

Bioforsk Rapport

Vol. 1 Nr. 123 2006

Biologiske prosesser i sedimenter

En litteraturstudie

Tormod Briseid (Bioforsk), Espen Eek (NGI) og Roar Linjordet (Bioforsk)
Bioforsk Jord og Miljø





Hovedkontor
Frederik A. Dahls vei 20,
1432 Ås
Tel.: 64 94 70 00
Fax: 64 94 70 10
post@bioforsk.no

Bioforsk Jord og miljø
Ås
Frederik A. Dahls vei 20
Tel.: 64 94 81 00
Fax: 64 94 81 10
jord@bioforsk.no

<i>Tittel/Title:</i> Biologiske prosesser i sedimenter - en litteraturstudie
<i>Forfatter(e)/Autor(s):</i> Tormod Briseid, Espen Eek (NGI) og Roar Linjordet

<i>Dato/Date:</i> 22.09.2006	<i>Tilgjengelighet/Availability:</i> Åpen	<i>Prosjekt nr./Project No.:</i> 4325	<i>Arkiv nr./Archive No.:</i> Arkivnr
<i>Rapport nr./Report No.:</i> Vol 1 nr. 123 /2006	<i>ISBN-nr.:</i> ISBN ₁₃ 978-82-17-00112-6 ISBN ₁₀ 82-17-00112-x	<i>Antall sider/Number of pages:</i> 33	<i>Antall vedlegg/Number of appendix:</i> 0

<i>Oppdragsgiver/Employer:</i> SFT	<i>Kontaktperson/Contact person:</i> Harald Solberg
---------------------------------------	--

<i>Stikkord/Keywords:</i> Sjøsedimenter, metandannelse, forurensning Marine sediments, methanogenesis,	<i>Fagområde/Field of work:</i> Forurenset jord og sediment Contaminated soil and sediment
--	--

Sammendrag

På bakgrunn av St. meld. nr. 12 "Rent og rikt hav", hvor forurensede sedimenter i kyst og fjordområder fikk stor oppmerksomhet, er det nå planlagt en rekke tiltak langs norskekysten. Enkelte av tiltakene innebærer at sedimentene til en viss grad avskjermes fra sjøvannet ved deponering og tildekking på sjøbunnen, noe som i følge rapporten kan medføre dannelse av fri metan gassfase dypere nede i sedimentene. Prosjektets mål har vært å etablere en oversikt over hva som er undersøkt og publisert om slik metandannelse og mulige konsekvenser av dette.

Det konkluderes med at fri gassdannelse er et vanlig fenomen i naturlige sedimenter rike på organisk materiale, spesielt dersom sedimentdybden er stor og temperaturen er høy. Metanbobler kan tenkes å bevege seg oppover i meget løse sedimenter. Metan som gass kan ellers trenge gjennom sprekker i fastere sedimenter. Pockmarks - fordypninger i sjøbunnen - kan enkelte ganger skyldes slik gasstransport opp til overflaten. Dette kan være en transportmekanisme for miljøfarlige stoffer.

I tillegg til å referere til erfaringer hentet fra andre steder i verden er det gjort visse mere teoretiske betraktninger om potensialet for slik gassdannelse.

Avslutningsvis oppsummeres det en del anbefalinger i tilknytning til denne problemstillingen, og som kan være aktuelle ved gjennomføring av tiltak som innebærer deponering og tildekking av forurensede sjøsedimenter. Det presiseres imidlertid at dette er en innledende studie og at enkelte punkter bør utdypes og at enkelte konklusjoner og anbefalinger kan måtte revurderes på grunnlag av mere inngående studier som bør utføres. I denne sammenheng pekes det på enkelte områder hvor det er et særskilt behov for økt kunnskap.

Prosjektet er et samarbeidsprosjekt mellom Bioforsk og NGI.

Ansvarlig leder/Responsible leader

Prosjektleder/Project leader

Roald Sørheim

Tormod Briseid

Innhold

1.	Sammendrag	3
2.	Bakgrunn	6
3.	Litteraturgjennomgang	8
3.1	Metandannelse - en kort innføring i sjøsedimentenes mikrobiologi	8
3.1.1	Metanogene bakterier	8
3.1.2	Sulfatreduserende bakterier	10
3.1.3	Metan-sulfat oksidasjonssonen - anaerob oksidasjon av metan	11
3.2	Metandannelse og gassutstrømning - teoretiske betraktninger	12
3.3	Metandannelse og gassutstrømning - praktiske eksempler	16
3.3.1	Naturlige sedimenter	16
3.3.2	Deponerte sedimenter	21
3.4	Effekt av utgassing på spredning av miljøfarlige stoffer	22
3.5	Metoder for å vurdere potensiale for metandannelse	24
3.5.1	Kjemiske analysemetoder	24
3.5.2	Biologiske analysemetoder	25
3.5.3	Akustiske metoder	26
4.	Konklusjoner og anbefalinger	28
4.1	Konklusjoner	28
4.2	Anbefalinger knyttet til tiltak i forurensede sedimenter	28
4.3	Anbefalinger om videre forskning og utvikling på tema.....	29
	Referanser	30

1. Sammendrag

På bakgrunn av St. meld. nr. 12 "Rent og rikt hav", hvor forurensede sedimenter i kyst og fjordområder fikk stor oppmerksomhet, er det nå planlagt en rekke tiltak, og enkelte er alt igangsatt. Enkelte av tiltakene innebærer at sedimentene til en viss grad avskjermes fra sjøvannet ved tildekking eller deponering på sjøbunnen med overdekke.

Sjøvann inneholder mye sulfat, et oksidasjonsmiddel som trenger ned i sedimentene og benyttes av bakterier ved nedbrytningen av organiske stoffer. Dersom sedimentene inneholder mye organisk nedbrytbart materiale slik at sulfat brukes opp, eller dersom sedimentlagene er så dype at sulfat ikke trenger helt ned, vil det kunne oppstå metandannende miljøer. Metan har lav løselighet i vann og kan derfor danne fri gassfase i sedimentet når løseligheten overskrides. Dette kan medføre utstrømning av gassbobler fra sediment til vann og kan være en mulig transportmekanisme for miljøfarlige stoffer. Utstrømning av større mengder gass kan dessuten skade tildekkingslag og redusere den beskyttende effekten av dette. Dette danner bakgrunnen for dette prosjektet som har som mål:

Å etablere en oversikt over hva som er undesøkt og publisert internasjonalt om mikrobiologisk metandannelse og mulige konsekvenser av dette ved deponering og tildekking av forurensede sjøvannssedimenter på sjøbunnen.

Viktige mikrobiologiske prosesser i sjøsedimenter

Dersom oksygen er til stede i sjøvannet trenger dette bare ned i de aller øverste centimetrene av sedimentene, og her brytes organisk materiale ned ved vanlig aerob respirasjon. Under dette tynne sjiktet omsettes organisk materiale av sulfatreduserende bakterier. De bruker sulfat som oksidasjonsmiddel i stedet for oksygen, og danner hydrogensulfid i stedet for vann som redusert sluttprodukt. Dette lagets tykkelse varierer avhengig av permeabilitet og innhold av organisk materiale, men typiske tykkelser varierer mellom 0,5 og 2 meter. Under sulfatlaget omsettes organisk materiale ved hjelp av metandannende bakterier. De danner CO₂ og metan ved nedbrytningen. Både de sulfatreduserende bakteriene og de metandannende bakteriene er avhengig av at andre bakterietyper innledningsvis hydrolyserer større molekyler som cellulose, proteiner og andre polymerer til monomerer som deretter gjæres til organiske syrer og andre enkle gjæringsprodukter før de sulfatreduserende eller de metandannende bakteriene fullfører nedbrytningen.

Metandannelse vil være avhengig av typiske miljøfaktorer som temperatur, pH og tilgang på næringssalter. pH bør ikke være under 6 for at prosessen skal kunne skje. pH-betingelsene og tilgang på næringssalter er imidlertid lite diskutert i den undersøkte litteraturen, noe som kan tyde på at dette ikke er vanlige begrensninger for metandannelsen. Metandannelsen er avhengig av temperaturen, og høy aktivitet er oftest knyttet til temperaturer over 10 - 15 grader. Det observeres imidlertid metandannelse i sedimenter som har stabile temperaturer langt lavere enn dette, selv om prosessene da vil skje langsommere.

Metan som diffunderer opp til det sulfatholdige laget vil her kunne oksideres av en spesiell og sammensatt flora som benytter sulfat som oksidasjonsmiddel. Mesteparten av metan som diffunderer opp vil vanligvis kunne omsettes på denne måten.

Metandannelse og gassutstrømning

Resultatene av litteraturstudien viser at dannelsen av metanbobler og utstrømning av metangass i fra naturlige sjøsedimenter er et utbredt fenomen. Metanbobler forekommer under den øverste sonen hvor sulfat fra sjøvannet trenger ned i sedimentene. Dette innebærer at metanbobler finnes dypere enn 0,5 til 2 meter under sjøbunnens overflate, enkelte ganger enda dypere nede. Metandannelsen er avhengig

av tilgang på organisk nedbrytbart materiale. Observasjoner av metanbobler er gjerne knyttet til det som omtales som sedimenter rike på organisk materiale, f. eks. i størrelsesorden 10 - 15%. Metanbobler er observert i mange sedimenter med TOC på 4 - 5%, og i enkelttilfelle funnet ned til TOC på under 1%. Jo tykkere lag man har med sedimenter med et høyt innhold av organisk materiale, jo større bobledannelse i sedimentene.

Bevegelse av metan kan skje ved diffusjon eller ved direkte bevegelse av bobler i bløte sedimenter. I fastere sedimenter kan gass bevege seg i sprekker i sedimentene og komme opp fra bunnen på spesielle steder. Dannelse av pockmarks, kratere på sjøbunnen, kan ha sitt opphav i oppstrømning av vann/grunnvann eller av gass. Pockmarks er kjent fra flere norske fjorder.

Erfaringer fra etablerte sjøvannsdeponier og tildekkede sedimenter - gassdannelse og spredning av forurensning

I Hong Kong ble det gjort en risikovurdering i forbindelse med tiltak mot forurensede sedimenter. Her ble selve gassdannelsen tatt med som en del av risikovurderingen, men da knyttet til gassdannelse, eksplosjonsfare og arbeidsmiljø. I Nederland har gassdannelsen blitt sett på som en utfordring knyttet til økt volum av forurensede masser. Ved et eksempel hentet fra tiltak i ferskvann i USA, ble det observert at tildekking med tett duk førte til at deler av duken ble løftet opp på grunn av dannet metan.

I et tilfelle i USA er gassdannelsen knyttet til økt transport og spredning av miljøgifter fra svært forurensede ferskvannssedimenter. Pilotforsøk og laboratorieforsøk har vist at tildekking med permeable tildekkingslag kan hemme slik bobledrevet transport, men vi har ikke funnet dokumentasjon på dette i fullskala, eller over et lengre tidsperspektiv.

Metandannelse og diffusjon - teoretiske betraktninger

Ved en teoretisk betraktning i rapporten konkluderes det med at diffusjon og oksidasjon av metan i den øverste meteren av sedimentet kan fjerne ca. 10 liter metan per år per m². Under dette laget vil diffusjonen være langt lavere på grunn av lengre diffusjonsvei, og oksidasjonsmidlene vil være brukt opp. Dette innebærer at det da vil kunne akkumuleres metan i form av bobler og det vil kunne skje utstrømning av gass til sedimentoverflaten. Dette innebærer at sedimentlagenes tykkelse er en kritisk faktor.

Ved flytting av sedimenter, for eksempel ved deponering, vil sedimentene i forbindelse med tiltaket ofte innblandes friskt sjøvann som vil inneholde sulfat. Dette vil kunne forsinke eventuell metandannelse med flere tiår. Deretter vil imidlertid metandannelsen starte opp dersom sedimentenes tykkelse er mer enn 0,5 til 2 meter, og TOC-innholdet er høyere enn for eksempel 3%, som det er tatt utgangspunkt i ved betraktningen i denne rapporten. Dersom TOC-innholdet er svært høyt, sedimentene tette og temperaturen høyere, vil metandannelsen kunne skje raskere og nærmere sedimentoverflaten. Dette er noe som observeres i såkalte "gassy sediments" med TOC verdier på i størrelsesorden 10 - 12 %.

I rapporten nevnes i denne sammenheng at man ved deponering av sedimenter kan forvente å få en kraftigere metandannelse enn ved naturlig sedimentasjon, siden "ferskere" sedimenter med en lavere nedbrytningsgrad vil kunne komme dypere ned i sedimentene enn det som skjer ved naturlig sedimentasjon.

Metoder for å kunne vurdere potensialet for metandannelse på kort og lang sikt - biologiske og kjemiske analysemetoder

I denne litteratursøkelsen har vi ikke funnet noen etablert metode for å angi metanpotensialet i et sediment knyttet til gassdannelse, men tilnærmet all den undersøkte litteraturen oppgir sjøsedimentenes innhold av organisk materiale angitt som TOC (totalt organisk karbon). Bare i enkelte helt spesielle tilfelle er det organiske materialet karakterisert nærmere, men ikke direkte relatert til potensialet for metandannelse. I tillegg til TOC kan aerob omsetning gi et bilde av nedbrytningspotensialet, gjerne målt som BOD (biologisk oksygenforbruk), og dette kan benyttes som et indirekte anslag på potensialet for metandannelse. Metandannelsen kan også måles direkte i sedimentprøver. Et annet indirekte mål for metanpotensiale kan være en direkte påvisning av metandannende bakterier, men metoden kan være unøyaktig på grunn av tilstedeværelsen av "sovende" bakterier, samt problemer med å få med "alle bakteriene" i selve analysen.

I rapporten foreslås det også at en pyrolysemetode, Rock Eval, på sikt kan benyttes som en hurtig metode for måling av metanpotensiale. Dette krever imidlertid en kalibrering og utvikling av metoden knyttet til dette formålet.

En annen tilnærming er å registrere forbruk av sulfat og dannelse av metan i sedimentene "*in situ*", samt at man kan registrere gassbobler i sedimentene ved bruk av akustiske metoder. Tilstedeværelsen av gassbobler indikerer et metanpotensiale som er større enn diffusjonen av metan ut av sedimentene.

