

Abschlussbericht zum Projekt 03G0605B

The influence of microstructure on properties of natural gas hydrates

im Verbundvorhaben

INGO
INVESTIGATION ON THE NATURE OF GAS HYDRATE
OCCURENCES – STRUCTURE, COMPOSITION AND
PHYSICAL PROPERTIES

Laufzeit: 1.10.2004 bis 31.12.2007

Interdisciplinary proposal within the BMBF/DFG Geotechnologien research initiative
„Methan im Geo/Biosystem“

Prof. Dr. Werner. F. Kuhs, GeoZentrumGöttingen (GZG), Abt. Kristallographie, Universität
Göttingen, Goldschmidtstr. 1. 37077 Göttingen, Tel.: +49-551-393891

Vorbemerkung

Die im Rahmen des Forschungsvorhabens erzielten wissenschaftlichen Ergebnisse wurden in mehreren Publikationen veröffentlicht und auf einer Reihe von Fachtagungen dargestellt. Da viele Ergebnisse bereits in publizierter Form vorliegen (siehe Liste am Ende des Berichtes), beschränken wir uns hier auf eine kurze Darstellung der ursprünglichen Projektziele im Vergleich zum tatsächlichen erzielten Stand der Arbeiten und geben im übrigen eine inhaltliche Zusammenfassung der Publikationen sowie eine Darstellung einiger noch nicht niedergelegter Ergebnisse.

Erwähnenswert ist weiterhin, dass das ursprüngliche Projekt in der anvisierten Form nicht durchgeführt werden konnte – siehe unser Schreiben an den Projektträger vom 22. Juli 2004. Hiervon betroffen waren insbesondere die Modellierung der Mikrostrukturen über eine Zusammenarbeit mit Prof. Salamatina/ Kazan. Allfällige Charakterisierungen von synthetischen Proben über diffraktometrische und Raman-spektroskopische Verfahren, die im Rahmen eines beantragten Teilprojektes im Metroverbund durchgeführt werden sollten, mussten durch dessen Wegbrechen nun teilweise im Rahmen des INGO-Projektes erledigt werden. Dennoch konnten für die Beschreibung der Mikrostrukturen von Gashydraten äußerst wichtige Ergebnisse erzielt werden; dies betrifft insbesondere die erstmalige quantitative Charakterisierung der Kristallgrößen von natürlichen und synthetischen Gashydraten, die durch Verleihung des MARUM „Best Paper Award 2007“ Deutschland-weit auch ein gutes Echo in der Öffentlichkeit gefunden hat.

Eine Umstellung des Arbeitsprogramms musste weiterhin erfolgen, da die ursprünglich am GFZ vorgesehene Herstellung von synthetischen Gashydrat-Sediment-Proben eine zeitliche Verzögerung erfuhr und die Synthese solcher Proben – allerdings ohne die gleichzeitige petrophysikalische Analyse - daraufhin auch am GZG begonnen wurde.

Ursprüngliche Zielsetzung

Die Zielsetzung des Antrags war die strukturelle Charakterisierung von Gashydraten mit einem Schwerpunkt bei den sub- μ Porositäten. Hierzu sollten Messungen der spezifischen Oberflächen an Gashydraten und elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt werden, um u.a. Einblicke in das Geschehen bei der Bildung (und teilweisen Zersetzung) von Gashydraten zu erhalten. Die ursprünglich vorgesehene dreidimensionale Modellierung der Mikrostrukturen musste aus den in der Vorbemerkung angegebenen Gründen aufgegeben werden.

ERZIELTE WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHEN ERGEBNISSE

Herstellung synthetischer Gashydrat-Sediment-Proben

In einer Reihe von Langzeitversuchen wurden Gashydrate in einer Sedimentmatrix unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt. Die Sedimente wurden aus den reinen Mineral-Bestandteilen Quarzsand, Kaolinit und Montmorillonit durch Mischung künstlich hergestellt, die von Dr. Chuvilin (Moscow State University) im Rahmen eines INTAS-Projektes zur Verfügung gestellt worden waren. Alle Bestandteile wurden bezüglich Zusammensetzung, Partikelgröße und Form genau charakterisiert. Eine Übersicht über die durchgeführten Experimente gibt Tabelle 1.

