehmendem hochmarinen Einfluß, aus. Die küstennahen Regionen sind brakisch.

Es liegt eine gegen den Uhrzeigersinn rotierende Hauptströmung vor, die vom arktischen Ozean hervorgerufen wird (TIMOKHOV 1994). Allerdings sind die Strömungsverhältnisse der Laptew See weit komplexer als sie in dieser Arbeit beschrieben werden können. Sie werden hier nur insoweit beschrieben, als sie in die Interpretation eingehen. Die Erkenntnisse über die Zirkulation der tieferen Wassermassen innerhalb der Laptew See sind weitgehend unbekannt. Während der ARK XIV Expedition wurde eine einjährige Bodensonde ausgebracht, die neben Wassertemperaturen und Salzgehalt auch die Strömungen in der zentralen Laptew See aufzeichnen soll. Nach der Auswertung dieser Daten, was im Frühjahr 2000 zu erwarten ist, liegen sicherlich exaktere Daten über das Strömungsverhalten vor. Gut bekannt sind momentan die Strömungsrichtungen des Oberflächenwassers. Sie sind einerseits geprägt vom Zufluß an arktischem Wasser über den Tajmyrstrom im Nordwesten und andererseits dem Abfluß nach Norden sowie nach Osten in die Ostsibirische See (TIMOKHOV 1994). Eine gewisse Variation wird sicherlich auch durch wechselnde Winde hervorgerufen. In Abbildung 3.5 bleibt dies unberücksichtigt, sie soll vielmehr die Hauptoberflächenströmungen zeigen.

4 Grundlagen der marinen Methanbildung und Verteilung

Die atmosphärische Methankonzentration (CH_4) hat sich seit der Industrialisierung verdoppelt und nimmt seither kontinuierlich zu (CICERONE & OREMLAND 1988, DLUGOKENCKY *et al.* 1994, DLUGOKENCKY *et al.* 1998). Das Interesse an der marinen Methanverteilung ist eng mit dem atmosphärischen CH_4 verknüpft, da es dort als Treibhausgas für die globale Klimaveränderung mitverantwortlich ist. Als Teil des globalen Kohlenstoffkreislaufs stellt das in Gashydraten gebundene Methan besonders in nördlichen Breiten ein wichtiges marines Reservoir dar (HOLDER *et al.* 1984, MAX & LOWRIE 1992, KVENVOLDEN 1998). Die Prozesse in der marinen Wassersäule spielen eine wichtige Rolle bei der Bewertung der Ozeane als Methanquelle bzw. -senke. Hierbei werden Oxidation- aber auch CH_4 -Produktionsvorgänge sowohl für das Sediment als auch für die Wassersäule beschrieben. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffisotopie hat sich als hervorragendes Mittel zur Bestimmung der Bildungs- und Abbaubedingungen herausgestellt (BOTZ *et al.* 1996, SUMMONS *et al.* 1998, WHITICAR 1999).

4.1 Methan in marinen Sedimenten

Methanbildung in marinen aber auch in limnischen Sedimenten, geht in erster Linie auf die bakterielle Zersetzung von organischer Substanz und die Reduktion des hierbei frei werdenden Kohlendioxids zu CH_4 zurück (CLAYPOOL & KAPLAN 1974, CICERONE & OREMLAND 1988, BLAIR 1998, WHITICAR 1999). Es handelt sich um frühdiagenetische Prozesse, die auf den anoxischen Bereich des Sedimentkörpers beschränkt sind. Es gibt prinzipiell zwei Entstehungsmöglichkeiten: einen *competitive* und einen *non-competitive* Bildungspfad (WHITICAR 1999). Der Erstgenannte zielt auf die Konkurrenz einzelner chemischer bzw. biologischer Prozesse zur Energiegewinnung bei der Umsetzung organischem Materials ab. Dabei sind die Organismen im Vorteil, deren Metabolismus die günstigste Energieausbeute erzielen kann, d.h. solange ausreichend Sulfat vorhanden ist findet in diesem Sinn keine Methanbildung statt (vgl. Tabelle 4.1 und Abbildung 4.1) (FRÖHLICH 1979).

Tabelle 4.1: Mikrobieller bzw. chemischer Abbau von organischer Substanz, nach Fröhlich *et al.* (1979). In den Klammern steht das zugehörige chemische Milieu. Die Reaktionen sind nach abnehmender Enthalpie geordnet.

Prozeß (Milieu):	ΔG (kJ/mol)
aerober Abbau (oxisch) $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 138 \text{ O}_2$	\leftrightarrow 106 CO_2 + 16 HNO_3 + H_3PO_4 + 122 H_2O -3190
Denitrifikation (suboxisch) $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 94,4 \text{ HNO}_3$	\leftrightarrow 106 CO_2 + 55,2 N_2 + H_3PO_4 + 177 H_2O -3030
Manganreduktion (suboxisch) $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 236 \text{ MnO}_2 + 472 \text{ H}^+$	\leftrightarrow 236 Mn^{2+} + 106 CO_2 + 8 N_2 + H_3PO_4 + 366 H_2O -2920
Eisenreduktion (suboxisch) $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 424 \text{ FeOOH} + 848 \text{ H}^+$	\leftrightarrow 424 Fe^{2+} + 106 CO_2 + 16 NH_3 + H_3PO_4 + 366 H_2O -1330
Sulfatreduktion (anoxisch) $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 54 \text{ SO}_4^{2-}$	\leftrightarrow 106 CO_2 + 16 NH_3 + 54 SO_4^{2-} + H_3PO_4 + 106 H_2O -380
Methanogenese (anoxisch) $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4)$	\leftrightarrow 53 CO_2 + 53 CH_4 + 16 NH_3 + H_3PO_4 -350

Der *non-competitive* Bildungspfad beschreibt in diesem Fall die Bildung von Methan durch Fermentation, ohne daß ein anderer chemischer Prozeß parallel stattfindet und der eigentlichen Methanogenese das Substrat entzieht (WHITICAR 1999). Dieser Methanbildungsprozeß ist neben anderen vor allem für Reisfelder beschrieben (CICERONE und OREMLAND 1989).

Beim Abbau organischer Substanzen werden Oxidationsmittel, also Elektronenakzeptoren, benötigt. Hierbei wird progressiv das Oxidationsmittel bevorzugt, das den größten Gewinn an freier Energie ermöglicht. In der auf FRÖHLICH *et al.* (1979) und BERNER (1981) zurückgehenden Tabelle 4.1 sind die einzelnen metabolischen Prozesse entsprechend ihrer freien Gibbs'schen Enthalpie aufgelistet. Die Methanogenese tritt nach dieser Darstellung erst nach Abschluß der Sulfatreduktion ein. In nicht marinen, aquatischen Sedimenten ist der Bereich der Sulfatreduktion sehr geringmächtig bis nicht vorhanden, d.h. die Methanbildung setzt dort in Bezug auf die Sedimenttiefe früher ein. Dies wird vor allem durch die geringeren SO_4^{2-} -Gehalte bedingt (WHITICAR 1999). In Abbildung 4.1 sind die einzelnen Zonen zusammen mit der Methanproduktion in marinen Sedimenten dargestellt.

Die Tiefe der CO_2 -Reduktionszone, wie der Bereich der Methanogenese auch genannt wird, ist abhängig vom Vorhandensein der Sulfatreduktionszone und der Mächtigkeit der Sauerstoff-, Mangan-, Nitrat- und Eisenoxidationszonen. In der Laptev See wurde das Einsetzen der Methanproduktion bei ca. 3 m Sedimenttiefe beobachtet (WAGNER & SCHRÖDER einger.).

Sie kann auch in weit größeren Tiefen auftreten, bedingt durch die Porosität und die Sedimentationsrate des betroffenen Sedimentkörpers, aber auch die Wassertiefe spielt hierbei eine Rolle (WHITICAR 1999). In den darüberliegenden Horizonten ist die Sulfatreduktion durch den intensiven Geruch des durch die Reduktion entstehenden Schwefelwasserstoffs und die deutliche Schwarzfärbung gut erkennbar. Beide Prozesse, sowohl die CO_2 - als auch die SO_4^{2-} -Reduktion, benötigen freien Wasserstoff, hierin besteht die "Konkurrenz" der beiden Reaktionen.

Die allgemeine Formel der CO_2 -Reduktion kann wie folgt beschrieben werden:

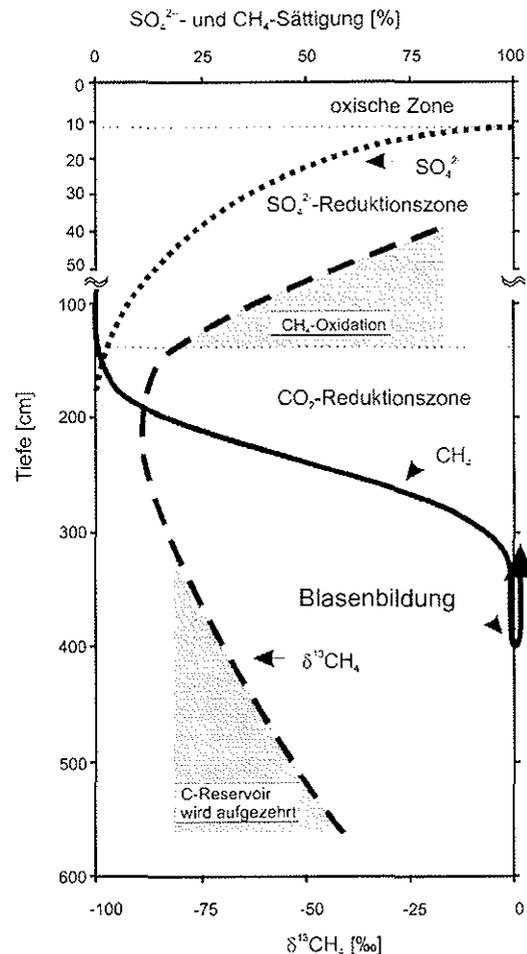
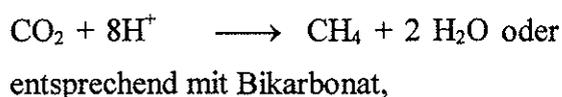


Abbildung 4.1:

Tiefenplot eines marinen Sedimentkörpers mit CH_4 -Verteilung und $\delta^{13}\text{C}$ - CH_4 -Signaturen. Im oberen Bereich ist die oxische Zone sowie die SO_4^{2-} -Reduktionszone dargestellt.

Nachdem das Sulfat konsumiert wurde beginnt die CH_4 -Bildung. Durch den Verbrauch von organischem Material wird das gebildete Methan mit zunehmender Tiefe isotopisch schwerer; nach WHITICAR (1999).

Bei der Reaktion der Methanogenese, wie sie in Tabelle 4.1 beschrieben ist, ist die Sulfatreduktion zunächst die energetisch günstigere Reaktion, so daß hier die "Konkurrenz" um das organische Substrat besteht, d.h. die CH_4 -Bildung kann erst einsetzen, wenn das Sulfat konsumiert ist und noch ausreichend organischer Kohlenstoff oder Bikarbonat vorhanden ist. Die CO_2 -Reduktion ist durch den Mangel an organischem Kohlenstoff und das reichlich zur Verfügung stehende HCO_3^- innerhalb der sulfatfreien Zone die dominierende Reaktion. WHITICAR (1999) diskutiert in diesem Zusammenhang auch die Möglichkeit der Blasenbildung innerhalb der methanogenen Zone. Er sieht darin einen Weg, den das Gas, das im Falle der Diffusion in den darüberliegenden Zonen konsumiert werden müßte, vom Sediment in die Wassersäule nehmen könnte. Die vereinfachte schematische Darstellung in Abbildung 4.1 zeigt diesen Prozeß und die damit verbundenen Variationen in den isotopischen Signaturen (vgl. Kapitel 4.6). Innerhalb der sulfatfreien Zone, also dort wo das SO_4^{2-} bereits durch mikrobiellen Abbau veratmet wurde, werden Methankonzentrationen von mehr als 1 mmol/kg beobachtet (LAMMERS 1994). In den sulfatreichen Bereichen des Sediments, wie sie in den oberen Metern im marinen Milieu auftreten, sind Gehalte von weit unter 0,5 nmol/kg zu erwarten, dort wird das gebildete Methan wieder oxidiert und dient als Substrat für die Sulfatreduktion (WHITICAR 1999).

4.2 Methan in der marinen Wassersäule

Methan existiert in allen marinen Environments als gelöstes Spurengas, meist allerdings lediglich in sehr geringen Hintergrundkonzentrationen. Während die gelöste Menge Methan des Oberflächenwasser im Gleichgewicht mit dem CH_4 -Partialdruck der Atmosphäre steht (vgl. Kapitel 4.4) (WIESENBURG *et al.* 1979, YAMATMOTO *et al.* 1976), kann die Methankonzentration in tieferen Wasserschichten durch Oxidation weit geringere Werte als den Gleichgewichtswert annehmen. Die Voraussetzung hierzu ist, daß der Wasserkörper isoliert ist und keine Anreicherung stattfindet. Unter diesen Voraussetzungen kann ein Hintergrundwert von 0,5 - 1 nmol/l erreicht werden. SCRANTON & BREWER (1978) nehmen an, daß es durchschnittlich 14 Jahre dauert bis der marine CH_4 -Hintergrund erreicht ist. REHDER *et al.* (1999) errechneten hierfür eine mit 50 Jahren deutlich längere Zeitspanne, in der die Konzentration auf ca. 20 % des ursprünglichen Oberflächenwertes zurückgeht.

Zur Orientierung dienen in dieser Arbeit angesichts der geringmächtigen Wassersäule die Werte, die sich wie in Kapitel 4.4 beschrieben aus dem Gleichgewicht zwischen der Atmosphäre und dem Oberflächenwasser errechnen. Diese Konzentrationen variieren in der Laptew See je nach Temperatur und Salzgehalt von 3,5 bis 4 nmol/l.

4.2.1 *in situ*-Produktion

In vielen Publikationen wird eine Methanübersättigung des oberen Wasserkörpers beschrieben (SCRANTON & BREWER 1977, CYNAR & YAYANOS 1991, OWENS *et al.* 1991, KARL & TILBROOK 1994). Dieses Phänomen, das auch als "marines Methanparadox" bezeichnet wird, ist nur schwierig zu erklären, da alle bekannten methanogenen Mikroorganismen auf anoxisches Milieu beschränkt sind und sie folglich nicht in sauerstoffgesättigtem Oberflächenwasser zu erwarten sind (BOON 1991). Zur Lösung dieses Problems, existieren verschiedene Ansätze. Einer davon ist die Bildung von Methan in Mikrohabitaten, wie in Mägen kleinerer Organismen und an partikulärem Material (SIEBURTH 1991). KARL & TILBROOK (1994) untersuchten zur Unterstützung dieser These Sinkstoffe, die sie mit Sedimentfallen in verschiedenen Tiefen im Nordpazifik sammelten. Sie konnten zeigen, daß ein Fluß von Methan, welches den Sinkstoffen anhaftet oder innerhalb derer bestehen kann, stattfindet. Sie stellten ferner fest, daß der Fluß im Oberflächenwasser am höchsten ist und somit direkt auf *in situ*-Produktion zurückzuführen sei. MARTY (1993) beschreibt *in situ*-Bildung von CH₄ in Wasserproben aus dem Mittelmeer und führt dies auf methanogene Bakterien zurück. Es scheint aber auch ein Zusammenhang zwischen Planktonblüte und dem beschriebenen Methanparadox zu bestehen. DAMM *et al.* (unveröff.) beobachteten in der Framstraße CH₄-Übersättigung in Gebieten hoher Primärproduktion.

CYNAR & YAYANOS (1991) beschrieben eine Gattung namens *Methanococcoides methylutens*, die in ähnlicher Form aus marinen Sedimenten bekannt ist und dort unter anoxischen Bedingungen lebt. In ihren Versuchen konnten sie zeigen, daß Methan nur bei bestimmten Substraten gebildet wird, hierzu zählen Mono-, Di- und Trimethylamin oder Methanol. Die eigentliche Acetatfermentation und die CO₂-Reduktion, wie sie aus Bildungen im Sediment bekannt sind (vgl. Kapitel 4.1) (WHITICAR 1999), konnten in diesem Fall nicht gemessen werden. Das Wachstums- und Methanproduktionsoptimum der Bakterien liegt in Laborversuchen bei 22 bis 35° C. Dies ist sicherlich als Beleg dafür zu

bewerten, daß *in situ*-Bildungen in der marinen Wassersäule vorkommen und auf bakterielle Methanproduktion zurück gehen kann, wobei sie nicht ausschließlich auf strikt anaerobe Milieus beschränkt ist.

SCRANTON & BREWER zeigten - bereits in ihrem 1977 veröffentlichten Artikel - anhand von Modellen, daß die beobachteten CH_4 -Anomalien an der Sprungschicht im tropischen Westatlantik nicht mit lateraler Verdriftung zu erklären sind. Sie entwickelten ein Modell, mit welchem sie versuchten, küstennahe Methanquellen durch lateralen und vertikalen Transport mit den beobachteten Konzentrations-maxima an den von der Küste weiter entfernten Stationen zu verknüpfen. Dieses Modell berechneten sie für verschiedene Diffusionskoeffizienten. Sie konnten zeigen, daß zwischen den bekannten Quellen der Küste und den beobachteten Methananomalien im küstenferneren Bereichen kein Zusammenhang bestehen. Die durch Verdriftung zu erwartenden Methangehalte an den Stationen wurden weit überschritten. SCRANTON & BREWER (1977) schlußfolgerten, daß es sich bei den beobachteten CH_4 -Maxima um *in situ*-Produktion durch bakterielle Zersetzung im Oberflächenwasser handeln muß. Sie stellte ferner fest, daß der Fluß des Gases von der Wasseroberfläche in die Atmosphäre den Fluß vom Methanmaximum an der Pycnokline in den darüberliegenden durchmischten Wasserkörper übersteigt. Folglich findet *in situ*-Methanbildung im sauerstoffgesättigten Wasserkörper statt, da sonst die Methananomalie sehr schnell abgebaut wäre und der Fluß in die Atmosphäre abnehmen sollte (SCRANTON & BREWER 1977).

Durch das Verteilungsmuster verschiedener Methanprofile und unter Berücksichtigung der bereits besprochenen Bildungsprozesse sowie der Annahme, daß ein erheblicher Teil des gebildeten Gases im Profilverlauf oxidiert wird, d.h. durch Mikroorganismen konsumiert wird, kann ein exponentieller Kurvenverlauf angenommen werden. Dieser bezieht sich sowohl auf die Produktion als auch auf den Abbau von Methan in der Wassersäule, dabei zeigen Oxidationsprozesse einen Kurvenverlauf dessen Konvexseite nach unten gerichtet ist.

Diese These kann von anderen besser erforschten geochemischen Prozessen auf die marine Wassersäule übertragen werden. OREMLAND *et al.* (1987) beobachteten an Konzentrationsprofilen des nordamerikanischen Mono Lakes die beschriebenen Abbauprozesse (siehe auch Abbildung 4.2). Aber auch aus marinen Methanprofilen ist dieser Kurvenverlauf bekannt. LAMMERS *et al.* (1994b) erkannte hierin ein Indiz für mikrobiellen Abbau.

4.2.2 Weitere submarine Methanquellen

An dieser Stelle sollen nur kurz einige Anmerkungen zu bislang in dieser Arbeit ungenannten marinen Methanquellen folgen. Sie sollen das breite Spektrum der marinen Methanbildung vervollständigen. Hierzu gehören: a) Bildungen in Verbindung mit hydrothormaler Serpentinisierung (CHARLOU *et al.* 1998), b) der Gaseintrag durch Grundwasser (BUGNA *et al.* 1996), c) Methan aus Erdgas- und Kohlelagerstätten durch Diffusion (TISSOT & WELTE 1984) sowie d) aus Gashydraten (CICERONE & OREMLAND 1988). Die letztgenannte Quelle wird in Kapitel 4.3 noch eingehend als eigener Punkte besprochen.

Der Prozeß der Gasbildung in Verbindung mit Serpentinisierung findet, wie von CHARLOU *et al.* (1998) beschrieben, am mittelatlantischen Rücken statt. Neben dieser Region wurde das Phänomen in anderen Regionen in Zusammenhang mit Hydrothermalquellen beobachtet. Die chemische Reaktion, die zu diesen Anomalien führt, ist ebenso wie im Fall der mikrobiellen Methanbildung die CO_2 -

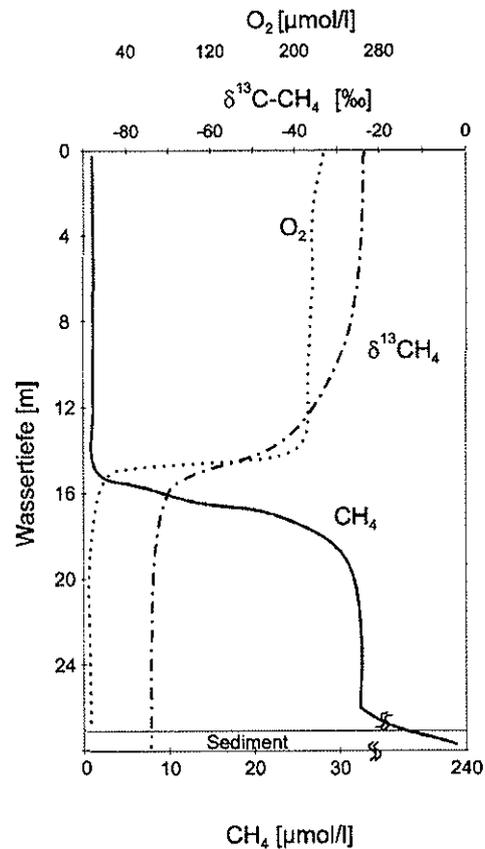


Abbildung 4.2:

Limnisches Tiefenprofil mit CH_4 -, O_2 -Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ -Werten des Mono Lakes in Nordamerika, nach OREMLAND *et al.* (1987). Der CH_4 -Kurvenverlauf zeigt deutlich eine CH_4 -Abnahme infolge von Oxidation, während die $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen nach oben hin zunehmend schwerere Werte anzeigen.

Reduktion. Doch ehe CH_4 gebildet werden kann, werden freie Protonen benötigt. Hierbei kann es zu ganz erheblichen Gasbildungen kommen. CHARLOU et al. (1998) veröffentlichten Gehalte von bis zu 40 nmol pro kg Meerwasser.

Der Austausch zwischen Grundwasserreservoirs und der Wassersäule von Schelfmeeren ist eine unter geochemischen Gesichtspunkten häufig vernachlässigte Größe. Auch in Bezug auf Methan im marinen Environment spielt diese Betrachtung eine gewisse Rolle, da in den Grundwässern ganz erhebliche Gasmengen gelöst sein können, die dann auf dem Weg der Diffusion in die marinen Sedimente und schließlich in die Wassersäule gelangen. BUGNA *et al.* (1996) gehen sogar soweit, zu sagen, daß das Auftreten des Gases im küstennahen Meerwasser als Tracer für Grundwasseraustausch verstanden werden kann. Dies wird durch die enge Korrelation zwischen dem Grundwassertracer ^{222}Rn und der CH_4 -Konzentration bestätigt.

Der Austausch mit Erdgasreservoirs sollte bei einer eingehenden Betrachtung mit in die Diskussion einbezogen werden. Zur Unterscheidung zwischen biogenen Methanbildungen und den Gasen, die aus Crackingprozessen hervorgehen, wird die Kohlenstoffisotopie der entstandenen Gas neben dem Anteil an längerkettigen Kohlenwasserstoffen zur Bewertung herangezogen (TISSOT & WELTE 1984). Auf diese Prozesse und auch auf die durch Diffusion hervorgerufene Fraktionierungen wird in Kapitel 4.6.1.1 näher eingegangen.

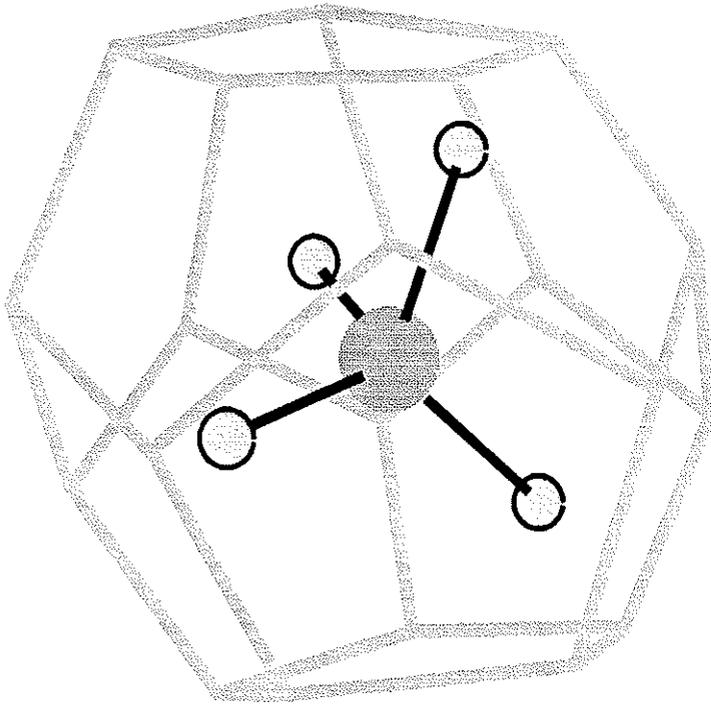


Abbildung 4.3:

Käfig mit eingeschlossenem CH₄-Molekül, eines Hydrats des Struktur I Typs. Der Käfig selbst ist von Wassermolekülen aufgebaut, die an den Ecken mit weiteren Molekülen verknüpft sind und das Gitter aufbauen. H₂O-Gitter nach SLOAN (1998)

4.3 Gashydrate

Die Diskussion über Gashydrate gewann wegen der großen Gasmengen, die in dieser Form in den Sedimenten der Ozeane gebunden sind, in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung. Die Vorkommen dieser eisähnlichen Feststoffe haben zwei wesentliche Aspekte: Zum einen durch das darin gebundene Treibhausgas Methan als Gefahrenpotential für das globale Klima, und zum anderen als zukünftige Rohstoffquelle von enormem Ausmaß. Die geschätzte in Hydraten gespeicherte Gasmenge übersteigt alle bekannten förderbaren und nicht förderbaren fossilen Energieträger um den Faktor 2, wobei Kohle und Öl auf Methanäquivalente umgerechnet wurden. Dies ergibt sich aus einer Methanmenge in Gashydraten von weltweit 1×10^{19} g (KVENVOLDEN 1988).

4.3.1 Chemische und physikalische Eigenschaften von Gashydraten

Gashydrate, die auch im chemischen Sinn als Gasclathrate bezeichnet werden, sind natürliche, eisähnliche Feststoffe, die neben anderen Spurengasen in ihren natürlichen Vorkommen vor allem Methan beinhalten (KVENVOLDEN 1998, SLOAN 1998). Hier kann

auch der Begriff Methanhydrate benutzt werden, da es sich bei den meisten gefundenen Hydraten um eben solche handelt, der Begriff Gashydrate ist jedoch der gebräuchlichste. Sie bestehen aus einem Kristallkäfig, der von Wassermolekülen aufgebaut ist und dabei Gase aufzunehmen vermag. Im Gegensatz zu Eis I, also Eis wie es auch unter atmosphärischem Druck vorkommt, kristallisiert das Wasser der Gashydrate in einem kubischen Gitter. Hierbei werden zwei Kristallstrukturen unterschieden, sie werden mit den römischen Ziffern als Typ I und II bezeichnet. Während die erste, die natürlich am häufigsten vorkommende, durch eine kubisch raumzentrierte Packung der Wassermoleküle gebildet wird, weist die zweite ein Diamantgitter auf (SLOAN 1998).

