

OBERSEMINARVORTRAG

VON DANIEL POHL

THEMA:
GASHYDRATE

TU BERGAKADEMIE FREIBERG
2001



Gliederung

<i>Was sind Gashydrate?</i>	<i>Seite 2</i>
<i>Wie entstehen Methanhydrate?</i>	<i>Seite 3</i>
<i>Wo und wie kommen Gashydrate vor?</i>	<i>Seite 4</i>
<i>Einfluss der Tektonik auf Gashydrate</i>	<i>Seite 5</i>
<i>Auffinden von Methanhydraten</i>	<i>Seite 6</i>
<i>Wirtschaftliche Bedeutung</i>	<i>Seite 7</i>
<i>Einfluss auf das Klima</i>	<i>Seite 8</i>
<i>Zusammenfassung</i>	<i>Seite 9</i>
<i>Quellen</i>	<i>Seite 10</i>

Was sind Gashydrate?

Gashydrate, auch Clathrate genannt, sind feste, kristalline Substanzen, die sich bei niedrigen Temperaturen und hohem Druck aus einer Mischung von Gas und Wasser bilden. Das ist im Ozean normalerweise bei einer Tiefe von 500m und einer Temperatur von 2°C erreicht. Etwa 90 Prozent der natürlich vorkommenden Hydrate enthalten Methan als zentrales Molekül, um das sich die Wassermoleküle käfigartig gruppieren. Tritt dabei noch Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid auf vergrößert sich das Stabilitätsfeld. Die Hydrate können also in noch geringerer Tiefe und einigen wenigen Grad höherer Temperatur stabil bleiben.

Die Begriffe Gashydrate und Methanhydrate werden häufig – nicht ganz korrekt - synonym verwendet. Je nach Zusammensetzung unterscheidet man nämlich Methan/Ethanhydrate oder Propan und Isobutanhydrate. Dabei gibt es selbstverständlich Mischformen die als Mischhydrate oder Multikomponentensysteme bezeichnet werden. Technisch herstellbar sind außerdem Kohlendioxid und Schwefelwasserstoffhydrate.



Im Unterschied zum normalen Eis mit seiner hexagonalen Struktur kristallisieren Gashydrate meist in 2 Varianten des kubischen Systems. Die beiden Formen sind seit 1954 bekannt und wurden von MÜLLER und VON STACKELBERG mit dem Röntgendiffraktometer entdeckt. Das größte Gastmolekül bestimmt dabei Käfigform. Typ I nimmt relativ kleine Gasmoleküle wie Methan, Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff auf, der Typ II bildet größere Käfige in die auch Propan und Isobutan hineinpassen [1]. Während relativ reine kurzkettige Kohlenwasserstoffe den Käfig gut ausfüllen, benötigen länger-kettige Kohlenwasserstoffe sogenannte „Hilfsgase“, die kleine Zwischenräume belegen und damit die Struktur stabilisieren. Wenn also Methan, Xenon oder Stickstoff als Hilfsgase vorliegen, können durchaus auch länger-kettige Kohlenwasserstoffe Gashydrate bilden.

Bild 1: Methaneisprobe (GEOMAR)

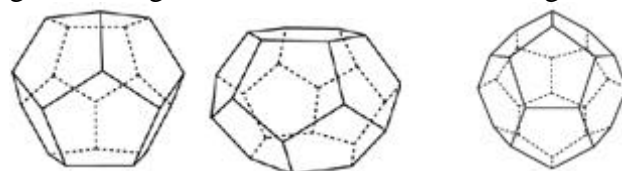


Bild 2

TYP I

TYP II

Käfigmolekülstrukturen der 2 häufigsten Typen

Ripmeester et al. beschrieb 1987 eine neue hexagonale Molekülstruktur die große und kleine Käfigmoleküle benutzt um eine feste Struktur zu bilden. Diese wird Typ H genannt. Neben dem bekannten Dodekader des Typs I wurden hier 2 neue Käfige beschrieben die zusammen ein größeres Molekül bilden.