Tabelle 1 Zusammensetzung (Gew.-%) und Bildungsbedingungen der hergestellten Gashydrat-Sediment-Proben

	Zusammensetzung	Anteil Wasser	Gas	p-T Bedingungen
Medium I	Quarz	10 %, 14 %, 17 %	CH ₄	100 bar, 3°C
Medium II	Quarz + 7 % Kaolinit	10 % 17 %	CH ₄	100 bar, 3°C
Medium III	Quarz + 7 % Montmorillonit	10 % 17 %	CH ₄	100 bar, 3°C

Über Details der Versuche wurden bereits im Zwischenbericht 2007 berichtet; wichtige Ergebnisse zum Reaktionsverlauf und der elektronenmikroskopischen Charakterisierung wurden ebenfalls 2007 publiziert (Klapproth et al., siehe Publikationsliste). Die letzten Versuche wurden erst im Dezember 2007 beendet und auf der AGU-Herbsttagung in San Francisco vorgestellt; eine abschließende Publikation ist in Vorbereitung.

Abbildung 1 zeigt einige charakteristische Reaktionsverläufe; deutliche Unterschiede sind bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen in Abhängigkeit der Sediment-Zusammensetzung zu erkennen.

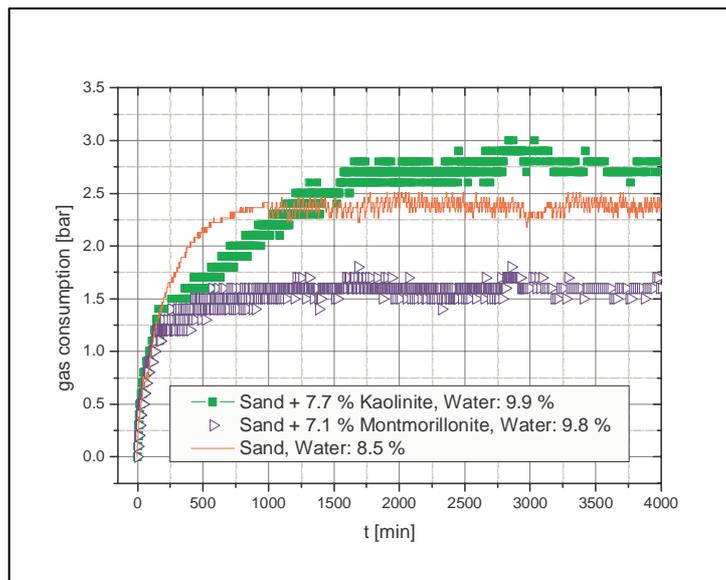


Abbildung 1. Zeitlicher Verlauf der Methan-Aufnahme in synthetischen Sedimenten verschiedener Zusammensetzung; die geringere Gasaufnahme in Montmorillonit-haltigen Sedimenten ist durch die Wasseraufnahme des zuvor getrockneten Montmorillonits verursacht.

Die wesentlichen Ergebnisse sind im Folgenden kurz zusammengefasst:

- Eine vollständige Bedeckung der Quarzkörner mit einer Hydratschicht wurde nicht beobachtet; vielmehr treten die Gashydrate überwiegend im Kontaktbereich zwischen den Quarzkörnern auf.
- Für die **Kaolinit**-haltigen Proben: Die Tonmineralpartikel treten überwiegend separat vom Methanhydrat auf und sind an dessen Oberflächen angereichert.

- Für die **Montmorillonit**-haltigen Proben: Die Tonmineral-Partikel sind hier innig vermischt mit Methanhydrat.

Die hier kurz vorgestellten Ergebnisse sind weltweit mit die ersten, die einen Einblick in die Mikrostruktur von Gashydrat-Sediment-Verbänden bei genau kontrollierten Versuchsbedingungen gegeben haben. Eine Charakterisierung des Wechselspiels von Gashydrat-Porenfüllung und Sedimentcharakter ist von grundlegender Bedeutung für das Verständnis der Gashydrat-Bildung- und -Zersetzung sowie von Austausch-Reaktionen in Gashydrat-führenden Sedimenten auch für zukünftige Arbeiten.

Messungen der spezifischen Oberflächen (SSA)

