

Gashydrate am Meeresgrund

Von Christiane Queisser

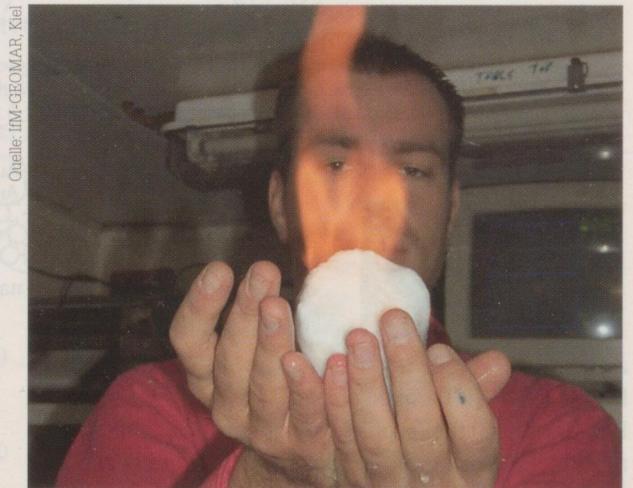
Aus dem 2. Weltkrieg aus Sibirien heimkehrende Soldaten berichteten von „weißer Kohle“, die als Heizstoff für Lokomotiven verwendet wurde. Vermutlich handelte es sich um Methangashydrate (Abb. 1), eisähnliche Brocken, die erstmals bei der Förderung von Erdgas in den 30er Jahren entdeckt wurden, weil sie bei niedrigen Temperaturen die Pipelines ver-



Quelle: IIM-GEOMAR, Kiel

Abb. 1: Methangashydrate können aussehen wie gefrorener Schnee

stopften. Man vermutete, dass auf der Erde möglicherweise riesige Methanvorkommen zu finden seien. Forschungsteams machten sich deshalb in Regionen, in denen es genug Wasser und Methan gab, es ausreichend kalt war und ein hoher Druck herrschte auf die Suche nach weiteren Vorkommen dieser neuartigen Energiequelle (Abb. 1 u. 2).



Quelle: IIM-GEOMAR, Kiel

Abb. 2: Beim Verbrennen von Methangashydraten wird Energie frei

Methangashydrate

Methan ist ein farb- und geruchloses Gas, das mit bläulicher Flamme brennt und wenig wasserlöslich ist. Methan ist Hauptbestandteil von Erdgas (97,8 % Sibirien, 79,6 % Algerien). Es entsteht beim sauerstofffreien Abbau organischer Stoffe durch Mikroorganismen ähnlich wie in den Faultürmen von Kläranlagen, in Sümpfen, Mooren, im Boden von Flüssen, Seen und Meeren, in Mülldeponien, in Nassreisfelder, im Pansen von Wiederkäuern usw. Anaerobe Abbauprozesse laufen also sowohl an Land als auch unter Wasser ab. Methan trägt zu etwa 20 % neben Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid zum Treibhauseffekt bei, seine Treibhauswirksamkeit ist jedoch etwa 30 mal so hoch wie die des Kohlenstoffdioxids. **Clathrate** (lat. clathratus, eingekapselt) oder Käfigverbindungen sind Einschlussverbindungen, bei denen Atome oder Moleküle die strukturell bedingten Hohlräume eines geeigneten Molekülgitters (von beispielsweise Wasser, Harnstoff usw.) besetzen. Dabei sind die „Gastmoleküle“ nicht durch chemische Bindungen sondern durch die Hohlraumstruktur des „Wirtgitters“ in ihrer Lage fixiert. Typische Beispiele sind die festen Gashydrate, in denen zum Bei-

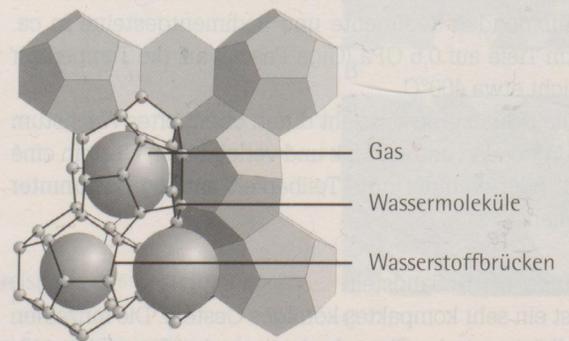


Abb. 3: Gashydrate kristallisieren meist im kubischen System

spiel Methan, Schwefelwasserstoff, andere Kohlenwasserstoffe, Kohlenstoffdioxid und andere Gase in Hohlräume eingeschlossen werden. Wassermoleküle sind in der Lage durch Wasserstoffbrückenbindungen Gitterstrukturen aufzubauen, in deren Hohlräume Gase aufgenommen werden können. Diese Gashydrate kristallisieren meist im kubischen System (vgl. Abb. 3).