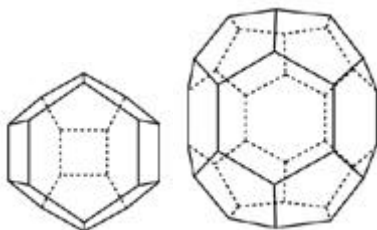


Bild 3: TYP H Käfigformen

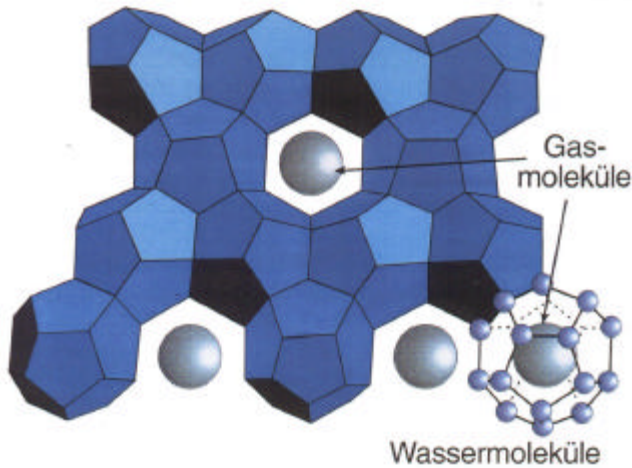


Bild 4: zeigt die zusammengesetzten Dodekader-Käfigmoleküle, auch als Wirt (host) bezeichnet und die zusammengeballten Gasmoleküle, auch als Gast (guest) bezeichnet. [GFZ-Potsdam]

Wie entstehen Methanhydrate?

Das für die Hydratbildung notwendige Methan entsteht bei der mikrobiologischen Zersetzung von organischem Material. Die Überreste abgestorbener Pflanzen und Tiere stellen hierfür die wichtigste Quelle dar. Nur wenn durch diesen Vorgang kontinuierlich Gas im Sediment erzeugt wird, kommt es zur Übersättigung des Wassers mit Methan. Bei niedrigen Temperaturen und hohem Druck kommt es nun zu einer Agglomeration von Methanhydrat in größerer Menge. Stabile Hydratkäfige werden dabei nur aus reinem Süßwasser erzeugt. Eventuell vorhandene gelöste Salze werden nicht mit eingebaut.

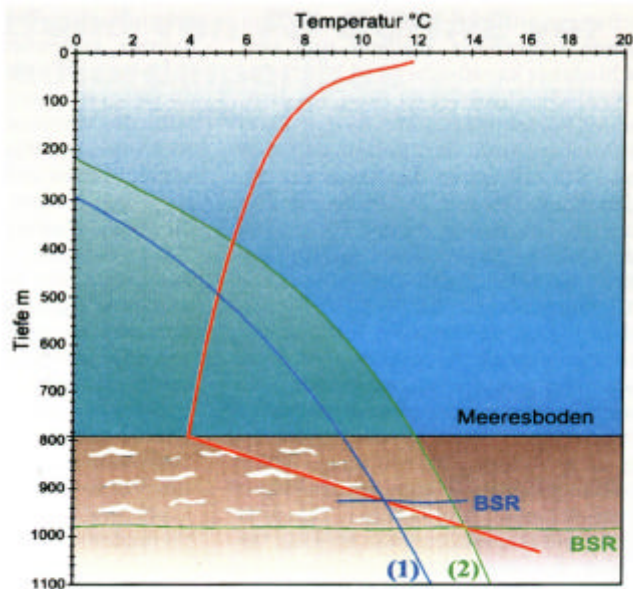


Bild 5: Die rote Linie zeigt den natürlichen Temperaturverlauf in Abhängigkeit zur Meerestiefe. Im Sediment wird die Temperatur durch den geothermischen Gradienten bestimmt. Der von den blauen Linien eingeschlossene Bereich ist der Stabilitätsbereich von reinem Methan. Der von den grünen Linien eingeschlossene Bereich ist der Stabilitätsbereich von einem Mischhydrat bestehend aus Methan, Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff. Der „BSR“ stellt die Unterkante des Stabilitätsfeldes dar und wird im Text noch näher erklärt. (Quelle: Geowissenschaften 15)

Wo und wie kommen Gashydrate vor?

