

Test einer neuen Methode zur Synthetisierung
hydrathaltiger Sedimentproben und
Charakterisierung des Hydrathabitus anhand
seismischer Messungen

BACHELORARBEIT
im Fach Geowissenschaften

Universität Potsdam
Institut für Erd- und Umweltwissenschaften
in Zusammenarbeit mit
Helmholtz-Zentrum Potsdam – Deutsches Geoforschungszentrum

von

Karl Seyberth

Matrikelnummer: 760742

Gutachter

Prof. Dr. Jörg Erzinger

Dr. Erik Spangenberg

Dieses Werk ist unter einem Creative Commons Lizenzvertrag lizenziert:
Namensnennung 4.0 International
Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
URN [urn:nbn:de:kobv:517-opus4-81247](http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-81247)
<http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-81247>

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Bachelorarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Die Bachelorarbeit hat, meines Wissens, in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen.

Ort, Datum

Unterschrift

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle allen danken, die auf die ein oder andere Art und Weise zur Entstehung dieser Bachelor-Arbeit beigetragen haben.

Für die Betreuung der Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. Jörg Erzinger und Herrn Dr. Erik Spangenberg sehr herzlich. Erik Spangenberg danke ich besonders für die Betreuung im Labor und die Eröffnung der Möglichkeit, überhaupt an diesem Projekt teilnehmen zu dürfen.

Für die Hilfe bei anfallenden Fragen danke ich den netten Wissenschaftlern aus Zimmer B120 und E253.

Außerdem danke ich meinen Freunden, die sich in der Zeit der Schreibarbeit viel um mich gekümmert und die Geschichten über meine Bachelor-Arbeit ertragen haben.

Großer Dank gilt schließlich meinen Eltern, die mir dieses Studium finanziell ermöglicht haben und mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen.

Inhalt

Eigenständigkeitserklärung	I
Danksagung	II
1. Einleitung.....	1
2. Gashydrate	2
2.1. Geschichte	2
2.2. Chemie und Struktur	2
2.3. Entstehung.....	3
2.3.1. Hydratstabilitätsbedingungen	3
2.3.2. Verfügbarkeit von Methan und Wasser	4
2.4. Vorkommen.....	5
2.5. Detektion von Gashydraten	7
3. Herstellung Hydrathaltiger Sedimentproben im Labor.....	8
3.1. Motivation	8
3.2. Auftreten von Gashydrat in grobkörnigen Sedimenten.....	8
3.3. Herstellungsmethoden.....	10
3.3.1. Verwendung von Eiskeimen	10
3.3.2. Wassersättigung	10
3.3.3. Abscheiden aus der Lösung.....	11
3.3.4. Verwendung von Tetrahydrofuran.....	12
3.3.5. Vergleichbarkeit mit natürlichen Proben	12
3.4. Eine neue Methode zur Synthetisierung von Methanhydrat.....	12
4. Theoretische Grundlagen.....	13
4.1. Berechnung der Eissättigung nach Hall et al. (1988).....	13
4.2. Berechnung theoretischer Wellengeschwindigkeiten nach Gassmann	15
5. Versuchsbeschreibung	18
5.1. Experimenteller Aufbau	18
5.1.1. Probenmaterial.....	18
5.1.2. Messaufbau	19
5.1.3. Seismische Messungen.....	21
5.1.4. Druckapparatur	22
5.2. Experimentelles Vorgehen	23
5.2.1. Ausfrieren von Eis.....	24
5.2.2. Hydraterzeugung und erneute Wassersättigung	25

6.	Auswertung	28
6.1.	Ergebnisse.....	28
6.2.	Nachweis des Hydrathabitus mithilfe des Gassmann-Modells	30
6.3.	Vergleich mit anderen Versuchen	31
7.	Zusammenfassung.....	32
8.	Literaturverzeichnis.....	34
9.	Internetquellen.....	36
10.	Abbildungsverzeichnis.....	36
Anhang		
A.	Probenparameter.....	37
B.	Eissättigung in Abhängigkeit von der Temperatur.....	37
C.	Wellenbilder	38
D.	Parameter zur Berechnung der Wellengeschwindigkeiten nach Gassmann.....	41

1. Einleitung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine neue Methode getestet, um Methanhydrat im Porenraum von Sedimenten herzustellen. Methanhydrat ist ein Gashydrat und Gashydrate sind eisähnliche Stoffe aus Wasser und leichten Gasen, die in der Natur unter niedrigen Temperaturen und hohen Drücken in Meeressedimenten und unter bzw. im Permafrost vorkommen können. Etwa 99% aller natürlichen Gashydrate sind Methanhydrate (Kvenvolden, 1995), weshalb die Begriffe „Gashydrat“ und „Methanhydrat“ oft synonym verwendet werden.

Methan ist ein Treibhausgas; es wird angenommen, dass Methanhydrate eine wichtige Rolle für den globalen Klimawandel spielen können. Beim Transport konventioneller Kohlenwasserstoffe werden große Anstrengungen unternommen, um die Verstopfung von Pipelines durch Gashydrate zu verhindern. Vor allem aber werden sie als wichtige Energiequelle der Zukunft angesehen, denn neuere Schätzungen gehen davon aus, dass die Gashydratvorkommen der Welt doppelt so viel Kohlenstoff enthalten wie alle anderen fossilen Brennstoffe zusammen (Pooladi-Darvish, 2004). Gashydrate wecken deshalb weltweit großes Interesse: Gemessen an den Publikationszahlen hat die Forschung in diesem Bereich im 20. Jahrhundert exponentiell zugenommen (Sloan, 2004). Auch wenn der Abbau von Methanhydrat schon verschiedentlich erfolgreich getestet wurde und Japan ab 2016 mit der kommerziellen Gewinnung von Methan (CH_4) aus Hydraten beginnen will, befinden sich die vorgesehenen Verfahren noch in der Testphase. Die Schaffung einer ausgereiften Technologie zu einer ökonomischen und sicheren Förderung von Methan aus Methanhydraten bedarf weiterer Anstrengungen. Um Fortschritte zu erzielen, müssen die Eigenschaften von Gashydraten im Labor genauer untersucht werden. Da die Verwendung natürlicher Hydratproben neben den hohen Kosten für deren Gewinnung auch einige methodische Nachteile mit sich bringt, werden entsprechende Proben meist im Labor synthetisiert.

Die Methode zur Herstellung der hydrathaltigen Sedimentproben soll relativ schnell durchführbar sein und im Porenraum schwimmende bzw. gefügestützende Hydrate mit einer gleichmäßigen Verteilung und Kontrolle über den erreichten Hydratgehalt bilden. Des Weiteren soll geprüft werden, ob aus einer Salzlösung kontrolliert ausgefrorenes Eis zu ähnlichen physikalischen Sedimenteigenschaften führt wie im Porenraum schwimmendes, nicht zementierendes Methanhydrat. Beide Fragestellungen sollen mithilfe seismischer Messungen beantwortet werden.

2. Gashydrate

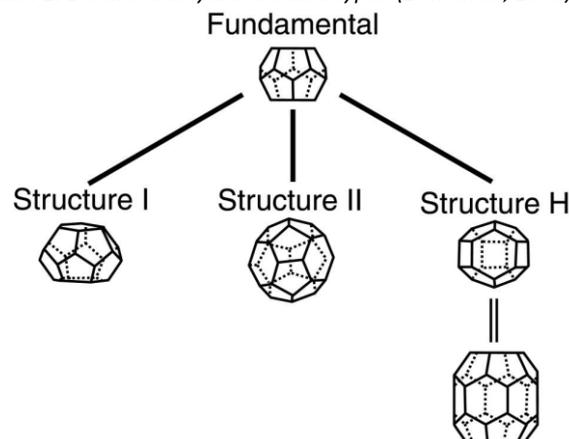
2.1. Geschichte

Gashydrate wurden im Jahr 1810 vom britischen Wissenschaftler Sir Humphry Davy entdeckt. In den Laboren des 19. Jahrhunderts wurden Hydrate aus verschiedenen Gasen hergestellt, jedoch hauptsächlich als wissenschaftliche Kuriosität wahrgenommen. In den 1930er Jahren wurde die Öl- und Gasindustrie auf das Thema aufmerksam, weil festgestellt wurde, dass Gashydrate die Ursache für die regelmäßig auftretenden Pipeline-Blockaden waren. Jedoch dauerte es lange, bis die ersten Proben natürlicher Gashydrate in den 1970ern zu Tage gefördert wurden (Ye, 2013), was zu der Erkenntnis führte, dass diese weitverbreitet an vielen Orten der Welt auftreten.