Methangashydrate (>95 % Methan) entstehen durch die Stoffwechselaktivitäten von Bakterien im Sediment. Im Gegensatz zur Bildung von Erdöl und Ergas sind diese Methangashydrate weitgehend frei von Verunreinigungen.

Gashydrate am Meeresboden

1980 entdeckten amerikanische Forscher das erste Gashydrat in einem Bohrkern vor der amerikanischen Küste im Meeresboden. Das Aufspüren erfolgt mit einem geophysikalischen Messverfahren. Hierbei werden Schallwellen vom Forschungsschiff aus gesendet: An einer Grenzfläche, an der sich physikalische und/oder chemische Eigenschaften sprunghaft ändern, werden diese Schallwellen besonders stark zurück geworfen (reflektiert). Diesen Reflektionshorizont bezeichnet man als BSR (Bottom Simulating Reflector). Er findet sich im Allgemeinen in Meeresgebieten mit einer Wassertiefe von 400 m und mehr. Zwischen Meeresboden und Reflektionshorizont liegt der Bereich, in dem Gashydrate vorkommen (Abb. 4), sie entstehen zu einem großen Teil durch den mikrobiellen Abbau organischer Stoffe zu Methan. Sowohl über als auch unter der hydrathaltigen Schicht ist das Methan gasförmig oder im Porenwasser gelöst. Gashydrate können nur innerhalb eines begrenzten Bereichs der Erdkruste gebildet werden, da die Temperatur in der Erdkruste mit zunehmender Tiefe ansteigt (z. B. 51 °C/km in Abb. 4) – dieser Sachverhalt wird als „Geothermischer Gradient“ bezeichnet. Ab einer bestimmten Tiefe ist es für die Hydratbildung zu warm. Der BSR markiert genau jene Grenze, unterhalb derer freies Methangas vorkommt. Oberhalb des BSR kann das aufsteigende Methangas neue Hydrate bilden. Phasendiagramme zeigen das Vorkommen von freiem Methangas und Methanhydrat an (vgl. Abb. 4). Sie sind für jeden Fundort individuell anzugeben, da jeweils unterschiedliche Druck- und Temperaturverhältnisse herrschen. Abbildung 4 stellt ein schematisches Phasendiagramm von reinem Methanhydrat in reinem Wasser dar. Die Wassertiefe beträgt 780 m. Die rote Kurve stellt die Temperaturverteilung in der Wassersäule dar, die schwarze Kurve die Phasengrenze. Unterhalb des Schnittpunktes der beiden Kurven also ab ca. 440 m Wassertiefe wären Gashydrate theoretisch stabil. Praktisch ist die Konzentration an Methan jedoch nicht ausreichend, nur im Boden ist sie hoch genug, um Gashydrate zu bilden.

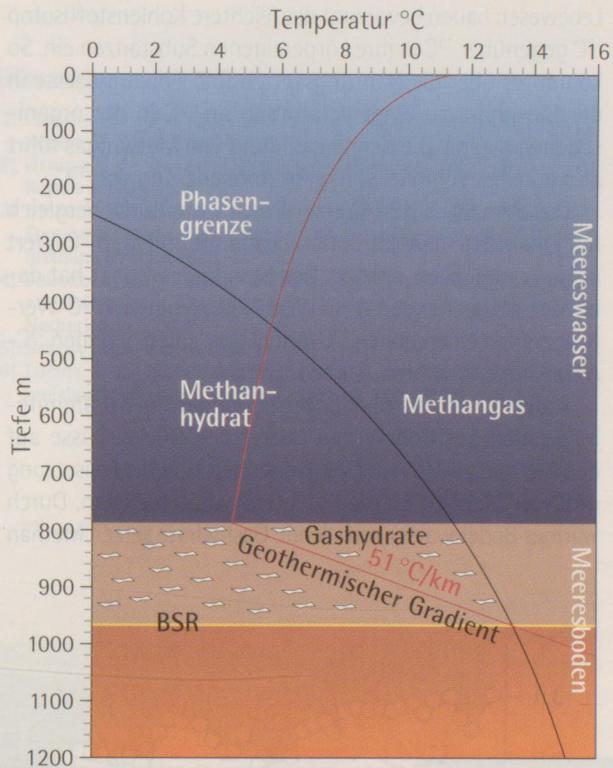


Abb. 4: Vorkommen von freiem Methangas und Methanhydrat (verändert nach [1])

serer Erde kommt das Element Kohlenstoff in verschiedenen Isotopen (Elementatome mit unterschiedlicher Masse) vor. Die stabilen Isotope des Kohlenstoffs ¹²C und ¹³C kommen im Kohlenstoffdioxid der Atmosphäre und in dem mit der Atmosphäre im Gleichgewicht stehenden Meerwasser in einem recht konstanten Häufigkeitsverhältnis vor: ¹²C zu 98,9 % und ¹³C zu 1,1 %.