Anbefalinger knyttet til tiltak i forurensede sedimenter

Avslutningsvis settes det opp enkelte punkter som anbefales gjennomført i tilknytning til mulig gassdannelse ved deponering og ved tildekking av sjøsedimenter:

- Spredning av miljøfarlige stoffer og effekt av tildekking ved utgassing fra sedimenter bør evalueres ved tiltak i sedimenter med høyt TOC-innhold og stor mektighet.
- Det er særlig viktig å evaluere effekten av gass dersom det benyttes tildekking med tette materialer
- Sjøbunn som skal benyttes som sted for sjødeponi, bør på forhånd undersøkes for fri gassdannelse og forekomsten av eventuelle pockmarks bør klarlegges.
- Ved mudring av sedimenter mettet med gass bør man være oppmerksom på eventuelle gassutslipp, både sett ut fra et HMS-perspektiv og med hensyn til spredning av miljøgifter.

Anbefalinger om videre forskning og utvikling

- Det er behov for større kunnskap om hastigheten til de ulike mikrobiologiske prosessene som danner metan i forskjellige dyp i sjøsedimenter - hvilken rolle spiller eksempelvis temperaturen i norske sedimenter, og hva betyr sammensetningen og nedbrytningsgraden av det organiske materialet i sedimentene? Likeledes er det behov for å utrede omfanget og hastigheten av oksidasjonen som fjerner dannet metan i de øverste sedimentlagene. Tar det lang tid å etablere et slikt lag når ny sedimentoverflate etableres?
- Videre er det behov for å utvikle egnet metodikk og modeller som med større sikkerhet kan forutsi om dannelse av metan kan være et problem i forbindelse med deponering og tildekking av forurensede sedimenter.

2. Bakgrunn

I 2002 kom St. meld. nr. 12 "Rent og rikt hav" hvor forurensede sedimenter i kyst og fjordområder fikk stor oppmerksomhet. Om målsetningen heter det i Stortingsmeldingen blant annet at konsentrasjonene fra tidligere tiders utslipp skal ned til et nivå som ikke gir alvorlige biologiske effekter eller alvorlige virkninger på økosystemet. Dette har medført at det i løpet av de siste årene er gjennomført en del pilotprosjekter hvor ulike oppryddingsmetoder er utprøvet. I realiteten er det tre kategorier tiltak som i følge det opprettede sedimentrådet ("Tiltak mot forurensede sedimenter", juni 2006) er gjennomførbare:

- Mudring (en rekke ulike mudringsteknologier er tilgjengelige) og deponering (landdeponi, strandkantdeponi, gruntvannsdeponi og dypvannsdeponi).
- Tildekking med ren masse (løsmasser utlagt i tynne sjikt) eller bruk av ulike restmasser fra industriell virksomhet. En kombinasjon hvor dekkmasser brukes i tillegg til geotekstiler.
- Behandling og rensing (avvanning, stabilisering, termisk, kjemisk eller biologisk behandling).

Både i forbindelse med deponering på sjøbunnen (gruntvannsdeponi og dypvannsdeponi) og i forbindelse med tildekking med rene masser eller membraner vil sedimentene bli adskilt fra sjøvannet. Samtidig blir de forurensede sedimentene ikke tilført andre oksidasjonsmidler, for eksempel oksygen, slik som det ville ha vært tilfelle ved biologisk behandling på land.

Sjøvann inneholder mye sulfat, et oksidasjonsmiddel som vanligvis trenger ned i sedimentene og medfører at den mikrobiologiske aktiviteten her er dominert av sulfatreduserende bakterier. Bare dersom sjøvannet over sedimentene er helt "friskt" og inneholder oksygen vil de aller øverste lagene være preget av aerob aktivitet, rett under vil sulfatreduserende bakterier i alle fall dominere. Dersom sedimentene inneholder høyere konsentrasjoner av organisk nedbrytbart materiale slik at sulfat brukes opp, eller dersom sedimentlagene er så dype at sulfat ikke trenger helt ned, vil det kunne oppstå metandannende miljøer. Dette vil påvirke både det biologiske, det kjemiske og det fysiske miljøet i sedimentene, og vil derfor være av betydning dersom man vurderer å deponere eller tildekke forurensede sedimenter.

Metan har lav løselighet i vann og kan derfor danne fri gassfase i sedimentet når løseligheten overskrides. Dersom forholdene legges til rette for dannelse av fri gass i forurensede sedimenter og i mudrede masser, kan det medføre utstrømming av gassbobler fra sediment til vann. Dette kan være en mulig transportmekanisme for miljøfarlige stoffer. Utstrømming av større mengder gass kan dessuten skade tildekkingslag og redusere den beskyttende effekten av dette.

I forbindelse med planlagte og allerede igangsatte tiltak er det på denne bakgrunn viktig å få en klarhet i om dette er forhold som det bør tas hensyn til ved planlegging, valg av metode, risikovurdering og oppfølging av tiltak. Denne problemstillingen danner bakgrunnen for denne litteraturundersøkelsen som har som mål:

Å etablere en oversikt over hva som er undersøkt og publisert internasjonalt om mikrobiologisk metandannelse og mulige konsekvenser av dette ved deponering og tildekking av forurensede sjøvannssedimenter på sjøbunnen.

Følgende tema belyses:

- Metandannelse i sjøvannsedimenter - forutsetninger og begrensninger
- Metandannelse og gassutstrømning - Erfaringer fra naturlige sedimenter, etablerte sjøvannsdeponier og tildekkede sjøsedimenter
- Diffusjon av sulfat og løst metan samt bevegelse av gassbobler i sjøsedimenter, og disses betydning for spredning av forurensning
- Metoder for å vurdere potensialet for metandannelse på kort og lang sikt - biologiske og kjemiske analysemetoder

Prosjektet er en innledende studie og utført som et samarbeid mellom NGI og Bioforsk Jord og miljø. Dette innebærer at de enkelte problemstillingene ikke ferdigbehandles her. Resultatene skal imidlertid kunne danne grunnlag for et eventuelt videre arbeidet med disse problemstillingene. Det er viktig at dette gjøres nå som man nettopp er i gang med å planlegge tiltak for behandling av flere forurensede sedimenter, både i marint miljø, og på sikt også i ferskvann og i forurensede elvesedimenter.

3. Litteraturgjennomgang

3.1 Metandannelse - en kort innføring i sjøsedimentenes mikrobiologi

Overflaten av sjøvannssedimenter mottar organisk materiale fra sjøvannet over. Dette innebærer at den mikrobiologiske floraen er dominert av heterotrofe mikroorganismer som lever av å bryte ned dette organisk materiale. Tilførselen vil kunne være spesielt stor i forurensede fjorder med sterk algevekst, eller steder med tilførsel av organisk materiale fra utslipp av kloakk eller utslipp fra industri, for eksempel fra treforedling og trevareindustri. Forurensede sedimenter i norske fjorder og havner er således ofte svært organiske og finkornige, som det heter i "Tiltak mot forurensede sedimenter - Anbefalinger og synspunkter fra Nasjonalt råd for forurensede sedimenter", juni 2006.

Dersom sjøvannet over sedimentene er "friskt", det vil si at det inneholder oksygen, så vil det aller øverste laget av sedimentene være dominert av aerobe mikroorganismer som benytter oksygen som oksidasjonsmiddel. Dette laget vil bare være noen millimeter eller centimeter dypt, avhengig av tilgangen på organisk materiale, permeabilitet, temperatur etc.

Andre oksidasjonsmidler som vi kan finne i disse aller øverste lagene i sjøvannssedimenter kan være nitrat og treverdige jern (Ronald M. Atlas og Richard Bartha, 1981). Under disse øverste lagene finner vi anaerobe sulfatreducerende bakterier som benytter sulfat som oksidasjonsmiddel. Sulfatreducerende bakterier er spesielt viktige i sjøvannssedimenter, siden sjøvann inneholder store mengder sulfat - ca. 2,8 gram per liter sjøvann (Turekian, K.K., 1969). Til sammenligning inneholder sjøvann som er mettet med luft, bare 8 til 10 mg O₂ per liter tilsvarende 0,008 til 0,010 gram O₂ per liter. På denne bakgrunn står sulfatreducerende bakterier for en stor del av den marine mineraliseringen av organisk materiale. Sulfatreducerende bakterier er ansvarlige for opp mot halvparten av den totale mineraliseringen av sedimentert organisk materiale i grunne sedimenter (Kasten, S. og B.B. Jørgensen, 2000). Enda dypere nede i sedimentene, hvor sulfat er brukt opp, vil vi finne anaerobe metandannende bakterier (Postgate, J.R., 1979). De skaffer seg energi ved å "gjære" organisk materiale til redusert metan og oksidert CO₂.

Metandannelse i sedimenter hemmes av tilstedeværelsen av sulfat. Dette fenomenet ble allerede oppdaget av Hoppe-Seyler i 1886 da han tilsatte gips til anaerobe anrikninger med cellulose. Senere er det vist at metandannelse og sulfatreduksjon er to alternative prosesser som konkurrerer om de samme substratene. Så lenge sulfat er til stede vil sulfatreduksjon være foretrukket, mens metandannelsen først kommer i gang når sulfat er brukt opp (Widdel, F. 1986). På grunn av at mikromiljøer i sedimentene vil kunne ha forskjellig tilgang på sulfat, vil prosessene til en viss grad tilsynelatende foregå "side om side".

Siden sulfatreducerende og metanogene bakterier er spesielt viktige ved nedbrytningen av organisk materiale i sjøvannssedimenter, og siden samspillet mellom disse to gruppene i stor grad bestemmer metanproduksjonen i sjøsedimentene, er disse to gruppene nærmere beskrevet.

3.1.1 Metanogene bakterier

Nesten alle bakterier som benytter oksygen som oksidasjonsmiddel, er i stand til å bryte ned både enkle og mer komplekse substrater til CO₂ og vann (fullstendig mineralisering). Dette står i motsetning til de anaerobe næringskjedene som vi finner der vi ikke har oksygen tilgjengelig, og hvor bakteriene er mere spesialiserte. Her utgjør gjerne endeproduktene som skilles ut fra en bakterie, substratet for en annen bakterie, helt til vi når sluttprodukter hvor det ikke er mer energi å hente (Widdel, F., 1986).

Hydrolysetrinnet

Nedbrytning av organisk materiale i et miljø hvor metan er sluttproduktet skjer således gjennom flere trinn. Naturlige polymerer som stivelse, cellulose, proteiner og nukleinsyrer (arvestoff), pektin, kitin og lipider (fettstoffer) kan ikke tas opp av mikroorganismene gjennom celledmembranen, men degraderes til små transportable molekyler, såkalte monomerer. Dette skjer vanligvis gjennom hydrolyse katalysert av forskjellige enzymer (eksoenzymer, oftest hydrolaser) som skilles ut fra mange forskjellige typer mikroorganismer. Dette innledende trinnet omtales gjerne som "hydrolysetrinnet".

Syrettrinnet

Monomerene som dannes ved hydrolysen, for eksempel glukose, fruktose, aminosyrer etc. kan gjæres av mange forskjellige anaerobe organismer til for eksempel eddiksyre, etanol, melkesyre, maursyre, smørsyre og andre mindre organiske forbindelser som er tilgjengelige for videre nedbrytning. Svært mange forskjellige gjæringsveier er kjent. Siden mange av sluttproduktene her er organiske syrer fører dette til en surgjøring. Dette trinnet omtales derfor ofte som "syrettrinnet".

Under denne gjæringen får de gjærende organismene energi som de kan bruke til sin vekst. Samtidig er de avhengig av at deres restprodukter omsettes videre, ellers stopper deres aktivitet opp. Dette skjer gjennom det såkalte "metantrinnet".

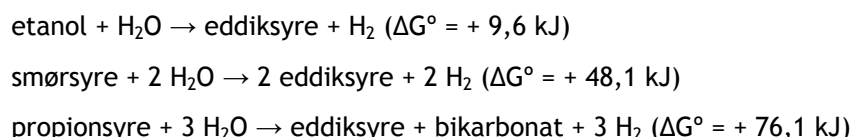
Metantrinnet

De metanogene bakteriene danner siste ledd i gjæringen av organisk materiale og kan selv bare benytte svært enkle organiske substrater som eddiksyre, maursyre, metanol, metylaminer og CO₂ sammen med hydrogen. Energiutbytte er lavt og de vokser relativt langsomt:

CO ₂ og hydrogen:	$\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \ (\Delta G^\circ = -136 \text{ kJ})$
Maursyre:	$4 \text{HCOOH} \rightarrow \text{CH}_4 + 3 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \ (\Delta G^\circ = -144,2 \text{ kJ per mol metan})$
Eddiksyre:	$\text{CH}_3\text{-COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2 \ (\Delta G^\circ = -37 \text{ kJ per mol metan})$
Metanol:	$4 \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3 \text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \ (\Delta G^\circ = -106,5 \text{ kJ per mol metan})$
Metylaminer:	$4 (\text{CH}_3)_3\text{-N} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 9 \text{CH}_4 + 3 \text{CO}_2 + 4 \text{NH}_3 \ (\Delta G^\circ = -75,9 \text{ kJ per mol metan})$

Til sammenligning gir oksidasjon av glukose til CO₂ og vann ved bruk av oksygen som oksidasjonsmiddel en fri energi på - 2870 kJ/mol. Benyttes nitrat som oksidasjonsmiddel er den fri energien på - 2669 kJ (Gerhard Gottschalk, 1985).

Gjæringsprodukter som eddiksyre, CO₂, hydrogen, metanol og maursyre kan benyttes direkte av metanogene bakterier. Stoffer som etanol, smørsyre og propionsyre må imidlertid omdannes videre av andre bakterier før de metanogene bakteriene skal kunne omdanne dette til metan:



Som vi ser, så er den fri energien her positiv, og disse reaksjonene vil ikke kunne skje spontant uten at de metandannende bakteriene hele tiden fjerner det dannede hydrogen. Disse bakteriene er således helt avhengig av de metandannende bakteriene.