Ein ursprünglich für Messungen an Schneeproben konzipierte BET-Apparatur (Brunauer, Emmett, Teller) wurde zu Projektbeginn für Messungen an Gashydraten optimiert und zum Einsatz gebracht, basierend auf Vorarbeiten im Vorläuferprojekt OG0553A und niedergelegt in Kuhs et al. Int.J.Offshore Polar Eng. **14** (2004) 305. Im INGO-Projekt wurden an dieser Apparatur systematische Untersuchungen an sub- μ porösen Gashydraten durchgeführt, mit dem eindeutigen Ergebnis, dass solche Gashydrate nicht offenporig sind, sondern ein dreidimensionales Netzwerk sich nur bis zu einer Tiefe von wenigen μm in die Oberfläche der Gashydrate hinein erstreckt. Für Routine-Messungen wurde ein entsprechendes Messprotokoll (verfügbar als Excel-spread-sheet) entwickelt, das neben der Messung der spezifischen Oberflächen auch die Bestimmung der Adsorptionsenergie erlaubt. Charakteristische Werte für die spezifischen Oberflächen (SSA) für Methanhydrat bewegen sich im Bereich von $1\text{m}^2/\text{g}$ bei Adsorptionsenergien von ca. $2100 \pm 100 \text{ J/mol}$. Die Abb.2 zeigt ein schematisches Bild der am GZG für die SSA-Messungen an Gashydraten aufgebauten BET-Apparatur. Mit dieser Apparatur wurden routinemäßig die Porositäten von Gashydraten untersucht; die Ergebnisse sind in einer Reihe von Arbeiten eingeflossen.

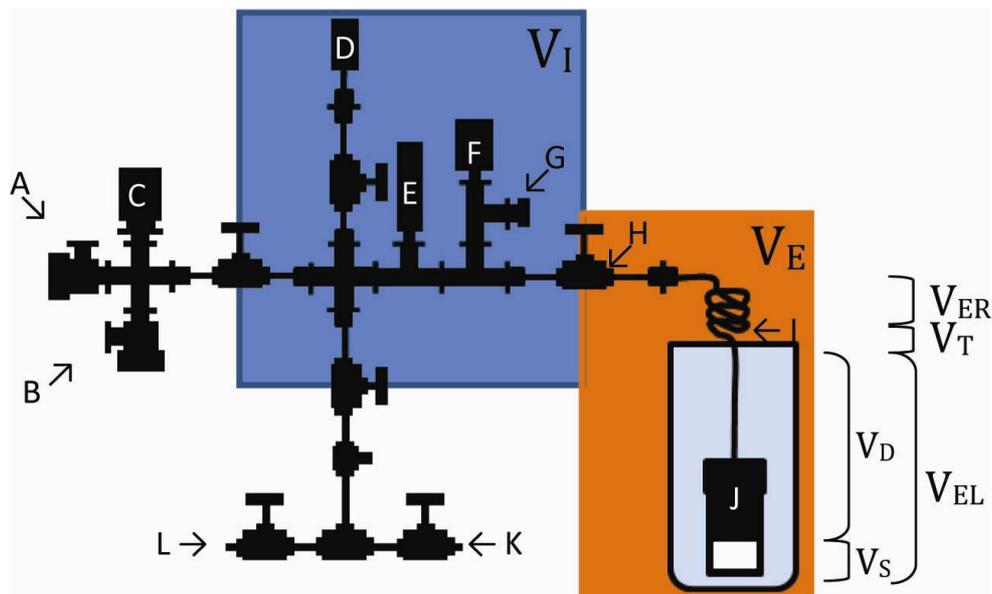


Abbildung 2. BET-Apparatur mit initialem Gasvolumen V_I und dem expandierten zusätzlichen Volumen V_E . Aus dem Druckabfall bei Öffnen des Ventils H lässt sich unter Kenntnis der übrigen Volumina (V_{ER} , V_T , V_D und V_S) und der Probenmasse die spezifische Oberfläche und die Adsorptionsenergie berechnen. Mehrfache Modifikationen des Probenbehälters J und der relativen Volumina waren notwendig bis zur Durchführung von routinemäßige Messungen.

Kryoelektronenmikroskope in Gashydraten

Neben den eigenen, bereits beschriebenen Arbeiten wurden auch wiederholt Gashydrat-Proben des GFZ/Potsdam mit unserem Kryo-Raster-Elektronenmikroskop (Kryo-REM) untersucht. Neben einem LEO Gemini 1530 Feld-Emissions- (FE-) Kryo-REM wurde im Projektzeitraum auch ein zweites Gerät in Betrieb genommen, mit dem die überwiegende Zahl der Untersuchungen im weiteren Verlauf durchgeführt wurden. Es handelt sich um ein QUANTA 200 FE-REM der Firma FEI mit einer ESEM-(„extended vacuum“-) Option. Beide Geräte sind mit einem EDX-System mit Fensterdetektor zum Nachweis von leichten Elementen (C, N, O) ausgestattet. Mehrere tausend REM-Bilder von synthetischen Gashydraten wurden im Rahmen des Projektes aufgenommen; die Kryo-REM stellt ein nicht mehr wegzudenkendes Werkzeug der mikrostrukturellen Charakterisierung der Proben dar. In die meisten der entstandenen Publikationen sind diese Informationen eingeflossen (u.a. Bohrmann et al. 2007, Klapp et al. 2007, Klapp et al. 2008, Klapproth et al. 2007, Kuhs et al. 2006).