Methangashydrate und Klima

Die Bildung und Zersetzung von Gashydraten wird auch durch das Klima beeinflusst. Warmzeiten führen an Land zum Abschmelzen der Eisschilde und zur Erwärmung der Permafrostböden. Die Druckerniedrigung und die Erwärmung der Böden führen dazu, dass Gashydrate aus dem Boden der Permafrostgebiete zersetzt werden, Methangas entweicht direkt in die Atmosphäre und kann aufgrund seines Treibhauspotentials zu einer weiteren Erwärmung führen. In Kaltzeiten hingegen erhöhen die sich aufbauenden Eisschilde und niedrige Temperaturen die Stabilität der Gashydrate (Abb. 5).

Klimaveränderungen können unter anderem mit der Freisetzung von Methan aus Gashydraten zusammenhängen. Anhand von Isotopenuntersuchungen an Foraminiferenschalen aus Bohrkernen lassen sich Rückschlüsse auf den Methangehalt in der Vergangenheit bzw. die Freisetzung größerer Mengen Methan aus Gashydraten ziehen. Auf un-

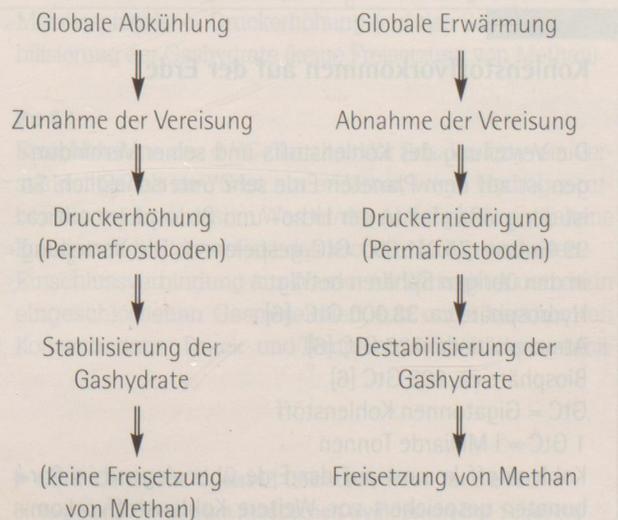


Abb. 5: Klimaauswirkungen auf terrestrische Gashydratvorkommen

Lebewesen bauen bevorzugt das leichtere Kohlenstoffisotop ^{12}C gegenüber ^{13}C in ihre körpereigenen Substanzen ein. So kommt es über die Nahrungsketten und Abbauprozesse in der Biosphäre zu einer Verarmung an ^{13}C in der organischen Substanz. Die biogene Bildung von Methan führt also zu einer sehr viel stärkeren Anreicherung von ^{12}C .

Das Verhältnis $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ einer Probe kann durch Vergleich mit einem Standard(carbonat) bestimmt und als $\delta^{13}\text{C}$ -Wert in ‰ angegeben werden. Das Standardcarbonat hat dabei den feststehenden $\delta^{13}\text{C}$ -Wert Null. Negative $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bedeuten einen hohen ^{12}C -Anteil bzw. einen geringen ^{13}C -Anteil gegenüber dem Standardwert.

Anhand von Isotopenuntersuchungen an Foraminiferenschalen aus Bohrkernen lassen sich Rückschlüsse auf den Methangehalt in der Vergangenheit bzw. die Freisetzung größerer Mengen Methan aus Gashydraten ziehen. Durch warmes Bodenwasser zerfallende Gashydrate setzen Methan

frei, durch die Wassersäule gelangt dieses in die Atmosphäre, wo es zusätzlich für eine weitere Erwärmung sorgt und zu Kohlenstoffdioxid oxidiert wird, welches wiederum ins Meer gelangt und in Kalkschalen eingebaut werden kann. Untersuchungen dieser Foraminiferenschalen ergeben jetzt ein anderes Isotopenverhältnis (es sind weniger schwere Kohlenstoffisotope vorhanden).