Siden de metandannende bakteriene bare bryter ned svært enkle substrater er de altså avhengige av andre gjærende mikroorganismer som kan bryte ned større organiske forbindelser til disse enkle substratene. De andre gjærende mikroorganismene er på sin side avhengig av de metanogene bakteriene som fjerner hydrogen og andre sluttprodukter, og således hindrer at disse organismene hemmes i sin vekst ved endeproduktinhibisjon. De vil også være avhengig av organismer som skiller ut enzymer som hydrolyserer større polymerer. Vi snakker her altså om et mikrobiologisk samfunn hvor ulike typer bakterier samarbeider om nedbrytningen av organisk materiale, og hvor alle er til gjensidig nytte for hverandre.

Metan er den mest reduserte organiske forbindelsen og de bakteriene som gjærer organisk materiale til metan er svært følsomme for oksygen. Disse organismene finner vi således steder som er frie for oksygen, som i slam og sedimenter. pH er en annen viktig faktor. Metandannelsen skjer helst mellom pH 6,0 og 8,5 og er høyest ved nøytral pH. Likeledes er metandannelse følsom for høye konsentrasjoner av ammoniakk og enkelte organiske syrer (I. Angelidaki et al., 2003).

Metandannelsen er en temperaturhøyehengig prosess og svært mange studier er gjort med kulturer med et temperaturoptimum ved 25 - 40 °C. Metanogenesen er imidlertid også mulig under kjøligere betingelser og observasjoner viser at metan dannes i sjøbunnssedimenter ved lave temperaturer.

Metandannende bakterier finnes ellers i ferskvannssedimenter, myrer og oksygenfrie nisjer i jordsmonn. Ellers finner vi dem i deponier og fyllinger hvor vi har et høyt innhold av organisk materiale. Her forårsaker de utslipp av klimagassen metan til atmosfæren, noe som er bakgrunnen for at denne formen for deponering blir forbudt i flere og flere land. På den annen side står disse bakteriene for den nyttige metanproduksjonen i biogassanlegg. De er viktige i fordøyelsen hos drøvtyggere og mye kunnskap om denne bakteriegruppen er kjent nettopp gjennom studier av vomfloraen. Metanogene bakterier tilhører archae, en meget gammel bakteriegruppe som utviklet seg før jorden ble dominert av en oksygenholdig atmosfære og de har til alle tider stått for en viktig del av jordens karbonsyklus.

3.1.2 Sulfatreduserende bakterier

Sulfatreduserende bakterier er i likhet med de metanogene bakteriene strengt anaerobe, det vil si at de i likhet med metandannende bakterier ikke tåler oksygen. De utgjør en svært heterogen gruppe, både morfologisk og fysiologisk, men de har til felles at de kan benytte sulfat i stedet for oksygen som oksidasjonsmiddel og de danner hydrogensulfid (H_2S) i stedet for vann (H_2O) som redusert sluttprodukt.

I likhet med de metanogene bakteriene lever sulfatreduserende bakterier stort sett på gjæringsproduktene fra anaerob gjæring som for eksempel hydrogen (H_2), maursyre, eddiksyre, propionat, melkesyre, høyere rette og forgrenede fettsyrer, enkle alkoholer og andre mindre organiske forbindelser. De har imidlertid et langt større substratspekter enn metanogene bakterier, men heller ikke de kan leve på sukker og aminosyrer, parafiner eller naturlige polymerer (F. Widdel, 1986).

Sulfatreduserende bakterier har en høyere affinitet for H_2 enn metanogene bakterier, noe som innebærer at sulfatreduserende bakterier vil kunne utkonkurrere de metanogene i "kampen" om H_2 . Sulfatreduserende bakterier har også en høyere affinitet for fettsyrer enn metanogene bakterier. I tillegg til en høyere affinitet for substratet har sulfatreduserende bakterier et høyere vekstutbytte enn metanogene bakterier, noe som også er med å bevirke at de vil kunne utkonkurrere metanogene bakterier dersom sulfat er tilgjengelig (Widdel, F., 1986).

Den største mengden sulfatreduserende bakterier, og de fleste arter, finner vi i permanent anaerobe (oksygenfrie) sulfatrike sedimenter ved lave eller moderate temperaturer, som i den reduserte sonen i estuarier og i sjøsedimenter. Sulfatreduserende bakterier foretrekker en pH mellom pH 6 og pH 9. Man har imidlertid isolert sulfatreduserende bakterier fra habitater med langt lavere pH, men disse isolatene kan ikke selv vokse ved lav pH, og deres tilstedeværelse skyldes at de vokser i mikronisjer med en mere nøytral pH enn omgivelsene. Slike mikronisjer kan også beskytte bakteriene mot oksygen,

noe som innebærer at vi finner sulfatreduserende bakterier også i aerobe miljøer som de frie vannmasser og i de øverste oksygenholdige lagene i marine sedimenter (Widdel, F., 1986).

Dannelse av hydrogensulfid i sjøsedimenter

Sulfatreduserende bakterier danner H_2S som er en giftig og illeluktende gass som er godt løselig i vann. Hydrogensulfid feller de fleste 2-verdige tungmetaller som sulfider, og store mengder sulfid vil kunne bindes i sedimentet som metallsulfider. Eventuelle effekter av hydrogensulfid er undersøkt i forbindelse med dannelsen i sedimenter under fiskeoppdrettsanlegg. Det viste seg imidlertid at gasslommer i sedimenter fra et sterkt belastet fiskeoppdrettsanlegg sjelden inneholdt mer enn 2 % H_2S (Samuelsen et al., 1988; Bredholt og Linjordet, 1992). For laksefisk er dødelig sulfidkonsentrasjon i vann ca. 1 ppm. På åttitallet ble det i noen merder målt opptil 0,5 ppm sulfid og det ble anbefalt å plassere merdene slik at det ble minst 10 m mellom sjøbunn og fisk (Ervik og Aure, 1987). På overflaten av sterkt forurensede fiskeoppdrettssedimenter kunne det ofte, spesielt om vinteren, observeres et hvitt "snødekke" av svovel som skyldtes biologisk sulfidoksidasjon. Dette skyldes stor aktivitet av mikraerofile sulfidoksiderende bakterier. Dette betyr at selv over sedimenter med mye lett nedbrytbart organisk materiale kan oksygentilførselen være tilstrekkelig til at denne prosessen kan foregå helt nede på sedimentoverflaten, spesielt i kaldt bunnvann.

Forurensede havnesedimenter inneholder vanligvis mindre lett nedbrytbart organisk materiale enn sedimenter fra fiskeoppdrettsanlegg. Dette betyr at det forventes at det vil bli produsert mindre sulfid fra forurensede og eventuelt deponerte havnesedimenter enn fra sedimenter under slike anlegg.

3.1.3 Metan-sulfat oksidasjonssonen – anaerob oksidasjon av metan

I mange tilfeller vil bare en mindre del av metan som produseres unnsnippe sedimentet fordi en stor del blir oksidert på veien opp mot overflaten. Dette kan skje både aerobt (med oksygen) og anaerobt (uten oksygen). Aerob metanoksidasjon er en velkjent prosess som er godt dokumentert (Hanson & Hanson, 1996), men har liten kvantitativ betydning i sedimenter som inneholder mye organisk materiale fordi oksygenet er oppbrukt i sedimentoverflaten. Anaerob metanoksidasjon har bare vært kjent noen tiår og prosessen er ikke kartlagt i detalj, men synes i mange tilfeller å være avhengig av en sammensveiset gruppe bakterier bestående av to typer; en metanoksiderende archaeobakterie (en gruppe utviklingsmessig svært gamle bakterier), og en sulfatreduserende bakterie (Valentine, 2002). Det er for eksempel vist at archaeobakteriene kan foreligge i tette aggregater på ca. 100 celler som er omsluttet av sulfatreduserende bakterier (Boetius et al., 2000). Man kan tenke seg dette delt som 2 aktiviteter, eller at det utføres av en sulfatreduserende bakterie alene (Trine R. Thomsen, Kai Finster og Niels B. Ramsing, 2001):

Metanoksiderend bakterie: $CH_4 + 3H_2O \rightarrow 4H_2 + HCO_3^- + H^+$

Sulfatreduserende bakterie: $4H_2 + SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HS^- + 4H_2O$

Det er også en hypotese at dette kan utføres av en sulfatreduserende bakterie alene:



Det er vist at det finnes flere forskjellige metanoksiderende bakterier og under visse forhold er det mulig at metanoksidasjon også kan foregå i fravær av en sulfatreduserende partner (Valentine, 2002). Katja Nauhaus et al. (2002) viste at denne aktiviteten var aller høyest i de aller øverste centimetrene av sedimentene (1 - 4 cm) men var lavere allerede på 8 - 12 cm dyp. Aktiviteten var høyest ved 4 - 16 °C, men var betydelig også ved 0 °C. Den avtok signifikant ved over 20 °C. En økning av partialtrykket av metan fra ca. 1 atm til ca. 11 atm førte til en 4 til 5 - dobling av aktiviteten.

I metan-sulfat omdannelsessonen er den mengden H_2S som dannes lik den mengden metan som oksideres (Kasten, S. og B.B. Jørgensen, 2000; Niewöhner, C. et al., 1998). Dannet H_2S felles delvis som pyrit, men mesteparten migrerer opp mot sedimentenes overflate hvor det reoksidert til sulfat, og derved slutter svovelets kretsløp. Reoksidasjon av H_2S kan forbruke opp mot 50% av det totale

oksygenopptaket på sjøbunnen (Kasten, S. og B.B. Jørgensen, 2000). Bare ved spesielle anledninger, for eksempel ved aktiv porevanntransport eller ved direkte gassutstrømning vil fysisk transport av metan skje gjennom sulfatbarrieren (Martens, C.S. og J.V. Klump, 1980).

Anaerob metanoksidasjon er antagelig en viktig prosess i klimasammenheng og 50 - 100 % av all metan som genereres fra geologiske og biologiske kilder i havbunnen kan bli oksidert under anaerobe forhold før gassen unnslipper sedimentene (Boetius & Suess, 2004; Niemann, 2005). Mesteparten av resterende metan kan bli oksidert i vannmassene før det når atmosfæren, slik man har funnet i Svartehavet (Wakeham et al., 2004).

Siden anaerob metanoksidasjon er knyttet til reduksjon av sulfat, vil den uansett bare foregå i de øverste lagene av sedimentene, hvor sulfat er tilgjengelig. Anaerob metanoksidasjon ser ut til å kreve et relativt avansert sammensatt mikrobiologisk samfunn. Det er av praktisk interesse å få innsikt i hvor lang tid denne typen viktig mikrobiologisk aktivitet tar på å etablere seg – snakker vi om uker, måneder eller år? Dette kan ha betydning når man flytter på eller tildekker forurensede sedimenter på sjøbunnen og det må bygges opp et nytt lag med en ny anaerob metanoksiderende flora i sedimentenes øverste lag.

3.2 Metandannelse og gassutstrømning - teoretiske betraktninger

I et naturlig sediment som inneholder mer enn om lag 1 % organisk karbon kan vi gå ut fra at det kan produseres metan. Ved betydelig aktivitet kan metaninnholdet bygge seg opp i form av oppløst metan og metan i bobler. I de øverste sedimentlagene og i vannmassene over vil det normalt være god tilgang på SO_4^{2-} (og noe oksygen) slik at metan brytes ned og metan konsentrasjonen blir lav. Dette betyr at det vil være en diffusjonsfluks av metan fra de lagene i sedimentet der metan dannes og ut i vannmassene over.

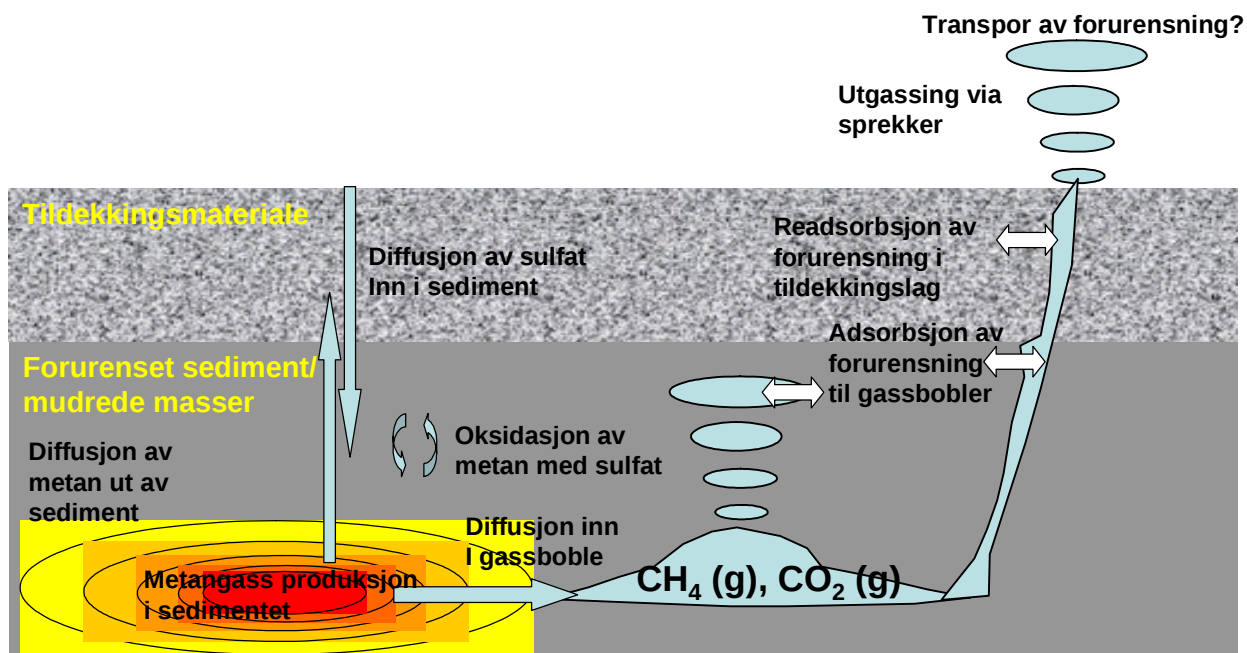
Om det vil akkumuleres gass og eventuelt bygges opp et overtrykk vil avhenge av flere forhold, men er i stor grad avhengig av tykkelsen på sjiktet som inneholder organisk materiale og som eventuelt kan omdannes til metan. I prinsippet kan faren for dannelsen av overtrykk beskrives ved å se på forholdet mellom produksjon, oksidasjon og diffusjon i de ulike lag av sedimentet. Hvis produksjonen i den øverste delen av sedimentet er stor nok til å erstatte den metan som tapes ved oksidasjon og diffusjon, så kan porevannet dypere nede i sedimentet holdes mettet.