1811 beschrieb Sir Humphry Davy das erste Mal eine eisartige Substanz aus Wasser und Chlor. In den 30er Jahren fand man erstmals Hydrate in Gaspipelines, die dort für Transportprobleme des Erdgases verantwortlich gemacht wurden.

Natürliche Vorkommen wurden erstmals in den 60er Jahren in den Permafrostgebieten von Sibirien, Nordkanada und Alaska gefunden. Die weitaus größte Menge an Methanhydrat kommt aber unterhalb des Meeresbodens entlang fast aller Kontinentalränder und auf den arktischen Schelfgebieten vor. In Flachmeeren wie der Nord- und Ostsee ist die Temperatur nicht tief und der Druck nicht hoch genug. In der Tiefsee ist nur in Gebieten mit hohem organischen Kohlenstoffeintrag mit Methanhydrat zu rechnen.

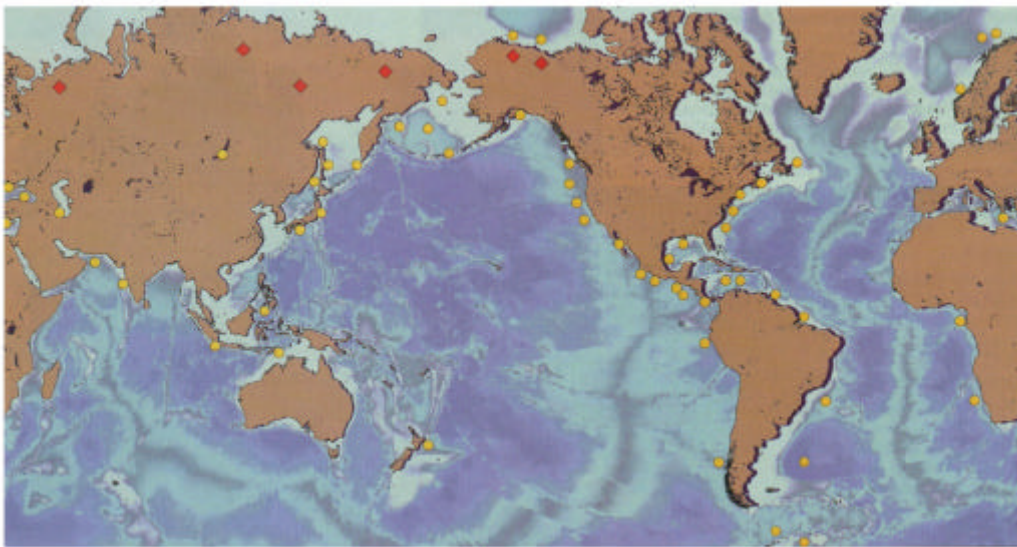


Bild 6: Bereits nachgewiesene Gashydratvorkommen in Schelf- und Kontinentalhangbereichen (gelbe Punkte) sowie in Permafrostgebieten (rote Karos). [SUESS et.al]

Die notwendigen Druck-/Temperatur-Bedingungen für die Bildung von Methanhydraten sind in Permafrostgebieten bei 200 bis 1000 Meter unter der Erdoberfläche vorhanden. An Kontinentalhängen und Schelfgebieten werden die besten Bedingungen zwischen 500 und 3000 Metern Tiefe erreicht. Ändert sich einer der beiden Parameter Druck oder Temperatur entscheidend, zerfällt das Gashydrat schnell in seine Bestandteile.

Die Oberkante eines Gashydratlagers wird durch den Druck und die Temperatur des überlagernden Mediums, also Ozeanwasser oder Permafrostboden bestimmt. Die Unterkante dagegen vorwiegend durch den geothermischen Gradienten.