Der Strukturtyp I beherbergt in den durch die Packung entstehenden Gitterhohlräumen Methanmoleküle und Verbindungen vergleichbarer Größe. Diese Gastmoleküle können neben CH_4 auch CO_2 , Ethan, Butan und schließlich auch H_2S sein. Im Unterschied zu den Struktur-I-Typen entstehen durch die Diamantpackung der Struktur II Typen größere Gitterhohlräume, so daß dieser Typ neben den bereits genannten Molekülen auch größere Verbindungen, wie zum Beispiel Isobutan und Propan, in das Gitter einbinden kann (SLOAN 1998). Sind nun diese Hydrate an Gas gesättigt, enthält theoretisch 1 m^3 Gasclathrate 164 m^3 Gas bei normalem atmosphärischem Druck (KVENVOLDEN 1998). Dieses Beispiel verdeutlicht die enormen Gasmengen, die an diese Strukturen gebunden sein können und erklärt die bereits eingangs bezifferten globalen Methanmengen.

Die Bildung von Gashydraten wird neben den Druck- und Temperaturbedingungen auch von der Zusammensetzung des Gastmolekülgemischs bestimmt. So verschiebt sich das Stabilitätsfeld der Gashydrate etwa durch einen höheren Anteil an Schwefelwasserstoff derart, daß die Hydrate auch unter höheren Temperaturen beständig sind (Abbildung 4.4) (KVENVOLDEN 1990). Das Phasendiagramm, wie es von Katz *et al.* bereits 1959 aufgestellt wurde, beschreibt ein reines Methan/Wassersystem, das den tatsächlichen Bedingungen im Porenraum der Sedimente sicherlich nur annähernd entspricht, da die exakte Gas- bzw. Wasserzusammensetzung in diesem Milieu in aller Regel nicht bekannt ist. Dennoch ist es möglich, geeignete Vorhersagen über das Auftreten von Clathraten, bzw. über deren Stabilitätsfeld zu treffen.

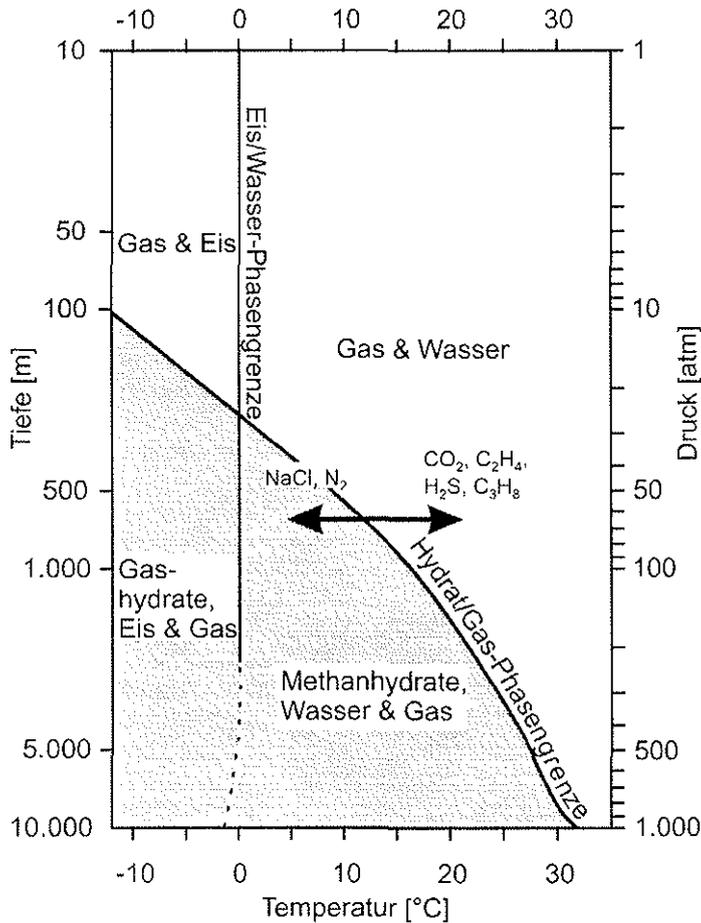


Abbildung 4.4:

Zweiphasendiagramm der Stabilität von Gashydraten, nach KATZ *et al.* 1959 und KVENVOLDEN 1990. Katz *et al.* (1959) beschrieben noch ein reines Methan/Wasser-system

Es zeigt sich, daß bei einer Bodenwassertemperatur von 0° C ein hydrostatischer Druck vorhanden sein muß, der einer Wassersäule von ca. 200 m entspricht. Die Wassertiefe von 150 m gilt als unteres Limit, da bei geringeren Tiefen Temperaturen erreicht werden müßten, die an der Sedimentoberfläche auch in Polarregionen nicht gegeben wären. Im Zusammenhang mit submarinem Permafrost und den sehr niedrigen Temperaturen in diesem Bereich treten Gashydrate jedoch auch im Sediment vergleichsweise flacher Schelfmeere auf (MAX & LOWRIE 1992, KVENVOLDEN & GRANTZ 1990, BOOTH *et al.* 1998). Bei diesen Vorkommen handelt es sich jedoch meist um Relikte kontinentaler Gashydrate, deren Bildung auf die Zeit der Entstehung des Dauerfrostbodens zurückgeht (KVENVOLDEN & GRANTZ 1990). Die an Permafrost gebundenen Clathrate zeigen eine unterschiedliche Charakteristik verglichen mit denen des Kontinentalhangs und des tieferen Beckens (MAX & LOWRIE 1992). Die Untergrenze der HSZ (*Hydrat stability zone*) wird durch den lokalen geothermischen Gradienten und der Wärmeleitfähigkeit der Sedimente bestimmt.

Die maximale Sedimentmächtigkeit bis zu der Gashydrate stabil sind wird von KVENVOLDEN (1998) mit 2000 m angegeben. Die physikalischen Randbedingungen, wie sie durch die HSZ beschrieben sind, sind allerdings nicht alleine dafür ausschlaggebend, ob in diesen Bereichen Clathrate vorhanden sind oder nicht. Es muß vor allem ausreichend Gas bzw. organisches Ausgangsmaterial zur Verfügung stehen. Bei einer 90-prozentigen Sättigung der Gitterhöhlräume wird das 150-fache der rechnerischen CH_4 -Gleichgewichtskonzentration des Meerwassers, wie sie von YAMAMOTO *et al.* (1976) (siehe auch Kapitel 4.4) beschrieben wurde, benötigt (KVENVOLDEN 1998).

4.3.2 Bildungsbedingungen und Vorkommen von Gashydraten

Gashydrate kommen in den Ozeanen weltweit vor, daneben sind einige kontinentale Hydratvorkommen bekannt. Marine Vorkommen sind bekannt: aus flachen Schelfmeeren im Zusammenhang mit Permafrost, beispielsweise der Beaufort See (Alaska) (Kvenvolden & Grantz 1990); von Kontinentalrändern, wie z.B. im nordwesteuropäischen Atlantik vor der Küste Norwegens (MIENERT *et al.* 1998); im östlichen Mittelmeer (DE LANGE & BRUMSACK 1998) und aus den Akkretionskeilen von Tiefseerinnen. SUESS *et al.* (1999) untersuchten am aktiven Kontinentalrand Nordamerikas westlich von Portland (*Cascadia margine*) Gasaustritte von instabilen Gashydraten.

Die folgenden 5 Punkte wurden von MAX & LOWRIE (1992) als Bildungsmechanismus beschrieben:

- Sedimente mit hohem organischem Anteil, als Voraussetzung zur Bildung ausreichender und mobiler Kohlenwasserstoffe (KW).
- Bildung und Reife der KW muß durch entsprechend vorhandene Muttergesteine gegeben sein.
- Die mobilen Moleküle müssen migrationsfähig sein.
- Speichergesteine mit ausreichender Porosität müssen größere Mengen der migrierten KW aufnehmen können.
- Die Speichergesteine müssen durch undurchlässige Fallen nach oben hin verschlossen sein, dieses kann auch durch die Gashydrate selbst gegeben sein.

Sind diese Bedingungen gegeben, so übernehmen die neu entstandenen Gashydrate die Funktion einer Gasfalle, da sie eine gasundurchlässige Schicht bilden. Die Mächtigkeit

dieses Horizonts ist abhängig vom geothermischen Gradienten, der das Stabilitätsfeld durch die Temperaturzunahme nach unten begrenzt (DILLION *et al.* 1998). Die Basis der HSZ wird auch als BSR (*bottom simulating reflector*). Das Auftreten dieser Hochgeschwindigkeitsschicht, hervorgerufen durch die höhere Dichte der durch Gashydrate zementierten Sedimente, hat zur Folge, daß in den reflektionsseismischen Profilen ein meeresbodenparalleler Horizont erkennbar ist (SHIPLEY *et al.* 1979, KVENVOLDEN 1998).

Die Frage, ob sich unterhalb dieser Lage freies Gas befindet oder nicht, ist strittig. Es werden beide Möglichkeiten diskutiert: Die eine Theorie sieht vor, daß das Gas von tiefer gelegenen Muttergestein abgeleitet wird und sich so, wie auch von MAX & LOWRIE (siehe oben) beschrieben, unterhalb der BSR sammelt (HYNDMAN *et al.* 1992). PAULL *et al.* (1998) stellt anhand geochemischer Untersuchungen an der ODP-Bohrung (Leg164) im *Blake Ridge offshore*-Bereich vor der Küste von *South Carolina* fest, daß es in diesem Fall zu Gasansammlungen unterhalb der Basis der Gashydrate gekommen ist. Die zweite Theorie geht von der Annahme aus, daß sich das Methan in der selben Tiefe wie die Hydrate bildet und somit eine Ansammlung von Gas unter dem BSR nicht stattfindet (KVENVOLDEN *et al.* 1983), da das neu entstandene Gas unter den herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen in Hydrate umgewandelt wird.

Beide Theorien gehen davon aus, daß die Neubildung von Clathraten zeitlich parallel zur Sedimentation verläuft. Mit der Zunahme der Sedimentmächtigkeit, also der Veränderung der physikalischen Rahmenbedingungen, verschiebt sich die Lage der HSZ relativ zum Sediment nach oben, infolge dessen bilden sich an der Obergrenze der HSZ neue Methanhydrate aus, da dort geeignete Druck- und Temperaturbedingungen vorherrschen. An der Untergrenze der Hydrathorizonte werden sie durch die Temperaturzunahme aufgezehrt. Für die Genese der Gase nimmt man kurze Migrationswege an (KVENVOLDEN 1998).

Schließlich stellt sich auch bei den Gashydraten die Frage nach der Entstehung des Gases. Hierzu bietet sich die Kohlenstoffisotopie als ein geeignetes Mittel zur Beschreibung der Bildungsbedingungen des Gases an, da mit Hilfe dieser Methode in biogene und thermogene Bildungen unterschieden werden kann (WHITICAR *et al.* 1986, KVENVOLDEN 1998, WHITICAR 1999). Die Isotopie des Kohlenstoffs des Methans bleibt von Hydratbildung unbeeinflusst, es sind bislang diesbezüglich keine Fraktionierungsprozesse in der Literatur beschrieben. Die Clathrate konservieren demnach die Isotopie des Prozesses, der zur Bildung des Methans führt. Die thermogenen Bildungen gehen auf tiefer gelegene

Muttergesteine zurück. Das dort stattfindende Cracking führt zu schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen des Methans (TISSOT & WELTE 1984, WHITICAR *et al.* 1986) (vgl. auch Kapitel 4.6). Diese Prozesse entsprechen denen der Erdgasbildung und es ist wahrscheinlich, daß es bei derartigen Mechanismen zur Ansammlung von freiem Gas unterhalb der HSZ kommen kann. Im Gegensatz hierzu weisen die biogenen Bildungen deutlich leichtere Signaturen auf, wobei kürzere Migrationswege vorliegen. Eine detailliertere Beschreibung zur Gasbildung und Kohlenstoffisotopie befindet sich in Kapitel 4.6.

KVENVOLDEN (1998) kommt nach der Untersuchung von $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen an Gashydraten aus verschiedenen Regionen zu dem Schluß, daß das gespeicherte Gas hauptsächlich auf biogene Bildungen zurück geht. Er bezieht sich auf geochemische Untersuchungen an bekannten Gashydratfeldern im *offshore*-Bereich vor der südöstlichen Küste der Vereinigten Staaten von Amerika, diese zeigen bis auf wenige Ausnahmen Signaturen von deutlich unter - 60 ‰ relativ zum PDB-Standard (*Peedee Belemnite*). In seiner Aufstellung befinden sich auch einige $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen mit Werten schwerer als - 50 ‰, diese sind nach TISSOT & WELTE (1984) auf thermogene Bildungen zurückzuführen. Es ist jedoch anzumerken, daß auch die Isotopie des organischen Materials Einfluß auf die Signatur des CH_4 hat (siehe auch Kapitel 4.6). Grundsätzlich scheinen beide Bildungsprozesse in Frage zu kommen.

Der geothermische Gradient ist letztlich entscheidend für die Mächtigkeit der Gashydratschicht, die, wie bereits oben beschrieben, unter günstigen Bedingungen Mächtigkeiten von 2000 m erreichen kann. In den verschiedenen geothermischen Gradienten besteht auch der wesentliche Unterschied zwischen der Hydratbildung in Verbindung mit Permafrost und den übrigen marinen Hydraten, beispielsweise am Kontinentallhang (KVENVOLDEN & MC MENAMIN 1980). Innerhalb des Permafrosts liegt, bedingt durch die niedrigen Temperaturen, ein steilerer geothermischer Gradient vor, und auch unterhalb findet, verglichen mit marinen Sedimenten, eine geringere Temperaturzunahme pro Meter statt (COLLETT 1983). Es kann sich unter- bzw. innerhalb des Permafrosts ein relativ mächtiger Hydrathorizont entwickeln (siehe Abbildung 4.5). Die in Abbildung 4.5 B benutzte Darstellung beruht auf Untersuchungen in der Beaufort See, es ist anzunehmen, daß die dortigen Bedingungen mit denen der Laptew See vergleichbar sind. Die in Abbildung 4.5 A gezeigten Bedingungen sind in dieser Form in der Laptew See nur am Kontinentallhang zu erwarten.

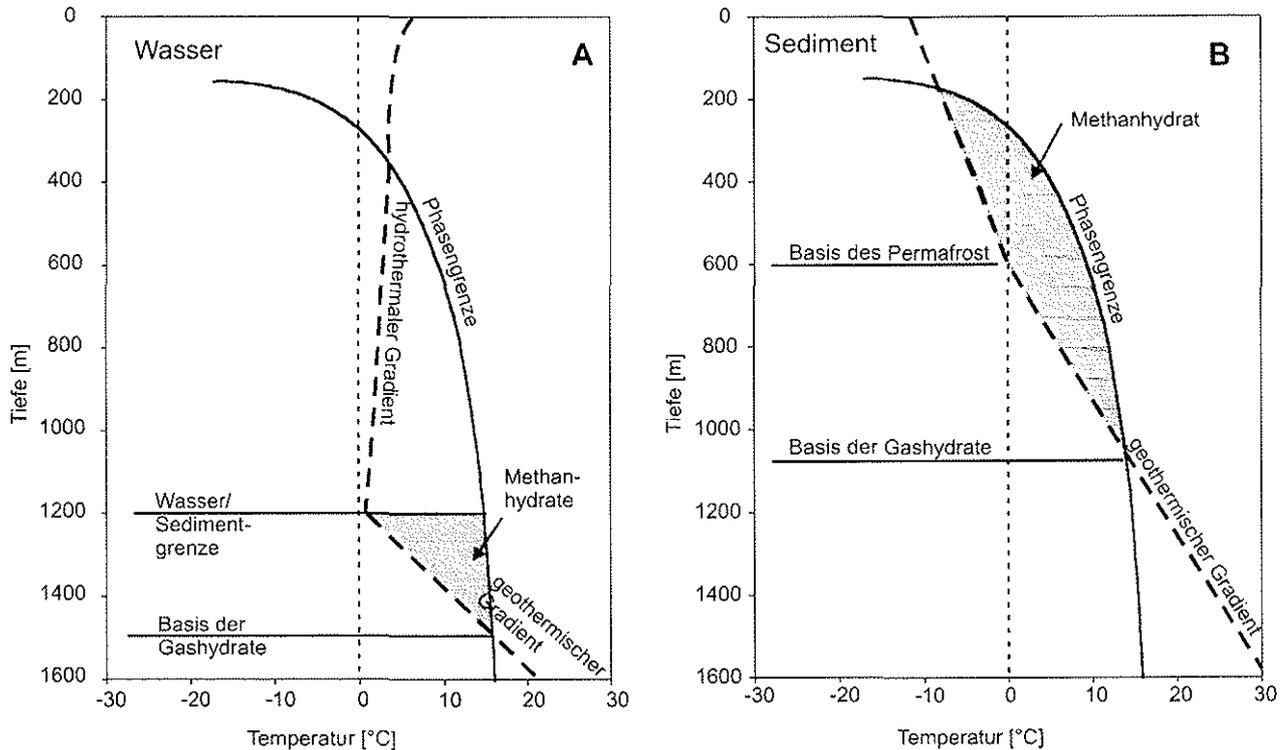


Abbildung 4.5: Beispiele für das Auftreten von Gashydraten. A) zeigt die Bedingungen, wie sie in marinen Sedimenten vorkommen (COLLETT 1983). B) die Bedingungen in Verbindung mit Permafrost. (KVENVOLDEN & MCMENAMIN 1980).

Der Bereich des Kontinentalhangs ist durch das Vorhandensein an ausreichend organischem Material, durch die zur Bildung von Gashydraten geeigneten Druck- und Temperaturbedingungen und nicht zuletzt auch wegen der hohen Instabilität der dort entstandenen Vorkommen zu einem besonderen Forschungsschwerpunkt geworden (KVENVOLDEN 1998, MIENERT *et al.* 1998). Infolge der Instabilität besteht ein besonderes Gefahrenpotential. Ausgelöst durch Turbidite können große Mengen des in den dort vorkommenden Gashydraten gespeicherten Treibhausgases freierwerden. Während der Bildung werden die Porenräume der noch unverfestigten Sedimente durch Gashydrate gefüllt und das Sediment bekommt dadurch eine Stabilität, die sich von der normalen Sedimentation und der folgenden Konsolidierung unterscheidet. Während sich unter normalen Bedingungen die Porenräume zunächst verkleinern und das Paket zunehmend an Dichte gewinnt, kristallisiert bei der Hydratbildung in diesen Hohlräumen das vorhandene Wasser und Gas zu Clathraten und bildet eine metastabile Zementation (KVENVOLDEN 1998).

Verändern sich nun die Druck- und Temperaturbedingungen (z.B. durch Turbidite oder Klimaveränderungen) werden die Sedimentpakete instabil, da nun die Porenräume von Wasser und Gas ausgefüllt werden und sie unter diesen Bedingungen nicht mehr der Standfestigkeit des mehr oder weniger steilen Kontinentalhangs entsprechen. Dies kann dazu führen, daß tiefer liegende Horizonte instabil werden und letztlich eine Kettenreaktion ausgelöst wird. Neben den freigesetzten Methanmengen, können dadurch ausgelöst auch Tsunamis entstehen (KVENVOLDEN 1998).

Ein weiterer Grund für die Instabilität dieser Gashydrathorizonte ist die Entstehung eines Gas/Wassergemisches an der Basis der HSZ. Das Sediment nimmt an Mächtigkeit zu, wodurch letztlich die Temperatur an der Basis ansteigt und die Gashydrate in diesem Bereich auftauen. Die Porenräume dort sind nun gegenüber der Sedimentauflast unterkonsolidiert und es bildet sich eine basale Schwächezone, die sich durch eine zu geringe Scherfestigkeit auszeichnet. Entlang dieser Zone kann sich nun durch vergleichsweise geringe Erschütterungen (hervorgerufen durch Erdbeben oder gravitativ durch zusätzliche Sedimentlast) eine Scholle lösen und den Hang hinabgleiten (MC IVER 1982). Diese Prozesse werden - wie oben bereits beschrieben- durch die Sedimentation selbst ausgelöst oder können eine Folge von Meeresspiegelschwankungen und Veränderungen des Wärmehaushalts des betroffenen Ozeans sein.

4.3.3 Klimaaspekte der Gashydrate

Die Konsequenzen für das Weltklima sind nicht absehbar, da diese Prozesse zum einen noch nicht in der Natur beobachtet wurden und zum anderen die Menge des Gases, das auf diesem Weg in die Atmosphäre eingebracht werden könnte, bislang nicht exakt quantifizierbar ist.

NISBET (1990) sieht in der Destabilisierung terrestrischer Gashydrate am Ende der letzten Eiszeit vor ca. 13,5 ka (BROECKER *et al.* 1988) eine wesentliche Ursache für den Anstieg des Methan- und Kohlendioxid-Partialdrucks der Atmosphäre. Er beschreibt in dem Artikel *The end of the ice age* einen sich selbst verstärkenden Mechanismus, bei welchem durch frei werdendes Methan aus Gashydraten der CH_4 - und CO_2 -Partialdruck ansteigt und eine bereits eingetretene Klimaerwärmung forciert. Die Erwärmung hat zur Folge, daß nach dieser Theorie weitere Gasmengen durch Destabilisierung aus hauptsächlich terrestrischen Quellen in die Atmosphäre gelangen, was schließlich erneut zu einer Verstärkung des

Treibhauseffektes führt. Er stellt fest, daß dieser Mechanismus nicht als Auslöser der Termination geeignet ist und folglich diese durch andere Prozesse ausgelöst wurde. Der Zusammenhang zwischen einer globalen Erwärmung und der Destabilisierung von Gashydraten wurde von KVENVOLDEN (1998) in einer Grafik schematisch Zusammengefaßt (siehe Abbildung 4.6 B). Die Grafik zeigt das oben beschriebene positive *feedback* der Methanfreisetzung auf den Treibhauseffekt.

Im marinen Bereich findet man eine etwas kompliziertere Situation vor. Dort bedingt die Klimaerwärmung einen Meeresspiegelanstieg, was zur Erhöhung des hydrostatischen Drucks führt und die Gashydrate stabilisieren sollte (siehe linke Hälfte der Grafik in Abbildung 4.6 A). Nach dem Szenario von PAULL *et al.* werden durch einen sinkenden Meeresspiegel, bedingt durch den abnehmenden hydrostatischen Druck, Teile der marinen Gashydrate zunehmend instabil.

Der Meeresspiegelabfall wird hervorgerufen durch eine globale Klimaabkühlung, da vermehrt Eis in den Gletschern gebunden wird. Diese Abkühlung führt zu einer negativen Rückkopplung, da nach seiner Theorie Gas der destabilisierten Hydrathorizonte in die Atmosphäre gelangt, um dort als Treibhausgas eine Erwärmung des Klimas zu verursachen. Dies führt zum teilweisen Abschmelzen der Polkappen, was wiederum (wie oben beschrieben) zur Stabilisierung der Gashydrate

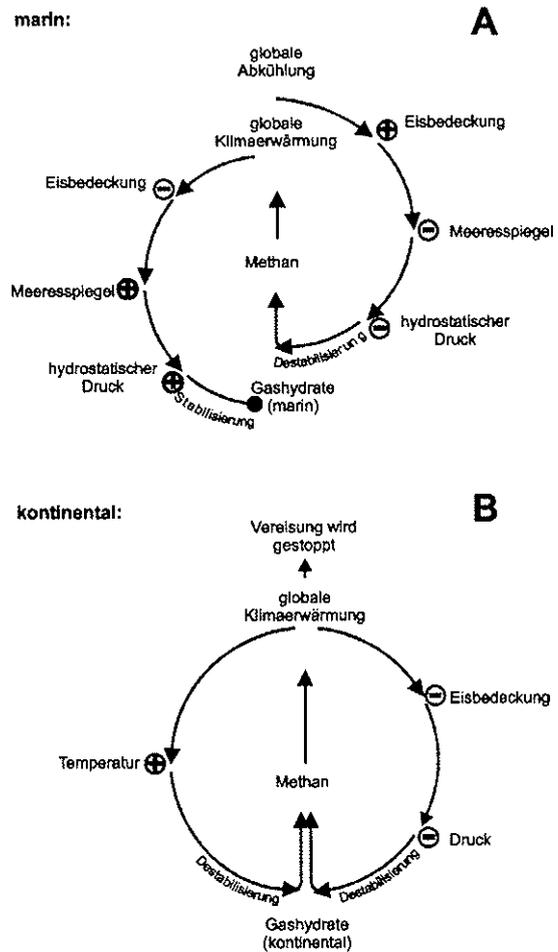


Abbildung 4.6: Klimaaspekte der Gashydrate, Erläuterungen siehe Text, nach KVENVOLDEN (1998).

führen soll (siehe Abbildung 4.6 A). Die Autoren sehen in dem beschriebenen Prozeß einen Steuerungsmechanismus, der die Eisausdehnung auf ein bestimmtes Niveau beschränkt (Paull *et al.* 1991). Unberücksichtigt bleibt der Einfluß der Temperatur auf die Stabilität der *offshore* Gashydrate. Nach dem Druck/Temperatur-Diagramm führt auch eine Erhöhung der Bodenwassertemperatur zur Dissoziation. Dies hätte zur Folge, daß mehr Gas in die Atmosphäre eingebracht wird, so daß der Treibhauseffekt zusätzlich verstärkt werden würde. Nach der angeführten Theorie, würde diese allerdings zu einem weiteren Meeresspiegelanstieg führen, was letztlich aber wieder den Abbau der Hydrate entgegenstände (KVENVOLDEN 1998).

Für das rezente, globale Klima ist die Bedeutung der marinen Gashydrate von untergeordneter Bedeutung, da die größten Mengen des Treibhausgases von terrestrischen Quellen emittiert werden. Nach Bilanzierungen beträgt der Fluß von Methan aus Clathraten in die Atmosphäre lediglich 5×10^{12} g/a gegenüber 540×10^{12} g/a Gesamtemission (siehe auch Kapitel 4.5) (CICERONE & OREMLAND 1988). Auf die Frage, welchen Einfluß das Abtauen ausgedehnter Gashydratfelder auf das Weltklima haben kann, versuchen BAINS *et al.* (1999) eine Antwort zu geben. Sie sehen in den Gashydraten den Auslöser für eine weltweite Klimaveränderung am Ende des Paläozäns (ca. 55,5 Ma).

4.3.4 Gashydrate als Rohstoffquelle

Großes Interesse gilt den Gashydraten auch wegen der enormen, darin gespeicherten Gasmengen und der Möglichkeit, diese als Rohstoffquelle zu nutzen. Von MACDONALD (1990) wird die Menge CH_4 aller kontinentalen und marinen Gashydrate mit 1.1×10^{19} g beziffert, KVENVOLDEN (1988) kommt mit 1×10^{19} g auf ein ähnliches Ergebnis. KVENVOLDEN & CLAYPOOL (1988) liegen mit ihrer Schätzung (2.1×10^{19} g) um den Faktor 2 höher. KVENVOLDEN (1998) zufolge variieren die Stoffmengen zwar um den Faktor 2, sind aber gegenüber älteren Berechnungen deutlich präziser.

Die Dimensionen lassen erkennen, wie groß das Bestreben ist, diese enorme Energiequelle unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten zu nutzen. Am Rande sei erwähnt, daß den Clathraten auch geopolitisch eine Sonderrolle zukommt. Durch die Verbreitung der Gashydratfelder ergibt sich eine geringere Abhängigkeit von den Staaten, die bislang

konventionelle Energieträger gefördert haben. Mit der Entwicklung der Produktionstechniken begann man allerdings erst in den vergangenen zwei Jahrzehnten.

Drei Fördertechniken werden momentan diskutiert (HOLDER *et al.* 1984, SLOAN 1990):

- 1) Wärmeinjektionen durch Dampf, heißes Wasser, Feuer oder das Einbringen einer lokalen Wärmequelle.
- 2) Dissoziation durch Frostschutzmittel, wie zum Beispiel Methanol.
- 3) Durch Druckerniedrigung innerhalb der Reservoirs, wobei hierzu der Druck durch Extraktion des Gases lokal gesenkt wird. Diese führt zur Destabilisierung der Gashydrate an der Basis der HSZ, das freie Gas kann nun gewonnen werden. Mit der letztgenannten Methode wurden bereits befriedigende Ergebnisse erzielt (MAX & LOWRIE 1992).