2.2. Chemie und Struktur

Gashydrate bestehen aus Gasmolekülen, die in einer Clathratstruktur (Käfig- oder Gitterstruktur) aus durch Wasserstoffbrücken verbundenen Wassermolekülen eingelagert sind. Aufgrund dieser Struktur können sie riesige Gasmengen speichern: Ein Kubikmeter Methanhydrat kann 150 bis 180 Kubikmeter Methan (bei Standardbedingungen) freigeben. Jeder der Käfige enthält ein einzelnes Gasmolekül, das den Clathratkristall stabilisiert (Collett et al., 2009), jedoch nur durch Van-der-Waals-Kräfte an die Wassermoleküle gebunden ist und nicht durch Wasserstoffbindungen wie bei Hydraten üblich. Eigentlich müssten Hydrate also „Gasclathrate“ heißen, jedoch hat sich der Begriff „Gashydrate“ etabliert. Außer Methan können Gashydrate andere kurzkettige Kohlenwasserstoffe wie Ethan, Propan, Butan und Isobutan, aber auch Stickstoff, Kohlenstoffdioxid oder Schwefelwasserstoff (Sloan, 1998) und in seltenen Fällen höherkettige Kohlenwasserstoffe enthalten.

Abb. 1: Die drei Gashydrat-Strukturtypen (Donohoue, 2000)



Abhängig von der Größe des enthaltenen Gasmoleküls bilden Clathrate verschiedene Strukturen aus: Methan, Ethan und Kohlenstoffdioxid bilden Struktur I (SI)-Hydrate, Propan und Butan Struktur II (SII)-Hydrate und langkettige Kohlenwasserstoffe Struktur H (SH)-Hydrate (siehe Abb. 1). Die meisten SII- und alle SH-Hydrate können jedoch nur in Kombination mit Methan gebildet werden, weshalb dieses in allen drei Strukturtypen auftritt. SII und SH haben größere Hohlräume, in denen die längerkettigen Kohlenwasserstoffmoleküle eingebunden sind und kleinere, die von Methan eingenommen werden. SI-Hydrate sind der bei weitem am häufigsten vorkommende Hydrattyp und sind an allen aktiven und passiven Kontinentalrändern und in Permafrostgebieten weit verbreitet. Sie bestehen aus etwa sechs Wassermolekülen pro Gasmolekül. Stern et al. (2000) bestimmten für die von ihnen aus Eis und Methangas hergestellten Hydrate eine Zusammensetzung entsprechend der Formel $\text{CH}_4 \cdot 5,89 \text{H}_2\text{O}$. SII-Hydrate treten normalerweise im Zusammenhang mit Öllagerstätten oder Gasquellen mit thermogenem Erdgas, die höherkettige Kohlenwasserstoffe enthalten, oder bei der Öl- und Gasförderung und -verarbeitung auf (Sloan, 1998). SH-Hydrate schließlich wurden erst einmal in situ an einer thermogenen Erdgasquelle im Golf von Mexiko gefunden (Sassen und MacDonald, 1994). SII- und SH-Hydrate sind in einem weit größeren Druck- und Temperaturbereich stabil und deshalb schwieriger abzubauen.

2.3. Entstehung

Die Bildung von Gashydraten hängt hauptsächlich von den Hydratstabilitätsbedingungen und der Verfügbarkeit von Methan und Wasser ab.

2.3.1. Hydratstabilitätsbedingungen

Gashydrate sind unter hohen Drücken und niedrigen Temperaturen stabil. Abbildung 2 zeigt die erforderlichen Druck- und Temperaturbedingungen zur Bildung von reinem Methanhydrat. Diese Stabilitätskurve variiert abhängig von mehreren weiteren Bedingungen: Erhöhter Salzgehalt des Wassers verschiebt die Kurve nach links, Verunreinigung des Methans durch andere Gase hingegen nach rechts, sie macht das Hydrat also stabiler. Bei natürlichen Bedingungen erhöht der geothermische Gradient die Temperatur schneller als der zur Stabilität benötigte Druck steigt, weshalb Methanhydrate nur in einem schmalen Tiefenbereich existieren.

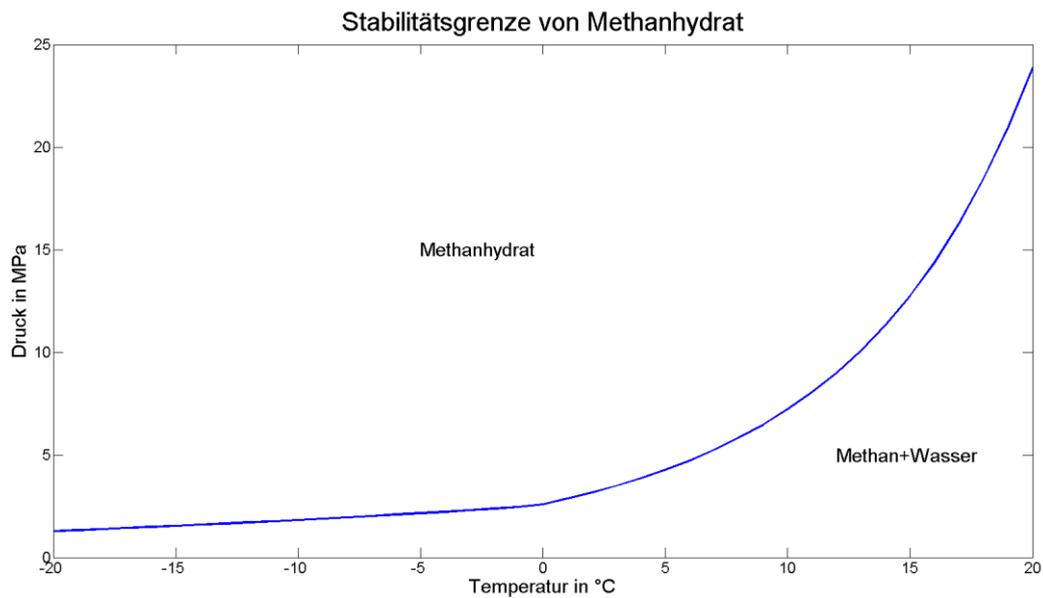


Abb. 2: Temperatur-Druck-Bedingungen zur Stabilität von reinem Methanhydrat (berechnet mit CSMGem, Sloan und Koh, 2008)

2.3.2. Verfügbarkeit von Methan und Wasser

Methanquellen zur Bildung von Gashydrat sind mikrobieller oder thermogener Art. Mikrobielles Methan wird hauptsächlich während der Sedimentation von Bakterien gebildet, die organisches Material durch CO_2 -Reduktion oder Fermentation zersetzen. Thermogenes Methan entsteht gemeinhin zusammen mit Erdöl durch thermogene Alteration von organischem Material in großen Tiefen und bevorzugt bei Temperaturen um 150°C . Im Bereich der Stabilitätszone entsteht üblicherweise nicht genug mikrobielles Methan und nur die wenigsten Sedimente lagen jemals tief genug, um die zur thermogenen Methanbildung erforderlichen Temperaturen zu erreichen (Collett et al., 2009). Deshalb wird angenommen, dass die Bildung von Reservoiren mit hohen Hydratgehalten von Methanzufluss aus tiefen Schichten abhängt. Dafür sind permeable Wege zwischen der Stabilitätszone und den tiefer liegenden Methanquellen vonnöten, um Methanmigration, gelöst im Porenwasser oder als Gasphase, zu ermöglichen. Hydrat kann sich bilden, wenn innerhalb des Hydratstabilitätsfelds die Methankonzentration im Fluid die Löslichkeit übersteigt. Dies geschieht oft erst weit oberhalb der unteren Hydratstabilitätsgrenze, und schon unterhalb der oberen Hydratstabilitätsgrenze ist die Methankonzentration bereits soweit gefallen, dass sich kaum noch Hydrat bildet. Tatsächlich kommen Methanhydrate häufig nur in einem Bereich vor, der deutlich schmaler als die Hydratstabilitätszone ist.

Da Gashydrate hauptsächlich aus Wasser bestehen, hängt ihre Entstehung offensichtlich von der Verfügbarkeit von Wasser ab. Wassermangel in Bereichen, in denen alle anderen Bedingungen zur Hydratbildung erfüllt sind, tritt jedoch nur in Störungszonen und Kluftsystemen mit hohem Methanfluss auf. Hier kann die Zufuhr von Wasser in die Kluft durch Hydratbildung verhindert sein und freies Gas durch die Stabilitätszone bis zum Meeresboden gelangen, wo das Methan als „gas flare“ entweicht.