Wird z.B. bei einer Subduktion die Temperatur in der Tiefe erhöht, löst sich das Hydrat an seiner Unterseite auf und migriert entsprechend den Wegsamkeiten nach oben, wo es bei niedrigerer Temperatur erneut ausfällt [1]. Ist der Weg nach oben durch bereits gebildetes Hydrat versperrt, kann sich eine Anreicherung aus freiem Gas bilden.

Tiefer im Meeresboden lagernde Hydrate füllen die Porenräume des Sediments und verkitten dieses. In der Nähe der Meeresbodenoberfläche bilden sich millimeter- bis dezimeterdicke Gashydratschichten bevorzugt parallel der Schichtflächen, schneiden diese aber auch, wenn es die Druck und Temperaturbedingungen nicht anders zulassen. Im makroskopischen Bereich füllt das Gashydrat vorhandene Brüche und scheint sich selbst im Sediment Platz zu schaffen. (Bild7) [1]



Bild 7: Mit Videogreifer geborgene Gashydratprobe, direkt von der Meeresbodenoberfläche. Wechsellagerung von Gashydrat, Sediment und Karbonat. Die weißen Lagen bestehen aus massivem Hydrat, was auf eine Ausweitung des Porenraumes bei der Kristallisation hindeutet. [TV]

Einfluss der Tektonik auf Gashydrate

Im ungestörten Sediment folgen die Hydrate, häufig die Schichtung schneidend, dem Verlauf des Meeresbodens, wobei mit zunehmender Wassertiefe auch der Abstand zum Meeresboden hin zunimmt.

An Subduktionszonen kommt es oft zu regelrechten Abscherungen der abgelagerten Sedimente. Die betroffenen Schichten wölben sich auf, verfallen und verschuppen sich. In diesem Akkretionskeil treten nun Brüche auf, die wiederum Wegsamkeiten für die durch tektonische Druck ausgequetschten Gase und Fluide aus der Subduktionszone bilden. Die Austrittsöffnungen am Meeresboden werden als „cold vents“ bezeichnet, da sie, im Gegensatz zu den hot vents an den mittelozeanischen Rücken, keine wesentlich erhöhte Temperatur haben. Allerdings reicht die Temperatur der cold vents für eine Einengung des Stabilitätsfeldes der Gashydrate aus. Das kann dazu führen, dass in der Nähe vorkommende Hydrate aufgeschmolzen werden und Methan freisetzen.

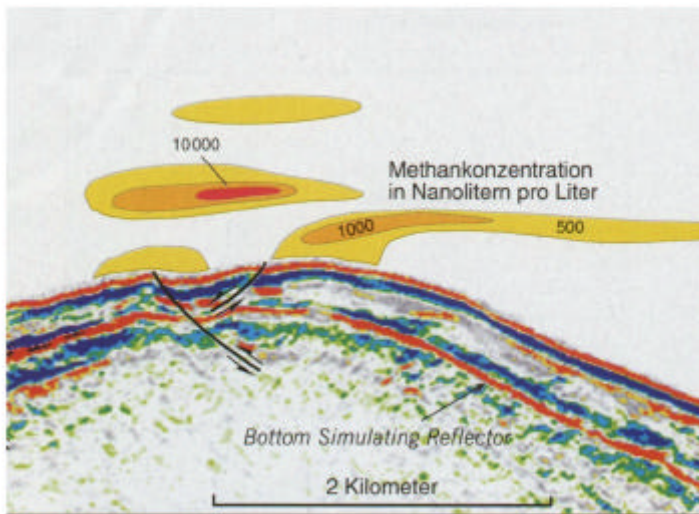


Bild 8: Methanfahnen über Verwerfungen werden durch Strömungen und Gezeiten verwirbelt [SUESS et.al]

Von der Oxidation der austretenden Verbindungen, lebt eine reiche chemoautotrophe Bakterienfauna. Die ihrerseits in Symbiose mit Muscheln und Bartwürmern leben. Es gibt sogar Arten, die ihre Wohnbehäusungen direkt ins Gashydrat geschmolzen haben.