Wesentliche Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchungen sind:

- Eine Methodik für ein kontrolliertes Abtragen von Gashydrat-Oberflächen durch Sublimation wurde erarbeitet. Dies geschieht durch Erhöhung der Proben temperatur auf ca. 120K im Hochvakuum.
- Die sub- μm Poren wurden als typisches Merkmal von Methanhydrat identifiziert und können für die rasche Identifizierung in natürlichen und synthetischen Proben benutzt werden. Schwerere Gase wie Ethan und insbesondere Propan zeigen solche sub- μm Poren weitaus weniger häufig und die vom GFZ/ Potsdam hergestellten Tetrahydrofuran (THF)-Hydrate praktisch nie.
- Die sub- μm porösen Gashydraten zeigen im Vergleich zu den dichten Hydraten signifikant kleinere Kohlenstoff-EDX-Signale der Gastmoleküle.
- Die sub- μm Porenstrukturen sind isotrop und im Bereich von einigen μm miteinander verbunden, bilden aber keine dreidimensional vollständig zusammenhängenden Netzwerke; sie sind daher weit eher als „foam“ (Blasen), denn als „sponge“ (Schwamm) anzusehen.
- Die sub- μm Porenstruktur ist kein Artefakt der elektronenmikroskopischen Untersuchung, da die BET-Untersuchungen (s.o.) eine mit der Elektronenmikroskopie konsistente spezifische Oberfläche ergeben.

Ein vollständiges physiko-chemisches Verständnis der Bildung der Porenstrukturen konnte im Rahmen des Projektes noch nicht erzielt werden, war aber auch nicht sein erklärtes Ziel.

Synchrotron-Untersuchungen zur Kristallitgröße von Gashydraten

Wesentliche Fortschritte wurden im Rahmen des Projektes bei der Bestimmung der Kristallitgrößen und Korngrenzenstrukturen von synthetischen und natürlichen Gashydraten gemacht. Ermöglicht wurde dies durch eine unabhängig von diesem Projekt für

materialwissenschaftliche Untersuchungen von Rekristallisationsvorgängen in Metallen in unserer Arbeitsgruppe entwickelte Methode, die allerdings für die Belange der bei Normalbedingungen instabilen Gashydrate weiterentwickelt werden musste. Das Verfahren benützt harte Synchrotron-Röntgenstrahlen zur Untersuchung der Kristallitgrößen, die über ihre Bragg-Reflexe auf einem bewegten zweidimensionalen Detektor abgebildet werden. Wichtige Ergebnisse und Details dieser Methode wurden in zwei Publikationen niedergelegt (Klapp et al. 2007, Klapp et al. 2008) und eine weitere Arbeit zur Einreichung im Journal of Geophysical Research liegt in der Rohfassung vor. Wir beschränken und daher an dieser Stelle auf die wichtigsten Ergebnisse. Abb.3 zeigt die mit dieser Methode erhaltenen Kristallitgrößen-Verteilungen an einigen natürlichen und synthetischen Gashydrat-Proben.

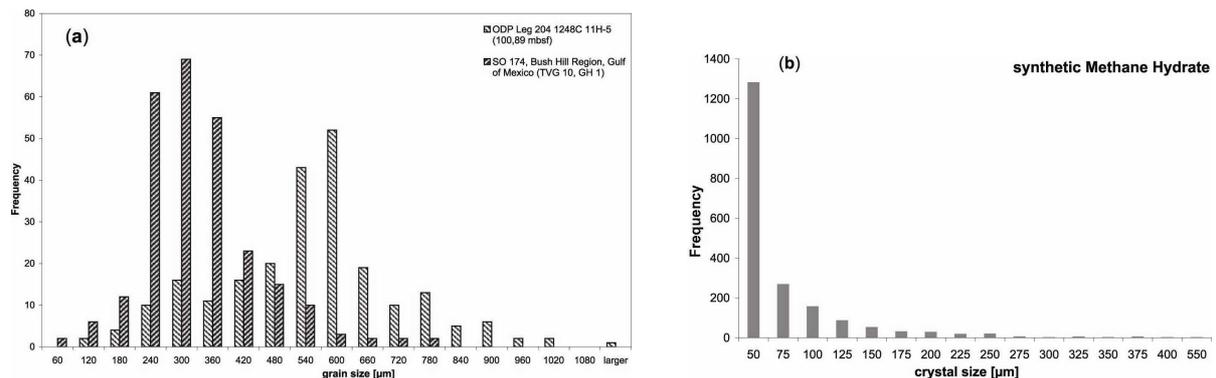


Abbildung 3. Kristallit-Größenverteilung an zwei natürlichen (a) und einer synthetischen (b) Gashydrat-Probe, gemessen mittels hochenergetischer Synchrotronstrahlung (Klapp et al. 2007).