Når porevannet er overmettet (partialtrykket av metan er større enn hydrostatisk trykk i porevannet) kan det dannes fri gass i bobler. Disse boblene kan vokse ved at gass forskyver vann ut av de eksisterende porene eller ved at kornstrukturen forskyves. For at boblene skal fortsette veksten i det eksisterende poresystemet må poreåpningen i sedimentet være relativt store, $> 100 \mu\text{m}$. Ved mindre poreåpninger er det som regel lettere å deformere kornstrukturen enn å overvinne overflatekreftene på bobleoverflaten i porene (Kesteren og Kessel, 2002).

For å forstå konsekvensene av metandannelse er det viktig å forstå om gass akkumuleres i sedimentet slik at gassmengden øker eller om det oppnås en steady state mellom metanproduksjon og metanfluks ut av sedimentet. Mekanismer for metanfluks ut av sedimentet er beskrevet i dette avsnittet.

Fire mekanismer kan bidra til å fjerne metan fra sedimentet (figur 1):

- Nedbrytning av metan ved diffusjon av oksidasjonsmiddel som O_2 og SO_4^{2-} fra vannet over sedimentet
- Diffusjon av metan ut av sedimentet
- Bobler som stiger i svært bløte sedimenter
- Utgassing gjennom sprekker dannet av ekspanderende bobler i sedimentet



Figur 1. Skisse som viser mekanismer som påvirker metan i sedimenter og spredning av forurensning.

Diffusjonshastigheter for metan, oksygen og sulfat i sedimentenes øverste sjikt

Det er gjort en betraktning om diffusjonen av løst metan, sulfat og oksygen i den øverste meteren av sjøsedimenter (se tekstboks, side 15). I betraktningene forutsettes det at sedimentene er mettet med metan ved 1 meters sedimentdyp og 10 meters vanddyp (3 mM tilsvarende 48 mg metan per liter), sulfatkonsentrasjonen er satt til 28 mM i sjøvannet (2,8 g per liter) og 0 ved 1 meters sedimentdyp (sulfatkonsentrasjonen varierer vanligvis fra 5 - 28 mM avhengig av grad av innslag av ferskvann) og oksygen-konsentrasjonen er tilsvarende satt til 0,2 mM (3,2 mg per liter) i sjøvannet og 0 ved 1 meters sedimentdyp. Oksygeninnholdet vil variere fra 0 til ca. 0,7 mM (0 til 11 mg per liter) avhengig av sjøvannets "friskhet" rett over bunnen.

Anslagene av diffusjon av metan ut av sedimentet og oksidasjonsmidlene O_2 og SO_4^{2-} , inn i sedimentet viser at dette kan gi et betydelig bidrag til fjerning av metan fra det øverste laget av sedimentet. Fra et sedimentlag på 1 m tykkelse kan diffusjon fjerne ca. $10 \text{ l m}^{-2} \text{ år}^{-1}$. Disse prosessene vil i hovedsak skje i de øverste 1 - 3 m. Dersom mektigheten av sedimenter med metanproduksjon er større vil diffusjonsveien til overflaten bli lengre og diffusjonshastigheten langsommere. Hvis innholdet av organisk materiale i den øverste meteren er så høyt at både oksygen og sulfat brukes opp, vil variasjonene i løsligheten av metan likevel "drive" diffusjonen dypere nede i sedimentene. Dette er diskutert under.

Diffusjonshastigheter for metan dypere ned i sedimentene

Økt løselighet av metan på grunn av økt trykk med dypet vil bety høyere porevannskonsentrasjon i de dypere delene av sedimentet. Forutsatt steady state og at vannet er mettet med metan vil konsentrasjonen øke med 0,15 mM for hver meter. Dette gir en årlig diffusjonsfluks på ca. 0,006 mol per m² mot en fluks på 0,13 mol per m² i den øverste meteren på 10 meters vanddyb. På 90 meters vanddyb er metningskonsentrasjonen for metan 15 mM, og hvis konsentrasjonen avtar fra 15 mM til 0 i den øverste meteren vil den årlige diffusjonsfluksen bli 0,6 mol per m², mens den fortsatt bare vil være 0,006 mol per m² i den dype delen av sedimentet. I mange tilfeller finner man metningskonsentrasjoner av metan høyere opp i sedimentet enn i dette eksempelet (1 m) og forventet diffusjonsfluks ved steady state vil da kunne bli tilsvarende høyere ved sedimentets overflate. Dette er i ganske god overensstemmelse med det som er målt av både metanflukser, metanoksidasjon og sulfatreduksjon i overflatesedimenter. I flere tilfeller er det imidlertid målte flukser betydelig høyere enn dette (opp til 12 mol pr m² og år; Niemann, 2005). Dette kan tyde på at metanproduksjonen i den øverste meteren av sedimentet i mange tilfeller kan være tilstrekkelig til å opprettholde metningskonsentrasjonen i dypere lag. I slike tilfeller blir den lave diffusjonsfluksen i disse dypere lagene en kritisk faktor som vil være avgjørende for om vi får dannet overtrykk og gassbobler. De andre faktorene er naturligvis metanproduksjon og sedimentenes tykkelse.

Potensiale for metandannelse og dannelse av metanbobler

Halveringstiden for organisk materiale kan variere fra noen timer for ferskt lett nedbrytbart materiale til hundrevis av år for gammelt trevirke og annet materiale som brytes langsomt ned under anaerobe forhold. Hvis vi forutsetter et innhold av TOC på 3 % av tørrstoff, en halveringstid på 700 år, og at halvparten av gassen som produseres er metan (fra karbohydrater som f.eks. cellulose produseres biogass som er en blanding av 50% metan og 50% CO₂), vil det bli produsert i underkant av 1 mol metan per m³ sediment (1 mol tilsvarer 22,4 liter metan ved 1 atm og 0 °C) det første året. Med en årlig diffusjonsfluks på bare 0,006 mol per m² per år (0,13 liter ved 1 atm og 0 °C) er det åpenbart at det kan dannes gassbobler selv på store dyp i marine sedimenter. Dette stemmer også godt med de funn som er referert i denne rapporten.

Hvis en overfører denne betraktningen til mudring og flytting av sedimenter vil innblanding av friskt sjøvann spille en rolle, men antagelig bare utsette gassdannelsen. Med en omsetningsrate på 1 % pr år (halveringstid på ca. 700 år) vil det ta ca. 30 år før sulfat er brukt opp. Deretter vil det bli produsert i underkant av 1 mol metan per m³ per år hvis det ikke blir tilført mer sulfat. Siden omsetningen er så langsom vil produksjonen holde seg på dette nivået i mange år framover. Hvis sedimentene har en mektighet på mer enn 3-4 meter kan diffusjonen på dette nivået i sedimentet være minimal. Dermed kan det over noen år akkumuleres betydelige mengder metan selv ved ganske lave produksjonsrater. Med en halveringstid på 700 år, og hvis en antar at vannet utgjør halvparten av sedimentvolumet noen meter under sedimentoverflaten på 90 meters dyp, kan metningspunktet nå allerede 7-8 år etter at sulfat er brukt opp under forutsetning av at diffusjonsraten er mye mindre enn produksjonsraten. Ved deponering av overflatesedimenter (0 - 1 meters dybde) med et høyt organisk innhold vil aktiviteten i bunnen av deponiet forventes å bli betydelig høyere enn aktiviteten i naturlige sedimenter på samme dyp da disse naturlige sedimentene vanligvis vil være langt eldre og være mer nedbrutt. Dette innebærer at risikoen for dannelse av overtrykk blir høyere ved deponering enn ved overdekking av sedimenter som ligger urørt.

I sedimenter med metandannelse vil metaninnholdet bygge seg opp i form av oppløst metan og metan i bobler. I de øverste sedimentlagene og i vannmassene over vil det normalt være god tilgang på O_2 og SO_4^{2-} slik at metan brytes ned og metan konsentrasjonen er lav. Dette betyr at det vil være en diffusjonsfluks av metan fra de lagene i sedimentet der metan dannes og ut i vannmassene over. Ved steady state kan diffusjonsfluksen (F) beskrives med Ficks lov:

$$F = D_e \times \frac{\Delta C_{pw}}{\Delta z}$$

Der D_e = effektiv diffusjonskoeffesient,

$$D_e = D_m \times \frac{\varepsilon}{\tau} \approx D_m \times e^{4/3}$$

der

ε = porøsitet i sedimentet

τ = tortuositet eller kronglingsfaktor, lengre diffusjonsvei pga omveier rundt kornene. $\tau \approx \varepsilon^{-1/3}$

ΔC_{pw} = konsentrasjonen av metan i porevann ved metning i aktuelt dyp, for 0m vandndyp er dette 0,0015 mol/l, ved 10 m vandndyp er dette ca 0,003 mol/l

Δz = diffusjonsvei, ved steady state er Δz = mektigheten på massene fra der gassen dannes til sedimentoverflaten.

Diffusjonskoeffisienten for metan (Schwarzenbach 2003): 25 °C: $D_m = 3,77 \times 10^{-9} m^2/s$

Korrigerig for temperatur: 5 °C $D_m = 2,17 \times 10^{-9} m^2/s$

Fluks er her beregnet for $\Delta z = 1$ m og med $e = 0,7$

$$F = D_m \times e^{4/3} \times \frac{\Delta C_{pw}}{\Delta z} = 2,17 \times 10^{-9} m^2 / s \times 0,7^{4/3} \times \frac{3 mol / m^3}{1 m} = 0,13 mol / (år * m^2)$$

Dette tilsvarer en transport av metan ut av sedimentet på 2,9 l / (år * m²), volum gass ved standard trykk og temperatur (STP), 0 °C og 1 atm.

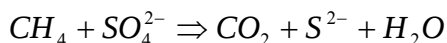
Nedbrytning av metan skjer i de øverste delene av sedimentet ved at metan oksideres av O_2 og SO_4^{2-} som kan diffundere inn i sedimentet fra vannmassene over sedimentet. Nedbrytning av metan bidrar til å redusere utgassing og oppsamling av gass.

Diffusjonskoeffisienten for sulfat (Berner 1980): 5 °C $D_m = 0,58 \times 10^{-9} m^2/s$

Konsentrasjon ved ca salinitet på 35 er 28 mol/m³ (Bearman 1989)

$$F = D_m \times e^{4/3} \times \frac{\Delta C_{pw}}{\Delta z} = 0,58 \times 10^{-9} m^2 / s \times 0,7^{4/3} \times \frac{28 mol / m^3}{1 m} = 0,32 mol / (år * m^2)$$

Dersom metan brytes ned i følge ligningen:



kan sulfat som tilføres via diffusjon gjennom 1 m sediment bryte ned metan tilsvarende 7,1 l / (år * m²).

Diffusjonskoeffisienten for oksygen (Di Toro 2001): 5 °C $D_m = 2,3 \times 10^{-9} m^2/s$

Konsentrasjon i sjøvann er 0 – ca 700 µM, beregnet fluks med 200 µM (0,2 mol/m³)

$$F = D_m \times e^{4/3} \times \frac{\Delta C_{pw}}{\Delta z} = 2,3 \times 10^{-9} m^2 / s \times 0,7^{4/3} \times \frac{0,2 mol / m^3}{1 m} = 0,009 mol / (år * m^2)$$

Under de gitte forutsetninger tilsvarer dette at oksygen kan bryte ned ca 0,2 l metan / (m² * år). Molekylær diffusjon bidra til å begrense innhold av metan i sedimentet med 10 l m⁻² år⁻¹ med de antagelsene som er gitt over.

3.3 Metandannelse og gassutstrømning - praktiske eksempler

Erfaringer fra naturlige sedimenter, etablerte sjøvannsdeponier og tildekkede sjøsedimenter

3.3.1 Naturlige sedimenter

Når metan akkumuleres i gassbobler i sedimentet og trykket i disse blir stort nok til at det dannes sprekker opp til sedimentoverflaten vil fri gass frigjøres fra sedimentet. Denne utgassing vil også være med på å begrense mengden metan som kan akkumuleres i sedimentet.

P. Fleischer et al. (2001) gjorde en litteraturstudie for å kunne kvantifisere den globale tilførselen av fri gass fra grunne marine sedimenter. Deres gjennomgang, basert på mer enn 100 publikasjoner, bekreftet at dannelsen av gassbobler forårsaket av biologisk dannet metan er svært utbredt i slam og sedimenter som er rike på organisk materiale i kystnære farvann. Akustisk turbiditet, registrert ved seismo-akkustiske undersøkelser, var den mest benyttede metoden for å registrere slik gassdannelse.

Vi vil i de følgende avsnittene gå noe grundigere inn på utvalgte eksempler med spesiell relevans:

Den britiske kontinentalsokkel

Judd et al. (1997) estimerte fluks av metan fra hele den britisk kontinental sokkel til 120 000 - 3 500 000 tonn per år fra et areal på 600 000 km². Dette tilsvarer 0,28 - 8,1 liter m⁻² år⁻¹. Dette arelaet vil i stor grad bestå av sedimenter med moderate eller lave konsentrasjoner av organisk materiale og er derfor et rimelig estimat på bakgrunnsfluks av metan. Dette er også gjennomsnittsverdier, og vi vil kunne finne både langt høyere og langt lavere verdier lokalt.

Havneområdet i Holyhead - Scotland og Irskesjøen

G. D. Floodgate et al. (1984) studerte mikrobiologisk metandannelse i sjøsedimenter i havnen til Holyhead (Nord-Scotland) med et typisk dyp på 10 meter og i Irskesjøen ved et dyp på om lag 100 meter. Begge steder hadde relativt finpartikulære sedimenter.