4.4 Methangleichgewicht zwischen Atmosphäre und Ozean

Die Löslichkeit von Methan in Wasser wird durch den Bunsenlöslichkeitskoeffizienten σ bestimmt. Dieser ist abhängig von der Temperatur und dem Salzgehalt des Wassers. Er berechnet sich für Methan nach der von WIESENBURG & GUINASSO (1979) aufgestellten Gleichung zur Berechnung der Löslichkeit von Spurengasen in Wasser:

$$\ln \sigma = A_1 + A_2 \left(\frac{100}{T} \right) + A_3 \ln \left(\frac{T}{100} \right) + S \left[B_1 + B_2 \left(\frac{T}{100} \right) + B_3 \left(\frac{T}{100} \right)^3 \right] \quad [1]$$

YAMAMOTO *et al.* berechnete 1976 mittels Versuchen die Konstanten dieser Gleichung für CH_4 und kam zu folgendem Ergebnis:

$$\begin{array}{lll} A_1 = -67,1962, & A_2 = 99,1624, & A_3 = 27,9015, \\ B_1 = -0,072909, & B_2 = 0,041674, & B_3 = -0,0064603; \end{array}$$

Wobei die Temperatur T in Kelvin und die Salinität S in ‰ in die Formel eingehen. Aus dem HENRY-Gesetz,

$$C_{eq} = \sigma \cdot P_{\text{CH}_4} \quad [2]$$

ergibt sich die Gaskonzentration des Oberflächenwassers, die mit dem Gas der Atmosphäre im Gleichgewicht steht. Das atmosphärische CH_4 geht in die Gleichung als Partialdruck P_{CH_4} des Gases ein. Die Dimension der Konzentration C_{eq} des Methans im Wasser ist nmol/l .

Die Menge ungelösten Gases im Oberflächenwasser, ist also abhängig von Temperatur und Salzgehalt des Oberflächenwassers sowie dem CH_4 -Partialdruck der Atmosphäre.

Der Gasfluß von der Wasseroberfläche in die Atmosphäre bzw. umgekehrt leitet sich aus dem Ungleichgewicht zwischen der atmosphärischen Molfraktion und der des Oberflächenwassers ab. Der Fluß F findet in Richtung des Gasdefizits statt und wird durch das FICK'sche Gesetz wie folgt beschrieben:

$$F = k \cdot \Delta C \quad [3]$$

Die Konzentrationsdifferenz ΔC ist das Verhältnis zwischen der rechnerischen Gleichgewichtskonzentration C_{eq} und des gemessenen Gehalts an ungelöstem Gas im Oberflächenwasser C in nmol/l . Der Gasaustauschkoeffizient k hat die Dimension einer Geschwindigkeit (cm/h) und ist abhängig von der Temperatur T ($^\circ\text{C}$) des Wassers und der Windgeschwindigkeit v (m/s) (WANNINKOF 1992).

$$k = 0,31 \cdot v^2 \cdot \sqrt{\frac{Sc}{660}} \quad [4]$$

Die SCHMIDT'sche Zahl Sc berechnet sich aus einem Polynom 3. Ordnung mit der Temperatur T als Variable (WANNINKOF 1992):

$$Sc = 2039,2 - 120,31 \cdot T + 3,4209 \cdot T^2 - 0,040437 \cdot T^3 \quad [5]$$

Auf die Flußmengen hat neben dem CH_4 -Partialdruck der Atmosphäre und der Methankonzentration des Oberflächenwassers (beide Zusammen steuern die Flußrichtung des Gases) die Windgeschwindigkeit den größten Einfluß, da bei der Berechnung des Gasaustauschkoeffizienten das Quadrat der Windgeschwindigkeit eingeht (vgl. Formel-Nr. 4). Es findet kein Gasaustausch statt, wenn man für die Windgeschwindigkeit den Wert Null annimmt. Dies ist theoretisch der Fall, wenn die Meeresoberfläche in hohen Breiten von Eis bedeckt ist. Nicht zuletzt wirkt das Meereis als natürlicher Verschuß, der den Austausch

mit der überlagernden Luft unterbindet, dies wurde z.B. von LAMMERS *et al.* (1995a) für die winterliche Eisbedeckung des ochotskischen Meeres angenommen. Sie stellten fest, daß 72 % des Gases in den Monaten von April bis Juli freigesetzt werden, wobei das Maximum bereits in der Zeit von April bis Mai auftritt. Also eben in jener Phase, in der das Eis aufbricht und das an Methan übersättigte Oberflächenwasser der Atmosphäre ausgesetzt ist.

Es ist ferner wichtig, die Bildungsprozesse des Spurengases zu kennen, da auch diese saisonalen Variationen unterliegen können. Generell ist anzumerken, daß die Berechnungen von jährlichen CH₄-Flüssen ohne die Berücksichtigung der Bildungs- und Verteilungsprozesse sowie der Saisonalität nur eingeschränkt aussagekräftig sind, vorausgesetzt es fand nicht ein wenigstens einjähriges Monitoring statt. Daneben sind regionale Unterschiede, beispielsweise in der Quellstärke, zu berücksichtigen. In dem Beispiel von LAMMERS *et al.* (1995a) kam es infolge bodennaher Methananomalie zu den genannten hohen Gasflüssen. Nicht zuletzt gewinnt aber auch der atmosphärische CH₄-Partialdruck durch seinen enormen Anstieg in der Diskussion um die Funktion der Ozeane im globalen Methankreislauf als CH₄-Quelle und -Senke zunehmend an Bedeutung (CICERONE & OREMLAND 1988).

4.5 Atmosphäre als Senke für Methan

Der Methangehalt der Atmosphäre stieg in den Jahren von 1978 bis 1988 jährlich um 0,016 ppmv, dies entspricht einer jährlichen Zunahme von etwa 1 % (RINSLAND *et al.* 1985, CICERONE & OREMLAND 1988). Anfang der Neunziger Jahre ging dieser Zuwachs auf 0,5 % zurück (DLUGOKENCKY *et al.* 1994). Der Rückgang wird auf den Abbau von Emissionsquellen zurückgeführt. Die Verbesserung im Bereich Methan emittierende Industrien und bei der Erdgasförderung hauptsächlich in den Ländern der ehemaligen Sowjetunion und den Staaten Osteuropas sowie die Zunahme von OH-Radikalen in der Stratosphäre werden als Gründe für die Abnahme des atmosphärischen Methans genannt (STEELE *et al.* 1992, DLUGOKENCKY *et al.* 1994).

DEDIKOV *et al.* (1998) bezifferten den Gasverlust bei der russischen Erdgasproduktion mit ~ 4 Tg/a, dieser Wert liegt sehr viel niedriger als die kalkulierten Emissionsmengen anderer Wissenschaftler. In einer Studie der EPA (*Environmental Protection Agency*) für das Jahr 1990 wird die CH₄-Emissionsmenge mit 17,4 - 38,3 Tg/a (Öl- und Gasproduktion) für die

Staaten der ehemaligen Sowjetunion und Osteuropa angegeben. Dem gegenüber stehen 33,4 - 68,5 Tg/a globale CH₄-Verluste bei der Produktion (EPA 1994).

Das größte Budget, natürliche Feuchtgebiete, ist mit 115x10¹² g/a mehr als 20 mal größer als das der Ozeane. Die Tabelle 4.2 zeigt einen Überblick aller globalen Methanquellen:

Tabelle 4.2: Jährlicher globaler Methanfluß in die Atmosphäre verschiedener Quellen ,nach CICERONE & OREMLAND 1988. (Erläuterungen siehe Text.)

Quellen:	jährliche Emission [10 ¹² g]	Schwankungsbereich [10 ¹² g]
natürliche Feuchtgebiete	115	100 - 200
Reisfelder	110	60 - 170
Ruminantia	80	65 - 100
Verbrennung von Biomasse	55	50 - 100
Erdgas- und Erdölproduktion	45	25 - 50
Deponien	40	30 - 70
Termiten	40	10 - 100
Kohlebergbau	35	25 - 45
Ozeane mit Schelfmeeren	10	5 - 20
Gashydratdestabilisierung	5	0 - 100
Flüsse und Seen	5	1 - 25
Gesamt	540	400 - 600

Der Anteil der durch den Menschen verursachten Methanemission beträgt nach diesen Abschätzungen 310 x 10¹² g/a. Fast 60 % davon entfallen alleine auf Reisfelder und Viehzucht, also auf den Bereich der Agrarwirtschaft (CICERONE & OREMLAND 1988). Wobei unter den Wiederkäuern nicht in wild lebende und domestizierte Ruminantia unterschieden wurde. Tatsächlich dürfte der anthropogene Anteil wenige Prozent unter dem genannten Wert liegen, da der Beitrag der nicht domestizierten Tiere als gering einzustufen ist. Unter dem Begriff Feuchtgebiete wurden in Tabellen 4.2 Sümpfe, Moore und Tundren zusammengefaßt.

Den aufgeführten Schätzungen liegt die Annahme eines Quasi-Gleichgewichtes zugrunde, das mit 500 x 10¹² g/a angegeben ist. Zu diesem Betrag kommt der einprozentige jährliche Zuwachs des atmosphärischen Reservoirs von 40 x 10¹² g/a hinzu. Dies ergibt einen Gesamteintrag von 540 x 10¹² g/a (CICERONE & OREMLAND 1988). Durch die Methanzunahme der vergangenen Jahre in der Atmosphäre, haben sich die Abschätzungen, wie sie in Tabelle 4.2 dargestellt sind, verändert. Dies scheint aber nicht auf eine tatsächliche

Veränderung der Quellstärke zurückzugehen, sondern vielmehr auf exaktere Bilanzierungen. Dennoch liegen die jüngeren Schätzungen von TYLER (1999) noch innerhalb des Streubereichs der Studie von CICERONE & OREMLAND (1988).

Bei der Bewertung der Methanflüsse von den Ozeanen in die Atmosphäre sind jedoch noch große Unsicherheiten zu erkennen. Vor allem die Gashydrate stellen hier ein nur schwer zu quantifizierendes Potential dar, das unter Umständen in kurzer Zeit große Mengen des Treibhausgases freisetzen kann (KVENVOLDEN 1998) (vgl. Kapitel 4.3.3). In Tabelle 4.2 ist hierfür ein Schwankungsbereich von 0 - 100 x 10¹² g/a angegeben. Von TYLER (1999) wurden keine Angaben zu Gashydraten gemacht, sie werden von ihm zu den Ozeanen gestellt.

Die Methanmoleküle haben eine vergleichsweise geringe Verweildauer in der Atmosphäre von 9,6 Jahren (PRINN et al. 1987, CICERONE & OREMLAND 1988, REEBURGH 1996). Die physikalischen und chemischen Prozesse sind verantwortlich, daß die Atmosphäre als größtes Reservoir gleichzeitig auch die größte CH₄-Senke bildet. Es ist bekannt, daß durch den Abbau der Ozonschicht und der damit verbundenen Zunahme von UV-Strahlung mehr OH-Radikale gebildet werden. Diese tragen neben anderen Atomen und Molekülen zum Abbau von atmosphärischen Methan bei und könnten somit auch mitverantwortlich für die Verringerung des enormen Anstieges des Treibhausgases in der Atmosphäre sein (FUGLESTVEDT *et al.* 1998). Die wichtigste Reaktion ist hierbei der Abbau der Methanmoleküle durch OH-Radikale (FUGLESTVEDT 1998):



Bei diesem Prozeß werden große Mengen Wasser in der Stratosphäre gebildet. Neben anderen ist CO₂ ein weiteres Edukt der atmosphärenchemischen Vorgänge. Nicht nur aus diesem Grund ist Methan ein Treibhausgas. Durch sein breites Absorptionsspektrum bedingt das Gas ein sehr hohes Erwärmungspotential. Das Vermögen, infrarote Strahlung zu absorbieren, ist gegenüber CO₂ zwischen 20 bis 30mal höher (REEBURGH 1996).

Auch wenn sich gegenüber den Bilanzierungen von CICERONE & OREMLAND (1988) in der Summe nur geringe Änderungen ergeben haben, sei an dieser Stelle eine IGAC (*International Global Atmospheric Chemistry*) Studie von TYLER (1999) zitiert. Seine Darstellung (Tabelle 4.3) bezieht neben den Methanquellen die $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen der

Gasquellen mit ein. Die genannte Tabelle wurde um die Signatur des atmosphärischen CH₄ ergänzt, dieser Wert liegt bei - 47 ‰ (TYLER 1986).

Tabelle 4.3: Jährliche globale Methanemission und $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen (nach PDB-Standard) der Quellen, nach TYLER (1999). Darstellung wurde um die $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur des atmosphärischen CH₄ nach TYLER (1986) ergänzt.

Quellen:	Jährliche Emission Tg/a	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]
Seen	64	- 59*
Sümpfe	85	- 56*
Tundra	5	- 55*
Reisfelder	90	- 59
Tiere	85	- 62
Deponien	42	- 50
Erdgas- und Erdölproduktion	53	- 38
Ozeane	5	- 40
Kohlebergbau	27	- 37
Verbrennung Biomasse	42	- 26
Termiten	32	- 57
Summe/ $\delta^{13}\text{C}$ Atmosphäre	530	- 47 ‰
* zwischen 70°N und 90°N, $\delta^{13}\text{C}$ -Werte liegen dort bei - 65‰.		
1Tg (CH ₄)/a = 3.171x10 ¹ kg(CH ₄)/sec, (also rund Tg/a \cong 10 ¹² g)		

4.6 Kohlenstoffisotopie des Methans

Chemische Elemente gleicher Ordnungszahl mit unterschiedlicher Neutronenzahl, also Elemente verschiedener Massen, werden als Isotope bezeichnet. Ferner kann weiter in stabile und instabile Isotope, die ihre überschüssige Masse durch radioaktiven Zerfall abgeben, unterschieden werden. Es existieren in der Natur die stabilen Kohlenstoffisotope ¹²C und ¹³C. Stabile Wasserstoffisotope kommen als ¹H und Deuterium (D) vor, wobei ¹H die Massenzahl 1 und D die Massenzahl 2 hat. Neben diesen gibt es das kurzlebige Wasserstoffisotop Tritium (T) mit der Massenzahl 3 und das ebenfalls radioaktive Kohlenstoffisotop mit der Massenzahl 14 (¹⁴C). Durch ihre Kurzlebigkeit ist ihre Bedeutung

in der Geochemie, im besonderen was thermokatalytische Gasbildung betrifft, von untergeordneter Bedeutung. Für rezente Prozesse finden sie in der Geochemie aber sehr wohl Anwendungen.

Tabelle 4.4: Stabile Isotope der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff, nach Hoefs, (1997).

Element	Kernladungs- zahl	Massen- zahl	Isotope	relative Häufigkeit (%)
Wasserstoff (H)	1	1	^1H	99,984
		2	D	0,016
Kohlenstoff (C)	6	12	^{12}C	98,89
		13	^{13}C	1,11

In der Isotopengeochemie ist es gebräuchlich, die gemessenen Verhältnisse der stabilen Isotope als δ -Wert in ‰ anzugeben, dies beschreibt die Abweichung der Probe (R_A) von einem Standard (R_{st})

$$\delta_A = \left(\frac{R_A}{R_{st}} - 1 \right) \cdot 10^3 (\text{‰}) \quad [7]$$

Die Verwendung von international verbindlichen Standards ist notwendig, um einzelne Messungen vergleichen zu können. Zur Bestimmung der Kohlenstoffisotopie wurde in dieser Arbeit der sog. PDB-Standard (*Belemnitella americana from the Cretaceous Peedee formation, south Carolina*) benutzt.

4.6.1 Isotopeneffekte

Unterschiede in der Atommasse haben Einfluß auf die physiko- und biochemischen Eigenschaften eines Moleküls, dies wird als Isotopeneffekt bezeichnet (BIGELEISEN 1965). Dieser Effekt beruht auf dem relativen Massenunterschied zwischen den Isotopen eines Elementes. Nach der Quantentheorie ist die Energie eines Moleküls an ein bestimmtes, diskretes Energieniveau gebunden. Der Massenunterschied bedingt, daß die Atome unterschiedliche Energieniveaus einnehmen. Betrachtet man nun zwei chemisch identische Verbindungen unterschiedlicher Massen, werden zur Bildung unterschiedlich hohe Aktivierungsenergien benötigt (siehe Abbildung 4.7) (Hoefs 1997).

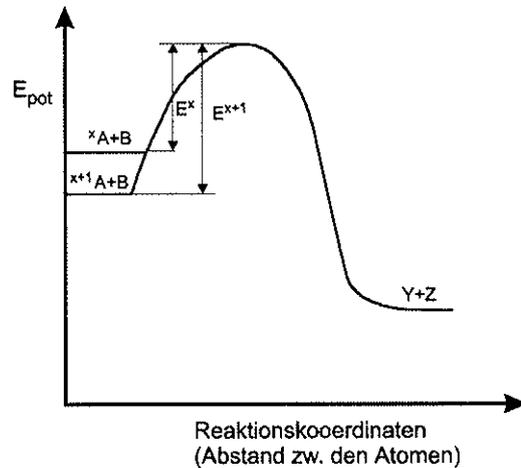


Abbildung 4.7:
Die Reaktionskinetik von Verbindungen verschiedener Isotope, nach HOEFS (1997).

Im Beispiel zweier Kohlenstoffatome, benötigt nun die Bildung einer ^{13}C - ^{12}C -Bindung eine höhere Aktivierungsenergie als die Bindung zweier leichter Kohlenstoffatome. Dies hat zur Folge, daß bei der Aufspaltung der erstgenannten Bindung mehr Energie benötigt wird als für die Aufspaltung des leichteren Moleküls. Dieser Zusammenhang verdeutlicht das Auftreten leichten Kohlenstoffs in den Methanmolekülen aus biogenen Prozessen, da die Organismen bei der Fermentation und der CO_2 -Reduktion zunächst die für sie energetisch günstigeren Verbindungen aufbrechen.

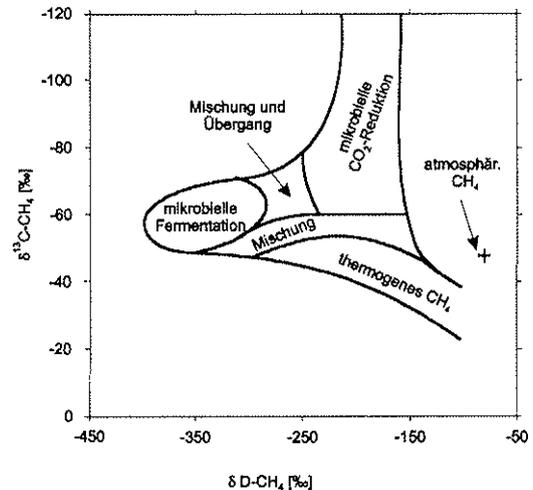


Abbildung 4.8:
Kohlen- und Wasserstoffisotopie in Bezug auf Methanbildungen, nach WHITICAR (1996).

Bei thermokatalytischen Bildungen ist ein ähnlicher Effekt feststellbar, der allerdings durch die Faktoren Temperatur und Zeit bestimmt

wird. Je nach Reife verändert sich die Isotopensignatur eines Erdgasvorkommens in Richtung eines schwereren Isotopenverhältnisses. Der Residualkohlenstoff verarmt an ^{12}C -Isotopen und folglich werden auch die energetisch ungünstigeren Verbindungen gecrackt. WHITICAR (1999) führt in diesem Zusammenhang auch den thermischen Einfluß bei der Bildung von Kohlenwasserstoffen an. Das Methan aus derartigen Bildungen weist eine deutlich schwerere Kohlenstoffsignatur auf, mit Werten von - 20 ‰ bis - 50 ‰. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen an biogenem Methan liegen im Bereiche von - 110 ‰ bis - 50 ‰ (WHITICAR *et al.* 1986). Lassen sich Mischungseffekte ausschließen, so kann man über die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte eines CH_4 -Moleküls Aussagen über die Kerogentypen, also den Reifegrad einer Erdgaslagerstätte treffen. Mit zunehmender Reife des Muttergesteins werden die Erdgaskomponenten schwerer. Den Typ I und II-Kerogen ordnete FABER (1987) eine $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur von - 50 ‰ bis - 30 ‰ zu, den reiferen Muttergesteinen Typ III-Kerogen Signaturen schwerer als - 30 ‰ (FABER 1987).

Bei der Differenzierung zwischen Methan aus CO_2 -Reduktion und Fermentation läßt sich der Bildungsprozeß nur schwer aus der Kohlenstoffisotopie ableiten. Es kommt hier zwar zu unterschiedlichen Fraktionierungsprozessen, wobei sich diese jedoch in ihren Signaturen überlagern. Grundsätzlich ist anzumerken, daß die CO_2 -Reduktion zu einem gegenüber der Fermentation relativ leichteren Isotopenverhältnis führt (siehe Abbildung: 4.8). Hierzu bietet sich als zusätzliche Möglichkeit das Deuterium/Wasserstoff-Verhältnis an, das eine eindeutige Unterscheidung dieser Bildungen ermöglicht. Die momentan üblichen Untersuchungsmethoden setzen allerdings Methankonzentrationen voraus, die in der marinen Wassersäule unter normalen Umständen nicht anzutreffen sind. Man könnte das Problem umgehen, wenn man mehr Gas aus den Wasserproben gewinnen würde.

4.6.1.1 Diffusionseffekte

Sekundäre Isotopeneffekte werden hervorgerufen durch unterschiedliche Diffusions- und Migrationseigenschaften, bedingt durch die oben beschriebenen physiko- und biochemischen Eigenheiten der beteiligten Isotope bzw. deren Moleküle. Dies wirkt sich auf die Diffusions- und Adsorptionseigenschaften der isotopisch unterschiedlich zusammengesetzten Moleküle aus. So neigt das an schwerem Kohlenstoff abgereicherte Gas leichter zur Diffusion ins Deckgebirge, wobei die Größenordnung der Fraktionierung höchst umstritten ist. PRINZHOFER & PERNATON (1997) zeigten, daß Diffusion von Gasen zu sehr leichten CH_4 -Kohlenstoffsignaturen führen kann. Sie konnten belegen, daß es sich dabei nicht um eine

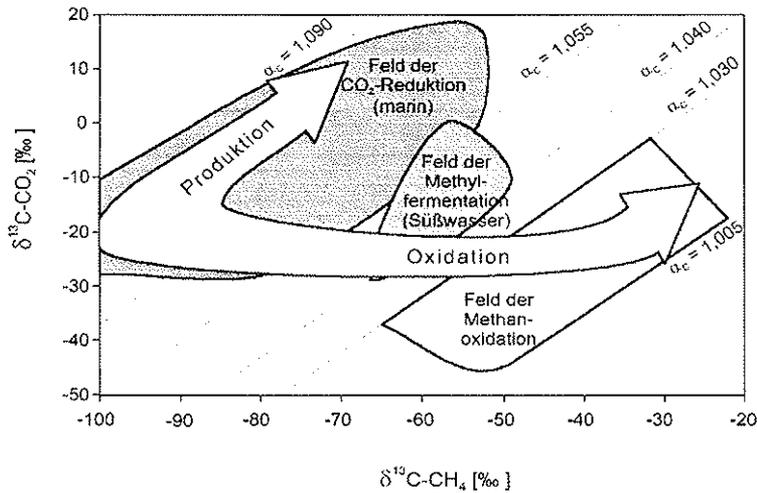


Abbildung 4.9:
 $\delta^{13}\text{C-CO}_2/\delta^{13}\text{C-CH}_4$ -Plot, Methanbildung und -oxidation in Sedimenten. Dargestellt sind Methanbildungsfelder (grau unterlegt), α -Werte, Oxidations- und Produktionspfad (große Pfeile), übernommen und verändert nach WHITICAR (1999).

Mischung zwischen leichterem biogenem und schwerem thermogenem Methan handelt, sondern um eine durch Diffusion hervorgerufene Fraktionierung. Der Grad der Fraktionierung ist vom Migrationsweg und dem Adsorptionsvermögen des Gesteins, welches selbst eine Fraktionierung bedingt, abhängig.

Bei der Lösung von Methan in Wasser kommt es ebenfalls zur Fraktionierung, auch hier gehen die leichteren Moleküle vorzugsweise in das andere Medium über (HOEFS 1997). Der kinetische Isotopeneffekt berechnet sich aus dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten (k), in diesem Fall aus den Lösungsgeschwindigkeiten des Methans mit leichtem (k_x) bzw. schwerem (k_{x+1}) Kohlenstoff in Wasser. Er errechnet sich nach folgender Formel:

$$KIE = \frac{k_x}{k_{x+1}} \quad [8]$$

4.6.1.2 Fraktionierungsfaktor α

Um weitere Informationen zu den Bildungsprozessen zu erhalten, ist es sinnvoll die $\delta^{13}\text{C}$ -Notation des korrespondierenden Kohlendioxidmoleküls zu untersuchen. Durch den Fraktionierungsfaktor (α_c) wird das Verhältnis zwischen der $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur des CO_2 und des CH_4 durch folgende Formel errechnet (WHITICAR *et al.* 1986):

$$\alpha_c = \frac{(\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} + 10^3)}{(\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} + 10^3)} \quad [9]$$

Den Methanbildungen, wie Karbonatreduktion und Methylfermentation, und der Methanoxidation im Sediment, ordnete WHITICAR (1999) bestimmte $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ - sowie $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ -Bereiche zu, sie sind in Abbildung 4.9 als grau unterlegte Felder eingetragen. Der Bereich der CO_2 -Reduktion in marinen Sedimenten bildet nach Untersuchungen von WHITICAR *et al.* (1986) hinsichtlich der $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ -Signaturen das leichteste Feld, mit Werten kleiner - 50 ‰. Durch im Sediment stattfindende Oxidation wird der CH_4 -Pool zunehmen schwerer, wobei die Signaturen des CO_2 leichter werden. Diese Feld ist durch eine hellgraue Signatur in Abbildung 4.9 gekennzeichnet.

Ferner sind in diesem $\delta^{13}\text{C-CH}_4/\delta^{13}\text{C-CO}_2$ -Diagramm die entsprechenden Richtungen für die Fraktionierungsprozesse und die damit verbundene Veränderung in der Isotopie durch Pfeile eingetragen. Sie zeigen die Veränderung der Kohlenstoffsignatur von CO_2 und CH_4 infolge des stattfindenden Prozesses an. So wird der CO_2 -Pool bei der Methanproduktion isotopisch schwerer, da zunächst die Moleküle mit dem leichten Kohlenstoff reduziert werden. Der Produktionspfad für die CO_2 -Reduktion verläuft parallel der aus Formel-Nr. 9 hervorgehenden Geraden.

5 Methodik

Die Wasserproben und Sensordaten vorliegender Arbeit wurden während der ARK XIV Expedition im Rahmen des *Laptev Sea 2000* Projektes genommen bzw. gemessen, wobei ein Teil der Analytik bereits an Bord des Forschungsschiffs FS POLARSTERN durchgeführt werden konnte. Während der Expedition wurden Stationen im südlichen Teil der Laptev See nordöstlich des Lenadeltas und im zentralen und nördlichen Bereich des Schelfmeers angefahren.

5.1 Probennahme

Die Wasserproben wurden mittels einer Rosette genommen, die mit 10 l Niskin Wasserschöpfern ausgestattet ist. Die ersten Meter der Wassersäule konnten nicht beprobt werden, da es durch den großen Tiefgang des Forschungseisbrechers FS POLARSTERN von 11,80 m zur Durchmischung des oberen Wasserkörpers kam. Zu Anfang der Expedition wurden noch Proben bei 5 m Wassertiefe genommen. Davon wurde im weiteren Verlauf aus oben genannten Gründen Abstand genommen und 10, 15 und 20 m als Standardtiefen gewählt. Es zeigte sich, daß die Wasserkörperschichtung in diesem Bereich stabil ist und vom Tiefgang und den Heckstrahlern, die zur Positionierung des Schiffes benutzt wurden, unbeeinflusst blieb. Im tieferen Bereich konnten leider nicht alle 5 m Proben genommen werden, da diese die Kapazität des Labors weit überstiegen hätte. Zudem wäre so eine Doppelbeprobung der einzelnen Tiefen unmöglich gewesen. Sofern es möglich war, wurde versucht in 10 bzw. 20 m Schritten zu beproben. Dieses konnte aber besonders am Kontinentalhang, wo Tiefen bis zu 1500 m erreicht wurden, nicht eingehalten werden.