2.4. Vorkommen

In der Natur herrschen oben genannte Bedingungen an Land im Permafrostboden in Tiefen zwischen 150m und 2000m und im Meer in den oberen 100m-500m der Sedimentschichten an den Kontinentalrändern (Pooladi-Darvish, 2004) bei einer Wassertiefe von mindestens 300m (Thakur und Rajput, 2011). Gashydrate wurden auf der ganzen Welt nachgewiesen oder vermutet (Abb. 3). Unter anderem wirkte auch das GFZ Potsdam an einem internationalen Projekt zur in situ-Forschung an Gashydraten, der Mallik-Gashydrat-Forschungsbohrung im Permafrostgebiet des Mackenzie-Deltas in den Nordwestterritorien Kanadas, mit. Andere wichtige und in der Literatur häufig zitierte Hydratvorkommen an Land befinden sich im Messoyakha-Feld in Westsibirien und in der Prudhoe Bay am Alaska North Slope bzw. im Meer am Cascadia Continental Margin vor Vancouver Island, Kanada, den Bohrstellen am Keathley- und Mississippi-Canyon im nördlichen Golf von Mexiko und im Nankai-Graben vor Honshu, Japan.

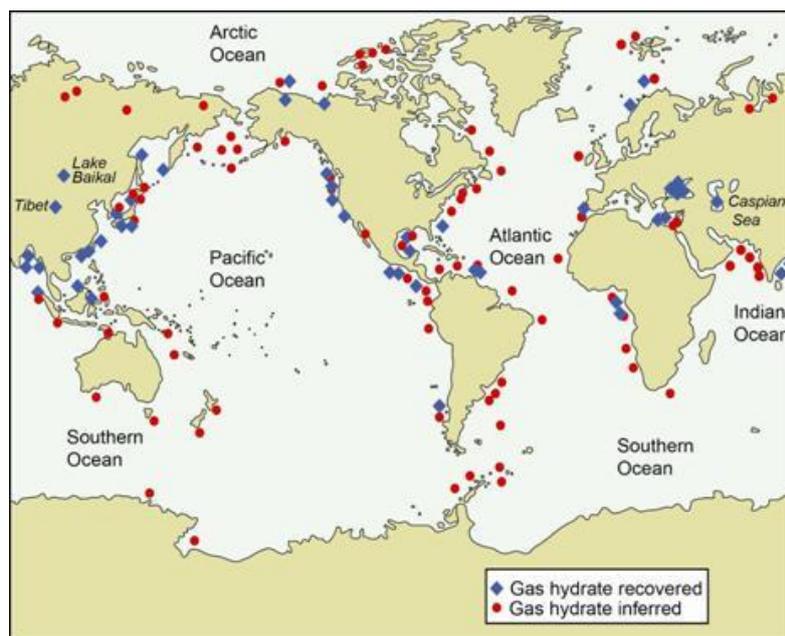


Abb. 3: Bekannte und vermutete Gashydratvorkommen, (USGS <http://woodshole.er.usgs.gov/project-pages/hydrates/primer.html>, 25.03.2015)

Gashydrate können nur in seltenen Fällen direkt am Meeresboden der polaren Kontinentalschelfe gefunden werden. Normalerweise treten sie in unterschiedlichen Erscheinungsformen auf: im Porenraum grobkörniger (meist sandiger) Sedimentgesteine oder unkonsolidierter Sedimente; als Knollen in feinkörnigen Gesteinen oder fein verteilt in feinkörnigen Sedimenten wie unverfestigtem Ton; als Bruch- oder Kluffüllung in sämtlichen Gesteinsarten oder als Zement in Sedimenten mit hoher Permeabilität (Lonero, 2009). Hydratbildung tritt bevorzugt in groben Sedimenten oder Brüchen auf, die hohe Permeabilität für die Gaszufuhr und genug Raum zur Nukleation der Gashydrate aufweisen. Hohe Methanhydrat-Konzentrationen finden sich daher nur in Gesteinen mit ausgeprägten Bruch-Systemen und in Sanden bzw. Sandsteinen, wo Konzentrationen von 60-90% Hydratanteil im Porenraum nicht unüblich sind (Boswell, 2009). Diese Gesteine ermöglichen außerdem Gasgewinnung aus Hydraten mit gebräuchlichen Gasfördermethoden. Boswell (2009) vergleicht verschiedene Arten von Gashydrat-Reservoiren in einer Ressourcen-Pyramide (Abb. 4). Sie zeigt, dass Gashydrate fast ausschließlich in feinkörnigen, schluffigen bzw. tonigen Sedimenten auftreten, die die Gasextrahierung extrem schwer machen und nur geringe Hydratkonzentrationen enthalten (typischerweise etwa 10% des Porenraums). Nur arktische und marine Sande sind im Moment von wirtschaftlichem Interesse. Die Pyramide zeigt, dass die mit der gegenwärtig existierenden Technologie gewinnbaren Methanhydrate in Sandreservoiren nur einen geringen Teil der Gesamtvorkommen an Hydraten ausmachen.

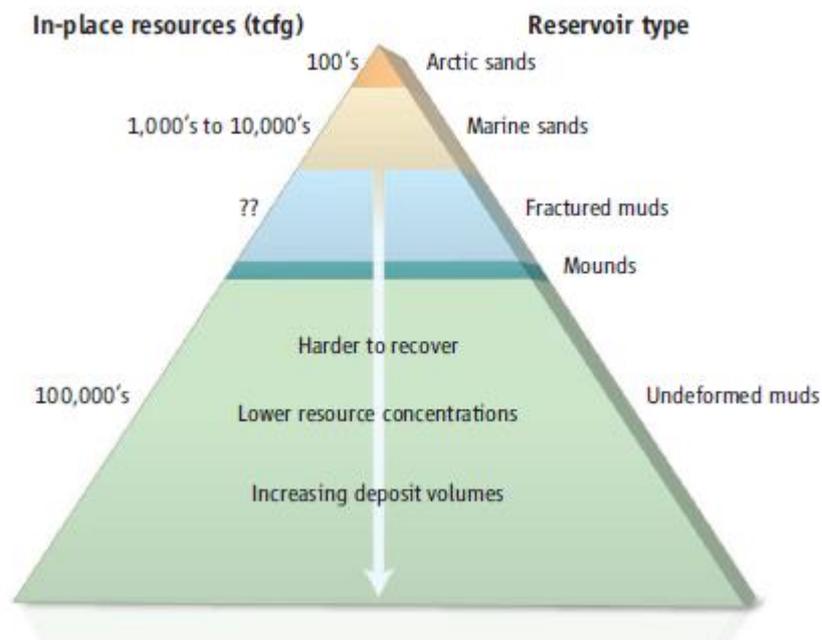


Abb. 4: Die Gashydrat-Ressourcenpyramide: relative Größe und Förderbarkeit verschiedener Gashydrat-Reservoirtypen (Boswell, 2009)

2.5. Detektion von Gashydraten

Aufgrund folgender Faktoren, die das Auftreten von Gashydraten bestimmen, können mögliche hochkonzentrierte Vorkommen auf einige wenige Gebiete begrenzt werden (Thakur und Rajput, 2011):

- ein geeignetes Druck-Temperatur-Milieu; dies beinhaltet den geothermischen Gradient, die thermische Leitfähigkeit und den Wärmefluss und, im Fall mariner Ablagerungen, die entsprechende Meerestiefe,
- das Potential zur Methangenerierung in den unterliegenden Schichten,
- Ein Reservoirgestein, das hohe Hydratkonzentrationen ermöglicht (v.a. Sandstein),
- Ausreichend große Permeabilität, um den Transport von Methan vom Muttergestein zum Reservoirgestein und vom Reservoirgestein zum Bohrloch zu ermöglichen,
- Evtl. eine Verbindung zu Methanquellen durch Störungen etc.

In diesen Gebieten können Gashydrate dank des Phänomens der „Bottom Simulating Reflection“ (BSR) detektiert werden, die mit Hilfe von Reflektionsseismik beobachtet werden kann (Haacke et al., 2007). Unterhalb der Hydratstabilitätszone bilden die meisten Gashydratvorkommen eine Zone freien Gases (FGZ); da sich die seismische Wellengeschwindigkeit in den überlagernden Gesteinen aufgrund des Hydratgehalts erhöht und aufgrund des freien Gases in der FGZ erniedrigt, verursacht die Grenze zwischen den beiden Zonen eine auffällige Reflektion, die unabhängig vom lithologischen Aufbau parallel zum Meeresboden verläuft. Die Zone freien Gases kann entweder durch die Zersetzung von Gashydraten entstehen, wenn sich die Hydratstabilitätszone relativ zu den hydrathaltigen Sedimenten verschiebt (durch Subsidenz bei der Sedimentation, tektonische Hebung oder Absenkung, Temperaturänderung etc.) oder wenn durch die Druckabnahme bei der Migration methanbeladenen Wassers nach oben die Löslichkeitsgrenze vor dem Erreichen der Gashydratstabilitätszone überschritten wird (Spangenberg et al., 2014). Jedoch zeigen nicht alle hochkonzentrierten Methanhydratvorkommen eine BSR.