Akustiske profiler av sedimentene i Holyhead harbour viste en akustisk turbiditet i det indre havneområdet. Dette skyldes gassbobler med en minste diameter på mellom 1 og 10 µm, som fører til en spredning av lydbølgene i de fine sedimentene (A. L. Anderson og L. D. Hampton, 1980).

Kjerneprøver viste seg å inneholde opp mot om lag 30 mg metan per kg (2 mmol metan per kg sediment) (G. D. Floodgate et al., 1984). Metankonsentrasjonen økte med dybden på sedimentene og var stort sett svært lav de øverste 20 - 30 cm. Samtidig sank sulfatkonsentrasjonen fra om lag 25 mM (2,5 g/liter) ved overflaten til under 1 mM (0,1 g/liter) i området 20 til 80 cm, noe avhengig av prøven. Den akustiske turbiditeten som tydet på frie gassbobler var vanligvis mellom 1 og 4 meter under sedimentenes overflate. Tilgangen på lett tilgjengelig organisk materiale (DOC - Dissolved Organic Carbon) var relativt konstant gjennom den øverste meteren av sedimentene, om lag 30 mg DOC per liter. Lett nedbrytbart substrat (VOC - Volatile Organic Carbon) ble bare undersøkt i ett tilfelle, og dette var lavest den øverste halvmeteren (<30 mg VOC per liter) og økte til 150 mg VOC per liter på 1 meters dyp hvor det ikke var mer sulfat tilgjengelig.

Resultatene fra Irskesjøen viste at det var mere metan til stede her, helt opp til 45 mmol metan per kg sediment. Dette forklares med det økte hydrostatiske trykket ved 100 meters dyp sammenlignet med 10 meters dyp. Gassbobledannelsen er jo avhengig av at konsentrasjonen overstiger metningspunktet, som igjen er avhengig av det hydrostatiske trykket i sedimentene (A. L. Anderson og L. D. Hampton, 1980).

Grovt sett kan man si at disse resultatene viser sulfatreduserende aktivitet i den øverste halvmeteren av havnesedimentene, mens man under dette området har metandannende aktivitet, og at man finner frie gassbobler i en sedimentdybde på 1 til 4 meter.

METROL-prosjektet

Hovedmålet med EU-prosjektet METROL ("Methane fluxes in ocean margin sediments") er å forstå og kvantifisere akkumulering, transport og oksidasjon av metan i utvalgte europeiske sedimenter. Her inngår Aarhusbukta, det nordlige Kattegat, Skagerak, det vestre baltiske området, noen utvalgte oljefelter i Nordsjøen og deler av Svartehavet. Flere av de aktuelle studiene some er beskrevet videre er finansiert gjennom, eller assosiert med dette EU-prosjektet.

Aarhusbukta - Danmark

Trine R. Thomsen et al. (2001) studerte 6 meter dype marine sedimentkjerneprøver fra Aarhus bukta i Danmark hentet på 16 m dyp. Sjøtemperaturen på dette dypet var på 5,4 °C (juni 1999) og saliniteten på dette dypet var på 31 ‰. Sedimenttettheten var på ca. 1,3 g per cm³ ved alle dyp under 50 cm og porøsiteten varierte fra 0,71 til 0,86 ml cm⁻³. Sedimentene besto av fin sand, silt og leire.

Sulfatkonsentrasjonen i porevannet var høyest ved overflaten (18,7 mM tilsvarende ca. 1,9 g/liter), men sank til under 2 mM (0,2 g/liter) ved et dyp i sedimentene på 136 cm. Metankonsentrasjonen var mindre enn 0,1 mM i de øverste 150 cm av kjerneprøvene, men økte til et maksimum på 1,5 mM ved et dyp på 281 cm.

Kjerneprøvene ved et dyp under 2,9 m inneholdt metan som dannet store mengder gassbobler når prøvene ble tatt opp og det hydrostatiske trykket ble redusert til 1 atm. Sonen for bobledannelse *in situ* var noe dypere i sedimentene. Dybdeføleren som ble benyttet ved prøvetakingen viste sterk refleksjon fra et sedimentdyp på om lag 3,5 meter under sedimentenes overflate. Denne refleksjonen, ofte omtalt som "metanspeilet" ("methane mirror") skyldes sannsynligvis små metanbobler i sedimentene.

Metanproduksjonen ble målt til 0,1 til 1,1 µmol per liter per døgn som tilsvarer 1,5 til 17,5 µg per liter per døgn (ca. 0,8 - 9,0 liter per m³ per år). Forfatterene hadde størst tillit til den laveste verdien, da den høyeste kunne være delevis et resultat av akkumulerte gassbobler fra underliggende sedimenter. Tilsvarende ble sulfatreduksjonen målt til 0,5 µmol per liter per døgn i de øverste 135 centimeter av sedimentene og til 1,75 µmol per liter per døgn i metanoksidasjonslaget ved 150 cm dybde. Metanoksidasjonen ble målt til 0,6 µmol per liter per døgn i metanoksidasjonslaget. Det var en klar sammenheng mellom påvisning av bakterieflora og disse forskjellige sjiktene i sedimentene.

Kartlegging av fri gass i sedimenter i Skagerak - Baltic Sea

For å kartlegge egnete steder for studier av metanutslipp til atmosfæren og effekten av metan-sulfat oksidasjonssonen gjorde T. Laier, J.B. Jensen og H. Lykke-Andersen (2005) en kartlegging av fri gass i sedimenter i Skagerak - Baltic region som en del av EU-prosjektet METROL. Toppen av fri gass-sonen, observert ved akustisk turbiditet, var 2 - 4 meter under bunnens overflate i de mest gassdannende områdene. Det så ut til at fri gass var mest vanlig i de områdene hvor sedimentenes tykkelse oversteg 10 - 25 m, avhengig av hydrostatisk trykk og hastigheten på metandannelsen. De antyder en maksimal tykkelse på de gassholdige sedimentene på 100 - 150m i det nordlige Kattegat. Det organiske innholdet i de gassdannende sedimentene varierte vanligvis fra 1 - 5 % TOC, men fri gass ble observert i sedimenter som inneholdt helt ned til 0,3% TOC.

Østersjøen - grunne strandsoner

Heyer and Berger (2000) målte metanemisjon fra sedimenter i strandsonen (0 - 0,8 m vanddyb, 2,6 - 8,8 % organisk materiale) i Østersjøen. Temperaturen i sedimentet varierte fra 4,6 - 24,3 °C. Målingene viste store variasjoner i metantransport fra sedimentet, fra om lag 1600 l m⁻² år⁻¹ i varme perioder til mindre enn 1 l m⁻² år⁻¹ i kaldere perioder. Det ble funnet god korrelasjon mellom metantransport og temperatur både for temperaturvariasjoner gjennom døgnet og gjennom året. Bassert på denne

korrelasjonen vil metantransporten tilsynelatende stoppe ved temperaturer under 8 - 10 °C i disse sedimentene som følge av mye lavere produksjon.

Eckernförde Bay, Kiel, Tyskland

M.D. Richardson og A.M. Davis (1998) har studert de gassholdige sedimentene i Eckernförde Bay, Baltic sea (nær Kiel). De har her sett på fordelingen av gassbobler, både i rom og i tid, størrelse, form og metaninnhold. De har også utviklet en kinetisk model for de sammensatte biokjemiske interaksjonene ved mikrobiologisk metanproduksjon og forbruk, diffusjonsprosesser, tilførsel av organisk materiale og sedimentasjonshastigheter, og har kunnet bruke modellen til å kunne forutsi metan og sulfatprofiler i sedimentene, hastigheter på de biokjemiske reaksjonene og gassvolumer. Fordelingen av akustisk turbiditet har de kunnet forutsi ved bruk av denne modellen, og den sesongmessige bevegelsen av den akustiske turbiditeten korrelerer med endringene i sedimentenes temperatur og variasjoner i metanets løslighet. Kortvarig oppbobling av metan fra sedimentenes overflate korrelerer her med raske endringer i trykk eller i en økt hydraulisk strøm fra undergrunnen.

H.G Brandes (1999) beskriver sedimentene i Eckernförde Bay som organiske i sin natur og meget bløte. Sentralt i bukten, på 20 - 28 meters dyp, består de øverste 5 metrene av sedimentene av en svart siltig leire med et gjennomsnittelig organisk innhold på 11,2 vektprosent. Nær overflaten har sedimentene et uvanlig høyt vanninnhold, compressibilitet (C_c) på mellom 2,7 og 6,8 og en lav permeabilitet (gjennomsnittelig på 4×10^{-6} cm/sek) i de øverste 40 cm av sedimentene.

Anthony P. Lyons (1995) studerte boblene i Eckernförde Bay. For å unngå at de ble endret ved prøvetakingen, ble kjerneprøver av sedimentene hentet opp under konstant trykk, og gassboblene studert ved bruk av CT-scan. Boblene som ble observert varierte i størrelse fra 0,5 mm (minste som kunne observeres ved denne teknikken) opp til 8 mm i radius. Boblene var ikke kuleformet, men snarere flatklemt som mynter. Disse flatklemt kulene lå ikke horisontalt, som ventet, men var snarere stilt på høykant - et fenomen som foreløpig ikke er forklart.

Yau Tong Bay, Hong Kong - en risikovurdering basert på "worst case"

I forbindelse med planleggingen av tiltak for behandling av forurensede sjøsedimenter i Yau Tong Bay i Hong Kong ble det gjort risikovurderinger med hensyn til utslipp av metan (Yau Tong Bay Development EIA Study, 2001). Et begrenset tiltak her ville omfatte et areal på 120.000 m² og med en gjennomsnittlig dybde på 5 m ville det bestå av 600.000 m³ sediment. Gjennomsnittlig tetthet var på 1,75 og tørrstoffinnholdet var 58,2 %. TOC var på 2,7 % av TS. Sediment Oxygen Demand (SOD) ble målt til 951 mg/kg. På grunn av manglende informasjon om de reelle forventede metanpotensialer gjorde de en risikovurdering på grunnlag av flere scenarier: En gjennomsnittelig halveringstid av organisk karbon på 2 år og en på 5 år. Tilsvarende tok de utgangspunkt i at 2,25% av TOC omsettes av metanogene bakterier, 15%, 50% og til slutt at alt organisk karbon ble omsatt av metanogene bakterier, tilsvarende 100%. De valgte også å se bort fra metanoksidasjonen i overflaten, enda de påpeker at denne oksidasjonen kan omsette fra 2% helt opp til 100% av metanen i de øverste sedimentlagene. Basert på disse antagelsene anslås metanproduksjonen å kunne variere fra 1,0 liter metan (1 atm) per m² per døgn (2,25 % av TOC biodegraderbart, 5 års halveringstid) helt opp til 100 liter metan (1 atm) per m² per døgn (100 % av TOC biodegraderbart, 2 års halveringstid). Det siste høye tallet er mer av teoretisk enn av praktisk interesse og resultatene av en slik studie må ikke benyttes som grunnlag for å vurdere reelle rater.

Gassdannelse i flisavsetninger i Oslofjorden - en teoretisk betraktning

I en betraktning om gassdannelse i flisavsetninger under det nye operabygget i Oslo påpeker Lars Bakken i en uttalelse til NGI (2001) at tilgangen på oksygen er svært avgjørende for nedbrytningshastigheten av flis i sjøsedimenter, men at dette ikke innebærer at anaerobitet gir fullstendig preservering. En gradvis nedbrytning av struktur vil skje uansett; cellulose og hemicellulose

nedbrytes selektivt, mens ligninandelen av gjenværende trestruktur øker. Lignin er imidlertid heller ikke preservert under anaerobe forhold. Han påpeker videre at det er stor variasjon i nedbrytningshastigheten i marine sedimenter, uten at man har funnet klare årsaker til denne variasjonen. Han anslår en nedbrytningshastighet på 0,1 til 1,0 promille per år av flismasser i fjordsedimenter i Oslo, noe som i så fall ville innebære en gassproduksjon på 1 - 10 liter per m² per år i 5 meter dype sedimenter, men han påpeker samtidig at fysiske forstyrrelser og en eventuell temperaturøkning vil kunne føre til langt større gassmengder.

CRIMA-prosjektet - Metanutslipp fra Svartehavet

EU-prosjektet CRIMA (Contribution of high-intensity gas seeps in the Black Sea to Methane Emission to the Atmosphere) skal gi et estimat på de kraftige gasstilførslene til atmosfæren fra Svartehavet. Lekkasje av småbobler eller større metanutbrudd på bunnen av Svartehavet kan danne store metanbobler som kan gi metanutslipp direkte til atmosfæren. I dette prosjektet studeres betydningen av metangasshydrater i sjøbunnen (se under) på gassutlekkingen, boblenes passasje gjennom vannmassene og mange forskjellige fysiske, kjemiske og mikrobiologiske aspekter ved disse metanutslippene.

Metangasshydrater

Ved lav temperatur og høyt trykk vil metan kunne danne islignende gasshydrater. Metangasshydrater finnes i sedimentene langs kontinentalsoklene på hele kloden hvor høy planktonproduksjon og høy sedimentasjon har gitt mye organisk materiale som har dannet grunnlag for mikrobiologisk metan og CO₂-produksjon. Tilsvarende finner vi mye i Svartehavet, Det kaspiske hav, Middelhavet og i Baikalsjøen. Hydratene finnes for det meste flere hundre meter under bunnens overflate, på mer enn 500 meters havdyp eller i permafrost områder. Det er stor usikkerhet rundt dannelsen av disse gasshydratene som i tillegg til metan også kan inneholde sulfid og CO₂. Man anslår at de totale mengdene karbon som er bundet som metangasshydrater i sjøsedimentene overstiger mengden karbon bundet til fossile brensler (kull, olje og naturgass), jord, torv og biosfæren til sammen (IFM GEOMAR, 2005).