Neben der Beprobung des Oberflächenwassers bestand auch ein großes Interesse an den CH₄-Konzentrationen im bodennahen Bereich, d.h. es wurden Wasserschöpfer ca. einen Meter über dem Meeresgrund eingesetzt. Auf die Beprobung des Wasserüberstandes, der sogenannten *multi corer*, wurde bis auf eine Ausnahme verzichtet.

Die Auswahl der Stationen und deren Positionen wurde vor Ort getroffen. Die Entscheidung wurde von den zu erwartenden geologischen- und ozeanographischen Bedingungen abhängig gemacht. Das akustische, geophysikalische Aufnahmeverfahren

Parasound diene hier als Möglichkeit schnell, Informationen über die Struktur des Meeresgrundes zu bekommen, wobei hier das Augenmerk besonders auf Pockmark- und Permafroststrukturen lag.

Um eine Kontamination durch Blasenbildung in den Wasserschöpfern zu vermeiden, werden die Proben unmittelbar nachdem die Rosette gefahren wird genommen. Es ist unbedingt darauf zu achten, daß sich beim Umfüllen des Wassers in die Probenflaschen keine Blasen bilden. Um das zu vermeiden, wird ein 30 cm langer Kunststoffschlauch benutzt, der bis zum Flaschenboden reicht und beim Einleiten des Wassers keine Luft saugen kann. Vor dem Umfüllen wird der Behälter mit etwas Wasser aus den Schöpfern gespült und anschließend wie oben beschrieben mit großzügigem, d.h. ca. die doppelte Menge, Überlauf gefüllt. Die Flaschen werden nun verschlossen, wobei hierzu eine Kunststoffdichtung auf die Flaschenöffnung geschoben und erst dann der Schraubverschluß geschlossen wird. Die Entgasung der Proben findet bei Raumtemperatur statt.

5.2 VUS-Verfahren

Das *vacuum-ultrasonic*-Verfahren (VUS) wurde zur Extraktion von Methan aus Wasser von SCHMITT *et. al.* (1991) an der BGR entwickelt. Durch das VUS-Verfahren wird die Gasphase mittels Ultraschall aus dem Seewasser extrahiert und in einem Vakuum über der Wasserphase gesammelt, bis schließlich in einer Gasbürette die Menge ungelösten Gases gemessen werden kann. Die Anlage besteht aus einer 1,15 l Probenflasche (A), einer Gasbürette (D), einer Reservoirflasche (B), einer Kühlfalle (C), die das Eindringen von Wasser in die Vakuumpumpe verhindern soll, und einer Gasmaus zum Entnehmen von Gasproben für die anschließende Isotopenbestimmung (vgl. Abbildung 5.1)(LAMMERS & SUESS 1994).

Zur Entgasung wird die Probenflasche in das Ultraschallbad gestellt und an das System angeschlossen. Anschließend wird der Bereich über der Wasserphase evakuiert und das Ventil V7 zwischen Probenflasche (A) und Bürette (D) geschlossen. Bevor die eigentliche Gasextraktion beginnt, wird das System evakuiert. Die Ventile V1, V2, V9 und V8 werden geöffnet bis der Druckmesser einen Wert deutlich kleiner 10 mbar anzeigt. Bleibt dieser Wert über die Dauer von 2 Minuten nicht konstant, muß die Anlage auf ihre Dichtheit überprüft werden. Das Ventil der Gasmaus (V8) und die übrigen Ventile werden nun geschlossen und es kann mit der Entgasung begonnen werden.

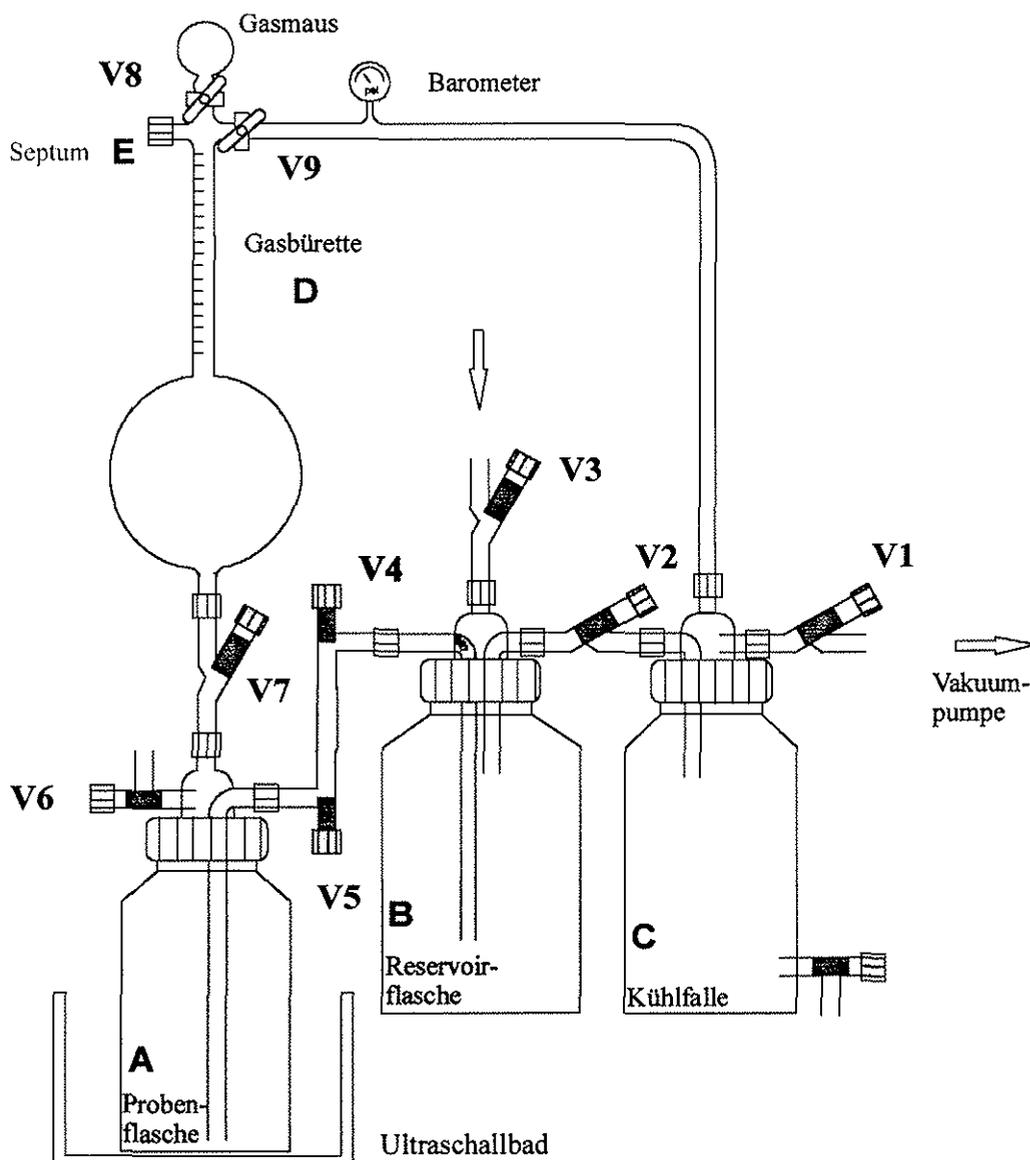


Abbildung 5.1: VUS-Verfahren (*Vacuum-ultrasonic*), nach SCHMITT *et al.* (1991) und LAMMERS & SUESS (1994). Erläuterungen siehe Text.

Durch den Wechsel zwischen 5 Sekunden Ultraschall und 10 Sekunden Pause über die Dauer von 10 Minuten wird nun das Gas aus dem Wasser herausgelöst. Ist die Entgasung abgeschlossen wird durch Öffnen des Verbindungsventils V7 zwischen der Proben- (A) und der Reservoirflasche (B) das Wasser in die Gasbürette (D) gesaugt, da sich in dem Bürettenvolumen ein relativer Unterdruck gegenüber der Reservoirflasche befindet, die nun unter Normaldruck steht. Die Wasserphase steigt nur soweit, bis sich im oberen Teil atmosphärischer Druck einstellt.

Nun kann die Gasmenge von der Bürette abgelesen werden und zu dem zuvor bestimmten Totvolumen addiert werden. Es entspricht dem Raum in der Bürette, der nicht durch die Meßskala erfaßt ist. Nachdem die Probe entgast ist und die Gasmenge quantitativ bestimmt wurde, kann nun der Anteil CH_4 an dem Gasgemisch bestimmt werden. Hierzu wird über ein Septum (E) im oberen Teil der Bürette mit einer gasdichten Spritze eine Probe genommen, die direkt von Hand in den Gaschromatographen injiziert wird. Im Anschluß an die Entgasung und die Bestimmung der CH_4 -Konzentration kann eine Gasprobe mit der Gasmaus genommen werden. Hierzu wird zunächst das Ventil V7 geschlossen und erst jetzt V8 geöffnet.

Das Totvolumen der Gasbürette, das vor der Benutzung bestimmt werden muß, entspricht dem Gasanteil der durch die Bürettenskalierung nicht erfaßt ist und im Anschluß an die Messung zu dem abgelesenen Bürettenvolumen hinzu addiert werden muß. Zur Bestimmung des Totvolumens bringt man eine mit Wasser gefüllte Probenflasche in das vollständig evakuierte System ein. Es werden nun die Ventile V3, V4 und V5 (siehe Abbildung 5.1) geöffnet, so daß die Reservoirflasche unter atmosphärischem Druck steht. Anschließend wird das Ventil V7 langsam geöffnet und das Wasser beginnt in der Gasbürette aufzusteigen. Es bleibt hierbei ein kleiner Luftüberstand im oberen Bereich der Bürette, der durch Öffnen der evakuierten Gasmaus abgesaugt wird.

Das Volumen ist jetzt vollständig mit Wasser gefüllt. Nun wird über das Septum mit der gasdichten Spritze so lange Luft in das System injiziert bis der Meniskus die Skalenteilung 1 ml unter der Nulllinie erreicht. Dieses injizierte Volumen ergibt abzüglich der Nullkorrektur das Totvolumen. Die Nullkorrektur erhält man, indem ein mit Wasser gefüllter Schlauch an das Ventil V6 angebracht wird. Dieser wird nach dem Prinzip der kommunizierenden Röhren so lange gehoben bis sich ein Gleichgewicht zwischen dem Pegel der Bürette und dem des Schlauches einstellt. Nun befindet sich das Gas im *head-space* unter Normaldruck. Man kann diese aufwendige Prozedur umgehen, in dem man überprüft, ob nach dem

Einspritzen eines bestimmten Luftvolumens der Meniskus in der Bürette entsprechend der injizierten Luftmenge fällt; ist dies der Fall befindet sich der *head-space* bereits unter Normaldruck.

5.3 Gaschromatographie

Die Gasprobe wird mit einer gasdichten Spritze von der VUS-Anlage aufgenommen und im direkten Anschluß in den Gaschromatographen (GC) injiziert. Jede Probe wurde jeweils 3 mal gemessen. Der benutzte GC (Chrompack CS 9003) ist mit einer Poraplot-Q-Kapilarsäule und einem Flammenionisationsdetektor (FID) ausgestattet. Als Trägergas wurde Helium bei einem Vordruck von 50kPa benutzt. Die Probe wird im Detektor durch eine aus dem Brenngas (Wasserstoff) und synthetischer Luft bestehendem Gemisch verbrannt und detektiert. Die Betriebstemperatur der Säule (Ofen) betrug 80°C. Der Injektor wurde bei 150°C und der Detektor bei 160°C betrieben. Länge, Art und Temperatur der Säule sind neben der zumessenden Verbindung bestimmend für die Retentionszeit.

Prinzipiell handelt es sich bei der Gaschromatographie um ein Trennverfahren, wobei die Säule und ihre Beschichtung die stationäre Phase und das Proben- sowie das Trägergas zur mobile Phase gehören. Man spricht von Gaschromatographie, da in der Säule Gase getrennt werden, d.h. diese unterschiedlich schnell durchströmen.

Das Detektorsignal wird als Chromatogramm aufgezeichnet. Hier besteht eine Proportionalität zwischen der Gaskonzentration des zu bestimmenden Gases und dem Flächenintegral, der Area des im Chromatogramm dargestellten Peaks. Bei der Methanmessung ist lediglich ein Peak zu bestimmen, der nach einer Retentionszeit von etwa 0,7 s auftritt. Dieser wird gegen einen externen Standard gemessen, d.h. es werden Kalibrationsgase verschiedener CH₄-Konzentrationen gemessen. Aus diesen ergibt sich eine lineare Kalibrationskurve. Aus dem linearen Zusammenhang zwischen den Integralflächen der Peaks und der CH₄-Konzentration der einzelnen Kalibrationsgase, ergibt sich, daß jedem bestimmten Flächenintegral der Chromatogramme eine Konzentration zugeordnet werden kann (SCHWEDT 1995).

5.4 Isotopenanalyse

Das Verhältnis der Kohlenstoffisotope wird an dem zu CO₂ oxidiertem Methan in einem Sektoralfeld analysiert. Das Gas wird dabei gegen einen Standard gemessen, im Fall des Kohlenstoffs wird der PDB-Standard benutzt (vgl. Kapitel 4.6). Zur Trennung zwischen der C-Isotopie des CO₂ und CH₄ ist eine Säule vorgeschaltet. Die Messungen selbst wurden in den Labors der Firma GCA (Geochemische Analysen) in Sehnde mit einem Sektoralfeld-Massenspektroskop durchgeführt.

Das Meßprinzip basiert auf der Massentrennung in einem magnetischem Trennfeld. Dort, im sogenannten Analysefeld, bewegen sich die ionisierten Moleküle infolge ihrer unterschiedlichen Massen auf verschiedenen Kreisbahnen, nachdem sie zuvor in einem elektrischen Feld beschleunigt wurden. Durch die Beziehung: $\frac{1}{2}Mv^2 = eV$ ergibt sich die Geschwindigkeit der ionisierten Moleküle, wobei die einzelnen Teilchen die selbe Beschleunigung erfahren. Im magnetischen Trennfeld bewegen sie sich entsprechend ihrer Geschwindigkeit v auf diskreten Kreisbahnen. Dabei besteht eine Proportionalität zwischen dem Bahnradius und der Quadratwurzel aus dem Verhältnis zwischen Masse M und Ladung e . Die so getrennten Massen werden nun an Ionendetektoren gemessen (HOEFS 1997). Die Abweichung bei Mehrfachmessungen wird von der beauftragten Firma GCA mit 0,5 % angegeben.

5.5 Sensortechnik

Das Ziel der CH₄-Sensormessungen war es, hohe Methankonzentrationen in der Wassersäule zu erkennen und die anschließende Beprobung des Sediments und der Wassersäule danach auszurichten. Der Methansensor (METS) wurde gemeinsam mit der CDT gefahren und war ebenso wie diese über ein Einleiterkabel mit einem Computer an Bord der Polarstern verbunden. Dort wurde das Meßsignal aufgezeichnet. Der Sensor wurde, abgesehen von Wassertiefen über 500 m, standardmäßig an allen ozeanographischen Stationen eingesetzt. Seine Abmessungen betragen in der Länge 105 und im Durchmesser 39 mm.

Der Methansensor wurde von der GKSS Geesthacht GmbH entwickelt und kalibriert. Die Firma ASD Sensortechnik GmbH stellte die Sensoren in Lizenz der GKSS her. Die nachfolgende Beschreibung des Sensors bezieht sich hauptsächlich auf die Angaben des Herstellers bzw. der GKSS. Das Meßprinzip beruht auf einem Halbleiter-Gassensor, der sich im Inneren eines druckfesten Metallgehäuses befindet. Dieser ist durch eine Silikonmembran von der Wasserphase getrennt, wobei diese Membran gegenüber Gasen durchlässig ist. Im Innern einer Meßzelle befindet sich der eigentlich Methansensor. Je nach Konzentration des gelösten Methans im Wasser sammelt sich das Gas in der Meßzelle und wird dort als Leitfähigkeitsänderung detektiert. Diese wird als Spannungssignal vom Computer aufgezeichnet.

Nach Herstellerangaben ist der so konzipierte Methansensor in Wassertiefen bis zu 1000 m einsetzbar und umfaßt einen Meßbereich von 20 nmol/l bis 10 µmol/l. Durch den nicht linearen Verlauf der Kalibrationskurve ergeben sich für niedrige Konzentrationen im unteren Meßbereich Ungenauigkeiten. Bis zur Stabilisierung des Meßsignals sollte der Methansensor 10 Minuten bei konstanter Tiefe in der Wassersäule verbleiben.

Neben dem eigentlichen Methansignal U_M wird die Sensortemperatur U_T und die Feuchte U_F gemessen. Da die absolute Feuchte das CH_4 -Spannungssignal beeinflusst, muß diese rechnerisch kompensiert werden. Die absolute Feuchte und die Sensortemperatur, also die Meßtemperatur in der Zelle, gehen wie im folgendem beschrieben in die Berechnung des Methansignals mit ein. Zur Kompensation der Feuchte wird folgende Formel benutzt:

$$Feuchte_{abs.} = 0,753 \times \frac{U_F - U_{F1}}{U_{F2} - U_{F1}} \times \frac{\exp(19,6 - \frac{4064,95}{T + 236,25})}{0,46 \times (T + 273,15)} \quad [10]$$

Wobei sich die Temperatur T der Zelle aus der Gleichung

$$T = \frac{38,8}{U_{T388} - U_{T0}} \times (U_T - U_{T0}) \quad [11]$$

ergibt. Nach der Kompensation der Feuchte, durch Formel-Nr. 10, berechnet sich ein CH_4 -Spannungssignal U_0 für eine angenommene Feuchte von 0 nach folgender Gleichung:

$$U_0 = U_M \times \exp(0,056 \times -Feuchte_{abs.}). \quad [12]$$

Calibration for METS Nr. 1 at Water Temp. 7°C

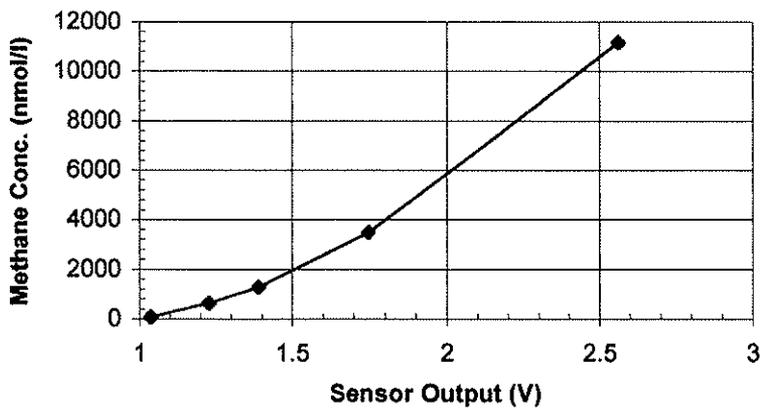


Abbildung 5.2:

Kalibrationskurve des Methansensors METS Nr. 1, übernommen aus dem Handbuch zum Sensor der GKSS. Kalibrationskurve wurde von der GKSS in Geesthacht erstellt.

Als Variable bzw. Konstante gehen in die Formeln folgende Größen ein:

U_M : Spannungssignal des Methansensors

U_F : Spannungssignal des Feuchtesensors

U_T : Spannungssignal des Temperatursensors

$Feuchte_{abs.}$: absolute Feuchte in g/m^3 , sie ergibt sich aus Formel-Nr. 10

T : Temperatur der Meßzelle,

sowie die Kalibrierpunkte (hier die Werte für den Sensor MET-Nr. 1)

$U_{F1} = 1,325$, $U_{F2} = 4,926$ und

$U_{T0} = 0,825$, $U_{T388} = 3,454$.

Letztlich ergibt sich die Methankonzentration aus der Kalibrationskurve. Jeder Sensor hat eine eigene Kalibrationskurve, diese wurde empirisch von der GKSS in Geesthacht bestimmt. Die Kalibrationskurve des Sensors MET-Nr. 1 (während der ARK XIV Expedition 1998 eingesetzt) ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

Aus der Steigung der Kalibrationsgeraden in Abbildung 5.2 ergibt sich bei einer Spannungsänderung von 2 mV eine abgeschätzte Konzentrationsänderung von 5 nmol/l. Dies gilt für den Kalibrationsbereich für niedrige Methangehalte, in der Kalibrationskurve entspricht dies der Steigung der Geraden zwischen den Kalibrationspunkten für 78,946 nmol/l und 654,85 nmol/l. Für diese Konzentrationen wurden bei der Kalibration Spannungen von 1,036 V und 1,228 V bestimmt.

5.6 Methankonzentrationen und Fehlerquellen

Aus dem mittels des VUS-Verfahren ermittelten Gasvolumen und der mit der Gaschromatographie bestimmten CH₄-Menge in ppm ergibt sich die Menge des gelösten Methans in der Wasserprobe. Die Konzentration C ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$C = \frac{R \times V}{W} \frac{273,145}{273,15 + t_{inj.}} \cdot F_c \quad [13]$$

Hierbei ist W das Wasservolumen der Probe, V das Gasvolumen nach der Entgasung und R die mit dem GC bestimmte Methankonzentration in der Gasphase. F_c ist ein Korrekturfaktor, der von LAMMERS & SÜSS (1994) mit 1,61 angegeben wird und sich aus dem effektiv gewonnenen Gasvolumen durch das VUS-Verfahren ergibt, $t_{inj.}$ ist die Injektionstemperatur des Gases.

Bei der Bestimmung der CH₄-Konzentration können durch Kontamination der Wasserprobe mit Luft Fehler auftreten. Die Gefahr besteht zum einen direkt bei der Probennahme, wenn das Wasser aus den Wasserschöpfern in die Probenflaschen umgefüllt wird und sich Blasen bilden, aber auch bei der Entgasung selbst. Die Folge ist, daß eine deutlich geringere Methanmenge für die Gasphase ermittelt wird. Um diesem Problem vorzubeugen, wurden an allen Stationen mindestens 2, meist 3 Wasserproben genommen. In der Auswertung ergab sich, daß einzelne Werte nicht mit einbezogen wurden, da die CH₄-Konzentration gegenüber den Vergleichsproben deutlich niedriger war.

Bei nicht ausreichender Entgasung des Wassers kann ein zu geringes Gasvolumen V in die Kalkulation der CH_4 -Konzentration des Wassers eingehen. Nach Formel-Nr. 13 ergibt sich so eine zu geringe Konzentration C . Ferner muß bei der Arbeit mit dem GC darauf geachtet werden, daß die Meßparameter konstant bleiben. Zu diesem Zweck wurden die Meßergebnisse durch zeitweise injizieren von Kalibrationsgas, meist vor und nach den einzelnen Stationen, überprüft.

Eine exakte Besprechung der Fehlerquellen und der Genauigkeit dieser VUS-Methode findet sich bei Lammers & Süß (1994). Dort wird eine Standardabweichung bei Mehrfachmessungen von 4 % angegeben.

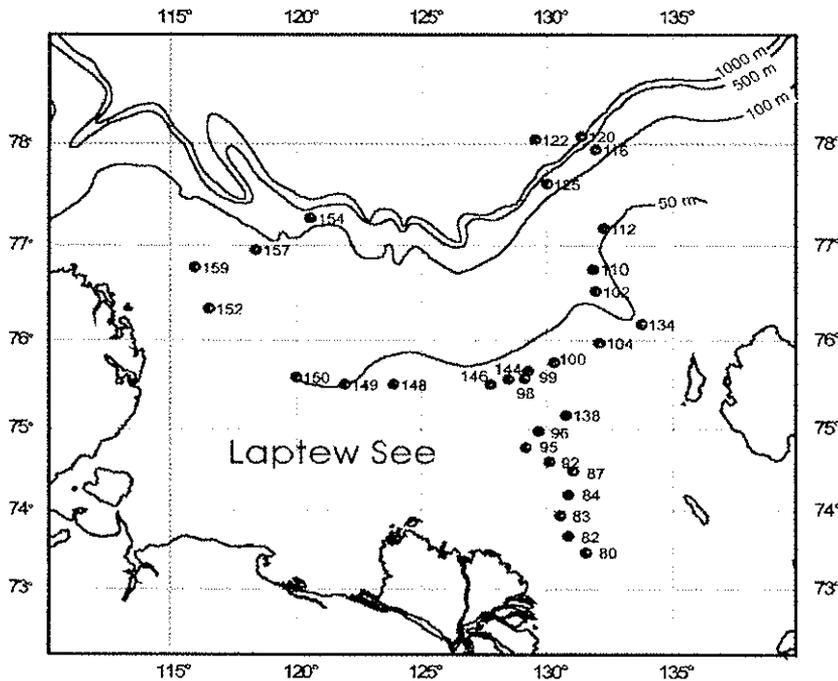


Abbildung 6.1:

Karte der Methanstationen der ARK XIV Expedition 1998. Für die exakte Nomenklatur ist den Stationsnummern das Präfix PS51/ voranzustellen. Unter dieser Numerierung sind die alle übrigen Stationen (auch die nicht ozeanographischen) in KASSENS *et al.* (unveröff.) aufgeführt.

6 Ergebnisse

Während der Sommerexpedition ARK XIV 1998 wurde die Methankonzentration in Wasserproben an Bord des Forschungseisbrechers Polarstern ermittelt. Im Anschluß an die Expedition wurde an ausgewählten Gasproben die Kohlenstoffisotopie bestimmt. Weitere Untersuchungen zu Wasserinhaltsstoffen haben, an der Expedition beteiligte Ozeanographen durchgeführt. Sie haben neben den CDT-Daten Sulfat-, Phosphat-, Silizium- sowie Sauerstoffkonzentrationen gemessen. Diese Ergebnisse sind in KASSENS *et al.* (unveröff.) veröffentlicht, sie gehen teilweise in die Interpretation im folgenden Kapitel mit ein.

6.1 Methanverteilung

Es wurden an 30 Stationen aus bis zu 7 verschiedenen Tiefen Wasserproben analysiert. Die Tiefen 10, 15, 20 m sowie der bodennahe Bereich wurden - abgesehen von wenigen Ausnahmen - an allen Stationen beprobt. Die geographische Karte in Abbildung 6.1 zeigt die 30 Stationen, an welchen Methanmessungen durchgeführt wurden.

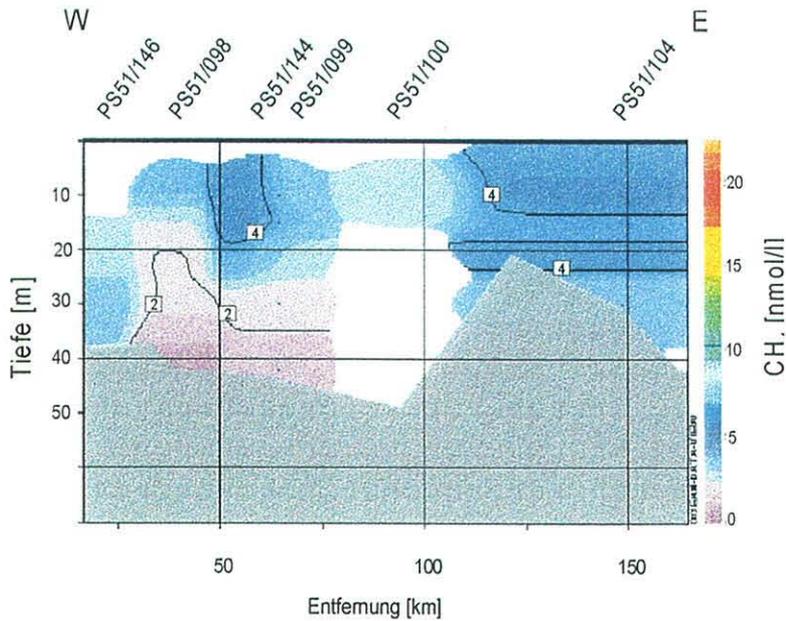


Abbildung 6.2:

Geringe CH_4 -Gehalte an den Stationen PS51/098 bis 104 sowie 146 und 144. Sie liegen unter bzw. gering über den Gleichgewichtswerten. Darstellung wurde mit dem Programm ODV (Vers. 4.0.3) erstellt. Für die weiß unterlegten Stellen liegen keine Meßwerte vor.