Bild 9: *Hesiocaea methanicola* links in Großaufnahme, rechts die Wohnhöhlen direkt im Methanhydrat, lebt in Symbiose mit chemoautotrophen Bakterien. [Spektrum d. Wissenschaft]

Bei der Freisetzung von Methan durch den Zerfall von Gashydrat, z.B. durch tektonische Aufwölbung, entsteht durch Oxidation Hydrogencarbonat, das sich mit Ca-Ionen des Meerwassers zu Calciumcarbonat verbindet. An den Austrittsstellen bilden sich Carbonatkrusten und Blöcke. Da vereinzelt auch fossile Ventorganismen in diese Strukturen mit eingelagert sind ging man früher von einer biologischen Entstehung aus. Heute weiß man von deren anorganisch-chemischem Ursprung und bezeichnet diese Carbonate als Chemoherde.

Auffinden von Methanhydraten

Durch das charakteristische seismische Verhalten von Gashydraten ist die weltweite Verteilung weitgehend geklärt. Wichtigstes Kennzeichen ist dabei der BSR (Bottom Simulating Reflector). Eine seismische Auffälligkeit, die die Unterkante des Hydratlagers darstellt und entsteht, wenn beim Übergang von festem Methaneis zu freiem Gas die seismische Geschwindigkeit schlagartig abnimmt. Die obere Begrenzung der Gashydratlagen wird hingegen durch eine schnelle Zunahme der seismischen Wellengeschwindigkeit charakterisiert. Diese kann aber oft weniger gut sichtbar gemacht werden, weil an der Oberkante des Hydratlagers oft weniger Methan im Sediment vorliegt. Somit fehlt es an einem scharfen Dichteunterschied, der die Schallausbreitung bestimmt. Ein Problem bei der genauen Bestimmung des Umfangs der Gashydratlager bilden die chemohernen Carbonatkrusten, deren seismische Wellengeschwindigkeit dem von Methaneis sehr ähnlich ist.

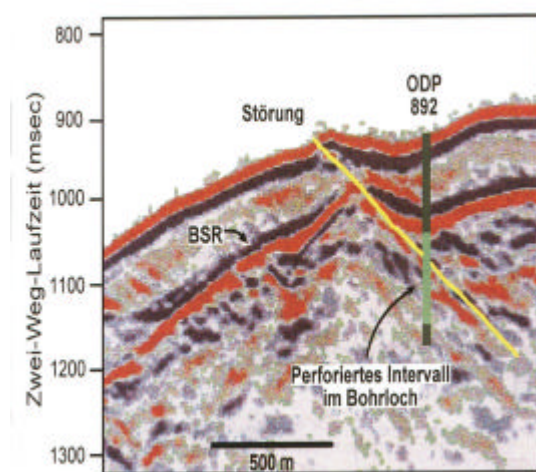


Bild 9: deutlich erkennbar ist der BSR und dessen konvexe Aufwölbung zum Meeresboden, bedingt durch erwärmte Fluide, die aus der Störung austreten [GFZ-Potsdam]

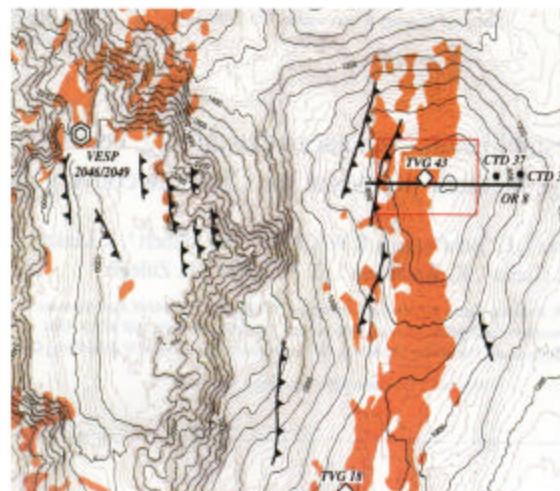


Bild 10: bathymetrische Karte mit Zonen hoher Meeresbodenreflektanz (orange), wird u.a. zur Bestimmung der Verteilung von Gashydraten verwendet [SUESS et.al]