Da die Bildung von Gashydrat eine exotherme Reaktion ist und daher umgebende Materialien erwärmt werden, können Methanclathrate auch durch Detektierung der Temperaturanomalie, die sie verursachen, lokalisiert werden (Lonero, 2009). Außerdem erhöht Hydrat den elektrischen Widerstand in Sedimenten, die sonst mit meist salzreichem Porenfluid gefüllt sind. Auch elektrische Messungen können somit auf Hydrate im Sediment hinweisen (Schwalenberg et al., 2010). Der sicherste Weg, die Existenz eines Hydratvorkommens zu beweisen und dieses zu charakterisieren, ist jedoch die Analyse von Bohrkernen aus entsprechenden Gebieten und die Aufnahme

geophysikalischer Daten aus Bohrlöchern, vor allem die Messung von seismischen Geschwindigkeiten und elektrischem Widerstand.

3. Herstellung hydrathaltiger Sedimentproben im Labor

3.1. Motivation

Um den ökonomisch sinnvollen Abbau von Methanhydrat zu ermöglichen, Gefahren für Infrastruktur durch Hydratauflösung vorzubeugen und die Rolle von Gashydraten für das Klima besser einschätzen zu können, sind weiterhin geowissenschaftliche Untersuchungen und geophysikalische Feldmessungen unerlässlich. Damit diese richtig interpretiert werden können, muss der Zusammenhang zwischen den gemessenen Eigenschaften des hydrathaltigen Sediments und Hydratgehalt, -verteilung, -habitus und den Sedimenteigenschaften genauer geklärt werden. Natürliche Proben im Labor zu untersuchen birgt einige Nachteile: Bohrungen zur Beschaffung der natürlichen Proben sind aufwändig und teuer; des Weiteren sind die Proben bis zur Untersuchung im Labor meist physikalisch verändert: Erhöhte Axialspannung, Reibung und Hitze bei der Bohrung erzeugen Risse und lösen das Hydrat teilweise. Bei der Förderung können in situ-Bedingungen wie Porendruck, Scherspannung und Reservoirtemperatur nicht erhalten werden. Das sogenannte „Pressure-Coring“, bei dem versucht wird, diese Bedingungen aufrecht zu erhalten, kann die entstandenen Schäden nur reduzieren, nicht aber eliminieren (Waite et al., 2009). Aus diesen Gründen werden hydrathaltige Sedimente zur Untersuchung meist im Labor synthetisiert. Der Fokus liegt dabei auf grobkörnigen Sedimenten, die von wirtschaftlichem Interesse sind. Die Synthetisierung in feinkörnigen Sedimenten als Knollen oder Kluftfüllung, die für die Einschätzung von möglichen Gefahren im Zusammenhang mit Gashydrat im Boden von Bedeutung wäre, gestaltet sich im Labor als äußerst schwierig (Spangenberg und Kuhlenkampff, 2006).

3.2. Auftreten von Gashydrat in grobkörnigen Sedimenten

Geophysikalische Messungen werden stark davon beeinflusst, wie sich das Hydrat im Porenraum verhält. Dabei unterscheidet man generell vier Arten (Priest et al., 2005, Waite et al., 2009):

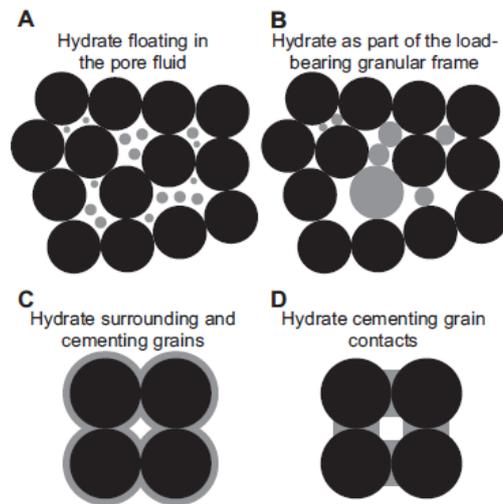


Abb. 5: Die vier Hydrathabitus in grobkörnigem Sediment (Dvorkin et al., übernommen aus Waite et al., 2004)

- Typ A schwimmt im Porenfluid, ohne direkt mit dem Sediment zu interagieren, und hat keinen Einfluss auf die Sediment(scher-)festigkeit, sondern lediglich einen geringen auf das Kompressionsmodul.
- Typ B verhält sich wie ein Korn des Sediments, ist also Teil des lasttragenden Korngefüges. Es erhöht Scher- und Kompressionsmodul leicht. Ab einer Hydratsättigung im Porenraum von 25-40% verhalten sich auch Hydrate des Typs A gefügestützend, da die Partikel zu groß für den Porenraum werden und Kontakt zu den umliegenden Körnern bekommen.
- Typ C ummantelt die Sedimentkörner gleichmäßig mit Hydrat und zementiert sie so zusammen.
- Typ D zementiert nur die Kornkontakte des Sediments. Wie bei Typ C steigen Scher- und Kompressionsmodul stark an.

Somit steigt die P-Wellengeschwindigkeit bei Hydraten im Porenraum (Typ A und B) moderat und die S-Wellengeschwindigkeit gar nicht bzw. nur leicht. Zementierende Hydrate lassen beide Geschwindigkeiten stark steigen. Da auch zunehmender Hydratgehalt höhere Geschwindigkeiten verursacht, sind seismische Messungen immer zweideutig: Eine hohe gemessene Geschwindigkeit kann auf eine niedrige Sättigung mit zementierendem Gashydrat oder eine hohe Sättigung gefügestützenden Hydrats hinweisen. Wo im Porenraum sich das Hydrat bildet, hängt vom Milieu ab und kann somit bei der Herstellung im Labor bestimmt werden. Generell entstehen porenfüllende Hydrate in wasserreichen und zementierende in gasreichen Umgebungen.

3.3. Herstellungsmethoden

3.3.1. Verwendung von Eiskeimen

Bei dieser Methode (Stern et al., 1996) wird Eis in einer Methanatmosphäre unter Druck aufgeschmolzen. Zunächst werden Eispartikel ($<250\mu\text{m}$) mit dem gekühlten Sediment vermischt, sodass das Eis gleichmäßig verteilt ist. Wie viel Hydrat entstehen soll, kann durch die entsprechende Menge Eis geregelt werden. Das Sediment wird unter Methandruck im Bereich des Stabilitätsfelds auf über 0°C erwärmt, wodurch das Eis zu Methanhydrat umgesetzt wird. Das am Rand der Eiskörner entstehende Schmelzwasser formt mit dem Methanhydrat, das Eiskorn dient dabei als Kristallisationskeim. Mitunter könnte sich auch Schmelzwasser an den Kornkontakten sammeln und somit zementierend wirken (Waite et al., 2009). Diese Erzeugung von Hydrat aus Eis läuft sehr viel schneller ab als unter Verwendung von Wasser (Priest et al., 2005). Beim Mischen von Sand und Eis kann jedoch ein sehr stark hydratgestütztes Korngefüge entstehen, das so in der Natur nicht vorkäme und die Probe bei der Dissoziation von Methanhydrat aufgrund verlorengangener Stabilität zusammenfallen lässt. Dieser Effekt lässt sich beseitigen, wenn man wie Priest et al. (2005) das Eis in der Probe erst komplett schmilzt und dann wieder einfriert. Die so entstehenden Methanhydrate sind zementierend. In beiden Fällen kann das gesamte Verfahren in wenigen Tagen durchgeführt werden und ist somit relativ schnell. Außerdem wird eine gleichmäßige Hydratverteilung erreicht.

3.3.2. Wassersättigung

Das Wasser in einer teilgesättigten Sedimentprobe wird durch Anlegen von Methanporendruck und Temperatur im Stabilitätsfeld (z.B. Waite et al., 2004: 12MPa, 0°C) zu Methanhydrat umgesetzt. Bei teilweiser Sättigung benetzt das Wasser die Kornoberflächen und bildet folglich zementierende und die Körner ummantelnde Hydrate. Je höher die anfängliche Sättigung, desto weiter wächst das Hydrat in den Porenraum hinein und desto länger dauert die Erzeugung. Sie kann so mehrere Wochen in Anspruch nehmen. Problematisch ist eine gleichmäßige Verteilung des Wassers, das sich immer im unteren Teil der Probe sammelt und dort zu höheren Hydratkonzentrationen führt.