- Östliche Laptew See

Augenscheinlich ist das Auftreten einer erhöhten Methankonzentration in den Tiefen zwischen 10 und 20 m. Dieses Methanmaximum läßt sich in nahezu allen Profilen beobachten. Eine Ausnahme bildet der Bereich, der die Stationen PS51/098 bis 104 sowie 146 und 144 umfaßt. Hier ist die Methankonzentration bis auf geringe Schwankungen über die gesamte Wassersäule konstant und lag nur in wenigen Proben über der Gleichgewichtskonzentration zwischen Atmosphäre und Wassersäule (siehe Abbildung 6.2). Die CH_4 -Konzentration reichen von unter 2 nmol/l bis ca. 4,5 nmol/l. An all diesen Stationen wurden im bodennahen Bereich geringere Werte gemessen als im oberen.

Dieses Bild mit niedrigen Konzentrationen ohne auffallendes Methanmaximum setzt sich nach Norden fort. Dort treten die Stationen PS51/102, 110 sowie 112 mit, gegenüber den in Abbildung 6.2

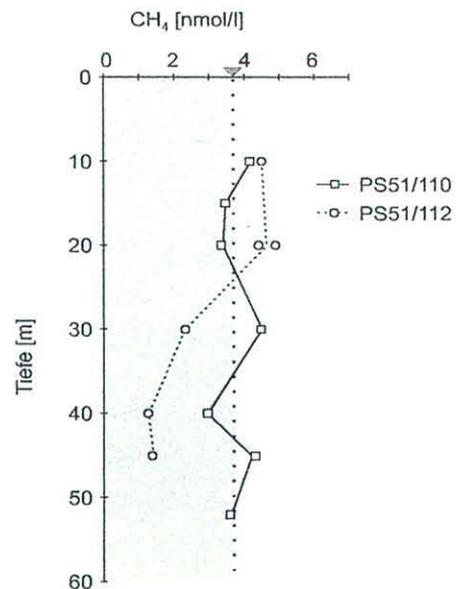


Abbildung 6.3:

Station PS51/112 zeigt eine Konzentrationszunahme hin zur Oberfläche. Das Profil 110 liegt über dem Gleichgewichtswert.

dargestellten Stationen höheren Werte auf. Das Profil PS51/112, die nördlichste der drei Stationen, zeigt im Bodenbereich Werte von unter 2 nmol/l an, bei 20 m ist mit ca. 5 nmol/l eine Konzentrationserhöhung erkennbar. Die Gleichgewichtskonzentration ist in den Tiefenplots durch ein kleines Dreieck dargestellt, der Bereich unterhalb dieses Wertes ist grau punktiert. Diese Darstellung wurde in allen Profilen als Orientierung gewählt.

Betrachtet man nun den Bereich östlich der in Abbildung 6.2 dargestellten Stationen, fällt auf, daß die Station PS51/134 mit 15 nmol/l bei einer Tiefe von 20 m deutlich höhere Werte zeigt. In diesem Profil sind die Konzentrationen allgemein hoch. Es ist hier deutlich erkennbar, daß eine nach oben hin konvex verlaufende Zunahme bis 20 m stattfindet, die schließlich von einer nach unten konvex verlaufenden Abnahme abgelöst wird. Dieser Verlauf läßt sich mehr oder weniger in allen Profilen höherer Konzentrationen erkennen. Teilweise ist allerdings die Datendichte zu gering, um diese Verteilung darzustellen. Angesichts ihrer Konzentrationsverteilung und der geographischen Nähe zu den oben besprochenen Profilen, nimmt die Station PS51/134 mit ihren auffallend hohen Werten eine besondere Stellung ein (vgl. Abbildung 6.4).

- Stationen nahe des Lenadeltas

Das Bild der bodennahen Methanverteilung zeigt in seiner regionalen Verteilung deutliche Unterschiede. Besonders herauszustellen ist hier das Profil PS51/080 in unmittelbarer Nähe zum Lenadelta. Hier wurde eine Konzentration von 22,3 nmol/l gemessen, die bereits

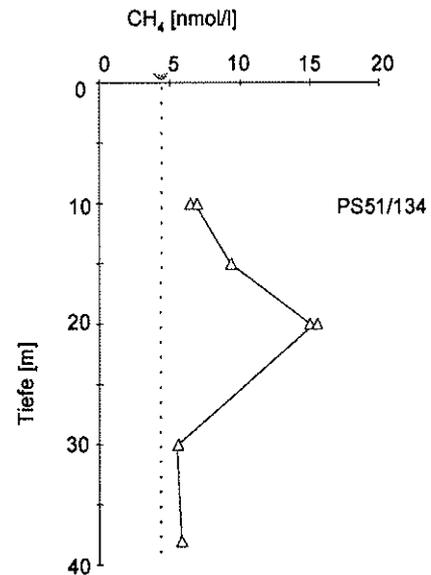


Abbildung 6.4:

Station PS51/134 zeigt vor allem bei 20 m hohe Konzentrationen. Die Gleichgewichtskonzentration ist in den Tiefenplots durch ein kleines Dreieck auf der X-Achse dargestellt, der Bereich unterhalb dieses Wertes ist grau punktiert.

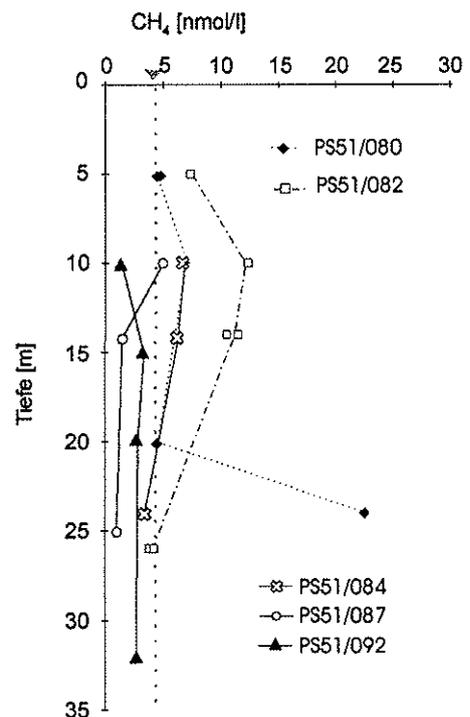


Abbildung 6.5:

Profile der Stationen am Leandelta. PS51/080 weist einen hohen Bodenwert auf.

4 m höher im Profil um 4,5 nmol/l zurück geht. Auch in der lateralen Verteilung gehen die Konzentrationen am Boden zurück und weisen bei den Stationen PS51/083, 084, 087 und 092 in diesen Tiefen lediglich Werte in der Größenordnung ± 3 nmol/l auf. Im weiteren Verlauf, der sich nach Norden anschließenden Profile, nehmen die Konzentrationen nach oben hin zu und erreichen ihr Konzentrationsmaximum im Gegensatz zur Station PS51/080 in einer Tiefe von ca. 10 m.

Die geringsten Methangehalte in diesem Abschnitt liegen an Station PS51/092 vor, dort übersteigen die Werte kaum die Gleichgewichtskonzentration zwischen Atmosphäre und Wassersäule. Die vergleichsweise hohen Werte im oberen Bereich der Profile nehmen in nördlicher Richtung ab. Abbildung 6.5 zeigt diesen CH_4 -Rückgang.

Erst bei den Stationen PS51/095 und 096 (sie schließen sich im Norden an die Station PS51/092 an, vgl. auch Abbildung 6.6) wurden wieder höhere Konzentrationen sowohl am Boden als auch im Oberflächenwasser gemessen. Diese beiden nur knapp 40 km voneinander entfernten Profile zeigen im unteren Bereich Konzentrationen von ca. 8 nmol/l. Diese gehen im weiteren Verlauf zurück, wobei sie bei der Station PS51/095 noch deutlich über dem marinen Hintergrund, d.h. dem Gleichgewicht zwischen Atmosphäre und Oberflächenwasser, liegen. Bei Station PS51/096 wird die Gleichgewichtskonzentration bereits wieder unterschritten. Im oberen Bereich steigen die Konzentrationen in beiden Profilen an und bilden das

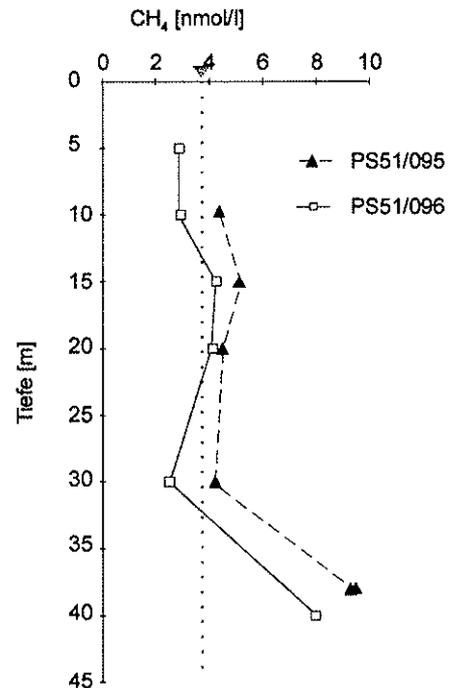


Abbildung 6.6:
Konzentrationsverlauf der Profile PS51/095 und 096.

an vielen anderen Stellen beobachtete CH_4 -Maximum in einer Tiefe zwischen 10 und 20 m aus.

- Nördlichen Laptew See

Die 4 nördlichsten Stationen (PS51/116, 120, 122 und 125) befinden sich am steilen Kontinentalhang der Laptew See. Hier wurden mit 1540 m bei PS51/120 die größten Wassertiefen erreicht. Die Profile zeigen vor allem im Oberflächenwasser mit bis zu 15 nmol/l erhöhte CH_4 -Gehalte. Die Profile PS51/116 und 120 haben im Bereich von 200 bis 400 m mit $\pm 4,5$ nmol/l nahezu die selben Konzentrationen (vgl. Abbildung 6.7). Leider konnten diese Werte nicht an der Station PS51/122 beobachtet werden, da von dort keine Proben aus diesen Tiefen existieren.

Mit 16 nmol/l in einer Wassertiefe von 1540 m an Station PS51/120 und nahezu 7 nmol/l in 492 m an Station PS51/116 (siehe Abbildung 6.7) wurden im Grenzbereich zwischen Sediment und Wasserkörper hohe Konzentrationen gemessen. An Station PS51/120 gehen diese nur langsam zurück. In 1000 m Tiefe wurden noch Werte von 10 nmol/l gemessen. Erst bei 500 m nähern sich die Konzentrationen mit 3,2 nmol/l dem Gleichgewichtswert an.

Allen Stationen dieser Region ist gemeinsam, daß sie unabhängig von den Anomalien im bodennahen Bereich ein Konzentrationsmaximum an der Oberfläche bzw. im oberflächennahen Bereich aufweisen. Das Profil PS51/125, das mit 91 m noch dem Schelf zugehörig ist, zeigt keines der oben besprochenen Maxima im unteren Bereich. Im

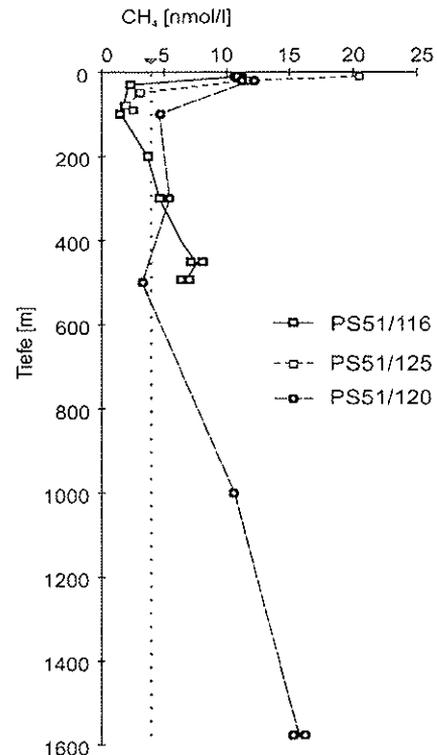


Abbildung 6.7:
Stationen am nordöstlichen Kontinentalhang

Gegensatz zu den beiden am Kontinentalhang gelegenen Profilen übersteigen hier die Werte kaum den Gleichgewichtswert. An der Station PS51/122 wurden leider nur zwei Proben aus den Tiefen von 30 und 10 m im oberen Wasserkörper bearbeitet, diese zeigen jedoch den selben Anstieg, wie er auch an den übrigen Stationen dieser Region beobachtet wurde.

- Zentrale Laptew See

Die Stationen PS51/148, 149 und 150 (siehe Abbildung 6.8) sind Teil eines ozeanographischen Profilschnitts, der zusammen mit Station PS51/146 entlang der geographischen Breite 75°30' liegt. Am Profil der Station PS51/148 ist der exponentielle Kurvenverlauf durch die Werte der Tiefen 15, 20 und 30 m erkennbar. Bei 30 m gehen die Gehalte gegenüber den bodennahen Messungen (hier eine Tiefe von 40 m) um knapp 4 nmol/l zurück. Sie steigen mit einer konvex nach oben verlaufenden Zunahme wieder an, um schließlich bei ca. 15 m die höchste Konzentration im oberflächennahen Wasser zu erreichen. Diese Anomalie von 18 nmol/l wird in dieser Tiefe wird auch von Station PS51/134 mit fast 15 nmol/l bei 20 m Wassertiefe nicht erreicht. Die Anomalie ist in stark abgeschwächter Form auch an Station PS51/149 erkennbar, dort fehlen allerdings Datenpunkte aus den tieferen Bereichen. Es ist also nicht erkennbar, ob die Konzentration nach unten weiter zunimmt oder wie im benachbarten Profil fällt. Die Werte von knapp 12,5 nmol/l bei 10 m sowie bis 15 nmol/l bei 15 m sind allerdings für diesen Tiefenbereich relativ hoch. Dagegen weist die CH₄-

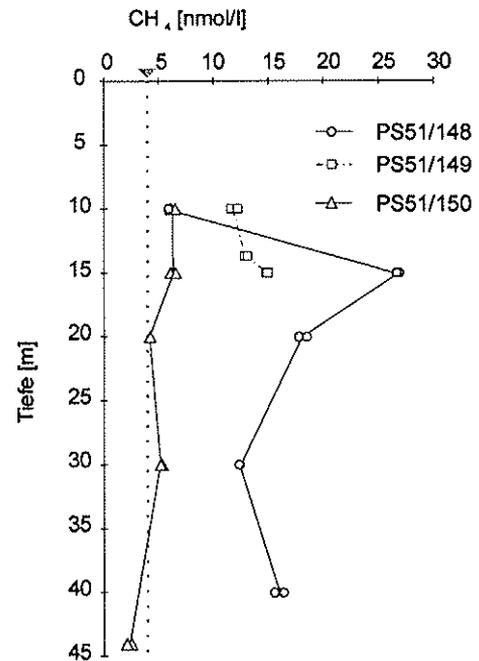


Abbildung 6.8:
CH₄-Gehalte der Stationen PS51/148 bis 150.

Verteilung der Station PS51/150 einen gleichmäßigen Methankonzentrationsanstieg auf. Das Profil in Abbildung 6.8 zeigt eine Zunahme in Richtung der Wasseroberfläche, wobei für die untersten Proben Werte von weniger als 3 nmol/l ermittelt wurden und schließlich bei 10 m 6 nmol/l erreicht werden.

- Nordwestliche Laptew See

Die Stationen der nordwestlichsten Region des Arbeitsgebiets liegen mit Ausnahme der Station PS51/154 im Schelfgebiet der Laptew See, die Station PS51/154 befindet sich bereits am Kontinentalhang und erreicht eine Endtiefe von 267 m. Die Stationen zeigen in ihrer Methanverteilung, betrachtet man die Profile als Ganzes, die höchsten Konzentrationen der Laptew See an. Dies gilt sowohl für die hohen bodennahen Gehalte als auch für den weiteren Verlauf der Profile. Ferner sind an den Stationen, die nicht dem Kontinentalhang zugehörig sind, also die Stationen PS51/152, 157 und 159, keine deutlich vom übrigen Profilverlauf zu differenzierende Methanmaxima im Bereich von 10 bis 20 m erkennbar. Das Gegenteil ist der Fall: Die Stationen PS51/152 und 157 zeigen vom Boden zur Meeresoberfläche hin eine kontinuierliche Konzentrationsabnahme, die - wie in Abbildung 6.9 dargestellt - einen fast linearen Verlauf hat. Sowohl die hohen Konzentrationen als auch die Verteilung selbst ist, verglichen mit den bereits besprochenen Profilen der Laptew See, eine ungewöhnliche Erscheinung.

Legt man je eine Gerade durch die beiden Graphen,

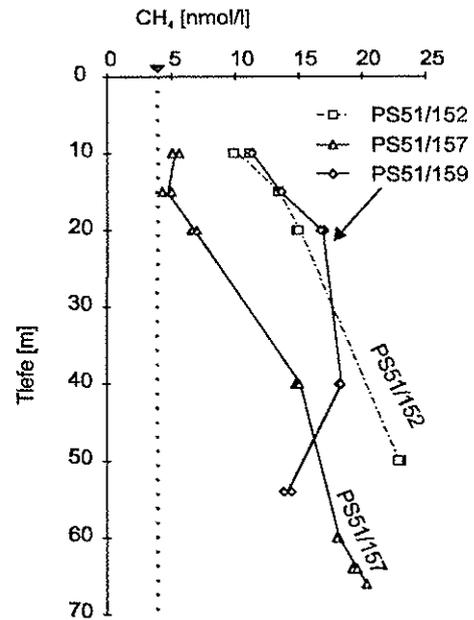


Abbildung 6.9:
Stationen des nordwestlichen Schelfs der Laptew See.

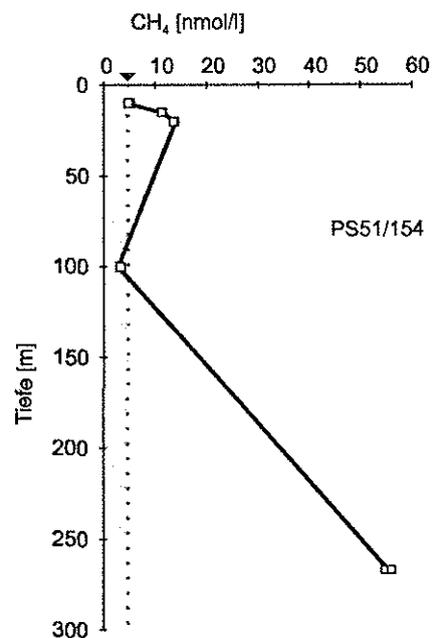


Abbildung 6.10:
Station PS51/154 mit 55 nmol/l weist sie die höchsten CH_4 -Konzentration der Laptew See auf. Sie befindet sich am nordwestlichen Kontinentalhang.

weisen diese nahezu die selbe Steigung auf, wobei sie in ihren bodennahen Gehalten mit 20 bzw. 23 nmol/l vergleichbar hohe Werte anzeigen, sich allerdings in der Wassertiefe um 16 m unterscheiden. Das Profil der Station PS51/159 zeigt diese kontinuierliche CH_4 -Abnahme nicht. Hier steigt der CH_4 -Wert zunächst im unteren Bereich vom Boden mit 54 m bis zur 40 m Probe um 5 nmol/l an und geht erst bei 15 m wieder auf 13,6 nmol/l zurück. Trotz des etwas ungewöhnlichen Profilverlaufs sind auch hier die Werte über die gesamte Wassertiefe hin auffallend hoch.

Die Proben mit den höchsten Methangehalten stammen vom nordwestlichen Teil des Kontinentalhangs der Laptew See aus einer Tiefe von 267 m. Hier wurde eine Konzentration von 55 nmol/l gemessen (Abbildung 6.10). Die Konzentration erreicht bei 100 m Wassertiefe den rechnerischen Gleichgewichtswert zwischen Atmosphäre und Wassersäule. Erst im oberen Bereich bei etwa 20 bis 30 m steigt dieser wieder an, um dort das oft beobachtete Methanmaximum mit 13,7 nmol/l auszubilden. Hin zur Oberfläche gehen die Werte wieder zurück.

6.2 Isotopenwerte

Der Schwankungsbereich der Kohlenstoffisotopensignaturen des Methans in der Laptew See variiert zwischen - 71,7 und - 26,1 ‰. Die $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ -Werte umfassen den Bereich von -13,5 bis -7,5 ‰. Betrachtet man die $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ -Werte bezüglich ihrer Lage innerhalb der

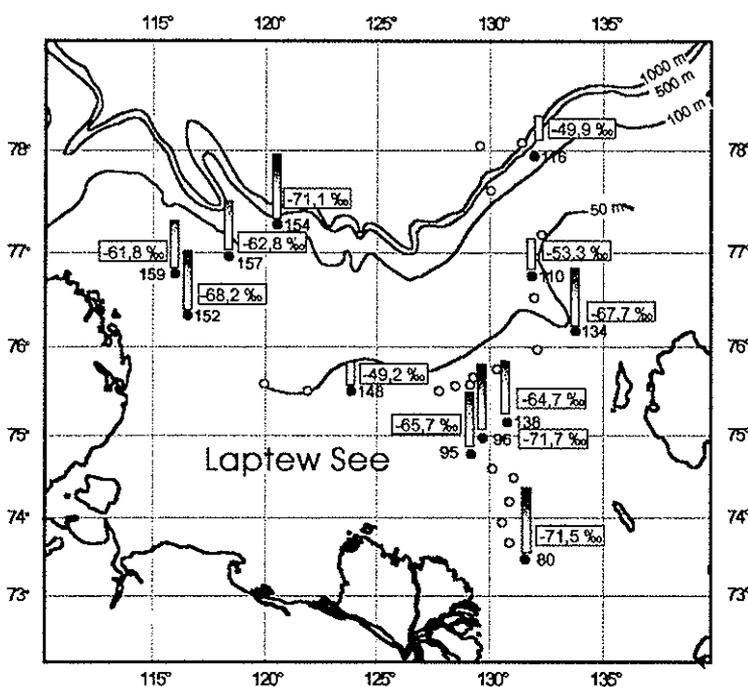


Abbildung 6.11:

$\delta^{13}\text{C-CH}_4$ -Signaturen der Proben aus dem bodennahen Bereich. Die Balkenlänge zeigt die Signatur an; lange und im oberen Bereich dunkle Balken stehen für leichte Werte.

Wassersäule lassen sich drei Gruppen bilden. Eine Gruppe mit den Oberflächenwerten aus Tiefen von 10 und 15 m, eine weitere mit den Werten der Proben aus dem bodennahen Bereich und eine Gruppe der übrigen Proben, die weder dem bodennahen Bereich noch der Oberfläche zugeordnet werden können.

In Abbildung 6.11 sind die $\delta^{13}\text{C}\text{-CH}_4$ -Signaturen der Proben aus dem bodennahen Bereich dargestellt. Im Bereich der bodennahen Signaturen sind 12 Proben zusammengefaßt. Sie reichen von - 49,2 ‰ an Station PS51/148 bis zu - 71,7 ‰ an der Station PS51/096. Letztere weist das leichteste $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnis auf, das aus den CH_4 -Proben der Expedition ermittelt wurde. Bei dieser Gruppe kann eine weitere Unterteilung getroffen werden. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, daß 9 der Werte unter - 60 ‰ liegen und die drei übrigen der Gruppe bei knapp - 50 ‰ liegen.

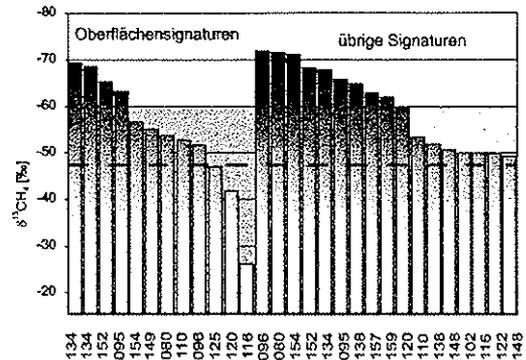


Abbildung 6.12:

$\delta^{13}\text{C}\text{-CH}_4$ -Signaturen der Laptew See. Die Oberflächenwerte variieren stark, von - 26,1 ‰ bis - 69,2 ‰. Die Signaturen der Übrigen Proben zeigen keine deutliche Schwankung. Die gestrichelte Linie entspricht der Signatur des atmosphärischen CH_4 .

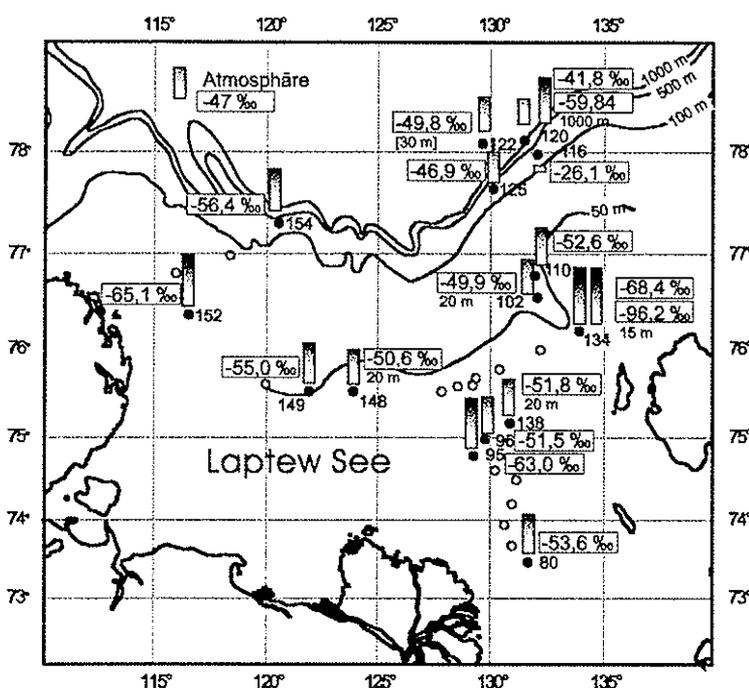


Abbildung 6.13:

$\delta^{13}\text{C}\text{-CH}_4$ -Signaturen der Proben aus dem Oberflächenbereich (ohne Tiefenangabe) sowie den Werten der übrigen Proben, die nicht dem bodennahen Bereich angehören (mit Tiefenangabe unter der C-Signatur).

Die Oberflächenwerte und die übrigen $^{13}\text{CH}_4$ -Signaturen sind in die Karte der Abbildung 6.13 eingetragen. Die Signaturen aus dem Oberflächenbereich weisen die größte Schwankungsbreite auf. Sie reicht von $-26,1\text{‰}$ an der Station PS51/116 am Kontinentallhang bis $-68,4\text{‰}$ an Station PS51/134 nahe der Insel Kotelnyj. In Abbildung 6.12 werden die $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ -Signaturen Oberflächenproben mit den Werten übrigen Proben verglichen. Es zeigt sich, daß trotz der großen Schwankungsbreite von 42‰ der Oberflächenwerte der Durchschnitt der verglichenen Gruppen nahezu identisch ist.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur des CO_2 der Gasproben weist eine weit geringere Fraktionierung auf und umfaßt ein Spektrum von lediglich $-7,5$ bis $-13,5\text{‰}$. Die für die $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ -Signaturen vorgenommene Einteilung in Gruppen ergibt bei den Signaturen des Kohlenstoffs am CO_2 keine merklichen Unterschiede in der Isotopie. Alle Gruppen haben eine ähnlich große Schwankungsbreite und auch in ihren Durchschnittswerten sind keine nennenswerten Unterschiede erkennbar. Es errechnet sich ein über drei Werte gemittelter Durchschnitt der $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ -Isotopie von $-10,09\text{‰}$.