Undersjøiske gass- og væskeutstrømninger - dannelse av "pockmarks"

Ved bruk av moderne sonarutstyr har utbredelsen av "pockmarks" og havbunnens månelandskap i visse områder blitt alment kjent. Pockmarks i en størrelse fra 1 til 10 meters bredde og mindre enn 0,6 meters dybde og opp til store pockmarks på 700 meters bredde og opp til 45 meters dybde er kjent i de fleste hav og innsjøer. Bare et fåtall av disse er aktivt "boblende" (Hovland et al., 2002). De dannes av undersjøiske gass- og væskeutstrømninger fra havbunnen som kan forstyrre sedimentoverflaten betydelig (Hovland et al., 2005). Dette forutsetter ansamling av større mengder gass over lang tid som kan være samlet opp fra dypere sedimentlag enn det som er antropogent påvirket. Det finnes en rekke eksempler på slike pockmarks på sjøbunnen, også i Norskehavet (Hovland, 2003 og Hovland et al., 2005). S.M. Karisiddaiah og M. Veerayya(2002) observerte pockmarks og gassutstrømning ved 20 - 50 meters, 60 - 75 meters og 170 - 260 meters dyp på kontinentalsokkelen utenfor India. De typiske pockmarks her hadde 80 - 130 meters diameter og var bare 0,75 til 2,5 meter dype. De forklarer fenomene med utslipp av biogen gass forårsaket av sedimenter rike på organisk materiale eller dypt dannet termogen gass.

J.T. Kelly et al. (1994) observerte pockmarks på sjøbunnen i mange estuarie-områder i western Gulf of Maine. I Belfast Bay ble det observert opp til 160 pockmarks per kvadratkilometer, med en diameter på opp til 350 meter og 35 meters dybde. De hevder at pockmarks er forårsaket av biologisk dannet metan og/eller porevann, og at de er langt større enn de som er forårsaket av termogent gassutslipp. De foreslår at de er dannet ved katastrofer (jordskjelv, tsunamier eller stormer) eller sakte over tusner av år.

Pockmarks finner vi også i norske fjorder, og i forbindelse med NGU's kartlegging av Oslofjorden ble dette påvist også her (A. Lepland et al., 2005). De skyldes sannsynligvis lekkasjer av grunnvann eller gass. Gropene er ofte flere titalls meter i diameter og opp til sju meter dype. Under kartleggingen av Ullsfjorden i Troms har man også funnet et stort antall groper og registrert akustiske signaler som kan tyde på store mengder gass i sedimentene (L. Plassen og T.O. Vorren, 2003).

I forbindelse med etableringen av dypvannsdeponiet i Oslofjorden gjorde SFT en vurdering av om fordypningen utenfor Malmøykalven kunne bestå av en rekke "pockmarks", men konkluderte med at dette ikke var tilfelle her (A. Pettersen, A. Hauge og T. Løken (2005).

Ferskvannssedimenter - noen eksempler

Fra ferskvannssediment med levende planter og mye organisk materiale ble det målt $2 - 7 \text{ mg m}^{-2} \text{time}^{-1}$ CH_4 utgassing (Heilman og Charlton, 2001). Dette tilsvarer $25 - 85 \text{ l m}^{-2} \text{år}^{-1}$ utgassing. Fra sediment i Lake Postilampi ble det målt opp til $150 \text{ ml m}^{-2} \text{dag}^{-1}$ som tilsvarer $55 \text{ l m}^{-2} \text{år}^{-1}$ (Huttunen, 2001).

Kesteren et al (2002) rapporterte metangassproduksjon på $0,033 \text{ l år}^{-1} \text{ kg ts}^{-1}$ fra ferskvannsedimenter ved 20°C . Fra en sedimentsøyle på 1 m tykkelse og vanninnhold på 100% av ts gir dette en metanproduksjon på $23 \text{ l m}^{-2} \text{år}^{-1}$. Costello et al (2002) fant at det var lite eller ingen gassproduksjonen i de sedimentene de studerte ved temperaturer lavere enn 13°C . De konkluderte med at grensen for start av biologisk metandannelse her var mellom 13 og 16°C . I ferskvannsedimenter som i disse studiene, gjør sannsynligvis høy temperatur og fravær av sulfat at metanproduksjonen kan være sterk og reoksidasjonen av metan i sedimentenes overflate er liten, slik at utslippene av fri gass kan bli høye.

Metandannelse i deponert organisk materiale på land

SFT har gjort et omfattende arbeid for å få en oversikt over utslippene av metan fra deponert organisk materiale på land (SFT, TA-2079/2005). Som det her påpekes, så er om lag 90% av det nedbrytbare materiale cellulose og hemicellulose som ved fullstendig mineralisering gir 50% CH_4 og 50% CO_2 , i likhet med andre karbohydrater. Her opererer man med en halveringstid på tre og på tekstiler på 10,5 år, papir på 8,4 år og matavfall på 2,8 år. Man skal være oppmerksom på at temperaturene her gjerne er høyere enn de vi finner i mange sjøsedimenter i norske farvann. De fysiske og de kjemiske betingelsene og sammensetningen av det organiske materialet vil selvsagt også være svært forskjellig i et deponi på land og i sjøsedimenter, noe som innebærer at disse tallene ikke vil være overførbare.

————— ————— —————

Som det fremgår av det ovenstående, så er dannelse av fri metangass som danner "flattrykte bobler" i naturlige sjøsedimenter, et svært utbredt fenomen. Gassdannelsen forekommer under metan-sulfat omdannelsessonen, gjerne fra 0,5 – 2 meter under sjøbunnens overflate og videre nedover i sedimentene. Metanbobler i sedimentene vil vanligvis kunne påvises ved bruk av akustiske metoder.

Sammensetningen av det organiske materialet i sedimentene er vanligvis ikke vektlagt når dannelsen av metanbobler har vært studert. Et innhold av TOC i størrelsesorden 4 – 5 % kan imidlertid virke typisk, selv om det har vært gjort observasjoner av gassbobler i sedimenter med TOC verdier helt ned til 0,3%. Et høyere innhold av organisk materiale vil fremme bobledannelsen ytterligere og typiske "gassy sediments" har hatt TOC-verdier i størrelsesorden på 10%. Også sedimentenes partikkelfordeling og permeabilitet vil være av betydning. En sjøbunn med et stort innhold av fri metangass vil sannsynligvis være mindre stabil, og vil på sikt også kanskje kunne få dannet "pockmarks" som kan skyldes oppstrømning av gass fra sedimentene og en sammensynkning av sedimentoverflaten. Dette er imidlertid foreløpig relativt lite studerte fenomener og slik sjøbunns stabilitet over tid kan således være vanskelig å forutsi.

Enkelte av studiene påpeker at metanproduksjonen er svært temperaturavhengig og at aktiviteten synker kraftig ved temperaturer under 10 - 13 °C. Mikroorganismer tilpasser seg imidlertid forskjellige betingelser. Man kan derfor ikke trekke direkte slutninger om hastigheten på metandannelsen i et sediment tilpasset lave temperaturer basert på observasjoner i andre sedimenter tilpasset store temperaturvariasjoner og høyere temperaturer. Informasjon om utgassing av biogen gass også på større vandyp viser at det fremdeles kan dannes metan ved lavere temperaturer, men sannsynligvis med lavere hastighet enn det som er målt ved 15 - 30 °C. I norske farvann vil vannmassene dypere enn 15 - 20 m vandyp ha en forholdsvis konstant temperatur < 15 °C (ofte < 10 °C), og vi vil forvente en lavere hastighet på metanproduksjonen enn ved høyere temperaturer.

3.3.2 Deponerte sedimenter

Dannelse av metanbobler i sediment fra deponiet i Ketelmeer i Nederland ble studert av Kestern og Kessel (2002). De konkluderte med at det ville ta mer enn 30 år å danne bobler større enn noen cm. Deponiet ble likevel bygget med ekstra kapasitet for å ta hensyn til usikkerhet omkring hvor mye gass som ville dannes i sedimentene.

Sills og Gonzales (2001) målte produksjon av fri gass i laboratorieforsøk i en kolonne med forurenset sediment fra Slufter sedimentdeponi i Nederland. Ved 10 °C ble det ikke observert dannelse av fri gass, men ved å øke temperaturen til 30 °C ble det initiert en intensiv gassproduksjon i sedimentet (0,15 - 0,3 l år⁻¹ kg ts⁻¹). Fra en sedimentsøyle på 1 m tykkelse og vanninnhold på 100% av ts gir dette en metanproduksjon på 100 - 200 l m⁻² år⁻¹. Utgassing fra sedimentet fjernet effektivt den produserte gassen slik at denne ikke bygget seg opp i sedimentet.

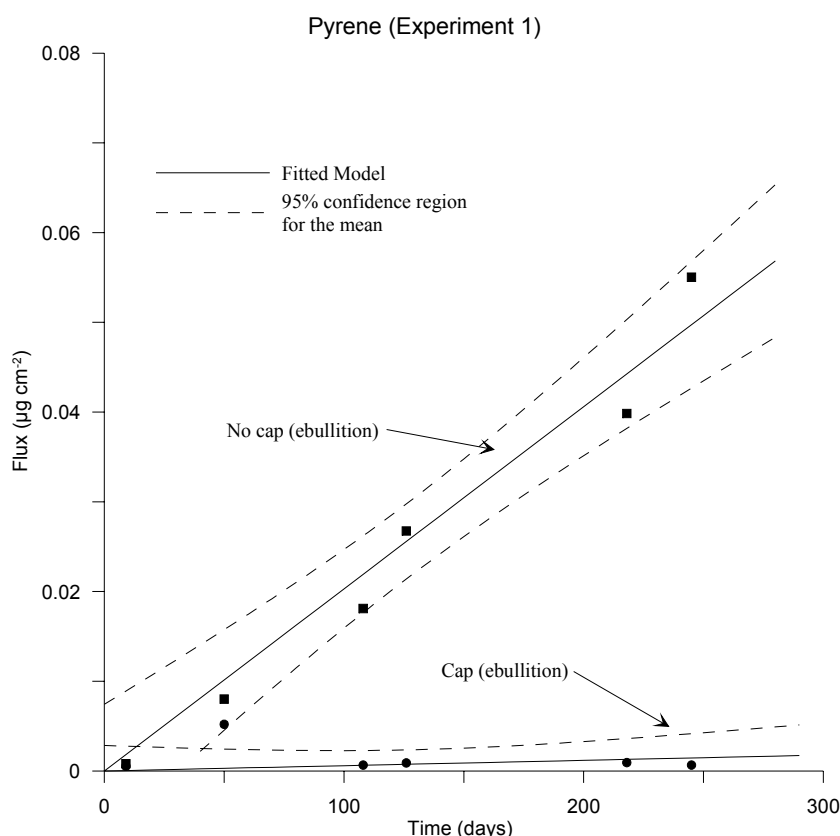
Wausau Bow Lake in Wisconsin, USA ble i 1997 dekket til med duk og sand. Her ble det observert at metangass løftet deler av duken opp i midten (white paper No. 6B 2002). Dette er også et eksempel fra en mindre ferskvannssjø (Oxbow lake) der det sannsynligvis er mye ferskt organisk materiale, lite sulfat og betydelige temperatursvingninger som kan gi høy metangassproduksjon. Denne erfaringen viser imidlertid at det er viktig å vurdere potensialet for gassproduksjon ved bruk av tette masser eller geotekstil som tildekking.

3.4 Effekt av utgassing på spredning av miljøfarlige stoffer

Mye av miljøgiftene langs norskekysten utgjøres av tungmetaller, oljeforbindelser, tjærestoffer, tinnorganiske stoffer og klorerte og bromerte forbindelser. Utstrømming av metangass fra forurensede sedimenter kan være en transportmekanisme for slike miljøfarlige stoffer fra sedimentet og til vannmassene over. Utgassing fra forurenset sediment kan transportere miljøfarlige stoffer med partikler og organisk materiale som følger med overflathinnen på gassboblen eller også i gassfase i selve boblen. Utgassing kan også føre til økt transport av miljøfarlige stoffer ut av sedimentet ved at bevegelsen til boblene skaper bevegelse i porevannet og dermed øker den effektive diffusjonshastigheten.

I de områdene der gassutstrømming har stor betydning kan spredning og risiko knyttet til sedimentet være noe underestimert hvis denne mekanismen ikke er tatt med i risikovurdering av området. Det er sannsynlig at det er noe utgassing fra forurensede sedimenter med høyt organisk innhold i norske havner og fjorder. Det er likevel i dag ikke kjent at det har vært utgassing av større mengder gass fra slike sedimenter.

Dokter (2005) målte PAH-transport fra sedimenter med og uten utgassing av biogen gass i liten laboratorieskala. Han studerte også effekten av tildekking på sedimentet. Han fant at transport av PAH fra sedimentet med utgassing var 1,5 - 2,4 ganger høyere enn diffusjonstransporten fra sediment uten utgassing. Tildekking med bare 1 cm sandig materiale reduserte transporten av pyren med en faktor på om lag 20 fra sediment med utgassing i disse småskalaforøkene (se figur 2).



Figur 2. Transport av PAH fra sediment med utgassing, med og uten tildekking med 1 cm sandig materiale - forsøk gjort i liten laboratorieskala (L. Dokter, 2005).

Stryker Bay i Minnesota er en bukt på 14 hektar og med en dybde på bare 1,5 meter. Den har om lag 128.000 m³ med finpartikulært sediment sterkt forurensset med NAPL (Non-aqueous Phase Liquid, ren organisk fase), og inneholder om lag 35.000 mg PAH per kg. I en del av bukta er det observert gassbobler fra sedimentene og dannelse av en tynn "oljefilm" på overflaten. Det var her en nøye sammenheng mellom gassbobledannelsen og temperaturen, og utgassing foregikk vanligvis episodisk og i tilknytning til lav vannstand. Et formål med undersøkelsene var å bestemme om PAH ble transportert med boblene, og om denne PAH stammet fra NAPL eller fra kontaminerte sedimenter trukket opp med boblene. Resultatene tydet på at den sterke transporten av PAH med boblene i hovedsak var knyttet til PAH assosiert med sedimenter som ble transportert sammen med boblene. I mindre pilotforsøk med prøver av sedimentene viste at en tildekking med 90 cm med fin til medium sand, fin sand eller fin sand med organisk materiale alle var effektive filtre for materiale transportert med boblene, og at et overskudd av organisk materiale i det øverste sedimentlaget rett under cappingen hindret løst PAH i å komme inn i cappingen (H.H.Huls og Michael Costello, 2005).