Alternativ kann eine Probe vollständig wassergesättigt und dann mit Methanblasen durchströmt werden (Tohidi et al., 2001). Erst wenn die Probe gleichmäßig mit Gasblasen durchsetzt ist, werden Temperatur und Druck auf Stabilitätsbedingungen gebracht. Dabei ist starkes Unterkühlen notwendig (-11°C). Hydrate bilden sich zunächst an der Gas-Wasser-Grenze der Gasblasen und wandern von dort in deren Inneres. Sie halten sich somit im Porenraum auf, und bis zu hohen Sättigungen bleibt

ein Wasserfilm zwischen den Kornoberflächen und dem Hydrat erhalten. Bei gleichbleibenden Bedingungen rekristallisieren die Methanhydrate und kleine Kristalle schließen sich zu großen zusammen (Spangenberg et al., 2014). Bei dieser Methode lässt sich die Menge gebildeten Gashydrats schwer bestimmen und es besteht die Gefahr von Clathrat-Plugs am Gaseinlass in die wassergesättigte Probe.

3.3.3. Abscheiden aus der Lösung

Methanhydrate aus der Lösung abzuscheiden ist ein schwieriges Verfahren, da sich Methan nur sehr schlecht in Wasser löst. Bei Anwesenheit von Methan und Wasser unter Atmosphärendruck und einer Temperatur von 4°C liegt die Methansättigung des Wassers bei unter 1%. Alternativ wird bei diesem Verfahren deshalb oft das besser lösliche Kohlenstoffdioxid verwendet (z.B. Tohidi et al., 2001), das wie Methan SI-Clathrate bildet. Spangenberg et al. (2005) lösen Methan unter hohem Druck (17,4 MPa) und Raumtemperatur und durchströmen damit eine Sedimentprobe unter gleichem Druck, deren Temperatur langsam abgesenkt wird. Zunächst steigt die Löslichkeit bei sinkender Temperatur, fällt jedoch rapide unter die Methankonzentration ab, sobald die Temperatur im Hydratstabilitätsfeld liegt, und Hydrat entsteht. Dabei ist zu keinem Zeitpunkt eine freie Gasphase anwesend. Die resultierenden Methanhydratkristalle schwimmen im Porenraum und werden erst bei höherem Hydratgehalt gefügestützend. Mit dieser Methode können Hydratkonzentrationen von bis zu 95% des Porenraums erzeugt werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Methan in Wasser werden für hohe Hydratsättigungen Zeiträume von mehreren Wochen benötigt (Spangenberg et al., 2005). Erschwerend treten bei dieser Methode oft Verstopfungen des Zuflusses zum Probenbehälter auf, wenn das Wasser dort bereits die Hydratstabilitätstemperatur erreicht. Gibt es hingegen keine Strömungsbewegung in der Probe, findet die Nukleation oft stark verzögert statt und es muss stark unterkühlt werden, oder es werden Hydratpartikel oder Tenside zur Unterstützung der Nukleation eingespeist (Waite et al., 2009). In diesem Fall wird die Hydratbildung außerdem durch die anfängliche (oft geringe) Menge gelösten Methans begrenzt. Aufgrund von großen Temperaturgradienten innerhalb der Probe ist die Hydratverteilung im Sediment oft inhomogen (Spangenberg et al., 2014).

3.3.4. Verwendung von Tetrahydrofuran

Um das Problem der geringen Löslichkeit von Methan zu umgehen, können Hydrate aus Tetrahydrofuran (THF, C_4H_8O) hergestellt werden. Dafür wird eine Sedimentprobe mit einer Wasser-THF-Mischung gesättigt und gekühlt, denn THF bildet bei Atmosphärendruck und Temperaturen unterhalb von $4^\circ C$ Clathrate (Waite et al., 2009). Diese bilden sich an den Kornoberflächen und wachsen von dort in den Porenraum hinein. Tohidi et al. (2001) berichten, dass auch hier Rekristallisation stattfindet und sich das Hydrat im Zentrum des Porenraums konzentriert. Durch die komplette Löslichkeit und Abwesenheit einer Gasphase ist eine sehr genaue Bestimmung des Hydratgehalts bei gleichzeitig sehr gleichmäßiger Hydratverteilung und schneller Entstehung möglich. Jedoch bildet THF SII-Clathrate und ist somit nur bedingt mit Methanhydraten vergleichbar. Da es außerdem kein Gas ist, können keine Prozesse im Zusammenhang mit dem Abbau von Methanhydrat untersucht werden.

3.3.5. Vergleichbarkeit mit natürlichen Proben

Generell sind all diese Methoden nur auf grobkörnige Gashydratreservoirs anwendbar. Es wird angenommen, dass Gashydrate in der Natur in grobkörnigen Sedimenten wie Sanden nichtzementierend im Porenraum auftreten (Priest et al., 2005; Waite et al. 2009). Sie werden aus methanreichen Fluiden abgeschieden, die aus der Tiefe kommen. Es gibt Theorien, die besagen, dass bei einer Aufwärtsverschiebung des Hydratstabilitätsfelds genug Methan aus der Hydratzersetzung frei werden kann, um die Bildung von zementierendem Hydrat zu fördern. Laut Priest et al. (2005) ist ein Auftreten dieses Hydrattyps außerdem an Methanquellen möglich. Als Faustregel gilt jedoch: Hydrate in Sanden mit Hydratsättigungen von über 25-30% können als nichtzementierend-gefügestützend angesehen werden (Waite et al., 2009). Sande mit niedrigeren Sättigungen enthalten im Porenraum schwimmende Hydrate und nur an wenigen Stellen mit sehr hohem Gasfluss können zementierende Gashydrate auftreten. Entsprechend müssen im Labor je nach gewünschter Ausprägung des Hydrats im Porenraum verschiedene Herstellungsmethoden angewendet werden.

3.4. Eine neue Methode zur Synthetisierung von Methanhydrat

Die zu testende Methode beruht auf der Verwendung einer Salzlösung zur Herstellung von Methanhydrat. Eine Sedimentprobe wird mit einer Salzlösung einer bestimmten Konzentration gesättigt. Mithilfe einer Gleichung von Hall et al. (1988) (siehe Abschnitt 4.1) kann aus der

Temperatur und der anfänglichen Salinität der Lösung bestimmt werden, wie viel Eis ausfriert, denn Salzlösungen frieren erst bei Erreichen des eutektischen Punkts komplett ein. Erwartet wird, dass sich das Eis analog zum Abscheiden von Methanhydrat aus der Lösung im Porenraum schwimmend ausbildet. Damit innerhalb der Probe keine Salinitätsunterschiede entstehen und die Verteilung des Eises und später des Methanhydrats gleichmäßig ist, wird die Probe in kurzer Zeit komplett eingefroren und dann bis zum Punkt einer bestimmten Eissättigung wieder aufgetaut. Anschließend soll die verbliebene Salzlösung durch Methan verdrängt werden. Damit das Methan bei Kontakt mit dem Wasser kein Hydrat bildet, geschieht dies unter geringem Methandruck. Ist das Wasser bis auf die Restwassersättigung aus der Probe verdrängt, wird der Methandruck in den Poren erhöht und das Eis zu Methanhydrat umgesetzt. Um in-situ-Bedingungen bestmöglich zu simulieren, wird das Methan anschließend wieder durch eine Salzlösung verdrängt. Dazu wird der Methandruck zunächst abgelassen und dann eine Salzlösung geringerer Salinität in die Probe gepumpt. Wir gehen davon aus, dass eventuell entstandenes zementierendes Hydrat nach Ablauf einer gewissen Zeit rekristallisiert und sich an das im Porenraum schwimmende Hydrat angliedert. Mithilfe seismischer Messungen soll geprüft werden, ob das im Porenraum entstandene Eis bzw. Methanhydrat tatsächlich nichtzementierend auftritt. Dazu werden die gemessenen Wellengeschwindigkeiten mit solchen, die nach einer Gleichung von Gassmann (siehe Abschnitt 4.2) für den entsprechenden Eis- bzw. Hydrathabitus berechnet wurden, und mit solchen, die aus anderen Versuchen erhalten wurden, verglichen (siehe Abschnitt 6.2 und 6.3). Das gesamte Verfahren soll nicht länger als einige Tage dauern.

4. Theoretische Grundlagen

4.1. Berechnung der Eissättigung nach Hall et al. (1988)

NaCl- bzw. KCl-Lösungen frieren, abhängig von der Salinität, erst bei Temperaturen unter 0°C und nur teilweise ein. Da Salz nicht mit in das Eisgitter eingebaut werden kann, friert reines H₂O aus und das Salz reichert sich in der vorhandenen Flüssigkeit an. Erst ab dem Erreichen der eutektischen Temperatur (-21,21°C für NaCl bzw. -10,69°C für KCl) friert die Lösung komplett. Das Salz wird dabei aus der Lösung abgeschieden.