6.3 Sensordaten

Die Sensordaten wurden zunächst als Spannungssignal in Volt aufgezeichnet. Aus den Daten aller Messungen ergibt sich ein Spannungsbereich von $0,245\text{ V}$ bis maximal $0,306\text{ V}$ für das Methansignal U_M . Gleichzeitig wurden die Spannungssignale der Sensortemperatur U_T und der relativen Feuchte U_F im

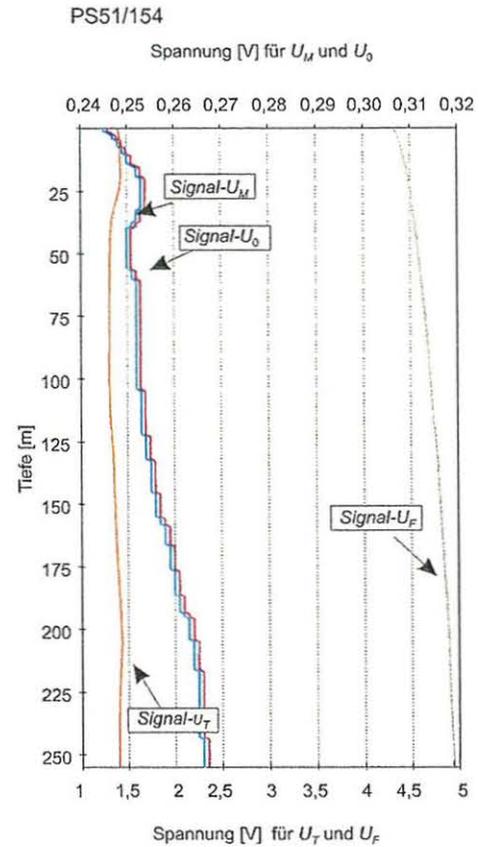


Abbildung 6.14:

Tiefenprofile des Sensors der Station PS51/154. Neben der Ausgangsspannung des Methansensors U_M (blau), dem korrigierten Methansignal U_0 (violett), sind die Spannungen des Temperatursensors U_T (gelb) sowie des Feuchtesensors U_F (grau) dargestellt.

Sensor gemessen. Nach der Kompensation der relativen Feuchte (vgl. Kapitel 5.5) ergibt sich eine korrigierte Spannung U_0 , die gering über dem Meßsignal U_M liegt (vgl. Abbildung 6.15). Nach der nicht linearen Kalibrationskurve in Abbildung 5.2 für den Sensor METS Nr. 1 kann keine absolute Aussage über die Konzentration des Methans im Meerwasser getroffen werden.

Exemplarisch für die Sensormessungen sind hier die Tiefenprofile der PS51/154 und PS51/148 in Abbildung 6.15 und 6.16 dargestellt. Neben der Ausgangsspannung des Methansensors U_M und dem korrigierten Methansignal U_0 , sind die Spannungen des Temperatursensors U_T sowie des Feuchtesensors U_F dargestellt. Es ergeben sich nur geringe Schwankungen der Spannungen U_M und U_0 . An der Station PS51/154 zeigt der Sensor in der Tiefe von 20 bis 30 m mit 0,253 V eine Erhöhung, gegenüber den darüber- und darunterliegenden Spannungen um 1 mV, an. Ab 100 m Wassertiefe steigt das Spannungssignal zum Boden hin kontinuierlich von 0,252 V auf 0,266 V an.

Nimmt man, wie in Kapitel 5.5 beschrieben, für eine Konzentrationsänderung von 5 nmol/l Methan im Meerwasser eine Spannungsänderung von 2 mV an, ergibt sich für das Tiefenprofil in Abbildung 6.15 eine CH_4 -Konzentrationserhöhung von 35 nmol/l zwischen 100 m und 255 m Wassertiefe.

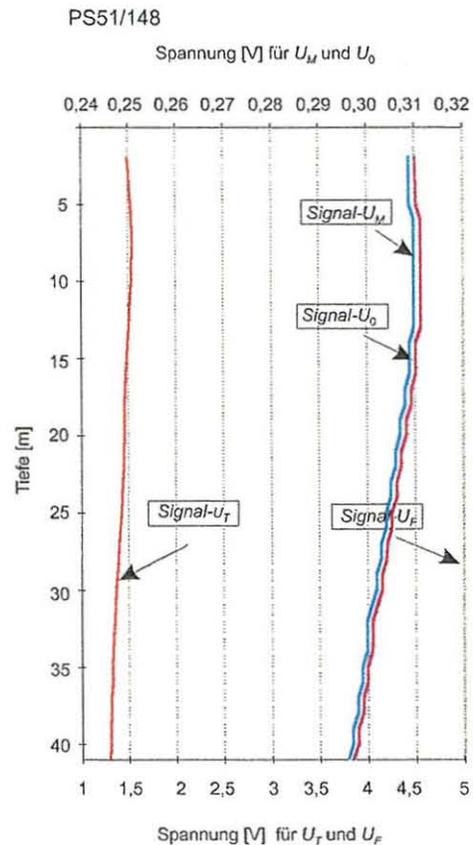


Abbildung 6.15:

Methansensorprofil der Station PS51/148. Erläuterungen, siehe Text bzw. Abbildung 6.14.

Für Station PS51/148 ergibt sich folgendes Bild der Sensormessungen (siehe Abbildung 6.16):

Gegenüber den Werten an Station PS51/154 liegt hier das Spannungssignal allgemein mit durchschnittlich 0,3 V, also um etwa 0,04 V höher. Das CH₄-Sensorsignal hat in einer Tiefe von etwa 10 m mit 0,31 V die höchsten Werte. Das Signal geht bis zum Boden um 0,032 auf 0,269 V zurück. Dies entspricht nach der Abschätzung in Kapitel 5.5 einer Methanzunahme von 80 nmol/l.

Neben den an dieser Stelle exemplarisch vorgestellten Profilen existieren zu allen ozeanographischen Stationen der ARK XIV Expedition Sensorprofile. Ausnahmen ergeben sich durch die oben angeführten Einschränkungen für die Wassertiefe.

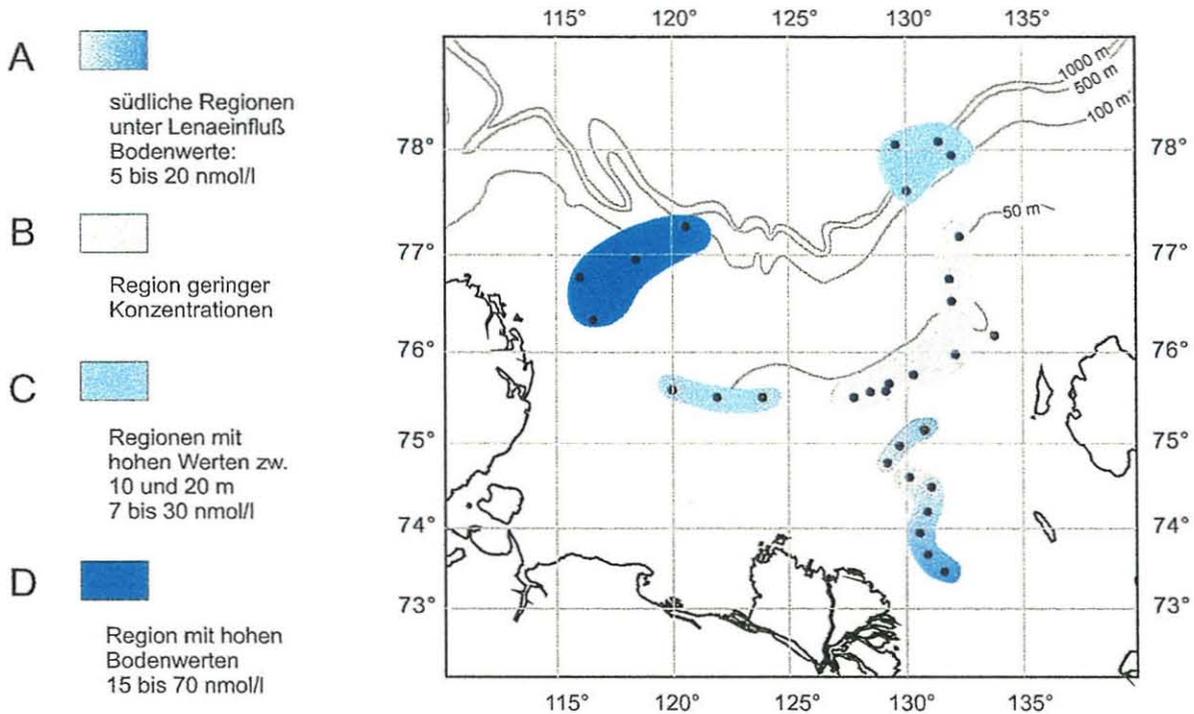


Abbildung 7.1: Laptew See mit charakteristischen Methanverteilungen, nach Regionen geordnet. (Die Buchstaben A bis D werden in den folgenden Überschriften mit angeführt.)

7 Diskussion

Da offensichtlich der CH_4 -Verteilung und -Bildung in der Laptew See unterschiedlichste Prozesse zugrunde liegen, hat es sich als günstig erwiesen, sie in Regionen zu unterteilen. Sie sind in Abbildung 7.1 in ihrer geographischen Lage dargestellt. Diese Einteilung folgt zum einen geographischen und zum anderen CH_4 -verteilungsspezifischen Gesichtspunkten. Dabei wird in Regionen mit hohen und niedrigen Konzentrationen unterschieden. Die Bereiche hoher CH_4 -Gehalte werden zusätzlich nach ihrem CH_4 -Verteilungsmuster unterschieden.

Die Methankonzentrationen und die Isotopenwerte werden hinsichtlich der Methanbildungsprozesse gemeinsam besprochen. Die Sensortechnik und die Methanflüsse zwischen Oberflächenwasser und Atmosphäre werden in gesonderten Kapiteln diskutiert.

7.1 Methanverteilungs- und Bildungsprozesse in der Laptew See

Die Prozesse zur Methanverteilung und -bildung folgen in der Laptew See vielfältigen Mustern. Dies zeigt sich in der Heterogenität der Isotopensignaturen und im Auftreten unterschiedlich hoher CH_4 -Konzentrationen. Diese reichen von Hintergrundwerten bis hinzu für marine Verhältnisse hohen Werten mit 4- bis 12-facher Übersättigung, Beispielsweise im Bereich der Pycnokline an Station PS51/134, aber vor allem im bodennahen Bereich an Station PS51/154. Die Einteilung, wie sie in Abbildung 7.1 getroffen wurde, wird im folgendem nicht immer streng befolgt. Dies ergibt sich daraus, daß z.B. in situ-Bildung auch dort stattfinden kann, wo hohe Bodenkonzentrationen beobachtet wurden. Die betroffenen Profile werden unter beiden Punkten besprochen. Zusätzlich wird der Bereich des Kontinentalhangs als eigenes Kapitel diskutiert.

7.1.1 Region mit geringen Methankonzentrationen (B)

Die Stationen dieser Region zeichnen sich durch Konzentrationen aus, die gegenüber den übrigen Regionen der Laptew See niedrig sind und zwischen dem Atmosphäre/Oberflächenwasser-Gleichgewicht und dem marinen Hintergrund variieren. Die Konzentrationen sind im Oberflächenwasser etwas höher und nehmen mit zunehmender Wassertiefe infolge von Oxidation ab. Dabei wurde ein Rückgang der Werte von 50 % und mehr beobachtet (vgl. Abbildung 6.2). Die höheren Werte an der Oberfläche können eine Hinweis auf *in situ* Bildungen sein. Leider existieren zu den Profilen dieser Region keine Isotopen Daten, die diese These bestätigen könnten. Ferner muß aber auch in Betracht gezogen werden, daß durch den Gasaustausch zwischen Oberflächenwasser und Atmosphäre eine Erhöhung der CH_4 -Konzentration im Oberflächenwasser hervor gerufen werden kann.

7.1.2 Südliche Regionen unter Lenaeinfluß und Gebiete hoher Bodenwerte (A)

Die südöstlich gelegenen Stationen befinden sich noch im Süßwasserausstrom der Lena und zeigen die in Abbildung 7.2 durch den Profilschnitt dargestellte Methanverteilung. Diese und die CH_4 -Abnahme nach Nordwesten sprechen dafür, daß die Lena ursächlich verantwortlich ist für diese regionale Verteilungscharakteristik. Der Rückgang der Werte nach Nordwesten erklärt sich dadurch, daß der Lenausstrom in Richtung Osten verläuft (vgl. Abbildung 7.2). Handelt es sich also um eine Verdriftung, d.h. gelöstes Methan wird

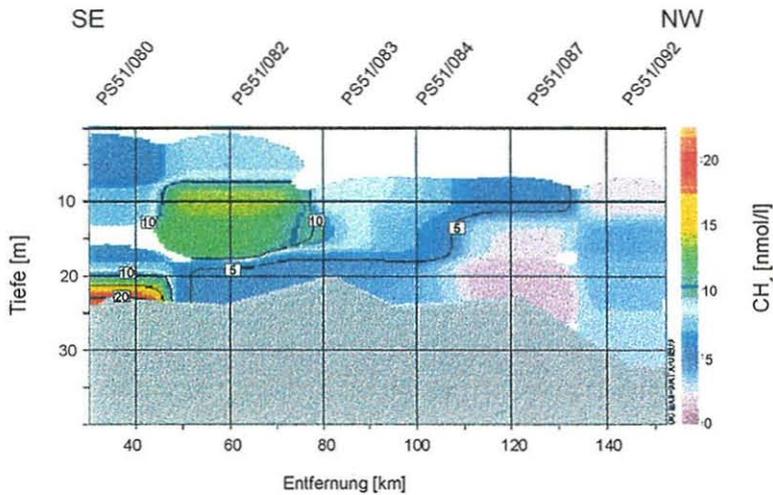


Abbildung 7.2:

Methankonzentration im Lena-ausstrom. Im Bodenbereich der Station PS51/080 ist deutlich CH_4 -Maximum erkennbar. Die Werte gehen in nordwestlicher Richtung zurück.

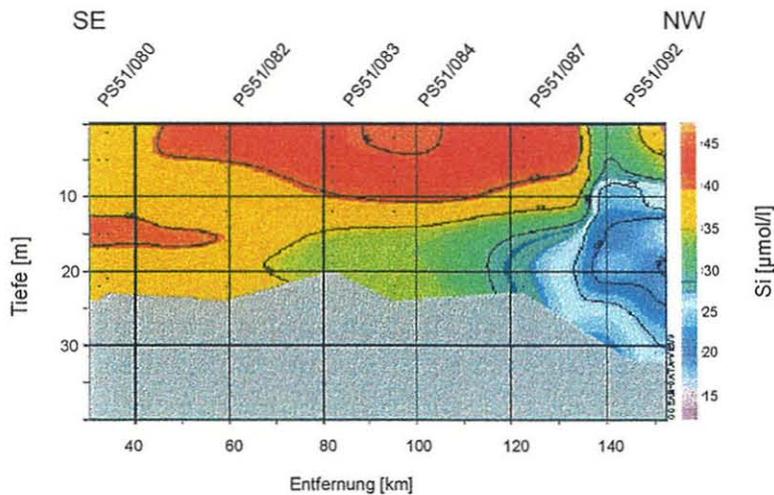


Abbildung 7.3:

Verteilung des Flußwassertracers Silikat im Lena-ausstrom. Der Silikatgehalt nimmt analog zur CH_4 -Konzentration in Richtung Nordwesten ab (vgl. Abbildung 7.2). Silikatverteilung wurde übernommen aus KASSENS *et al.* (unveröff.).

von einer zunächst nicht näher spezifizierten Quelle mit der Strömung transportiert, dann müßten die höchsten Konzentrationen innerhalb der Flußfahne zu beobachten sein. Für diese These spricht auch, daß sich in geringer salinarem Wasser mehr Gas zu lösen vermag, als in salzreicherem Meerwasser (vgl. Kapitel 4.4) (YAMAMOTO *et al.* 1976, DE ANGELIS & SCRANTON 1993). Die Silikatgehalte des Wassers, die als Flußwassertracer ein fast identisches Verteilungsmuster zeigen wie das Methan (vgl. Abbildung 7.3), bestätigen diese These. Die CH_4 -Werte sind also im direkten Lena-ausstrom hoch und nehmen nach Nordwesten hin ab.

Die im Bodenbereich der südlichsten Station beobachtete Methananomalie mit über 20 nmol/l läßt sich aber nicht allein mit dem Lösungsverhalten von Methan erklären. Zunächst einmal ist festzustellen, daß die O_2 -Sättigung hier im bodennahen Bereich mit knapp 60 % relativ gering ist (vgl. Abbildung 7.4). Im Vergleich dazu werden in der nordwestlichen Laptew See auch am Boden noch über 80 % O_2 -Sättigung erreicht (vgl.

Abbildung 7.7). Die geringe O₂-Sättigung könnte ein Zeichen für stattfindende CH₄-Oxidation sein, um so bemerkenswerter sind die hohen Konzentrationen. Es ist wahrscheinlich, daß sich hier eine Bodenquelle befindet.

Diese Quelle kann verschiedene Ursachen haben. Die Isotopenanalyse der bodennahen Probe der südlichsten Station zeigt einen verglichen mit den übrigen $\delta^{13}\text{C}$ -CH₄-Signaturen der Laptew See sehr leichten Wert. Dieser Wert spricht vor allem für die von WHITICAR (1999) aufgestellte These der CH₄-Blasenbildung infolge anaerober CO₂-Reduktion im Sediment (vgl. Kapitel 4.1, Abbildung 4.1). Diese These wird weiter gestützt von der Annahme, daß durch den Süßwassereinfluß der Lena der Bereich der Sulfatreduktion im Sediment geringer mächtig ist und so die Methanreduktion bereits in geringeren Tiefen einsetzen kann als in Abbildung 4.1 aufgezeigt ist. Diese würde die von WHITICAR (1999) beschriebene Blasenbildung begünstigen, was die bodennahe Methananomalie an den Stationen der südlichen Laptew See erklären könnte.

Durch die Nähe zur Küste sollte ferner die Möglichkeit des Grundwasseraustauschs mit der Wassersäule in Betracht gezogen werden (vgl. Kapitel 4.2.2) (BUGNA *et al.* 1996, CRAMER *et al.* 1998). Grundsätzlich kann Methan im Grundwasser angereichert werden. Dies würde auch, wie von CRAMER *et al.* (1999) für die Westsibirischen Gasfelder beschrieben, zu leichten C-Signaturen führen. Da aber über die Grundwasserreservoirs und deren Fließrichtungen in dieser Region nichts bekannt ist und auch der submarine Permafrost Grundwasser in

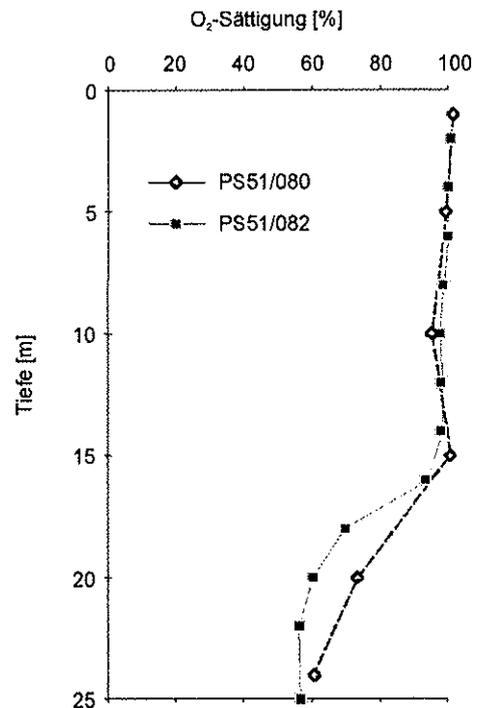


Abbildung 7.4:

Sauerstoffsättigung an den Stationen PS51/080 und 082. Im unteren Bereich ist die O₂ mit etwa 60 % gering.

relativ geringer Tiefe unwahrscheinlich erscheinen läßt, ist die erste These zunächst wahrscheinlicher. Auf den möglichen Austausch mit einem Gasreservoir wird im Folgenden näher eingegangen.

Für die nördlich gelegenen Stationen dieser Region, namentlich die Stationen PS51/095 und 096, ergeben sich durch das Vorhandensein *palaeochannels* und größere Entfernung zur Küste weitere Erklärungsmöglichkeiten. Es wäre hier auch denkbar, daß durch die Nähe zu einem der *palaeochannels* dort gewisse Unstetigkeiten im Permafrost existieren und so Gas von im Abbau begriffenen Hydraten in die Wassersäule gelangen könnte (vgl. Kapitel 4.3.2 und 3.2.3). Dies würde der Hypothese von Romanovskii *et al.* (1997) entsprechen. Auch die leichten Isotopensignaturen würden dem nicht widersprechen, da Gashydrate keine charakteristischen $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen aufweisen (vgl. Kapitel 4.3.1).

CRAMER *et al.* (einger.) beschreiben thermogene Gasquellen für die nördliche Laptev See. Sie nehmen Diskontinuitäten im submarinen Permafrost entlang von *palaeochannels* an, die Migration von Erdgas in die Wassersäule zuließen. Die von CRAMER *et al.* (einger.) gemessenen Signaturen (an gelöstem Methan in der Wassersäule) sind aber mit - 37 ‰ deutlich schwerer, als die für Station PS51/095 und 96 genannten Werte. Folglich scheint die Annahme wahrscheinlicher, daß das Gas mikrobiellen Ursprungs ist.

Ob das Gas dabei an Hydrate gebunden ist oder nicht, ist durch die C-Isotopie nicht zu belegen. Zum einen sind die Kenntnisse über den submarinen Permafrost der Laptev See noch lückenhaft und zum anderen gibt es bislang keine Beweise für das Vorhandensein von Clathraten an der Basis des Permafrosts in dieser Region. Betrachtet man aber die Verhältnisse, wie sie in der Beaufortsee gegeben sind - dort gibt es Belege für die Existenz von Gashydraten an der Sole des Permafrosts (KVENVOLDEN 1998) - so erscheint es als sinnvoll, diese These mitzudiskutieren.

Eine weitere Bodenquelle zeigt sich aber auch in der Region der zentralen Laptev See. Der $\delta^{13}\text{C}\text{-CH}_4$ -Wert an Station PS51/148 (Abbildung 7.6) im bodennahen Wasser beträgt - 49,2 ‰ und ist damit an der Grenze dessen, was noch als biogene Bildung bezeichnet werden kann (WHITICAR 1999). Es ist jedoch sehr fraglich, ob diese Erkenntnisse, die aus Untersuchungen im Sediment herrühren, ohne weiteres auf die Wassersäule zu übertragen sind. Nimmt man jedoch an, daß bei der Diffusion vom Sediment ins Wasser eine Fraktionierung - hin zu leichteren Werten - stattgefunden hat (vgl. Kapitel 4.6.1.1)(PRINZHOFER & PERNATON 1997), dann sollte die eigentliche Methanquelle

isotopisch schwerer sein. Prinzipiell wäre das möglich, da auch CRAMER *et al.* (einger.) thermogenes Gas in der Wassersäule der Laptev See beschrieben haben.

7.1.3 Hohe Konzentrationen an der Pycnokline (C)

In der zentralen Laptev See ergeben sich durch die hohen Konzentration an der Pycnokline Anzeichen für *in situ*-Bildung. Methananomalien mit bis zu 5-facher Übersättigung gegenüber dem Atmosphäre/Oberflächenwasser-Gleichgewicht an der Pycnokline beobachtet man aber auch an der Station PS51/134 in der östlichen und an der Station PS51/154 in nordwestlichen Laptev See.

Nimmt man an, daß infolge von biogener *in situ*-Bildung in der Wassersäule ähnlich wie im Sediment die $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ -Werte leichter werden, dann kann man die Beobachtungen an den genannten Stationen auf *in situ*-Bildung zurückführen. Wie in Abbildungen 7.5 und 7.6 dargestellt ist, ist der Isotopenwert dort am leichtesten, wo die Methankonzentration am höchsten ist. Wenn die Isotopenprobe der Station PS51/149 auf die Station PS51/148 übertragbar ist (wie in Abbildung 7.5 dargestellt), dann wäre der Prozeß in diesem Fall eindeutiger. Die nach unten hin schwerer werdenden Werte sind auf Oxidation in der Wassersäule zurückzuführen. Es zeigt sich aber auch, daß die beobachtete CH_4 -Anomalie im Fall der zentralen Laptev See nur lokal zu beobachten ist, denn sie ist weder in östlicher noch in westlicher Richtung weiter zu verfolgen

In der Grafik (Abbildung 7.6) für die Station PS51/134 wurden die fehlenden $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ -Werte als

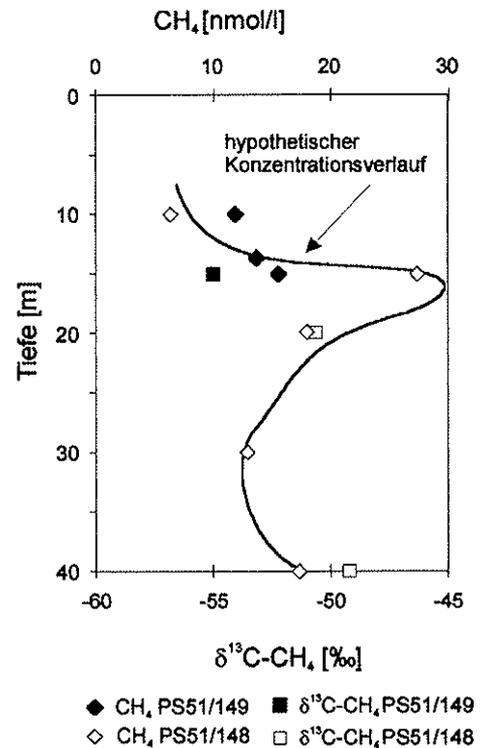


Abbildung 7.5:

Hypothetischer Konzentrationsverlauf der St. PS51/148 und 149. Quadrate zeigen die $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ -Signaturen, Rauten die CH_4 -Gehalte. Die nach oben hin leichter werdenden $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zeigen eine *in situ*-Methanbildung an.

hypothetische Werte abgeschätzt und mit eingetragen, um den Prozeß der Konsumption bzw. Produktion zu verdeutlichen. Der 20 m Wert wurde als leichteste Signatur gewählt, da dort die Produktion nach den gemessenen Konzentrationsdaten am höchsten ist. In Richtung Oberfläche verändert sich das Signal hin zu einem schwereren Verhältnis, da dort die Oxidation der dominierende Prozeß ist. Dies kann aber auch eine Folge von Mischungsprozessen mit dem Atmosphärischen CH_4 sein, das mit einer Signatur von -47‰ ein schwereres Signal erzeugen würde. Generell ist anzumerken, daß für eine sichere Beurteilung der Prozesse, die zu Methananomalien an der Pycnokline führen, höher auflösende CH_4 -Konzentrations- und $\delta^{13}\text{C}\text{-CH}_4$ -Profile nötig wären.

Im Oberflächenwasser der nördlichen Laptew See wurden mit bis zu -26‰ die schwersten $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Verhältnisse gemessen, wobei die CH_4 -Gehalte mit bis zu 20 nmol/l vergleichsweise hoch sind. Die schweren Kohlenstoffsignaturen zeigen wahrscheinlich eine Oxidation des Methans an, die in diesem Fall unter Eisbedeckung stattgefunden hat. Der Prozeß der Oxidation wird auch durch die gegenüber dem Durchschnitt etwas leichteren $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ -Werten bestätigt (BARKER & FRITZ 1981).