Man skal være oppmerksom på at begge disse erfaringene med effekt av tildekking bygger på laboratorieforsøk. Det er viktig at man skaffer erfaring med hvordan tildekking eventuelt kan hindre medtransport av miljøfarlige stoffer med biogen gasstransport under naturlige betingelser, hvilke krav stilles til tildekkingslaget og hvordan vil effekten være over tid?

3.5 Metoder for å vurdere potensiale for metandannelse

Som det fremgår av litteraturstudien, så vil metan ikke dannes i de aller øverste lagene av de marine sedimentene hvor det er tilgang på oksidasjonsmidler som oksygen og sulfat. I disse øverste lagene vil tvert i mot metan som diffunderer opp fra dypere lag, kunne oksideres.

Hvor langt sulfat vil kunne trenge ned i sedimentene vil være avhengig av sedimentenes innhold av organisk nedbrytbart materiale som vil medføre at sulfat som trenger ned vil brukes opp. Sedimentenes porøsitet og diffusjonskoeffisienten for sulfat vil også ha betydning. Likeledes temperaturen som vil kunne påvirke både diffusjonskoeffisienten og nedbrytningshastigheten. Ut i fra enkelte undersøkelser ser det imidlertid ut til at vi snakker om variasjoner innen de 2 øverste meterene av sedimentene, ofte bare innen de øverste 50 cm (G. D. Floodgate et al., 1984; Douglas O. Mountfort og Rodney A. Asher, 1981; Trine R. Thomsen, Kai Finster og Niels B. Ramsing, 2001).

Potensialet for metandannelse i sjøsedimentene ligger altså under det sulfatholdige sjiktet. Det er først og fremst i sedimenter med en større tykkelse enn noen meter, og dersom dannelse av fri metangass vil kunne være et problem, at det er nødvendig å undersøke potensialet for metandannelse. Eksempler på dette kan være tildekking av svært tykke sedimentlag hvor det er viktig å vurdere tildekkingsmassenes permeabilitet og effekt ved drenasje av gass fra sedimentet, eller ved deponering av sedimenter på sjøbunnen.

I det følgende er det kort skissert ulike metoder som kan være aktuelle med hensyn på å få et inntrykk av potensiale for dannelse av metan. Metodene er grovt inndelt i kjemiske, biologiske og akustiske analysemetoder.

3.5.1 Kjemiske analysemetoder

Totalt organisk karbon - TOC

Metoden er basert på en termisk oksidasjon (forbrenning) av prøvematerialet etter at uorganisk karbon (karbonater) er fjernet ved en syrebehandling. Metoden har den svakhet at de fleste typer organiske forbindelser registreres, både de tungt nedbrytbare og lett nedbrytbare forbindelser som lett omdannes til metan. I den litteraturen vi har vært gjennom, er det organiske materialet i marine sedimenter ofte oppgitt som TOC. Dette innebærer at metoden kan bygge på et relativt omfattende erfaringsmateriale. Vi har imidlertid ikke funnet en systematisk oversikt over korrelasjonen mellom TOC i marine sedimenter, og metanpotensialet. Dannelse av fri metan er registrert i sedimenter med et TOC-innhold på under 1% (0,3%) (T. Laier et al., 2005), mange målte verdier hvor fri metangass er registrert ligger i området 1 - 10 % TOC (T. Laier et al., 2005; Heyer og Berger, 2000). De svært gassholdige sedimentene i Eckernförde Bay (H.G. Brandes, 1999) hadde et organisk innhold på hele 11,2 vektprosent.

Kjemisk oksygenforbruk COD - Chemical oxygen demand (Kjemisk oksygenforbruk - KOF)

I stedet for en total termisk oksidasjon benyttes her kjemisk oksidasjon ved bruk av permanganat eller chromat. Dette er en vanlig metode ved undersøkelser av innholdet av organisk materiale i renseanlegg, i sigevann fra deponier etc., men vi har ikke sett dette i forbindelse med karakterisering av mengde organisk materiale i sjøsedimenter relatert til metandannelse.

Løst organisk materiale - DOC (Dissolved organic carbon)

DOC tilsvarer totalt organisk carbon i vannløslig fraksjon. G.D. Floodgate et al. (1984) benyttet dette i sine studier av dannelse av metanbobler i Holyhead harbour, hvor de påviste om lag 30 mg DOC i den øverste meteren av sedimentlaget.

Lett nedbrytbart substrat - VOC -(Volatile organic carbon)

Metandannende bakterier kan direkte benytte lett nedbrytbart karbon og innholdet av VOC (Volatile organic carbon) er et relativt direkte mål for det umiddelbare metanpotensialet. Dette benyttes for eksempel gjerne i forbindelse med metanproduksjon i biogassanlegg. G.D. Floodgate et al. (1984) benyttet dette i sine studier av dannelse av metanbobler i Holyhead harbour. VOC var i disse studiene under 30 mg per liter i den øverste meteren av sedimentlaget, men økte til 150 mg per liter på 1 meters dyp.

Pyrolyse - Rock Eval

Oen et al. (2006) målte oksidasjon av organisk materiale som funksjon av temperatur mellom 200 °C og 850 °C med en metode kalt Rock Eval. Metoden kan også brukes til å studere nedbrytning av organisk materiale uten oksygen (pyrolyse). Denne metoden gir samtidig bestemmelse av TOC og en karakterisering av materialet med hensyn på hvor lett termisk nedbrytbart det er. Dersom det finnes en korrelasjon mellom resultater fra denne analysen og biologisk nedbrytbarhet og metandannelse av forskjellige organiske materialer, kan Rock Eval metoden benyttes til rask karakterisering av nedbrytbarhet. Dette krever imidlertid at metoden kalibreres ved testing av aktuelle sedimenter ved relevante temperaturer.

Spesielle kjemiske analyser

Sammensetningen av det organiske karbonet vil variere sterkt, avhengig av hvordan sedimentene har blitt dannet. Eksempelvis nevner N. Hartog et al. (2004) at de i grunne aquifere sedimenter med marine opprinnelse fant lignin-derivater og langkjedete alkaner med et opphav i terrestriske planter, men også et innslag av hopanoider og iso- og anteiso- C_{15} og C_{17} fettsyrer fra bakteriell biomasse. De benyttet flash pyrolyse-gas kromatografi/massespektrometri i sine kjemiske analyser. I andre arbeider har man lagt spesiell vekt på å påvise spesielle restprodukter etter alger, soppspor eller annet organisk materiale. Dersom man skal foreta spesielle analyser av sedimenter, må de tilpasses det man kjenner til om sedimentenes forhistorie. Er det ferske sedimenter som skyldes utslipp fra kloakk, fra treforedlingsindustri eller annen industri? Dette er en mulig årsak til at man i de fleste tilfeller har forenklet dette til å bruke TOC som felles nevner.

3.5.2 Biologiske analysemetoder

I motsetning til kjemiske analyser, kan biologiske analysemetoder gi et mer direkte mål for biologisk nedbrytbarhet av organisk materiale. Siden aerob nedbrytning av organisk materiale vanligvis skjer langt raskere enn anaerobe prosesser, benyttes gjerne aerobe nedbrytbarhetstester som et indirekte mål for metanpotensiale. Man skal imidlertid være oppmerksom på at enkelte stoffer brytes effektivt ned aerobt, men kan være tilnærmet stabilt under metanogene betingelser ved fravær av et hvert oksidasjonsmiddel. Dette gjelder for eksempel reduserte forbindelser som olje og PAH.

Biologisk oksygenforbruk - BOD

I enkelte arbeider har man ønsket å se på hvor stor andel av % TOC som er biologisk degraderbart. I forbindelse med risikovurderingen ved behandling av sedimentene i Yau Tong Bay i Hong Kong (Yau Tong Bay Development EIA Study, 2001) benyttet de såkalt Sediment Oxygen Demand (SOD) som en tilpasset metode for å måle BOD. SOD ble målt til 951 mg/kg i sedimenter som hadde et TOC-innhold på 2,7%.

N. Hartog et al. (2004) påviste at det som ble omtalt som mere degraderte organiske materialer, viste en lavere aerob mikrobiell omsetning (2 - 6%) enn den de fant i mindre omsatte sedimenter (9 - 14%).

I deres arbeid ble ikke metanpotensialet vurdert, bare det aerobe nedbrytningspotensialet.

Ved bruk av BOD som et indirekte mål for metanpotensialet vil vi anbefale at man benytter lang tids inkubering, for eksempel 60 døgn, og at inkubasjonssystemene er tilpasset en så lang inkubering. BOD undersøkelser foregår vanligvis over 5 eller 7 døgn, og er da et mål for lett omsettelig organisk materiale.

Metandannelse

Metankonsentrasjonen i sedimentprøver og utgassingene fra sedimenter er undersøkt i mange arbeider. Selve analysene er utført etter ulike standard laboratoriemetoder for metanalyse med ulike tilpasninger.

Å karakterisere sedimentprøver ved å måle metandannelsen over tid ved bruk av GC eller andre deteksjonssystemer, gir et direkte mål for korttidsproduksjonen av metan. Dette gir imidlertid ikke et mål for det absolutte metanpotensialet i prøven.

Sulfatforbruk

Etter at oksygenet er brukt opp, og før metandannelsen kommer i gang, vil oksydasjon av organisk materiale i sjøsedimenter i hovedsak skje ved en reduksjon av sulfat til sulfid. Sulfat er vanligvis løslig i sjøvann, og omsetningen kan benyttes som et egnet mål for anaerob omsetning av organisk materiale i sjøsedimenter. Hastigheten dette skjer ved vil kunne gi en indikasjon på forventet hastighet på den etterfølgende metandannelsen, og også kunne gi en indikasjon på når den eventuelt vil komme i gang. Metoden kan være særlig egnet ved overvåkning av nylig etablerte sjødeponier *in situ*. Ved å følge omsetningen av sulfat i forskjellige dyp, vil man relativt tidlig kunne få et inntrykk av både om, og eventuelt når metandannelse vil kunne komme i gang, og med hvilken hastighet man kan forvente at eventuell metandannelse vil kunne ha i forskjellige dyp.

Påvisning av mikroorganismer

I enkelte arbeider har man karakterisert den mikrobiologiske floraen, enten ved bruk av dyrkingsteknikker eller ved DNA-teknikker. Trine R. Thomsen et al. (2001) brukte metoder for å karakterisere den mikrobiologiske floraen, ved sine studier av metanoksidasjonslaget. Påvisning av mikroorganismer vil imidlertid alltid være et indirekte mål for mikrobiologisk aktivitet, siden mange bakterier kan være "dormende", og enkelte kan være vanskelig å påvise eller å kvantifisere.

3.5.3 Akustiske metoder

Akustiske metoder kan være egnet til å undersøke forekomsten av metanbobler i sedimenter, og har vært benyttet i mange sammenhenger (G. D. Floodgate et al., 1984; Trine R. Thomsen et al., 2001; T. Laier et al., 2005; M. D. Richardson og A. M. Davis, 1998). Dersom man finner metanbobler ved en sedimentdybde på under 2 meter, tyder dette på at man har et potensiale for metandannelse i disse sedimentene som er høyere enn det som fjernes ved diffusjon. Det er mulig at metoden også vil kunne være egnet for overvåkning av tildekkede sedimenter etter at man har gjennomført tiltak. Dette vil sannsynligvis være avhengig av "den akustiske tettheten" i tildekkingslaget.

Som det fremgår av det ovenstående, så har vi per i dag ikke funnet en felles metode som har vært anvendt for å undersøke, og kunne forutsi potensialet for metandannelse i sjøsedimenter. Flere forskjellige metoder med ulike tilnærminger kan være aktuelle. Samtidig har undersøkelsen vist at

det er et behov for å kunne forutsi dette potensialet i forbindelse med visse tiltak for behandling av forurensede sjøsedimenter. En kombinasjon av enkelte av de nevnte metodene burde være et godt utgangspunkt for å etablere og til en viss grad standardisere slik metodikk.

4. Konklusjoner og anbefalinger

Nedenfor er de viktigste resultatene og konklusjonene fra dette litteraturstudiet oppsummert punktvis. Det er også gitt anbefalinger om hvordan resultatene kan brukes i forhold til risikovurdering og planlegging av tiltak i forurensede sedimenter. Avslutningsvis er det gitt noen anbefalinger om tema der det er avklart et behov for videre forskning og utvikling. Det bør presiseres at dette er et innledende studie og at enkelte punkter bør utdypes og enkelte konklusjoner og anbefalinger kan måtte revurderes på grunnlag av mere inngående studier. Sett i lys av de tiltak som allerede er satt i gang, og den aktiviteten som forventes å bli satt i gang i nær framtid, bør denne typen studier prioriteres.

4.1 Konklusjoner

- Resultatene av litteraturstudien viser at dannelsen av metanbobler og utstrømning av metangass fra naturlige sjøsedimenter er et utbredt fenomen som vi også må forvente i norske farvann. Siden sulfat og til en viss grad oksygen trekker inn i de øverste lagene av sedimentene vil sulfatreduksjon erstatte metandannelse her. I tillegg vil metan som kommer nedenfra kunne oksideres. Slik gassdannelse skjer således vanligvis først 0,5 til 2 meter under sjøbunnens overflate, og helst der sedimentenes tykkelse er stor og innholdet av organisk materiale er relativt høyt. Metanbobler er registrert i sedimenter helt ned til under 1 % TOC, mens organiske sedimenter med et TOC-innhold på i størrelsesorden 10 % vil være svært utsatt ("gassy sediments"). Høyere temperaturer, for eksempel på grunt vann, vil kunne fremme metandannelsen ytterligere.
- Bevegelse av metan kan skje ved diffusjon eller ved direkte bevegelse av bobler i bløte sedimenter. I fastere sedimenter kan gass bevege seg i sprekker i sedimentene og komme opp fra bunnen på spesielle steder. Dannelse av pockmarks, kratere på sjøbunnen, kan ha sitt opphav i oppstrømning av vann/grunnvann eller av gass. Pockmarks er kjent fra flere norske fjorder.
- Utgassing fra forurensede sedimenter kan gi økt transport av miljøfarlige stoffer og effekten av denne mekanismen kan være av betydning for risikovurdering av sedimenter. I enkelte laboratorieforsøk og mindre pilotforsøk er det påvist at slik transport kan hemmes ved bruk av tildekking. Det er behov for å studere dette under realistiske betingelser over lengre tid.
- Ved en teoretisk betraktning konkluderes det med at diffusjon og oksidasjon av metan i den øverste meteren av sedimentet kan fjerne i størrelsesorden 10 liter metan per år. Dette er i mange sammenhenger tilstrekkelig til å fjerne metan her. Under dette laget vil diffusjonen være langt lavere og oksidasjonen fraværende. Dette innebærer at det da vil kunne akkumuleres metan i form av bobler og det vil kunne skje utstrømning av gass gjennom sedimentoverflaten slik det er observert.