Weitere wichtige Kriterien zum Auffinden von Gashydraten sind Methanfahnen von freiem Methan in der Wassersäule. Diese werden entweder durch Sichtkontakt aus einem U-Boot durch ihre aufsteigenden Bläschen entdeckt oder durch ein 20kHz Sonar dargestellt. Klassisch erfolgt aber eine Beprobung mit einem Wasserprobenehmer. Bei der Untersuchung der Wasserprobe achtet man vor allem auf den Chloridgehalt, der geringer als bei „normalem“ Meereswasser sein sollte und so indirekt einen Zerfall von Gashydrat anzeigt. Beim Zerfall der Käfigmoleküle wird reines Süßwasser freigesetzt, welches dann das Meerwasser verdünnt und diesen indirekten Nachweis ermöglicht.

Die ersten Gashydrate an der Meeresbodenoberfläche wurden mit Hilfe eines Videoschlittens gefunden. Wichtigstes Erkennungszeichen, außer der weißlichen Farbe von direkt sichtbaren Hydraten, sind Bakterienmatten und Muschelbesatz, die sonst in dieser Tiefe nicht mehr vorkommen.



Bild 11: Gashydrat am Meeresboden [SUESS et.al]

Wirtschaftliche Bedeutung

Bei Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass Hydrate als starke Gaskonzentrierer wirken. Beim Zerfall von einem Volumen Hydrat entstehen bei einem Standarddruck von 1013 mbar bis zu 164 Volumen Methan. Bei konventionellen Erdgaslagerstätten erreicht man erst in einer Tiefe von mehr als 1700 Metern ähnliche Werte.

Die Schätzungen über die wirtschaftliche Bedeutung gehen weit auseinander. Auf Grundlage der seismischen Kartierung nimmt man heute an, dass die Gashydrate mehr als 50% des auf der Erde vorkommenden organischen Kohlenstoffes beinhalten und alle anderen Reservoirs für fossile Brennstoffe um mehr als das Doppelte übertreffen.

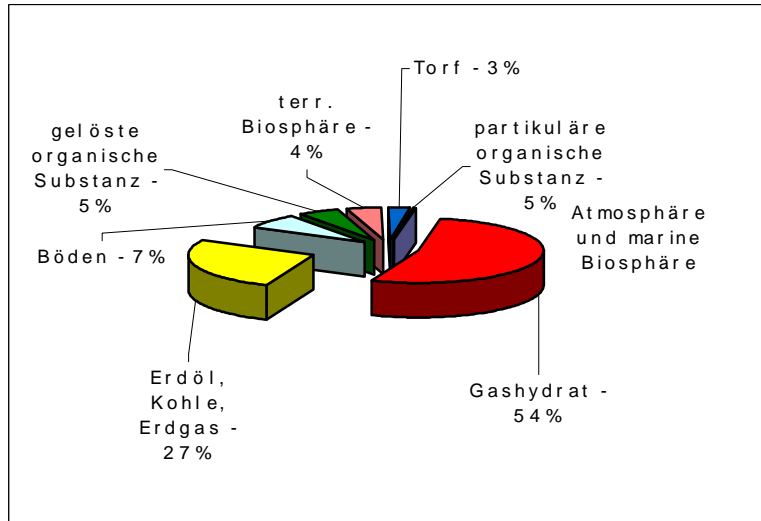


Bild 12: Weltweite Verteilung des organischen Kohlenstoffes. Die Menge des in Gashydraten gespeicherten Kohlenstoffes beträgt ca. 10000 Mrd.t (!). [SUESS et.al] (abgeändert)