Man kann also annehmen, daß die Eisbedeckung einem Konzentrationsausgleich mit der Atmosphäre entgegensteht, da der Fluß des Gases in die Atmosphäre unterbunden ist oder aber auch nur stark verzögert wird. Dies scheint für die hohen Konzentrationen verantwortlich zu sein. Die Oxidation dagegen findet, wie in den oben genannten

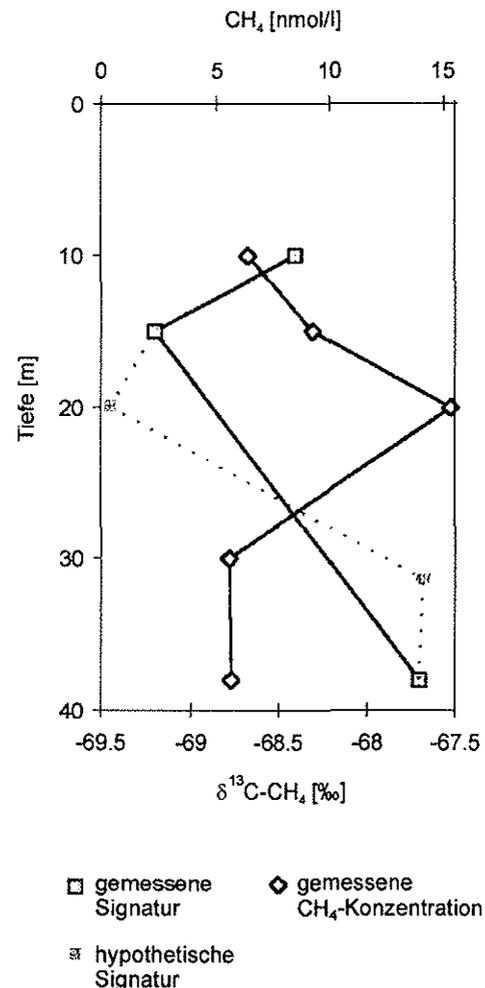


Abbildung 7.6:

Profil PS51/134 zeigt eine hohe *in situ*-Produktion. Das $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Verhältnis wird mit zunehmender Konzentration leichter. In der Grafik wurden die fehlenden $\delta^{13}\text{C}\text{-CH}_4$ -Werte als hypothetische Werte abgeschätzt, um den Prozeß der Konsumption bzw. Produktion zu verdeutlichen.

Fällen, statt und bedingt die schweren Kohlenstoffsignaturer des Methans im Oberflächenwassers. Sollte zusätzlich eine - allerdings bislang noch nicht durch Versuche belegte - Diffusion des Gases durch das Meereis stattfinden, dann würde man hierdurch wahrscheinlich ebenfalls eine Fraktionierung hin zu schwereren Signaturen beobachten, da die isotopisch leichteren Moleküle allgemein eher zu Migration neigen und sich leichter im anderen Medium lösen (HOEFS 1997).

7.1.4 Region mit hohen Bodenkonzentrationen bis 55 nmol/l (D)

Die Stationen der nordwestlichen Region zeigen einen zu den bereits diskutierten Profilen unterschiedlichen Konzentrationsverlauf, wobei die nördlichste Station PS51/154 hier eine Ausnahme macht. Bei CH_4 -Gehalten im bodennahen Bereich von bis zu 23 nmol/l gehen die Werte in Richtung Wasseroberfläche allmählich zurück. Bei den bisherigen Stationen war zu beobachten, daß der Konzentrationsrückgang sehr schnell verlief. Die Sauerstoffsättigung in dieser Region ist mit ca. 88 % höher als beispielsweise in der Region unter Lenaeinfluß in der südlichen Laptew See (vgl. Abbildung 7.7 und 7.4) (KASSENS *et al.* unveröff.).

Dies erscheint zunächst als widersprüchlich, da davon auszugehen ist, daß bei einem hohen O_2 -Gehalt die Methankonzentration gering bzw. schnell rückläufig sein sollte. Zur Erklärung dieses Phänomens, muß in Betracht gezogen werden, daß möglicherweise ein hoher Gasfluß vom Sediment in

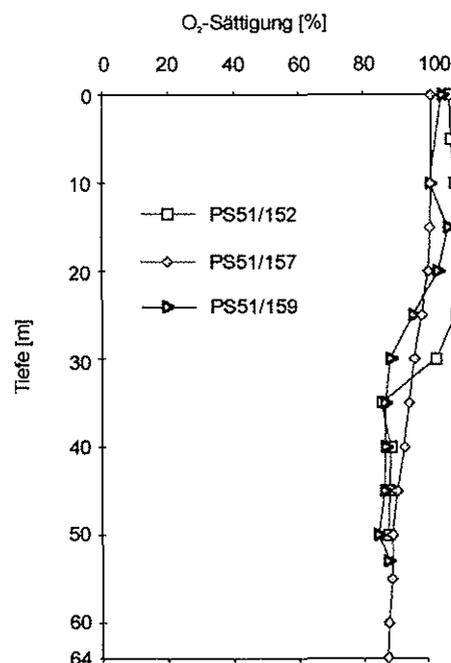


Abbildung 7.7:

O_2 -Sättigungskurven der Stationen PS51/152, 157 und 159. Sie zeigen einen gegenüber der südlichen Laptew See höhere Sättigung an.

die Wassersäule stattfindet. Die verhältnismäßig hohen O_2 -Gehalte und das zu erwartende hohe Oxidationspotential sind kein Widerspruch zu den hohen CH_4 -Werten, wenn entsprechend viel Methan durch einen hohen Gasfluß nachgeliefert wird und sich ein Steady-State einstellt.

Die Isotopensignaturen des CH_4 sollten, wenn das Gas biogenen Ursprungs ist, nach wie vor leichte Werte anzeigen. Quantitativ wird zwar viel oxidiert, dies wirkt sich aber prozentual nur gering aus, da ausreichend Methan zur Verfügung steht. Im Profilverlauf von unten nach oben sollte aber eine Verschiebung der $\delta^{13}C-CH_4$ -Signaturen hin zu etwas schwereren Verhältnissen zu beobachten sein. Tatsächlich wurden für die Oberflächenproben schwerere Werte gemessen, wenngleich dies auch durch andere Prozesse bedingt sein kann, wie z.B. durch eine Mischung mit atmosphärischem CH_4 . Die $\delta^{13}C-CO_2$ -Signaturen des bodennahen Bereichs in dieser Region zeigen mit vergleichsweise schweren Werten eine im Verhältnis zum Methangehalt schwache Oxidation an. All dies kann als Indiz für eine CH_4 Quelle am Meeresboden gewertet werden.

In der unmittelbaren Umgebung der Station PS51/157 wurde am Meeresboden eine kraterähnliche Struktur beobachtet (KASSENS *et al.* unveröff.). Solche Strukturen sind beispielsweise auch aus der Barentsee bekannt und werden dort als Explosionstrichter destabilisierter Gashydrate gedeutet (LONG *et al.* 1998). Dieser Zusammenhang ist allerdings kaum herzustellen, da der hydrostatische Druck bei einer Wassertiefe von 66 m zu gering ist, um Gashydrate zu bilden, folglich können auch keine Gashydrate destabilisiert werden.

Es besteht die Möglichkeit, daß sich Gashydrate im tieferen Teil des Sedimentes befinden und infolge von Unstetigkeiten bzw. Durchlässigkeiten in den auflagernden Sedimenten Gas bis in die Wassersäule aufsteigen kann. Dies erscheint unter den Einschränkungen, die bereits für die Stationen PS51/095 und 096 gemacht wurden (vgl. Kapitel 7.1.2), als denkbar. Am wahrscheinlichsten ist hier aber auch die CO_2 -Reduktion im Sediment.

Ähnliches ergibt sich auch für die nördlichste Station dieser Region, die mit 55 nmol/l im bodennahen Bereich den höchsten Wert erreicht. Hier wird der größte Teil des Methans innerhalb der 270 m mächtigen Wassersäule oxidiert. Die Boden-anomalie wird durch CO_2 -Reduktion im Sediment hervorgerufen. Dies wird durch Untersuchungen am zugehörigen Sedimentkern bestätigt, dem zufolge setzten hohe Methanproduktionsraten in einer Sedimenttiefe von etwa 3 m ein. (WAGNER & SCHRÖDER einger.).

7.1.5 Methananomalien am Kontinentalhang der Laptev See

Hier wurden bis zu 16 nmol/l hohe Konzentrationen im bodennahen Bereich des Kontinentalhangs beobachtet. Am angrenzenden Schelf wurden im Gegensatz dazu im bodennahen Bereich Konzentrationen unter dem Gleichgewichtswert gemessen, die gegenüber denen des Hangs bemerkenswert niedrig sind. Die Anomalien am Kontinentalhang scheinen im direkten Zusammenhang mit den besonderen Bedingungen des steilen Kontinentalhangs der Laptev See zu stehen. Es bieten sich zwei Interpretationsmöglichkeiten an:

Die eine betrifft das Vorhandensein einer HSZ (hydrate stability zone) innerhalb der Sedimente des steilen Kontinentalhangs, die andere betrifft eine These in Anlehnung an ROMANOVSKII *et al.* (1997) (vgl. Kapitel 4.3.2). Durch den hydrostatischen Druck, den Temperaturen an der Sediment/Wasser-Grenze sowie dem Vorhandensein von organischem Material, findet man am Kontinentalhang der Laptev See durchaus die Bedingungen vor, unter welchen Gashydrate gebildet werden können (vgl. Kapitel 4.3.2) (MAX & LOWRIE

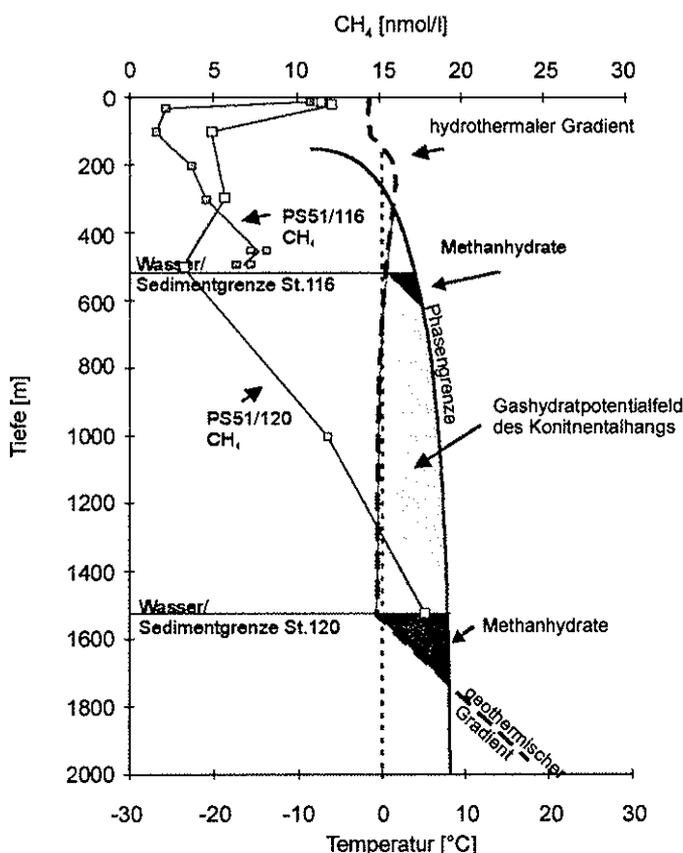


Abbildung 7.8:

Hypothetische Gashydratstabilitätsfelder am Kontinentalhang der Laptev See. Die Profile der Stationen PS51/116 und 120 zeigen den in den gemessenen CH_4 -Gehalt. Die blauen Felder kennzeichnen den Teil des Kontinentalhangs, an dem, unter den herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen, Hydrate zu erwarten wären. Der geothermische Gradient wurde aus der Grafik von KVENVOLDEN & MCMENAMIAN (1980) übernommen, (siehe Abbildung 4.5).

1992, KVENVOLDEN 1998). Abbildung 7.8 zeigt die Gashydratpotentialfelder für die Stationen PS51/116 und 120. Der geothermische Gradient wurde in seiner Steigung von der Darstellung (Abbildung 4.5) von KVENVOLDEN & MCMENAMIAN (1980) übernommen, die übrigen Angaben entsprechen den in situ-Bedingungen. Demnach kann sich an Station PS51/120 ein relativ mächtiger Gashydrathorizont bilden und auch an der Station PS51/116 (in nicht ganz so großen Wassertiefen) besteht diese Möglichkeit.

Die zweite Möglichkeit setzt sowohl submarinen Permafrost und gleichzeitig Gashydrate an der Basis des selben voraus. Folgt man aber der unter Kapitel 4.3.2 bereits besprochenen These von ROMANOVSKII *et al.* (1997) erscheint es ebenso plausibel, daß die Anomalien von Gasaustritten von im Abbau begriffenen Clathraten entlang eines auskeilenden Permafrosts verursacht werden. Dies wird von den Befunden von HINZ *et al.* (1998) gestützt, der von einem in seiner Mächtigkeit nach Norden stark abnehmenden Permafrost berichtet. Die Isotopensignaturen des bodennahen Bereichs der Proben dieser Region tragen leider nicht zur Klärung dieser Frage bei. Auch scheint es bei dem vergleichsweise schweren $\delta^{13}\text{C}\text{-CH}_4$ -Signaturen unangebracht bereits von thermogenem Gas zu sprechen, auch wenn von WHITICAR (1999) die Grenze zwischen biogenen und thermokatalytischen Bildungen bei - 50 ‰ gezogen wurde. Das Problem der eigentlichen Abstammung des Gases und die möglicherweise durch Diffusion hervorgerufene Fraktionierung wurde für Station PS51/148 in Kapitel 7.1.2 besprochen.

7.2 Methanfluß zwischen Laptew See und Atmosphäre

Zur Berechnung des Methanflusses aus dem Wasserkörper in die Atmosphäre bzw. von der Atmosphäre in die Wassersäule, wurden die Konzentrationen der Oberflächenproben benutzt. Wegen eingangs erwähnter Probleme mit der Durchmischung des oberen Wasserkörpers existieren Oberflächenproben lediglich aus den Tiefen 5 m bzw. 10 m. Diese Proben spiegeln sicherlich nicht den exakten Methangehalt an der Grenzschicht zwischen Atmosphäre und Wassersäule wider. Aus den vorliegenden 10 m Daten errechnet sich nach den Gleichungen aus Kapitel 4.4 ein Methanfluß für die einzelnen Stationen von - 0,041 $\text{kg}(\text{CH}_4)/(\text{km}^2\cdot\text{d})$ bis + 0,380 $\text{kg}/(\text{km}^2\cdot\text{d})$. Es wird dabei eine gegenüber dem Gleichgewichtswert bis zu 4,4-fache Übersättigung erreicht.

Bei der Bilanzierung muß beachtet werden, daß der Bereich des Arbeitsgebietes nur zirka 3 Monate frei von Meereis ist und folglich nur in dieser Zeit ein Methanfluß stattfinden kann.

Angesichts dieser Umstände, einer angenommenen durchschnittlichen Windgeschwindigkeit von 6 m/s und der Prämisse, daß die 10 m Konzentrationen im Gleichgewicht mit der Atmosphäre stehen, gelangt man zu einem Wert von + 0,06597 kg(CH₄)/(km²*d) bzw. einem hochgerechneten jährlichen Methanfluß von 2,77 x 10⁹ g/a, wobei hierbei die Laptew See mit einer Fläche von 662.000 km² in die Berechnung eingeht. Im Vergleich dazu wird von CICERONE & OREMLAND (1988) ein jährlicher globaler Methanfluß von den Ozeanen in die Atmosphäre von 10 x 10¹² g/a angenommen (vgl. Tabelle 4.2). Der globale CH₄-Fluß beträgt diesen Daten zufolge + 0,075 kg (CH₄)/(km²*d). Damit liegt der Fluß von der Laptew See in die Atmosphäre unter dem globalen Durchschnitt.

An dieser Stelle sollten auch die Messungen, die von CRAMER *et al.* (einger.) durchgeführt wurden, mit genannt werden. Nach diesen Werten, die im Sommer 1997 erfaßt wurden, ergibt sich ein um eine Dimension geringerer Fluß von + 0,0076 kg(CH₄)/(km²*d), bei einer durchschnittlichen Windgeschwindigkeit von 7,8 m/s. Dieser große Unterschied kann durch die unterschiedlichen geographischen Positionen der Stationen innerhalb der Laptew See begründet sein, CRAMER *et al.* (einger.) stützen ihr Bilanzierung hauptsächlich auf Untersuchungen in der nördlichen Laptew See. Ferner scheint die Methanverteilung zeitlichen Schwankungen zu unterliegt, hervorgerufen durch z.B. unterschiedliche Strömungsbedingungen, Quellstärken und veränderte biologische Bedingungen.

Die beiden Abschätzungen zeigen, daß die Laptew See als Methanquelle wirkt, wenn gleich auch nur als schwache. Sie zeigen aber auch, daß die Bildungs- und Verteilungsprozesse des Methans in der Laptew See lokal und zeitlich sehr unterschiedlich sind. In ihrer Quantität sind diese Ergebnisse mit großen Unsicherheiten behaftet. Vor allem was die saisonalen Schwankungen des Gasflusses anbelangt, da die Daten nur eine Momentaufnahme sind. Aber auch unterschiedliche Windverhältnisse - in die obigen Berechnungen gingen nur durchschnittliche Windgeschwindigkeiten ein - haben CRAMER *et al.* (einger.) zufolge einen erheblichen Einfluß auf den Stoffaustausch zwischen Atmosphäre und Meeresoberfläche.

Dennoch kann man davon ausgehen, daß die Laptew See - wenigstens für den Zeitraum des arktischen Sommers - mehr als eine CH₄-Quelle wirkt denn als Senke. Um exaktere Aussagen treffen zu können, müssen Daten über einen längeren Zeitraum erfaßt werden. Möglicherweise durch fest installierte Stationen, die mit einem Methansensor ausgestattet sein können, wie er im folgenden besprochen wird.

7.3 Sensortechnik

Zwischen dem Methansensorausgangssignal und den unter Kapitel 6.1 aufgeführten Ergebnissen ergibt sich kein Zusammenhang. Die beiden in Kapitel 5.3 vorgestellten Profile der Stationen PS51/154, 148 und die hier zusätzlich angeführte Station PS51/157 belegen diese Aussage. Vergleicht man die durch das VUS-Verfahren bestimmten Konzentrationen mit den Sensordaten der Stationen, ergibt sich folgendes Bild.:

Das Profil PS51/154, das vor allem im bodennahen Bereich mit 55 nmol/l hohe Konzentrationen zeigt, weist dort eine geringere CH_4 -Ausgangsspannung U_M auf als an Station PS51/148. Deren Werte liegen um etwa 40 mV höher als an Station PS51/154. Nach der Annahme, die in Kapitel 5.5 getroffen wurde, sollte den Sensordaten zufolge ein Konzentrationsunterschied zwischen den Profilen von etwa 100 nmol/l bestehen. Wobei die höheren CH_4 -Gehalte an Station 134 feststellbar wären. Dies entspricht nicht den Ergebnissen die mit dem VUS-Verfahren ermittelt wurden. Für Station PS51/157 fiel die Konzentration den Sensordaten zufolge von oben nach unten hin ab. Die konventionell gemessenen CH_4 -Konzentrationen zeigen dagegen eine Zunahme nach unten.

Vergleicht man die Ausgangsspannung des Temperaturfühlers U_T (er mißt die Temperatur in der Meßzelle) mit dem Methansensorsignal U_M bzw. dem korrigierten Signal U_0 , so läßt sich hier zwischen den beiden ein gewisser Zusammenhang herstellen (siehe Abbildung 7.9). Zwischen der Sensortemperatur, die sich aus U_T mit der Formel-Nr. 12 (Kapitel 5) ergibt, und der korrigierten Spannung U_0 besteht eine

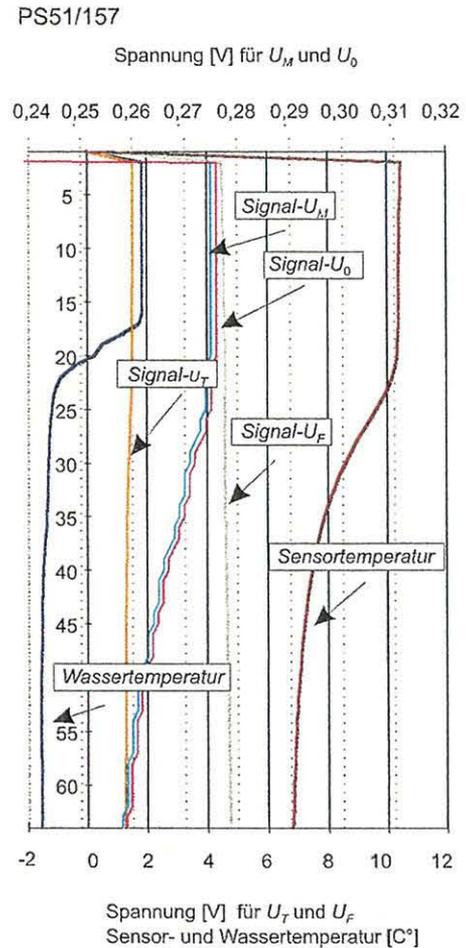


Abbildung 7.9:

Sensorprofil mit Wassertemperatur und Sensortemperatur (in der Zelle gemessen). Alle übrigen Graphen und Farben, wie in Abbildung 6.14 bzw. 6.15. Der Verlauf der Temperaturkurve des Sensors und der Spannung U_0 bzw. U_M deuten bereits den im Text beschriebenen Zusammenhang an.

positive Korrelation. Für das Profil der Station PS51/157 ergibt sich ein Korrelationsfaktor von + 0,961. Die übrigen Profile zeigen einen ähnlichen Zusammenhang zwischen Sensortemperatur und Methansignal. PS51/148 mit einem Korrelationsfaktor von + 0,988, PS51/134 mit + 0,972 sowie PS51/099 mit + 0,915. Die beschriebene Korrelation fällt an PS51/154 mit + 0,60 weniger deutlich aus. Dies ist möglicherweise bedingt durch die größere Tiefe an dieser Station.

Demnach hat die Sensortemperatur einen Einfluß auf das Methansignal. Dieser Einfluß scheint größer als der des gelösten Gases im Meerwasser. Wenigstens kann man dies für niedrige CH_4 -Konzentrationen im Meerwasser, nach den obigen Ergebnissen, annehmen.

Ebenfalls ergaben sich bei der Reproduktion des CH_4 -Sensorsignals U_M während der ARK XIV-Expedition große Schwierigkeiten. Wahrscheinlich ausgelöst durch eine gewisse Trägheit des Meßsignals. Dies ergibt für den Einsatz gemeinsam mit der CDT insofern Probleme, da eigentliches Profilieren nicht möglich ist.

Der Methansensor kann, wenn er für niedrigere Konzentrationen kalibriert wird und auf die Temperatur des Einsatzgebiets abgestimmt ist, bei konstanteren ozeanographischen Bedingungen sicherlich gute Ergebnisse liefern. Es wäre auch denkbar, daß er sich für stationäre Messungen, wegen der gleichmäßigeren Bedingungen im umgebenden Wasser, als Standardmeßgerät etabliert. Für den Einsatz an ozeanographischen Stationen gemeinsam mit der CDT ist er bei niedrigen CH_4 -Konzentrationen in seiner jetzigen Form eher ungeeignet.

8 Zusammenfassung

In der Wassersäule der Laptew See haben die Bildungs- und Verteilungsbedingungen vielfältige Ursachen. Für die südliche Laptew See konnte eine Methananomalie innerhalb des Lenaausstroms nachgewiesen werden, die im direkten Zusammenhang mit dem Flußwasser stehen muß.

Mit den hohen Konzentrationen am Kontinentalhang ergab sich ein Hinweis auf eventuell vorhandene Gashydrate an der Sole eines zum Hang hin auskeilenden Permafrosts oder auf Gashydrate in den Sedimenten des Kontinentalhangs selbst. Ob es entlang der reliktsch vorhandenen, ehemaligen Flußläufe auf dem Schelf ebenfalls zu Entgasungen kommt, bleibt allerdings weiter unklar, da dieses Phänomen nicht beobachtet wurde oder die Anomalien nicht eindeutig diesem Prozeß zuzuordnen waren.

Sicherlich ist die CO₂-Reduktion im Sediment in der Laptew See eine Hauptquelle für marines, bodennahes Methan. Die Ergebnisse zeigen, daß dieser Bildungsprozeß vor allem für die küstennahen Bereiche wahrscheinlich ist.

Dennoch gibt es auch Bereiche, wo die Zuordnung zu einer expliziten Methanquelle nicht eindeutig ist. Für eine genauere Bewertung der Herkunft der Gase sollten in künftigen Untersuchungen die Methankonzentrationen des Sediments einbezogen werden. Aber auch die Isotopensignaturen des Gases im Sediment können wertvolle Hinweise auf die Genese geben, vor allem wenn die Wasserstoffisotopie mituntersucht wird. Dies erscheint sinnvoll, da sich durch leichtes, bodennahes, Methan in der Wassersäule Hinweise auf biogene Bildungen ergaben, dieser Befund könnte durch weitere Untersuchungen präzisiert werden.

Dies gilt aber auch für die CH₄-Anomalien des Oberflächenwassers. Auch hier ergaben sich durch leicht Kohlenstoffsignaturen Hinweise auf biogene in situ-Produktion. Mit detaillierteren Methankonzentrations- und $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ -Isotopenprofilen der Wassersäule könnte dieser Bildungspfad eindeutiger beschrieben werden.

Es konnte ferner gezeigt werden, daß die Laptew See während der Sommermonate eine Quelle für atmosphärisches CH₄ darstellt. Das emittierte Gas geht neben vereinzelt Bodenquellen auch auf in situ-Produktion in der Wassersäule zurück. Abgesehen von der nördlichen Region geht das Methan bodennaher Anomalien innerhalb der Wassersäule sehr schnell zurück und nur ein kleiner Teil gelangt so schließlich in die Atmosphäre.

Der während der ARK XIV Expedition getestete Methansensor hat sich als ungeeignet für den Einsatz gemeinsam mit der CDT erwiesen. Es hat sich gezeigt, daß der Sensor unter diesen Bedingungen nicht genügend Zeit hat, um sein Meßsignal zu stabilisieren. Möglicherweise kann er aber in modifizierter Form und mit einer Kalibration für niedrigere Konzentrationsbereiche als stationäres Meßgerät eingesetzt werden. Für hohe CH₄-Konzentrationen, wie man sie an Pockmarks antrifft, ist die Methansensormessung sicherlich auch jetzt schon eine geeignete Methode.

9 Literatur

- Alabyan, A. M., Chalov, R.S. Korotaev, V.N., Sidorchuk, A.Y. & Zaitsev, A.A: (1995). Natural and technogenic water and sediment supply to the Laptev Sea.. In: Kassens, H., Piepenburg, D., Thiede, J., Timokhov L., Hubberten H.-W. & Pryamikov S.M. (eds.), *Russian-German Cooperation: Laptev Sea System*, Alfred-Wegener-Institut Bremerhaven, Bremerhaven., *Berichte zur Polarforschung*, **176**:265-271.
- Bains, S., Corfield, R.M. & Norris, R.D. (1999). Mechanisms of climate warming at the End of the Paeocene. *Science*, **285**:724-726.
- Baranov, I.Ya. (1960). Geocryological map of the USSR, scale 1: 10 000 000, 48 S., Moskau.
- Barker, J.F. & Fritz, P. (1981). Carbon isotope fractionation during microbial methane oxidation. *Nature*, **293**:289-291.
- Berner R.A. (1981). A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sediment Pertology*, **51**:125-148.
- Bigeleisen, J. (1965). Chemistry of isotopes, *Science*, **147**:463-471.
- Blair N. (1998). The $\delta^{13}\text{C}$ of biogenic methane in marin sediments: the influence of C-org deposition rate. *Chemical Geology*, **152**:139-150.
- Boon, D.R. (1991). Ecology of Methanogenesis In: Rogers, J.E. and Whitman, W.B. (eds.), *Microbial Production and Consumption of Greenhouse Gases: Methane, nitrogen oxides and halomethanes*. American Society for Microbiology, 57-70 S., Washington.
- Booth, J.S., Winters W.J., Dillon, W.P., Clennell, M.B. & Rowe, M.M. (1998). Major occurrences and reservoir concepts of marine clathrates: implications of field evidence. In: Henriot, J.-P. & Mienert, J. (eds.), *Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climate Change*. Geological Society, London, Special Publications, **137**:113-127.
- Botz, R., Pokojski H.-D., Schmitt, M. & Thomm M. (1996). Carbon isotope fractionation during bacterial methanogenesis by CO_2 reduction. *Organic Geochemistry*, **25**:255-262.
- Broecker, W.S., Andree, M., Klas, M., Bonani, G., Wolfli, W. & Oeschger, H. (1988). New evidence from the South China Sea for an abrupt termination of the last glacial period. *Nature*, **333**:156-158.
- Bugna, G.C., Chanton, J.P., Cable, J.E., Burnett, W.C. & Cable, P.H. (1996). The importance of groundwater discharge to the methane budgets of nearshore and continental shelf waters of the northeastern Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**:4735-4746.
- Chain, V.E.. (1995). *Nordasien Geologie der Erde, Band 3*. Enke Verlag, 181 S., Stuttgart.
- Charlou, J.L., Fouquet, Y., Bougault, H., Donval, J.P., Etoubleau, J., Jean-Baptiste, P., Dapigny, A., Appriou, P. & Rona, P.A. (1998). Intense CH_4 plumes generated by serpentinization of ultramafic rocks at the intersection of the $15^\circ 20'$ N fracture zone and the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**:2323-2333.
- Cicerone, R.J., & Oremland, R.S. (1988). Biogeochemical aspects of atmospheric methane. *Global Biogeochemical Cycles*, **2**:299-327.