4.2 Anbefalinger knyttet til tiltak i forurensede sedimenter

- Spredning av miljøfarlige stoffer og effekt av tildekking ved utgassing fra sedimenter bør evalueres ved tiltak i sedimenter med høyt TOC-innhold og stor mektighet.
- Det er særlig viktig å evaluere effekten av gass dersom det benyttes tildekking med tette materialer.
- Sjøbunn som skal benyttes som sted for sjødeponi, bør på forhånd undersøkes for fri gassdannelse og forekomsten av eventuelle pockmarks bør klarlegges.

- Ved mudring av sedimenter mettet med gass bør man være oppmerksom på eventuelle gassutslipp, både sett ut fra et HMS-perspektiv og med hensyn til spredning av miljøgifter.

4.3 anbefalinger om videre forskning og utvikling på tema

- Det er behov for større kunnskap om hastigheten til de mikrobiologiske prosessene som danner metan i forskjellige dyp i sjøsedimenter - hvilken rolle spiller eksempelvis temperaturen inn i norske sedimenter, og hva betyr sammensetningen og nedbrytningsgraden av det organiske materialet i sedimentene? Likeledes er det behov for å utrede omfanget og hastigheten av oksidasjonen som fjerner dannet metan i de øverste sedimentlagene. Tar det lang tid å etablere et slikt lag når ny sedimentoverflate etableres?
- Videre er det behov for å utvikle egnet metodikk og modeller som med større sikkerhet kan forutsi om dannelse av metan kan være et problem i forbindelse med deponering og tildekking av forurensede sedimenter.

Referanser

Anderson, A. L. og L. D. Hampton, 1980. Acoustics of gas-bearing sediments 1. Background. Journal of the Acoustical Society of America. 67, side 1865 - 1889.

Angelidaki, I., L. Ellegaard og B. Ahring, 2003. Applications of the anaerobic digestion process. I: "Biomethanation II", red. Birgitte K. Ahring, Advances in Biochemical engineering/Biotechnology 82, ISBN 3-540-44321-5

Atlas, Ronald M. og Richard Bartha, 1981. "Microbial ecology - Fundamentals and applications". Addison-Wesley Series, ISBN 0-201-00051-2

Bakken, Lars, 2001. Om mikrobiell nedbrytning og gassdannelse i flismasser under det nye operabygget. Rapport til NGI, 16. mars 2001.

Boetius A, Ravensschlag K, Schubert CJ, Rickert D, Widdel F, Gieseke A, Amann R, Jorgensen BB, Witte U, Pfannkuche O, 2000. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. [Nature 5;407\(6804\):623-6.](#)

Boetius A, Suess E, 2004. Hydrate Ridge: a natural laboratory for the study of microbial life fueled by methane from near-surface gas hydrates. Chemical Geology 205 (3-4): 291-310.

Brandes, H.G., 1999. Predicted and measured geotechnical properties of gas-charged sediments. International Journal of Offshore and Polar Engineering, vol. 9, nr. 3.

Bredholt S, Linjordet R., 1992. Decomposition of organic matter under fish farms. The importance of sulphate-reducing and methane producing bacteria in the mineralization of feed loss and faeces on the sea floor. Doctor scientiarum theses, Agricultural University of Norway. ISSN 0802-3220/ISBN 82-575-0152-2.

Brown, J., Colling, A., Park, D., Phillips, J., Rothery, D., and Wright, J., 1989. Seawater: its composition, properties and behaviour. Bearman (Ed.) Open University, Keynes and Pergamon Press, Oxford. Berner, R.A. 1980. Early diagenesis A Theoretical Approach. Princeton University Press. Princeton N.J., USA

Di Toro DM., 2001. Sediment Flux Modeling. John Wiley, New York.

Dokter, L., 2005. Capping of Contaminated Marine Sediments Ebullition of Biogenic Gas and its Impact on the Flux of PAH. Master thesis. University of Oslo

Ervik A, Aure J., 1987. Forurensning Marin Akvakultur. Frisk fisk. Programgruppen "Frisk Fisk" NFFR, NLVF.

Fleischer P, Orsi TH, Richardson MD, Anderson AL, 2001. Geo-Marine Letters 21 (2): 103-122

Floodgate, G.D., G.W. Jones og M.R. Yarrington, 1986. Chemical and microbiological aspects of acoustically turbid sediments. IFREMER, Actes de Colloques, 3, side 35 - 42.

Gottschalk, Gerhard, 1985. "Bacterial metabolism", Springer Series in Microbiology, ISBN 3-540-96153-4

Hartog, N., P.F.van Bergen, J.W. de Leeuw og J. Griffioen, 2004. Reactivity of organic matter in aquifer sediments: Geological and geochemical controls.

Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 68, Nr. 6, side 1281 - 1292.

Heilman, M.A. and Carlton R.G., 2001. Ebullitive release of lacunar gases from floral spikes of *Potamogeton angustifolius* and *Potamogeton amplifolius*: effects on plant aeration and sediment CH₄ flux. *Aquatic Botany*. 71. 19-33.

Heyer, J. and Berger, U., 2000. Methane Emission from the Coastal Area in the Southern Baltic Sea *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 51, 13-30.

Hovland, M., 2003. Geomorphological, geophysical, and geochemical evidence of fluid flow through the seabed. *Journal of Geochemical Exploration*, 78-79, 287-291.

Hovland, M., J.V. Gardner og A.G. Judd, 2002. The significance of pockmarks to understanding fluid flow processes and geohazards. *Geofluids* 2 (2): side 127 - 136.

Hovland, M., Svensen, H., Forsberg, C.F., Johansen, H., Fichler, C., Fosså, J.H., Jonsson, R., Rueslåtten, H., 2005. Complex pockmarks with carbonate-ridges off mid-Norway: Products of sediment degassing. *Marine Geology*, 218, 191- 206

Huls, H.H. og M. Costello, 2005. Gas, NAPL and PAH flux assessment in sediments
Internett < <http://www.serviceenv.com/Web2005/Docs/Paper55byHuls.pdf>> lesedato 25.07.2006.

Huttunen, J.T., Lappalainen, K.M., Saarijarvi, E., Vaisanen, T., Pertti J. and Martikainen. P.J., 2001. A novel sediment gas sampler and a subsurface gas collector used for measurement of the ebullition of methane and carbon dioxide from a eutrophied lake.
The Science of the Total Environment. 266. 153-158

IFM GEOMAR, 2005. http://www.ifm-geomar.de/index.php?id=gh_energy&L=1, lesedato 28.07-2006

Jørgensen, B.B., A. Weber og J. Zophi, 2001. Sulfate reduction and anaerobic methane oxidation in Black Sea sediments. *Deep-Sea Res.*, 48, side 2097 - 2120.

Judd, A., Davies, G., Wilson, J., Holmes, R., Baron, G. and Bryden, I., 1997. Contributions to atmospheric methane by natural seepages on the UK continental shelf. *Marine Geology* 137 165-189.

Kasten, S. og B.B. Jørgensen, 2000. Sulfate reduction in marine sediments. I: "Marine Geochemistry", Red. H.D. Schulz og M. Zabel, Springer. side 263 - 282.

Karisiddaiah, S.M. og M. Veerayya, 2002. Occurrence of pockmarks and gas seepages along the central western continental margin of India. *Current Science* 82 (1), side 52 - 57.

Kelly, J.T., S.M. Dickson, D.F. Belknap, W.A. Barnhardt og M. Henderson, 1994. Giant sea-bed pockmarks - evidence for gas escape from belfast bay, *Maine Geology* 22 (1), side 59 - 62.

Kesteren, W.G.M. van; Kessel, T. van, 2002. Gas bubble nucleation and growth in cohesive sediments, Elsevier, *Proceedings in Marine Science*, 5, *Fine sediment dynamics in the marine environment*, Eds.: Winterwerp, J.C.; Kranenburg, C., pp. 329-341.

Kesteren, W.G.M. van., Kessel, T. van. & Costello, M.J., 2002. Capping of Contaminated Soft Cohesive Sediment Bed in Stryker Bay, Minnesota, In: Winterwerp, J.C. & Kranenburg, C., eds. *Fine Sediment Marine Dynamics in the Marine Environment*, USA, Elsevier

Laier, T., J.B. Jensen og H. Lykke-Andersen, 2005. Contour map of free gas in sediments of the Skagerak - Baltic Sea region. *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 7, 05324.

- Lepland, A., R. Bøe, H. Olsen, Aa. Lepland og O. Totland, 2005. Bunntype og sedimentmektigheter i området mellom Aker Brygge og Ormøya, Indre Oslofjord. NGU-rapport nr. 2005.087, ISSN 0800-3416.
- Lovley, D.R., D.F. Dwyer og M.J. Klug, 1982. Kinetic analysis of competition between sulphate reducers and methanogens for hydrogen in sediment. *Applied and Environmental Microbiology* 43, side 1373 - 1379.
- Lovley, D.R. og M.J. Klug, 1983. Sulphate reducers can outcompete methanogens at freshwater concentrations. *Applied and Environmental Microbiology* 45, side 187 - 192.
- Lyons, Anthony P., 1995. Tiny bubbles. *Quarterdeck Winter 1995 Vol 3 Nr. 3* - Texas AM
- Martens, C.S. og J.V. Klump, 1980. Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin I: "Methane sediment-water exchange processe" *Geochim. Cosmochim. Acta* 44: 471 - 490.
- Mountfort, D.O. og R.A. Asher, 1981. Role of sulfate reduction versus methanogenesis in terminal carbon flow in polluted intertidal sediment of Waimea inlet, Nelson, New Zealand *Applied and Environmental Microbiology* 42, side 252 - 258.
- Nauhaus K, Boetius A, Krüger M and Widdel F, 2002. In vitro demonstration of anaerobic oxidation of methane coupled to sulphate reduction in sediment from a marine gas hydrate area. *Environmental Microbiology* 4(5): 296-305
- Niemann H, 2005. Rates and signatures of methane turnover in sediments of continental margins. Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften - dem Fachbereich Biologie/Chemie der Universität Bremen vorgelegt. Bremen Juni 2005.
- Niewöhner, C., C. Hansen, S. Kasten, M. Zable og H.D. Schulz, 1998. Deep sulfate reduction completely mediated by anaerobic methane oxidation in sediments of the upwelling area off Namibia. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62; side 455 - 464.
- Oen, A.M.P., Breedveld, G.D., Kalaitzidis, S., Christanis, K. and Cornelissen, G., 2006. How Quality and Quantity of Organic Matter affect PAH Desorption from Norwegian Harbor Sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 25, 1258-1267.
- Palermo, M.R., Thompson, T.A. and Swed, F. 2002 White Paper No. 6B - *In-situ* Capping as a Remedy Component for the Lower Fox River.
- Pettersen, A., A. Hauge og T. Løken, 2005. Undersøkelse av fordypning i sjøbunnen i Bekkelagsbassenget. SFT, TA -2108
- Plassen, L. og T.O. Vorren, 2003. Fluid flow features in fjord-fill deposits, Ullsfjorden, North Norway *Norwegian Journal of Geology* 83, nr. 1, side 37 42
- Postgate, J.R., 1979. "The Sulphate-reducing bacteria". Cambridge University Press, ISBN 0 521 25791 3
- Richardsen, M.D. og A.M. Davis, 1998. Modeling methane-rich sediments of Eckernförde Bay *Continental Shelf Research* 18; side 1671 - 1688.
- Rogers, J.N., J.T. Kelly, D.F. Belknap, A.Gontz og W.A. Barnhardt, 2006. Shallow-water pockmark formation in temperate estuaries: A consideration of origins in the western gulf of Maine with special focus on Belfast Bay. *Marine Geology* 225, 45 - 62.

- Samuelsen, OB, Ervik A, Solheim E., 1988. Aquatic and quantitative analysis of the sediment gas and diethylether extract of the sediment from fish farms. *Aquaculture* 74:277-285.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., 2003. *Environmental Organic Chemistry*, second ed. Wiley, New York.
- Sills, G. C. and Gonzalez, R. 2001. Consolidation of naturally gassy soft soil. *Geotechnique* 51, No. 7, 629-639.
- Thomsen, T.R., K. Finster og N.B. Ramsing, 2001. Biogeochemical and molecular signatures of anaerobic methane oxidation in a marine sediment. *Applied and Environmental Microbiology* 67, side 1646 - 1656.
- Turekian, K.K., 1969. The oceans, streams, and atmosphere. I: "Handbook of Geochemistry", red. Wedepohl, K.H., side 295 - 323.
- Valentine D.L., 2002. Biogeochemistry and microbial ecology of methane oxidation in anoxic environments: a review. *Antonie van Leeuwenhoek* 81: 271-282
- Widdel, F., 1986. Sulphate-reducing bacteria and their ecological niches. I: "Anaerobic Bacteria in habitats other than man", The Society for Applied Bacteriology, Symp. Ser. no. 13. Red. Ella M. Barnes og G.C. Mead.
- Yau Tong Bay Development EIA, 2001. Yau Tong Bay Development - Reclamation of Yau Tong Bay, Environmental Impact Assessment Study, [EIA 0692001 Final Report](#).