Ein wirtschaftlicher Abbau erscheint zur Zeit nur möglich, wenn das Gashydrat kurz unter der Meeresoberfläche liegt. Noch einfacher ist der Abbau in Permafrostgebieten. Die einzige Gashydratlagerstätte, die zur Zeit abgebaut wird ist das Messojachska-Feld in der

Nähe von Kransojarsk (Nordwestsibirien). Neben der Gewinnung des unterlagernden freien Gases werden die Hydrate durch einbringen von Methanol zersetzt und das entstehende freie Gas mit abgebaut. Die Ausbeute an Gas steigt dabei um eine Größenordnung[11]. Worauf heutige Forschungen zuerst abzielen sind aber die an Gashydratlagerstätten gebundenen freien Gase. Deren Gasressourcen werden heute größer als die bereits gefundenen eingeschätzt.

Während deutsche Wissenschaftler von einer langfristigen Erschließung des Gashydrates als Energieressource ausgehen, wollen die Amerikaner 2015 mit dem marinen Abbau beginnen. Führend auf diesem Gebiet sind neben den Amerikanern vor allem die Japaner. Sie haben ein großes Interesse an diesem potentiellen Energierohstoff, weil sie ,wie Deutschland, über keine größeren Energieressourcen verfügen. Im Gegensatz zu Europa besitzen sie aber große Gashydratlagerstätten in ihren Gewässern.

Bevor der Abbau von Hydraten in der Tiefsee beginnen kann, ist allerdings noch viel Forschungsarbeit zu leisten.

Zunächst einmal sind die Wechselwirkungen zwischen Klimawandel und Methanfreisetzung nur sehr ungenügend geklärt. Dann wird vermutet, dass bei einem Abbau die Stabilität von Kontinentelhängen stark gefährdet ist. Ein weiteres Problem sind sogenannte „blow out“ Gefährdungen, d.h. ein schlagartiges freisetzen großer Mengen Methan. Diese, bei Offshore-Unternehmen schon in kleinerem Maßstab bekannten Ereignisse könnten durchaus größere Dimensionen annehmen. So sind in der Barentssee „Entgasungstrichter“ sog. „pockmark“ Strukturen von bis zu 700m Durchmesser gefunden worden, die man für solche schlagartigen Entgasungen hält.

Man darf auch nicht vergessen, dass es sich bei Gashydraten immer noch um einen fossilen Energieträger handelt, bei dessen Verarbeitung CO₂ anfällt. Methan selbst verursacht sogar einen 30 mal stärkerer Treibhauseffekt als CO₂. Und obwohl es nur 10 Jahre in der Atmosphäre verweilt ist sein Einfluss viel stärker, da es sich danach durch Oxidation in CO₂ umwandelt[1].

Weitere wirtschaftliche Probleme sind die relativ langen Transportwege sowie die große Wasser und Bodenüberdeckung, die einen Abbau erschweren.

Es gibt mehrere visionäre Ansätze für die wirtschaftliche Gewinnung dieser Ressourcen auf die ich hier nicht näher eingehen werde, da sie noch zu unausgereift sind. Die dazu geleistete Forschungsarbeit wird aber auch zur Lösung anderer Probleme wichtig sein. So gibt es zum Beispiel Szenarien, die eine Versenkung des „Klimakillers“ CO₂ in flüssigem Zustand in der Tiefsee vorsehen.

Einfluss auf das Klima

Sollte es tatsächlich zu einer globalen Erwärmung auf Grund eines erhöhten CO₂ – Gehaltes in der Atmosphäre kommen, so wären davon Permafrostgebiete und polare Flachschelfe als erste betroffen. Schon die Erwärmung um einige Grad könnte zur Freisetzung riesiger Mengen Methan führen, die wiederum den Treibhauseffekt verstärken. Es ist nicht absehbar was eine schon prophezeite Erwärmung für Auswirkungen hat, geschweige denn eine Kettenreaktion. Bisher sind auch keine schnell wirkenden reversiblen Vorgänge bekannt.