- Claypool G.E. & Kaplan, I.R. (1974). The origin and distribution of methane in marine sediments. In: Kaplan, I.R. (eds.), *Natural Gases in Marine Sediments*, 99-139.
- Collett, T.S. (1983). Detection and evaluation of natural gas hydrates from well logs, Prudhoe Bay Alaska [M.S. thesis], University of Alaska, 78 S., Fairbanks.
- Craig, H. (1957). Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 3:53-92.
- Cramer, B., Gerling, P., Neben, S., Tostmann, H., Faber, E. & Hinz, K. (einger.). Light hydrocarbons in sea water and near surface sediments of the Laptev Sea. eingereicht bei: *Marine and Petroleum Geology*.
- Cramer, B., Poelchau, H.S., Gerling, P., Lopatin, N.V. & Littke, R. (1999a). Methane released from groundwater: the source of natural gas accumulations in northern West Siberia. *Marine and Petroleum Geology*, 16:225-244.
- Cynar, F.J. & Yayanos, A. A. (1991). Enrichment and characterisation of methanogenic bacterium from the oxic upper layer of the ocean. *Current Microbiology*, 23:89-96.
- Damm, E., Meyer, R., Bussmann, I., Schmitt, M. & Nöthing E.M. (unveröff.). Occurrence of dissolved methane and their ^{13}C signature in the water column of the Fram Strait (82°N).
- de Angelis, M.A. & Scranton M.I. (1993). Fate of methane in the Hudson River and estuary. *Global Biogeochemical Cycles*, 7(3):509-253.
- de Lange, G.J. & Brumsack, H.-J. (1998). The occurrence of gas hydrates in Eastern Mediterranean mud dome structures as indicated by pore-water composition. . In: Henriot, J.-P. & Mienert, J. (eds.), *Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climate Change*. Geological Society, London, Special Publications, 137:167-175.
- Dedikov, J.V. Akopova, G.S., Gladkaja, N.G. Piotrovskij, A.S. Markellov, V.A., Salichov, S.S. Kaesler, H. Ramm, A., Müller v. Blumencron, A. & Lelieveld, J. (1998). Estimating methane releases from natural gas production and transmission in Russia. *Atmospheric Environment*, 33:3291-3299.
- Delisle, G. (1998). Numerical simulation of permafrost development in the Laptev Sea Siberia. In: Lewkowicz, A. G. & Allard, M. (eds.), *Seventh International Conference of Permafrost*. Yellowknife, Canada, 213-219.
- Dlugokencky E.J., Masarie, K.A., Lang, P.M. & Tans, P.P. (1994). Continuing decline in the growth of the atmospheric methane burden. *Nature*, 393:447-450.
- Dlugokencky, E. J., Masarie K.A., Lang P.M., Tans P.P., Steele L.P. & Nisbet E.G. (1994). A dramatic decrease in the growth rate of atmospheric methane in the northern hemisphere during 1992, *Geophysical Research Letters*, 21:45-48.
- Drachev, S.S., Savostin, L.A., Groshev, V.G. & Brunni, I.E. (1998). Structure and geology of the continental shelf of the Laptev Sea, eastern Russian Arctic. *Tectonophysics*, 298:357-393.
- Drachev, S.S., Savostin, L.A., & Bruni, I.E. (1995). Structural pattern and tectonic history of the Laptev Sea region. In: Kassens, H., Piepenburg, D., Thiede J., Timokhov L., Hubberten H.-W. & Pryamikov S.M. (eds.), *Russian-German Cooperation: Laptev Sea System*, Alfred-Wegener-Institut Bremerhaven, Bremerhaven, Berichte zur Polarforschung, 176:348-366.
- Environmental Protection Agency (EPA), (1994). Estimates for 1990. In: Adler, M.J. (eds.), *International Anthropogenic Methane Emissions*, EPA, Report 230-R-93-010, Washington.

- Faber, E. (1987). Zur Isotopengeochemie gasförmiger Kohlenwasserstoffe. *Erdöl Erdgas Kohle*, **103**:110-118.
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartmann, B., & Maynard, V. (1979). Early oxidation of Organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**:1075-1090.
- Fuglestedt J.S.; Berntsen, T.K., Isaksen, I.S.A., Mao, H., Liang, X.-Z. & Wang W.-C. (1998). Climatic forcing of nitrogen oxides through changes in tropospheric ozone and methane; global 3D model studies. *Atmospheric Environment*, **33**:961-977.
- Hinz, K., Delisle, G., & Block, M. (1998). Seismic evidence for the vertical extent of submarine permafrost in the Laptev Sea, Siberia? In: Lewkowicz, A. G. & Allard, M. (eds.), *Seventh International Conference of Permafrost*. Yellowknife, Canada, 453-457.
- Hinz, K.H., Delisle, G., Cramer, B., Franke, D., Fieguth, U., Lindemann, F., Neben, S., Tostmann, H. & Zeibig, M. (1997). Marine seismic measurements and geoscientific studies on the shelf and slope of the Laptev Sea & East Sibirian Sea/ Arctic with M.V. Akadmik Lazarev and I.B. Kapitan Dranitsin, part II - preliminary scientific results. Institut für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), BGR Report 116.693, 161 S., Hannover.
- Hoefs, J. (1997) *Stable Isotope Geochemistry*. 4. Auflage, Springer-Verlag, 201 S., Heidelberg.
- Holder, G., Kamath, V. & Godbole, S. (1984). The potential of natural gas hydrates as an energy resource. *Annual Review of Energy*. **9**:427-445.
- Hyndman, R. & Davis, E. (1992). A mechanism for the formation of methane hydrate and sea-floor bottom-simulating reflectors by vertical fluid expulsion. *Journal of Geophysical Research*, **97**(5):7025-7041.
- Karl, D.M. & Tilbrook, B.D. (1994). Production and transport of methane in oceanic particulate organic matter. *Nature*, **368**:732-734.
- Kassens et al. (unveröf.). Expeditionsbericht: Riussian-German Cooperation: The Transdrift V Expedition to the Laptev Sea. Alfred-Wegener-Institut Bremerhaven, Bremerhaven, Berichte zur Polarforschung.
- Katz, D., Cornell, D., et al. (1959). *Handbook of Natural Gas Engineering*. McGraw-Hill, New York.
- Kiene, R.P. (1991): Production and consumption of methane in aquatic systems In: Rogers, J.E. and Whitman, W.B. (eds.), *Microbial Production and Consumption of Greenhouse Gases: Methane, nitrogen oxides and halomethanes*. American Society for Microbiology, 111-146 S., Washington.
- Kotyukh, A.A., Kluyev, Ye.V. & Morozov, B.N. (1990) Repeated depth measurements - main source to find out the change of the bottom topography of the Laptev Sea in the current epoch. *Vestnik of the Leningrad University, ser. geology and geography*, **7**(3):53060.
- Kvenvolden, K.A. (1998). A primer on the geological occurrence of gas hydrate. In: Henriot, J.-P. & Mienert, J. (eds.), *Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climate Change*. Geological Society, London, Specialpublications, **137**:9-30.
- Kvenvolden, K.A. (1988). Methane Hydrate - a major reservoir of carbon in the shallow geosphere? *Chemical Geology*, **71**:41-51.
- Kvenvolden, K.A. & Barnard, L. (1983) Hydrates of natural gas in continental margins. In: Watkins, J. & Drake, C. (eds.), *Studies in Continental Margin Geology*. American Association of Petroleum Geologists, Memoir., **34**:631-640.

- Kvenvolden, K.A. & Grantz, A. (1990). Gas hydrates of the Arctic Ocean region. In: Grantz, A., Johnson, L. & Sweeney, J. F. (eds.), *The Arctic Ocean region*. Boulder, Colorado, Geological Society of America, The Geology of North America, Vol. L:539-549.
- Kvenvolden, K.A. & McMenamin M.A. (1980). Hydrates of natural gas; A review of their geologic occurrences. *U.S. Geological Survey Circular*, **825**.
- Lammers, S., Suess, E., Mansurov, M. & Anikiev, V. (1995a). Variations of atmospheric methane supply from the Sea of Ochotsk induced by the seasonal ice cover. *Global Biogeochemical Cycle*, **9**:351-358.
- Lammers, S. Suess, E. & Hovland, M. (1995b). A large methane plume east of Bear Island (Barents Sea): implications for the marine methane cycle. *Geologische Rundschau*, **84**:59-66.
- Lammers, S. & Suess, E. (1994). An Improved headspace analysis method for methane in seawater. *Marine Chemistry*, **47**:115-125.
- Long, D., Lammers, S. & Linke, P. (1998). Possible hydrate mounds within large sea-floor craters in the Barents Sea. In: Henriot, J.-P. & Mienert, J. (eds.), *Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climate Change*. Geological Society, London, Special Publications, **137**:223-237.
- MacDonald, G. (1990). The future of methane as an energy resource. *Annual Review of Energy*, **15**:53-83.
- Marty, D.G. (1993): Methanogenic bacteria in seawater. *Limnology and Oceanography*, **38**(2):452-456.
- Max, M.D. & Lowrie, A. (1992). Natural Gas hydrates: Arctic and Nordic Sea potential. In: Vorren, T.O., Bergsager, E., Dahl-Stamnes, Ø. A., Holter, E., Johansen, B., Lie, E. & Lund, L.B. (eds.), *Arctic Geology and Petroleum Potential*. Elsevier, Amsterdam. Norwegian Petroleum Society (NPF), Special Publication **2**:27-53.
- McIver, R.D. (1982). Role of naturally occurring gas hydrates in sediment transport. *AAPG Bulletin*, **66**:789-792.
- Mienert, J., Posewang, J. & Baumann, M. (1998). Gas hydrates along the northeastern Atlantic margin: possible hydratebound margin instabilities and possible release of methane. In: Henriot, J.-P. & Mienert, J. (eds.), *Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climate Change*. Geological Society, London, Special Publications, **137**:275-291.
- Nisbet, E. G. (1990). The end of the ice age. *Canadian Journal of Earth Science*, **27**:148-154.
- Oremland, R.S., Miller, L.J. & Whiticar M.J. (1987). Source and flux of natural gas from Mono Lake, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**:2915-2929.
- Owens, N.J.P., Law, C.S., Mantoura, R.F.C., Burkill, P.H. & Llewellyn C.A. (1991): Methane Flux to the atmosphere from Arabian Sea. *Nature*, **354**:293-354.
- Paull, C., Ussler, W., III & Dillon, W. (1991). Is the extent of glaciation limited by marine gas-hydrates? *Geophysical Research Letters*, **18**:432-434.
- Prinn, R., Cunnold, D., Rasmussen, R., Simmonds, P., Alyea, F., Crawford, A., Fraser, P. & Rosen, R. (1987). Atmospheric trends in methylchloroform and the global average for the hydroxyl radical. *Science*, **238**:945-950.
- Prinzhofer, A. & Pernaton, E. (1997). Isotopically light methane in natural gas: bacterial imprint or diffusive fractionation? *Chemical Geology*, **142**:193-200.

- Rachhold, V., Hoops, E., Alabyan, A. M., Korotaev, V. N. & Zaitsev, A.A. (1997). Expedition to the Lena and Yana Rivers June-September 1995. In: Kassens, H. (eds.), *Laptev Sea System: Expedition in 1995*, Alfred-Wegener-Institut Bremerhaven, Bremerhaven, Berichte zur Polarforschung, **248**:197-204.
- Reeburgh, W.S. (1996). Global Methane Budget Studies. *IGACTivitiss Newsletter* (International Global Atmospheric Chemistry), Vol.-6:<http://web.mit.edu/igac/www/newsletter/highlights/old/ch4.html>.
- Rehder, G., Keir, R.S., Rhein, M. & Suess, E. (1999): Methane in the northern Atlantic controlled by microbial oxidation and atmospheric history, *Geophysical Research Letters*, **26**(5):587-590.
- Rinsland, C.P., Levine, J.S. & Miles, T. (1985). Concentration of methane in the troposphere deduced from 1951 infrared solar spectra, *Nature*, **318**:245-249.
- Romanovskii, N.N., Gavrilov, A.V. & Kholodov, A.L. (1995). *Permafrost of the Laptev Sea shelf: State of Art, new version of it Evolution and methods of investigation*. Moscow State University, 35 S., Moskau.
- Schmitt, M., Faber, E., Botz, R. & Stoffers, P. (1991). Extraction of methane from seawater using ultrasonic vacuum degassing. *Analytic Chemistry*, **61**:119-124.
- Schwedt, G. (1995). *Analytische Chemie, Grundlagen, Methoden und Praxis*. Thieme-Verlag, 442 S., Stuttgart.
- Scranton, M.I. & Brewer, P.G. (1977). Occurrence of methane in the near-surface waters of the western subtropical North-Atlantic. *Deep-Sea Research*. **24**:127-138.
- Scranton, M.I. & Brewer, P.G. (1978). Consumption of dissolved methane in the deep ocean, . *Limnology and Oceanography*, **23**:1207-1213.
- Sieburth, J.McN. (1991). Methane and hydrogen sulfide in pycnocline: A result of tight coupling of photosynthesis an "benthic" processes in stratified waters. In: Rogers, J.E. and Whitman, W.B. (eds.), *Microbial Production and Consumption of Greenhouse Gases: Methane, nitrogen oxides and halomethanes*. American Society for Microbiology, 147-174 S., Washington.
- Sloan, E.D., Jr. (1998). Physical/chemical properties of gas hydrates and application to world margin stability and climatic change. In: Henriot, J.-P. & Mienert, J. (eds.), *Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climate Change*. Geological Society, London, Specialpublications, **137**:31-50.
- Sloan, E.D., Jr. (1990). *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. Marcel Dekker, 164 S., New York.
- Soloviev, V.A., Ginsburg, G.D., Telepnev, E.V. & Mikhailuk, Yu.N. (1987). *Cryogeothermics and natural gas hydrates within the interior of the Arctic Ocean*. Leningrad, Sevmorgeolgiya.
- Steele, L.P., Dlugokencky, E.J., Lang, P.M., Tans, P.P., Martin, R.C. & Masarie, K.A. (1992) Slowing down of the global accumulation of atmospheric methane during the 1980s. *Nature*, **358**:313-316.
- Suess, E., Torres, M.E., Bohrmann, G., Collier, R.W., Greinert, J., Linke, P., Rehder, G., Trehu, A., Wallmann, K., Winckler, G. & Zuleger, E. (1999). Gas hydrate destabilization: enhanced dewatering, benthic material turnover and large methane plumes at the Cascadia convergent margin. *Earth and Planetary Science Letters*, **170**:1-15.
- Summons, R.E., Franzmann, P.D., & Nichols, P.D. (1998): Carbon isotopic fractionation associated with methyloctrophic methanogenesis. *Organic Geochemistry*, **28**: 165-475.

- Timokhov L.A., (1994). Regional Characteristics of the Laptev and the east Siberian Seas: Climate, topography, ice phases, thermohaline regime, circulation. In: Kassens, H., Hubberten, H.-W., Pryamikov, S.M., & Stein, R. (eds.), *Russian-German Cooperation in the Siberian Shelf Seas: Geo-System Laptev Sea*, Alfred-Wegener-Institut Bremerhaven, Bremerhaven, Berichte zur Polarforschung, **144**:15-31.
- Tissot, B.P. & Welte, D.H. (1984) *Petroleum Formation and Occurrence* Springer Verlag, 699 S., Berlin.
- Tyler, S.C. (1999). Measurements and Modeling of Atmospheric Methane Using Stable Carbon Isotopes. IGACTiviss Newsletter (International Global Atmospheric Chemistry), Link 16: <http://web.mit.edu/igac/www/newsletter/igac16/ch4-1.html>.
- Tyler, S.C. (1986). $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in atmospheric methane and some of its sources. In: Rundel, P.W., Ehleringer J.R. & Nagy, K.A. (eds.), *Stable Isotope in Ecological Research*, Springer-Verlag, **68**:395-409 S., New York.
- Wagner, D. & Schröder, H. (unveröf.). Microbial methane production and its distribution in the Laptev Sea. Expeditionsbericht: Russian-German Cooperation: The Transdrift V Expedition to the Laptev Sea. Alfred-Wegener-Institut Bremerhaven, Bremerhaven,. Berichte zur Polarforschung.
- Wanninkof, R. (1992). Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research*, **97**:7373-7382.
- Whiticar, M.J. (1999). Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology* **161**:291-314.
- Whiticar, M.J., Faber, E. & Schoell, M. (1986). Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO_2 reduction vs. acetate fermentation -isotope evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**:693-709.
- Wiesenburg, D.A. & Guinasso, N.L. (1979). Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxid and hydrogen in water and seawater. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **24**(1):356-360
- Yamatmoto, S., Alkauskas, J.B. & Crosier, T.E. (1976). Solubility of methane in distilled water and seawater. *Journal of Chemical and Engineering Data*. **21**(1):78-80.
- Zhigarev, L.A. (1979). Engineering- geological characteristic of south-eastern part of the Laptev Sea shelf. In: *Research of costal plains and shelf of the Arctic seas*, Moscow, Moscow State University, 91-96.

Tabelle 1: Alle CH₄-Konzentrationsdaten der ARK XIV Expedition. Proben sind nach Stationsnummer und Tiefe geordnet; Konzentrationsangaben in nmol/l.

Station	Tiefe	Probe	CH ₄ nmol/l
PS51/080	-2,5 m	a	4,57
PS51/080	5 m	b	4,43
PS51/080	10 m	a	6,68
PS51/080	20 m	a	4,53
PS51/080	24 m	a	22,31
PS51/082	-2,5 m	a	7,19
PS51/082	10 m	b	12,30
PS51/082	14 m	a	10,56
PS51/082	14 m	b	11,24
PS51/082	26 m	a	3,92
PS51/082	26 m	b	3,74
PS51/083	-2, 14 m	b	8,97
PS51/083	21 m	a	3,61
PS51/083	21 m	b	3,70
PS51/084	-2, 10 m	b	6,42
PS51/084	14 m	a	6,11
PS51/084	24 m	a	3,23
PS51/087	-2, 10 m	a	4,99
PS51/087	14 m	b	1,96
PS51/087	25 m	a	1,37
PS51/092	10 m	b	1,88
PS51/092	15 m	a	3,48
PS51/092	20 m	b	2,63
PS51/092	32 m	b	2,62
PS51/095	10 m	a	4,18
PS51/095	10 m	b	4,18
PS51/095	15 m	a	4,89
PS51/095	20 m	a	4,26
PS51/095	30 m	a	4,15
PS51/095	38 m	a	8,67
PS51/095	38 m	b	8,86

Station	Tiefe	Probe	CH ₄ nmol/l
PS51/096	5 m	a	2,85
PS51/096	10 m	a	2,85
PS51/096	15 m	a	4,18
PS51/096	20 m	a	4,01
PS51/096	30 m	a	2,53
PS51/096	40 m	a	7,75
PS51/098	10 m	b	3,23
PS51/098	15 m	a	1,96
PS51/098	20 m	a	1,73
PS51/098	30 m	a	1,73
PS51/098	41 m	b	0,93
PS51/099	10 m	a	2,87
PS51/099	15 m	a	3,11
PS51/099	20 m	a	2,47
PS51/099	30 m	a	1,91
PS51/099	42 m	a	1,71
PS51/099	42 m	b	1,01
PS51/100	10 m	a	2,43
PS51/102	20 m	b	3,18
PS51/104	5 m	a	3,59
PS51/104	10 m	b	2,99
PS51/104	15 m	a	3,22
PS51/104	20 m	a	3,64
PS51/104	34 m	a	2,89
PS51/104	34 m	b	2,90
PS51/110	10 m	a	4,16
PS51/110	15 m	a	3,44
PS51/110	20 m	a	3,36
PS51/110	30 m	a	4,48
PS51/110	40 m	a	2,93
PS51/110	45 m	b	4,27
PS51/110	52 m	a	3,58

Fortsetzung von Tabelle 1:

Station	Tiefe	Probe	CH ₄ nmol/l
PS51/112	10 m	a	4,50
PS51/112	20 m	a	4,42
PS51/112	20 m	b	4,96
PS51/112	30 m	a	2,37
PS51/112	40 m	a	1,24
PS51/112	45 m	b	1,39
PS51/116	10 m	a	10,53
PS51/116	30 m	a	2,15
PS51/116	100 m	a	1,58
PS51/116	200 m	a	3,63
PS51/116	300 m	a	4,54
PS51/116	450 m	a	7,09
PS51/116	450 m	b	8,01
PS51/116	492 m	a	6,26
PS51/116	492m	b	7,08
PS51/120	10 m	a	10,48
PS51/120	10 m	b	10,91
PS51/120	20 m	a	11,95
PS51/120	20 m	b	11,17
PS51/120	100 m	a	4,58
PS51/120	300 m	a	5,38
PS51/120	500 m	a	3,18
PS51/120	1000 m	a	10,62
PS51/120	1575 m	a	16,17
PS51/120	1575 m	b	15,44
PS51/122	30 m	a	8,71
PS51/122	30 m	b	9,17
PS51/122	100 m	a	2,64
PS51/125	10 m	b	20,02
PS51/125	20 m	b	11,09
PS51/125	50 m	a	2,96
PS51/125	50 m	b	3,06
PS51/125	80 m	a	1,81
PS51/125	80 m	b	1,71
PS51/125	91 m	a	2,56
PS51/125	91 m	b	2,50

Station	Tiefe	Probe	CH ₄ nmol/l
PS51/134	10 m	a	6,94
PS51/134	10 m	b	6,44
PS51/134	15 m	a	9,30
PS51/134	20 m	a	15,00
PS51/134	20 m	b	15,37
PS51/134	30 m	a	5,59
PS51/134	38 m	a	5,68
PS51/138	5 m	a	3,52
PS51/138	10 m	a	3,56
PS51/138	10 m	b	3,41
PS51/138	15 m	a	5,00
PS51/138	15 m	b	4,99
PS51/138	20 m	a	4,48
PS51/138	20 m	b	4,09
PS51/138	42 m	a	2,88
PS51/138	42 m	b	2,99
PS51/144	10 m	a	4,08
PS51/144	10 m	b	4,08
PS51/144	15 m	a	4,42
PS51/144	15 m	b	4,20
PS51/144	20 m	a	3,35
PS51/144	20 m	b	3,40
PS51/146	20 m	a	2,39
PS51/146	20 m	b	2,27
PS51/146	30 m	a	3,02
PS51/146	30 m	b	2,99
PS51/148	10 m	a	6,03
PS51/148	10 m	b	6,19
PS51/148	15 m	a	26,02
PS51/148	15 m	b	26,19
PS51/148	20 m	a	17,72
PS51/148	20 m	b	18,29
PS51/148	30 m	a	12,38
PS51/148	30 m	b	12,31
PS51/148	40 m	a	15,64
PS51/148	40 m	b	16,57

Fortsetzung von **Tabelle 1:**

Station	Tiefe	Probe	CH ₄ nmol/l
---------	-------	-------	------------------------

PS51/149	10 m	a	11,34
PS51/149	10 m	b	12,46
PS51/149	14 m	a	13,09
PS51/149	14 m	b	12,37
PS51/149	15 m	a	14,83
PS51/149	15 m	b	14,77
PS51/150	10 m	a	6,39
PS51/150	10 m	b	6,12
PS51/150	15 m	a	5,86
PS51/150	15 m	b	6,25
PS51/150	20 m	b	4,53
PS51/150	30 m	a	5,19
PS51/150	30 m	b	5,16
PS51/150	44 m	a	2,46
PS51/150	44 m	b	2,16
PS51/152	10 m	a	9,83
PS51/152	10 m	b	11,48
PS51/152	15 m	a	13,48
PS51/152	20 m	a	14,83
PS51/152	20 m	b	14,97
PS51/152	50 m	a	22,68
PS51/152	50 m	b	22,98
PS51/154	10 m	a	5,24
PS51/154	10 m	b	4,81
PS51/154	15 m	a	11,12
PS51/154	15 m	b	11,11
PS51/154	20 m	a	13,68
PS51/154	20 m	b	13,75
PS51/154	100 m	a	3,35
PS51/154	267 m	a	53,50
PS51/154	267 m	b	54,31

Station	Tiefe	Probe	CH ₄ nmol/l
---------	-------	-------	------------------------

PS51/157	10 m	a	5,48
PS51/157	10 m	a	5,22
PS51/157	15 m	a	5,01
PS51/157	15 m	b	4,35
PS51/157	20 m	a	7,01
PS51/157	20 m	b	6,64
PS51/157	40 m	a	14,99
PS51/157	40 m	b	14,83
PS51/157	60 m	a	18,03
PS51/157	60 m	b	17,97
PS51/157	64 m	a	19,19
PS51/157	64 m	b	19,55
PS51/157	66 m	a	20,13
PS51/159	10 m	a	11,35
PS51/159	15 m	a	13,62
PS51/159	20 m	a	16,79
PS51/159	20 m	b	16,81
PS51/159	40 m	a	18,24
PS51/159	40 m	b	18,28
PS51/159	54 m	a	13,69
PS51/159	54 m	b	14,16

Tabelle 2: Kohlenstoffisotopie der gemessenen Gasproben der ARK XIV Expedition, es wurden $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ und $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ bestimmt. Alle Werte beziehen sich auf den PDB-Standard.

Station	Tiefe	$\delta^{13}\text{C-CH}_4$	$\delta^{13}\text{C-CO}_2$
PS51/080	10 m	-53,6 ‰	-12,6 ‰
PS51/080	24 m	-71,5 ‰	-10,9 ‰
PS51/095	10 m	-63,0 ‰	-8,5 ‰
PS51/095	38 m	-65,7 ‰	-8,5 ‰
PS51/096	10 m	-51,5 ‰	-10,9 ‰
PS51/096	40 m	-71,7 ‰	-11,0 ‰
PS51/102	20 m	-49,9 ‰	-10,6 ‰
PS51/110	10 m	-52,6 ‰	-10,9 ‰
PS51/110	52 m	-53,3 ‰	-11,1 ‰
PS51/116	10 m	-26,1 ‰	-10,0 ‰
PS51/116	50 m	-49,9 ‰	-12,8 ‰
PS51/120	10 m	-41,8 ‰	-9,6 ‰
PS51/120	1000 m	-59,8 ‰	-12,3 ‰
PS51/122	30 m	-49,8 ‰	-13,5 ‰
PS51/125	10 m	-46,9 ‰	-10,2 ‰
PS51/134	10 m	-68,4 ‰	-9,0 ‰
PS51/134	15 m	-69,2 ‰	-10,4 ‰
PS51/134	38 m	-67,7 ‰	-10,2 ‰
PS51/138	20 m	-51,8 ‰	-11,0 ‰
PS51/138	42 m	-64,7 ‰	-11,2 ‰
PS51/148	20 m	-50,6 ‰	-8,4 ‰
PS51/148	40 m	-49,2 ‰	-9,2 ‰
PS51/149	15 m	-55,0 ‰	-10,2 ‰
PS51/152	15 m	-65,1 ‰	-8,7 ‰
PS51/152	50 m	-68,2 ‰	-8,9 ‰
PS51/154	15 m	-56,4 ‰	-8,8 ‰
PS51/154	267 m	-71,1 ‰	-8,0 ‰
PS51/157	66 m	-62,8 ‰	-7,5 ‰
PS51/159	54 m	-61,8 ‰	-7,9 ‰

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich vorliegende Diplomarbeit ohne fremde Hilfe und nur mit den aufgeführten Hilfsmitteln erstellt habe.

Erlangen, den 16.10.2000

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'H. Schöber', written in a cursive style.