Wesentliche Ergebnisse der Kristallitgrößen-Untersuchungen sind:

- Die Kristallitgröße aller untersuchten natürlichen Gashydrat-Proben (Hydrate Ridge ODP Leg 204, Capeche Knolls aus dem Gulf of Mexico, Pechori und Colkhetti aus dem Schwarzen Meer) liegen im Bereich von 200 bis 300 µm mit einer Normal bzw. Lognormal-Verteilung um diese Mittelwerte.
- Eine Tendenz zu einer leichten Zunahme der Kristallitgröße mit zunehmender Tiefe unter dem Meeresboden ist bei den ODP Leg204 Proben zu erkennen.
- Strukturtyp I und II Gashydrate zeigen ähnliche Korngrößen und Korngrößenverteilungen.
- Synthetische Gashydrat-Proben zeigen deutlich kleinere mittlere Kristallitgrößen mit einem Wert von unter 40-50 µm. Es ist daher große Vorsicht angebracht, wenn Ergebnisse von Korngrößen-empfindlichen petrophysikalischen Parametern aus dem Labor in die geologische Wirklichkeit übertragen werden.

Diverse weitere Untersuchungen zu Mikrostruktur und Bildung von Gashydraten

Weitere Untersuchungen, die zumindest in Teilen im Rahmen des abgeschlossenen Projektes durchgeführt wurden, betreffen Arbeiten zu Bildungskinetik bei der Herstellung von Methan- und Äthangashydraten (Murshed et al. 2006).

Darüber hinaus wurde eine Untersuchung der Bildung und Mikrostruktur von Clathrat-Hydraten durch Reaktion von Wasser mit Bohrflüssigkeiten durchgeführt und in einer Veröffentlichung niedergelegt (Murshed et al. 2008).

Erschienene oder zum Druck angenommene Publikationen

Eine Reihe von Publikationen von Abstracts und Tagungsberichten sind im folgenden nicht aufgeführt, da sie durch vollwertige Publikationen zwischenzeitlich ersetzt wurden.

Bohrmann, G., W.F.Kuhs, S.A.Klapp, K.S.Techmer, H.Klein, M.M.Murshed, and F.Abegg (2007). Appearance and preservation of natural gas hydrate from Hydrate Ridge sampled during ODP Leg 204 drilling, *Marine Geology*, 244, 1 - 14

Klapp, S.A., H.Klein, and W.F.Kuhs (2007). First determination of gas hydrate crystallite size distribution using high-energy synchrotron radiation. *Geophys. Res. Letters*, **34**, L13608, DOI:10.1029/2006GL029134

Klapp, S.A., H.Klein, and W.F.Kuhs (2008). Gas hydrate crystallite size investigations using high-energy synchrotron radiation. In: Sediment hosted gas hydrates (Eds. D.Long, J. Rees and C. Rochelle), Volume in the London Geological Society's Special Publications Series, in press.

Klapproth, A., K.S. Techmer, S. A. Klapp, M. M. Murshed, and W. F. Kuhs (2006). Micro-structure of gas hydrates in porous media. In: Physics and Chemistry of Ice (Ed.W.F.Kuhs), Royal Society of Chemistry, ISBN: 10 digit - 0-8540-4350-0, 13 digit - 978-0-8540-4350-7, pp.321-328.

Kuhs, W. F., D. K. Staykova, and A. N. Salamatin (2006). Formation of methane hydrate from polydisperse ice powders, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 13283-13295, DOI: 10.1021/jp061060f

Murshed, M. M. and W. F. Kuhs (2006). Hydrate phase transformations imposed by gas exchange. In: Physics and Chemistry of Ice (Ed.W.F.Kuhs), Royal Society of Chemistry, ISBN: 10 digit - 0-8540-4350-0, 13 digit - 978-0-8540-4350-7, pp.427-433.

Murshed, M.M., S.H. Faria, W.F. Kuhs, S. Kipfstuhl, and F.Wilhelms. The role of hydrochlorofluorocarbon densifiers in the formation of clathrate hydrates in deep boreholes and subglacial environments. *Annals of Glaciology*, 2008 in press.