Es gibt einige Umstände, die schlimme Auswirkungen vielleicht abschwächen könnten. Dennoch sind einige Horrorszenarien denkbar.

Zusammenfassung

- Gashydrate sind feste Substanzen, die sich unter bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen aus Wasser und kurzkettigen Kohlenwasserstoffen bilden.
- Zur Bildung von Gashydraten sind wichtig:
 - Methan aus mikrobiologischer Zersetzung
 - an Gas übersättigtes Wasser
 - tiefe Temperaturen und hoher Druck
- Sie kommen vor allem in Permafrostgebieten und Kontinentalschelfen vor.

- Die Oberkante eines Gashydratlagers wird durch Druck und Temperatur bestimmt die Unterkante durch den geothermischen Gradienten.
- Wichtige Kriterien zum Auffinden von Methanhydraten sind:
 - seismisches Verhalten (BSR)
 - Methanfahnen von freiem Methan in der Wassersäule
 - beim Zerfall von Hydraten gebildetes Süßwasser / Abnahme des Chloridgehaltes
 - Bakterienmatten, Muschelbesatz
- Gashydrate sind die größten fossilen Brennstoffressourcen und sehr schwer abzubauen
- Gashydrate sind sehr klimawirksam
- Clathrate von lat. *clatratus*: eingekapselt

Quellen:

[1] SUESS, BOHRMANN, GREINERT, LAUSCH. (1999):“Brennendes Eis“, Spektrum der Wissenschaft, Juni 1999, S.62-73

[2] SUESS, BOHRMANN, GREINERT, LINKE, LAMMERS, ZULEGER, WALLMANN, SAHLING, DÄHLMANN, RICKERT, VON MIRBACH (1997):“Methanhydratfund von FS Sonne vor der Westküste Nordamerikas“, Geowissenschaften 15, Juni 1997, Heft 6, S.194-199

[3] Senatskommission für Geowissenschaftliche Gemeinschaftsforschung der DFG (1999),“Gashydrate: Energieträger und Klimafaktor“, Geotechnologien, Juni 1999, S.91-98, GFZ Potsdam

[4] SUESS, TORRES, BOHRMANN, COLLIER, GREINERT, LINKE, TREHU, REHDER, WALLMANN, WINCKLER, ZULEGER (1999): "Gas hydrate destabilization: enhanced dewatering, benthic material turnover and large methane plumes at the Cascadia convergent margin", Earth and Planetary Science Letters, Reprint, Elsevier

[5] LINKE, SUESS, TORRES, MARTENS, RUGH, ZIEBIS, KULM (1992): „In situ measurement of fluid flow from cold seeps at active continental margins“, Deep-Sea Research I. Vol. 41. No.4.pp. 721-739, 1994

[6] BOHRMANN, GREINERT, SUESS, TORRES (1998) „Authigenic carbonates from Cascadia subduction zone and their relation to gas stability“, Geology, Nr.7, 1998, S. 647-650

[7] BUSSMANN, SUESS (1998), Groundwater seepage in Eckernförde Bay: Effect on methane and salinity distribution of the water column“, Continental Shelf Research 18 (1998), S.1795-1806

[8] TREHU, FLUEH (2000):“Estimating the volume of sediment containing free gas beneath Hydrate Ridge, Oregon continental margin, from seismic velocities and attenuation, Submitted to „Journal of Geophysical Research, March 3, 2000“, unpubliziert?

[9] Amerikanisches Energieministerium:
http://www.fe.doe.gov/oil_gas/methanehydrates/hydrateplan.html

[10] Geomar Forschungszentrum
<http://www.geomar.de>

[11] TROFIMUK, CERSKIJ, CAREV (1981) „Neue Erdgas-Ressourcen: Gashydrate“, Wissenschaft und Fortschritt 31, S. 27-31, 1981

Autor erreichbar unter:

dpohl@student.tu-freiberg.de
0178/2889433