Hall et al. (1988) haben die Entwicklung der Salinität in der flüssigen Phase beim Einfrieren von Kaliumchlorid- und Natriumchloridlösungen und Mischungen dieser beiden experimentell untersucht. Stellt sich bei einer bestimmten Temperatur das Gleichgewicht zwischen Eis und Wasser

ein, entspricht die Temperatur der Gefrierpunktserniedrigung der flüssigen Phase. Aus den ermittelten Daten leiten sie eine Formel zur Berechnung der Salinität in Abhängigkeit von der Gefrierpunktserniedrigung und der Zusammensetzung des beigefügten Salzes (aus NaCl und/oder KCl) her:

$$S = \left\{ \frac{\theta}{2e} + \left[\left(\frac{\theta}{2e} \right)^2 + \left(\frac{c}{3e} \right)^3 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^{\frac{1}{3}} + \left\{ \frac{\theta}{2e} - \left[\left(\frac{\theta}{2e} \right)^2 + \left(\frac{c}{3e} \right)^3 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

Mit:

S	Salinität in wt-%
θ	Gefrierpunktserniedrigung in °C
c	$0,4597 + 0,1440(X)$
e	$2,227 \times 10^{-4} + 1,999 \times 10^{-4}(X) + 4,633 \times 10^{-5}(X)^2 + 1,123 \times 10^{-4}(X)^3$
X	$\frac{NaCl}{NaCl+KCl}$ – Verhältnis

Da die Menge Salz in der Lösung immer gleich bleibt und die Anfangsmenge des Wassers bekannt ist, lässt sich die Menge des noch in der Lösung befindlichen Wassers anhand der Salinität folgendermaßen berechnen:

$$m(\text{flüssiges Wasser}) = \frac{m(\text{Salz}) \cdot 100\%}{\text{Salinität [wt - \%]}} - m(\text{Salz}) \quad (2)$$

Und folglich:

$$\text{Eisanteil [wt - \%]} = \frac{m(\text{Anfangsmenge Wasser}) - \left(\frac{m(\text{Salz}) \cdot 100\%}{\text{Salinität [wt - \%]}} - m(\text{Salz}) \right)}{m(\text{Anfangsmenge Wasser})} \quad (3)$$

Der Anteil ausfrierenden Wassers lässt sich somit anhand der Temperatur, der beigemischten Menge und der Art des Salzes bestimmen und auch vorher definieren.

4.2. Berechnung theoretischer Wellengeschwindigkeiten nach Gassmann

Die Geschwindigkeit von P- und S-Wellen, die durch ein Gestein laufen, lässt sich anhand des Kompressions- und Schermoduls dieses Gesteins folgendermaßen berechnen:

$$v_P = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}\mu}{\rho}} = \sqrt{\frac{M}{\rho}}; \left(K = \frac{3M - 4\mu}{3}\right) \quad (4)$$

$$v_S = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (5)$$

Mit:

v_P	P-Wellengeschwindigkeit
v_S	S-Wellengeschwindigkeit
K	Kompressionsmodul
μ	Schermodul
M	Plane-Wave-Modul
ρ	Dichte des Mediums

Mit Gassmanns Gleichung (aus Schön, 1996) kann die P-Wellengeschwindigkeit (v_P) in einem Sediment(-gestein), das mit im Porenraum schwimmendem Eis oder Methanhydrat und einer KCl-Lösung gesättigt ist, aus in der trockenen Probe gemessenen v_P - und v_S -Geschwindigkeiten vorhergesagt werden. Sie dient der Berechnung des Plane-Wave-Moduls M der gesättigten Probe:

$$M = M_{tr} + \frac{(1 - \frac{K_{tr}}{K_m})^2}{\frac{1 - \phi}{K_m} + \frac{\phi}{K_f} - \frac{K_{tr}}{K_m^2}} \quad (6)$$

Mit:

M	Plane-Wave-Modul der gesättigten Probe
M_{tr}	Plane-Wave-Modul der trockenen Probe
K_{tr}	Kompressionsmodul der trockenen Probe
K_m	Kompressionsmodul der Matrix
K_f	Kompressionsmodul des Porenfluids

ϕ

Porosität der Probe

Mit Hilfe von M kann aus Gleichung (4) die P-Wellengeschwindigkeit berechnet werden. M_{tr} und K_{tr} können durch Einsetzen der gemessenen v_p - und v_s -Geschwindigkeiten und der Dichte in Gleichung (4) und (5) erhalten werden. Die Porosität wird gemessen und K_m aus der Literatur (Schön, 1996) übernommen. Da das Porenfluid aus zwei Phasen besteht, wird K_f anhand des Modells des Reuss-Modulus, das dem harmonischen Mittel der Moduli entspricht (aus Schön, 1996), berechnet:

$$K_f^{-1} = K_{sol}^{-1} \cdot U_{sol} + K_l^{-1} \cdot (1 - U_{sol}) \quad (7)$$

Mit:

K_{sol}	Kompressionsmodul von Eis oder Methanhydrat
U_{sol}	Volumenanteil Eis oder Methanhydrat am Porenraum
K_l	Kompressionsmodul der KCl-Lösung

K_{sol} kann anhand von Literaturwerten für die Wellengeschwindigkeiten und Dichten von Eis und Methanhydrat (Miyairi et al., 1999; Brockamp und Kohnen, 1965; siehe Anhang D) aus Gleichung (4) berechnet werden. V_{sol} ergibt sich aus der nach Hall et al. berechneten Eissättigung (Siehe Abschnitt 5.2.1 bzw. Gleichung (13)) oder aus der am Ende des Experiments berechneten Hydratmenge (siehe Abschnitt 5.2.2 bzw. Gleichung (14)). Für K_l müssen v_p und Dichte berechnet werden, da sie sich mit der Salinität der Lösung und somit der Eissättigung in der Probe ändern ($v_s=0$, daher $\mu=0$ und $K_l=M_l$ siehe Gleichungen (4) und (5)).

Die P-Wellengeschwindigkeit in der KCl-Lösung wurde nach einem von Del Grosso durch Korrelation experimenteller Daten ermittelten Zusammenhang (aus Schön, 1996) berechnet:

$$v_l = 1410 + 4,21 \cdot T - 0,037 \cdot T^2 + 0,114 \cdot S + 0,18 \cdot p \quad (8)$$

Mit:

v_l	P-Wellengeschwindigkeit in der KCl-Lösung
T	Temperatur in °C
S	Salinität in wt-%
p	Fluiddruck in kp/cm^2 ($1 \text{ kp/cm}^2 \approx 0,1 \text{ MPa}$)

Aus Werten zur Dichte einer KCl-Lösung bei bestimmter Salinität (HiTech Fluid Systems http://hitechfluid.com/downloads/properties_of_potassium_sodium_chloride_solutions1.pdf,

25.03.2015) wurde durch lineare Regression folgende Gleichung ermittelt, die die Berechnung sämtlicher Dichten ermöglicht:

$$\rho_l = 6,7579 \cdot S + 998,62 \quad (9)$$

Dabei wird die Änderung der Dichte von Wasser bei verschiedenen Temperaturen vernachlässigt.

Um die P-Wellengeschwindigkeit in der eis- bzw. hydrathaltigen Probe zu berechnen, müssen nun M (vgl. Gleichung (6)) und die Dichte der gesättigten Probe (vgl. Gleichung (11)) in Gleichung (4) eingesetzt werden.

Voraussetzung zur Anwendbarkeit der Gassmann-Gleichung ist, dass das Porenfluid den Kompressionsmodul des Sedimentgerüsts und den Schermodul der Probe nicht beeinflusst, sehr wohl aber den Gesamt-Kompressionsmodul der gesättigten Probe. Diese Bedingungen werden von nicht-zementierendem, porenfüllendem Hydrat erfüllt. Die errechneten Geschwindigkeiten können somit dazu dienen, zu überprüfen, ob tatsächlich Methanhydrat mit dem gewünschten Hydrathabitus erzeugt wurde.

Da sich der Schermodul im gesättigten Medium nicht ändert, wird auch die S-Wellengeschwindigkeit im Vergleich zur trockenen Probe nur insofern beeinflusst, als sie durch die höhere Probendichte der gesättigten Probe leicht sinkt (vgl. Gleichung (5)).

5. Versuchsbeschreibung

5.1. Experimenteller Aufbau

5.1.1. Probenmaterial

Als Probenmaterial wurden ein Quarzsandstein der Bezeichnung Q1/2.4 aus Fontainebleau, Frankreich, und ein gesiebter Quarzsand von der Ostseeküste mit einer Korngröße von 200-300µm verwendet, die im Folgenden „Fontainebleau-Sandstein“ und „Ostseesand“ genannt werden.