Die **Abbildung 6** stellt die Verhältnisse des $\delta^{13}\text{C}$ in den Schalen von Foraminiferen (Arten: *M. allisonensis*, *A. africana*, *A. sibaiyaensis*) vor 55 Millionen Jahren (Ma) aus einem Bohrkern dar. Bis etwa 55,2 Ma schwankt der $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalt der Foraminiferenschalen zwischen 3 bis 2,5, um 55 Ma fällt der Wert rapide ab auf 0,5. Eine Abnahme des $\delta^{13}\text{C}$ -Gehaltes der Schalen bzw. ein verstärkter Gehalt an ^{12}C ist nur erklärbar, wenn Hydrogencarbonationen, bzw. das im Wasser der Atmosphäre enthaltene Kohlenstoffdioxid verstärkt das leichtere Isotop enthalten.

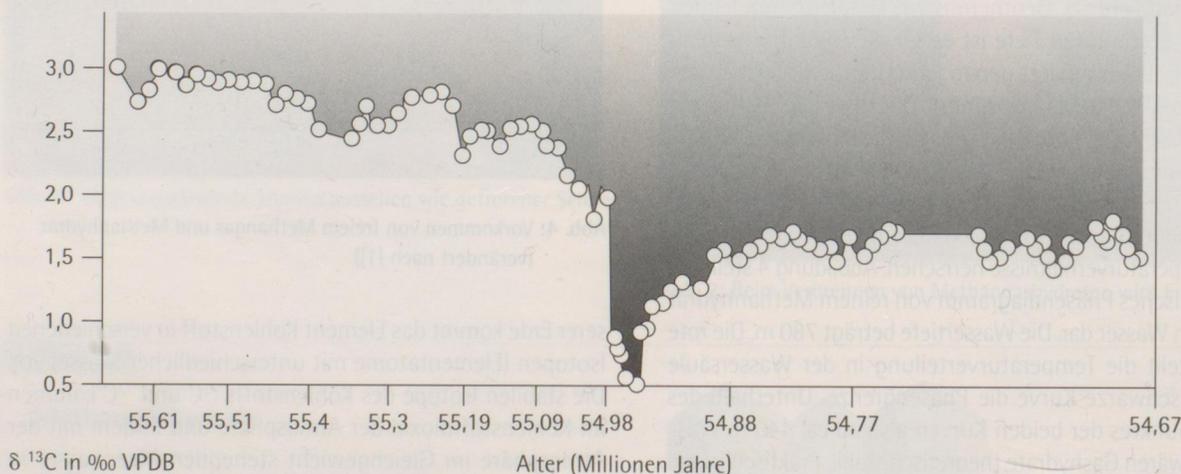


Abb. 6: Klimaauswirkungen auf terrestrische Gashydratvorkommen (erändert nach Norris und Röhl Nature 1999)

Kohlenstoffvorkommen auf der Erde

Die Verteilung des Kohlenstoffs und seiner Verbindungen ist auf dem Planeten Erde sehr unterschiedlich. So ist der größte Teil in der Litho- und Pedosphäre mit ca. 99 % bzw. 75.011.600 GtC gespeichert. Die Verteilung in den übrigen Sphären beträgt:

Hydrosphäre ca. 38.000 GtC [6]

Atmosphäre ca. 720 GtC [6]

Biosphäre ca. 803 GtC [6]

GtC = Gigatonnen Kohlenstoff

1 GtC = 1 Milliarde Tonnen

Kohlenstoff kommt auf der Erde überwiegend in Carbonaten gespeichert vor. Weitere Kohlenstoffvorkommen sind Reservoirs von Erdgas und Erdöl.

Die in Jahrmillionen entstandenen Stoffwechselprodukte unzähliger Meeresorganismen sorgten in geologischer Vergangenheit unter anderem für die Bildung von Erdgas und Erdöl. Diese Vorgänge sind heute noch nicht abgeschlossen, sondern sie finden auch künftig statt. Das gleiche gilt auch für die erst in jüngster Zeit entdeckten Lagerstätten von Gashydraten in den Sedimenten der Kontinentalhänge bzw. im Permafrostboden. Da die ausbeutbaren Reservoirs an Erdöl, Gas und Kohle begrenzt sind, könnten in Zukunft vielleicht Gashydrate eine wichtige Rolle spielen. Doch stellen sie eine echte Alternative zu anderen fossilen Energieträgern dar, vor allem hinsichtlich einer zu reduzierenden Kohlenstoffdioxidemission?

AUFGABEN

Gashydrate am Meeresgrund

▼ AUFGABEN

- 1.) Erklären Sie, wie Methan natürlicherweise gebildet wird und erläutern Sie die hauptsächliche Bedeutung von Methan für den Menschen.
- 2.) Erklären Sie den chemischen Aufbau von Gashydraten.
- 3.) In einem theoretischen Untersuchungsgebiet (Phasendiagramm in Abb. 4) werden Proben bei 200 m, 600 m, 800 m und 1000 m genommen.
 - a.) Erläutern Sie, bei welchen Tiefen und unter welchen Bedingungen Gashydratfunde zu erwarten sind.
 - b.) Nehmen Sie eine Wassertiefe von 550 m an. Begründen Sie, ob dann bei 600 m, 800 m und 1000 m Gashydrate zu erwarten sind.
- 4.) Stellen Sie in einem Pfeildiagramm die Verhältnisse für Gashydrate im marinen Bereich der Kontinentalhänge für eine globale Abkühlung bzw. Erwärmung dar, berücksichtigen Sie dabei Meeresspiegelschwankungen.
- 5.) Erläutern Sie, wie die isotopischen Veränderungen in den Schalen der Foraminiferen in Abbildung 6 zustande gekommen sein könnten.

Literatur

- [1] Greinert, J.: Rezente submarine Mineralbildungen, Geomar Report 87, Dissertation 1998
- [2] Greinert, J.: Rezente submarine Mineralbildungen, Geomar Report 87, Kiel 1999
- [3] Dickens, G. R. et al.: A Blast of gas in the latest Paleocene: Simulating first-order effects of massive dissociation of oceanic methane hydrate 1998
- [4] Pellenberg, R. E.; Max, M. D.: Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments, Kluwer Academic Publishers, Netherlands 2000
- [5] Norris; Röhl: Nature 1999
- [6] Lucius, E. R.; Hildebrandt, K.; Lochte, K.: Der globale Kohlenstoffkreislauf als System. PdN Biologie. Heft 3/53 (2004), S. 6–12

LÖSUNGEN

Gashydrate am Meeresgrund

Zu 1.)

Bei Erdgas-, Erdöl-, Kohlegewinnung, beim mikrobiellen anaeroben Abbau organischer Stoffe, (z. B. Biogas). Verwendung als Heizgas (Energielieferant), Rohstoff für chemische Industrie.

Zu 2.)

Einschlussverbindung aus Wasser als Wirtsgitter und darin eingeschlossenen Gasmolekülen, nur unter bestimmten Konzentrations-, Druck- und Temperaturverhältnissen stabil

Zu 3.)

- a.)
 - 200 m: Kein Gashydrat, da zu geringer Druck und zu geringe Konzentration;
 - 400 m: Kein Gashydrat, da Konzentration, Temperatur nicht ausreichend;
 - 600 m: Kein Gashydrat, da Konzentration nicht ausreichend;
 - 800 m: Gashydrat aufgrund geeigneter Konzentrations-, Druck-, Temperaturverhältnisse;
 - 1000 m: Kein Gashydrat, da bereits „unterhalb“ des Stabilitätsfeldes.
- b.)
 - 600 m: Gerade noch im Stabilitätsfeld,
 - 800 m, 1000 m: Kein Gashydrat, da „unterhalb“ des Stabilitätsfeldes.

Zu 4.)

Gashydrate im marinen Bereich der Kontinentalhänge:
Globale Abkühlung -> Zunahme d. Vereisung -> Senkung d. Meeresspiegels -> Druckerniedrigung (auf das Sediment), Destabilisierung d. Gashydrate, Freisetzung von Methan;
Globale Erwärmung -> Abnahme d. Vereisung -> Anstieg d. Meeresspiegels -> Druckerhöhung (auf das Sediment), Stabilisierung der Gashydrate (keine Freisetzung von Methan)

Zu 5.)

Eine Abnahme des d ^{13}C -Gehaltes der Schalen bzw. ein verstärkter Gehalt an ^{12}C ist nur erklärbar, wenn Hydrogencarbonationen bzw. das im Wasser/der Atmosphäre enthaltene Kohlenstoffdioxid verstärkt das leichtere Isotop enthalten.
Einschlussverbindung aus Wasser als Wirtsgitter und darin eingeschlossenen Gasmolekülen, nur unter bestimmten Konzentrations-, Druck- und Temperaturverhältnissen stabil.

► **OStR' Christiane Queisser**, Oberstudienrätin für die Fächer Biologie und Chemie am Städtischen Gymnasium Bad Segeberg

Qmeer@aol.com ◀