Volumen, Dichte und Porosität des Fontainebleau-Sandsteins können mithilfe der Archimedischen Dreifachwägung gemessen werden. Dabei wird die Probe zunächst im Vakuum-Ofen bei 60°C getrocknet und anschließend im komplett trockenen Zustand gewogen, um die Trockenmasse zu bestimmen. Dann wird sie in einem Execator erneut evakuiert. Dieser wird mit entionisiertem und entgastem Wasser geflutet und die Probe somit gesättigt. Zur Bestimmung der Masse der gesättigten Probe wird diese anschließend zunächst wie gewohnt gewogen, dann wird die Tauchmasse anhand einer Tauchwägung ermittelt, bei der der Sandstein in einem Gefäß mit entionisiertem Wasser gewogen wird. Porosität, Volumen und Dichte können nun anhand einiger einfacher Gleichungen berechnet werden:

$$\begin{aligned} V &= \frac{m_w - m_t}{\rho_{H_2O}} & V_P &= \frac{m_w - m_{tr}}{\rho_{H_2O}} & (10) \\ \rho &= \frac{m_{tr}}{V} & \rho_m &= \frac{m_{tr}}{V - V_P} \\ \phi &= \frac{V_P}{V} \end{aligned}$$

Mit:

V	Probenvolumen
V_P	Porenvolumen
ρ	Dichte der trockenen Probe
ρ_m	Dichte der Probenmatrix
ϕ	Porosität
m_w	Masse der wassergesättigten Probe
m_t	Tauchmasse
m_{tr}	Trockenmasse
ρ_{H_2O}	Dichte von entionisiertem Wasser

Da ein solches Verfahren mit einem Lockersediment nicht möglich ist, wurde für den Ostseesand das Modell der sogenannten statistischen Kugelpackung aus der Literatur übernommen. Bei Mavko et al. (1996) ist die Porosität einer solchen Anordnung der Sedimentkörner mit 0,36 angegeben. Anhand der bekannten Dichte von Quarz (2,65g/cm³) und der Einwaage des als Probenmaterial verwendeten Sandes können so auch Probendichte und –volumen berechnet werden:

$$V = \frac{m_S}{\rho_{SiO_2}} \cdot \frac{1}{1 - \phi} \qquad V_P = \phi \cdot V \qquad (11)$$

$$\rho = \frac{m_S}{V} \text{ oder } \rho = \rho_{SiO_2} \cdot (1 - \phi) \qquad \rho_g = \phi \cdot \rho_{fl} + (1 - \phi) \cdot \rho_{SiO_2}$$

Es wird angenommen, dass die Dichte von Luft 0 beträgt. Die errechneten Werte befinden sich in Tabelle 1.

Mit:

m_S	Masse des verwendeten Sands
ρ_{SiO_2}	Dichte von Quarz
ρ_g	Dichte der gesättigten Probe
ρ_{fl}	Dichte des Porenfluids

	Fontainebleau-Sandstein	Ostseesand
Dichte der trockenen Probe in g/cm ³	2,051	1,696
Porosität	0,225	0,360
Porenvolumen in cm ³	9,24	12,81

Tabelle 1: An den Proben gemessene Dichte, Porosität und Porenvolumen

Eine Liste aller Probenparameter befindet sich in Anhang A.

5.1.2. Messaufbau

Um die seismischen Wellengeschwindigkeiten und andere Parameter messen zu können, wird die Probe in folgende Vorrichtung eingebaut (Abb.6):

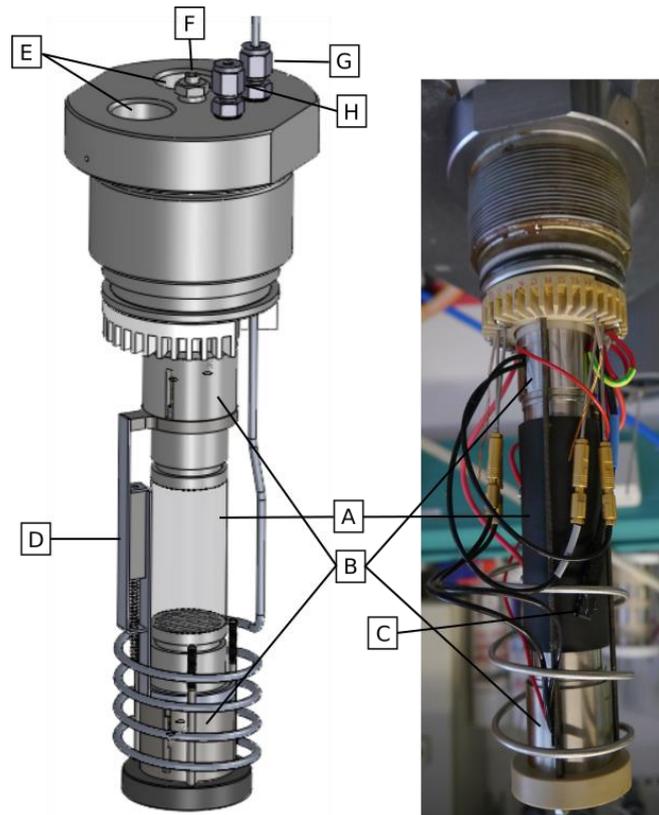


Abb. 6: Technische Zeichnung und Fotografie des verwendeten Messaufbaus

Die Probe (A) befindet sich zwischen zwei Ultraschallköpfen (B) und wird durch einen Vitonschlauch abgedichtet, der mit Schlauchschellen zusätzlich fixiert wird. So wird das Eindringen von Öl in die Probe verhindert und der Fluidfluss überhaupt erst ermöglicht. In den Ultraschallköpfen befinden sich piezoelektrische Schwinger mit einer Resonanzfrequenz von 1 MHz, die P- und S-Wellen generieren und empfangen können. Des Weiteren dienen die Köpfe als Elektroden für die Widerstandsmessung am Sediment. Diese wurde mit einer Zahner Zennium Electrochemical Workstation durchgeführt und am PC mit dem dazugehörigen Programm „Thales“ von Zahner aufgezeichnet. Zur Messung der Temperatur direkt an der Probe ist außen am Vitonmantel ein Pt-100-Thermometer (C) befestigt, das über ein K6s-CC-Umwälzthermostat von Huber ausgelesen und am PC mit dem Programm „SpyLight“ von Huber aufgezeichnet wurde. Um zu überprüfen, ob sich bei der Erhöhung des Umschließungsdrucks die Probenlänge ändert, befindet sich zwischen den Köpfen ein resistiver Längensensor (D), der mit einer Widerstandsmessbrücke von Agilent ausgelesen wird. Alle Kabel werden durch zwei druckdichte Bündeldurchführungen im Deckel des Druckbehälters (E) nach außen geführt. Dort liegen außerdem die Anschlüsse der Leitungen zum oberen (F) und unteren (G) Fluideinlass der Probe und für den Zu- und Ablauf des Druckmediums (H).

5.1.3. Seismische Messungen

Um die seismischen Geschwindigkeiten der P- und S-Wellen in der Probe zu messen, wird das sogenannte „Puls-Transmissions-Verfahren“ angewendet. Dabei wird in regelmäßigen Abständen ein einzelnes Sinussignal durch die Probe geschickt und am anderen Ende wieder aufgenommen. Aus der Zeitdifferenz zwischen der Generierung des Signals und der Ankunft am Ende der Probe wird die Geschwindigkeit errechnet. Abbildung 7 zeigt den Aufbau der Messapparatur:

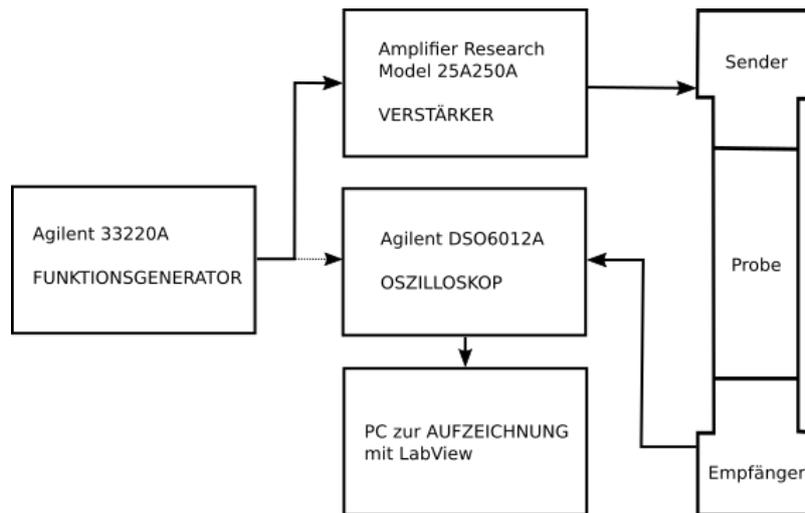


Abb. 7: Aufbau zur Messung seismischer Geschwindigkeiten in der Probe

Der Funktionsgenerator erzeugt jede Millisekunde ein einzelnes Sinussignal der Frequenz 1MHz, d.h. einer Periodendauer von $1\mu\text{s}$, und einer Spitze-Spitze-Amplitude von 1V. Dieses sendet er an das Oszilloskop, wo ein Zeitsignal getriggert wird, und über den Verstärker, der die Spitze-Spitze-Amplitude auf 100V erhöht, an den piezoelektrischen Schwinger im Sendekopf. Im Sender und im Empfänger gibt es je einen P- und einen S-Wellenschwinger, die einzeln angeregt werden müssen. Diese wandeln das elektrische Signal in eine Raumwelle um, die durch die Probe läuft und vom Empfänger wieder in ein elektrisches Signal umgewandelt wird. Dieses kann am Oszilloskop visualisiert und am PC aufgezeichnet werden. Bei bekannter Probenlänge und Totlaufzeit - der Zeit, die die Welle benötigt, um die Probenköpfe ohne eingebaute Probe zu durchlaufen - kann die Wellengeschwindigkeit aus dem Ersteinsatz (=Ankunftszeit) der Welle errechnet werden:

$$v = \frac{l}{t - t_T} \quad (12)$$

Mit:

v	Wellengeschwindigkeit
t	Ankunftszeit der Welle

t_T	Totlaufzeit
l	Probenlänge

Die Totlaufzeit beträgt $12,72\mu\text{s}$ für die P-Welle und $23,38\mu\text{s}$ für die S-Welle. Die Signale wurden 33-fach gestapelt mit einer Samplingrate von $0,002\mu\text{s}$ abgespeichert.

5.1.4. Druckapparatur

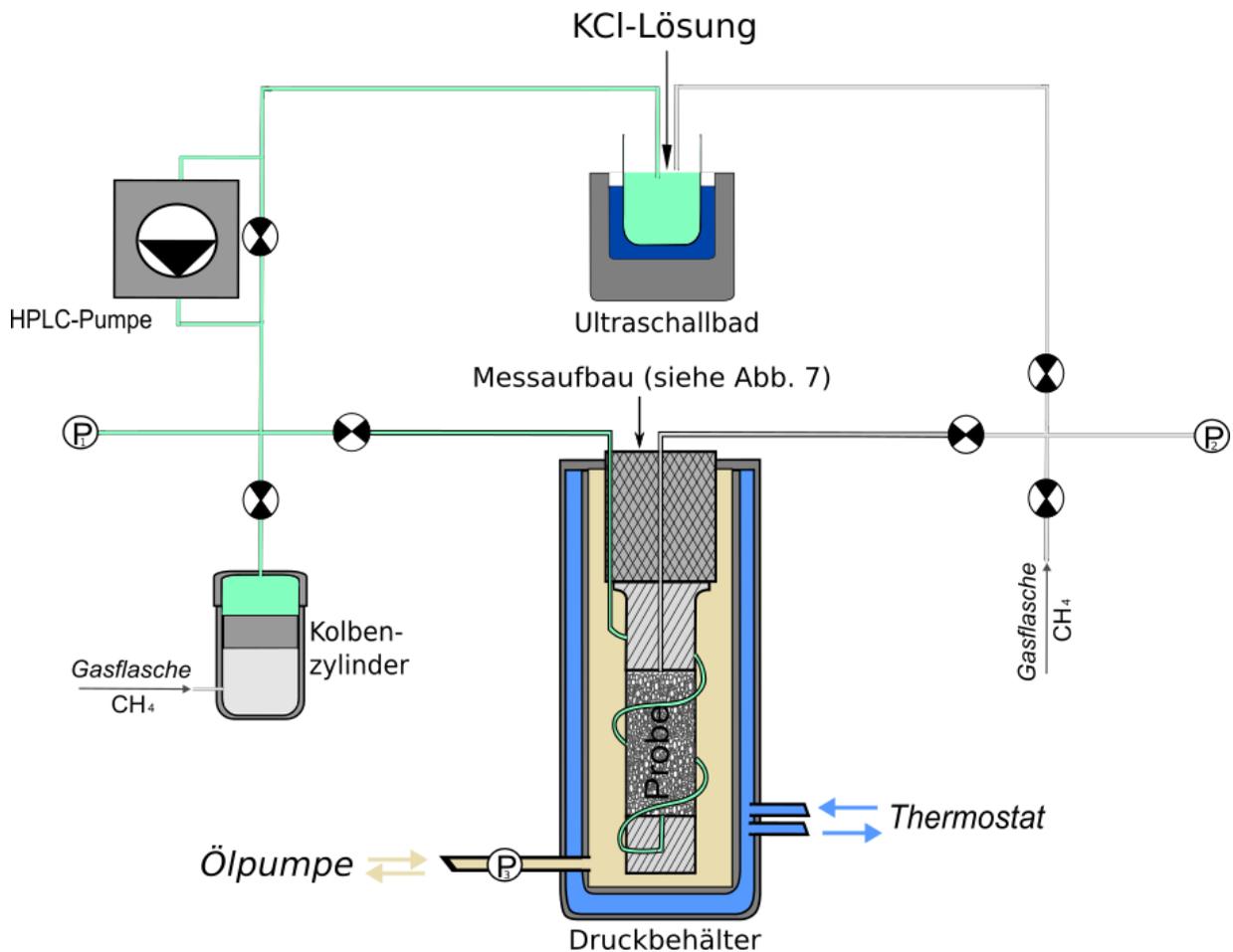


Abb. 8: Aufbau zur Herstellung von Methanhydrat in den Sedimentproben

Um Methanhydrat zu erzeugen, wird ein Versuchsaufbau verwendet (Abb. 8), der es ermöglicht, eine Sedimentprobe bei bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen mit einer KCl-Lösung oder Methangas zu durchströmen.

Der Messaufbau (siehe Abb. 6) mit der Sedimentprobe wird in einen Druckbehälter aus Stahl geschraubt, der mit Silikonöl als Druckmedium gefüllt ist. Dort erzeugt eine ISCO-Spindelpumpe für Drücke von bis zu 70 MPa den Umschließungsdruck, der den lithologischen Überlagerungsdruck

simulieren soll. Der Mantel des Druckbehälters ist mit der Kühlflüssigkeit Glysofor N gefüllt und wird mit Hilfe des K6s-CC-Umwälz-Thermostats (Temperatur-Regulierung von -25°C bis $+95^{\circ}\text{C}$) gekühlt. Eine im Ultraschallbad entgaste KCl-Lösung wird mit der HPLC-Pumpe von unten durch die Probe gepumpt. Um eine größtmögliche Sättigung zu erreichen, wird solange gepumpt, bis mindestens das Zehnfache des gemessenen Porenvolumens die Probe durchströmt hat. Dann wird der Druckbehälter gekühlt, bis die gewünschte Menge Wasser ausgefroren ist. Dabei wird der obere Fluideinlass offen gelassen, damit das durch die Volumenzunahme des Eises verdrängte Wasser abfließen kann. Das verbliebene Wasser wird von oben mit Methan aus einer Gasflasche (bis 20 MPa) verdrängt. Kommt kein Wasser mehr aus der Probe, wird der Ablauf geschlossen, der Methandruck in den Stabilitätsbereich erhöht und das Eis zu Methanhydrat umgesetzt. Der Methandruck wird am Manometer P1 gemessen und über einen Messstellenumschalter von Agilent ausgelesen. Wenn er nach Schließen des Ventils zur Gasflasche nicht mehr fällt, das Eis also vollständig umgesetzt wurde, wird das Methan von unten her aus einem Kolben-Zylinder-System mit einer zweiten KCl-Lösung verdrängt. Mit diesem System kann, anders als mit der HPLC-Pumpe, gezielt ein statischer Druck erzeugt werden. Damit die Lösung, wenn sie in die Probe fließt, nicht zu warm ist und Hydrat zersetzt, wird der Zylinder in Eiswasser gekühlt. Der Porendruck, der sich während der Sättigung in der Probe einstellt, ist am Manometer P2 ablesbar.

5.2. Experimentelles Vorgehen

Nachdem die Probe in die Apparatur eingebaut wurde, wurde eine Messung der Wellengeschwindigkeit in der trockenen Probe bei einem Umschließungsdruck von 10Mpa vorgenommen. Diese dient zur Berechnung der Wellengeschwindigkeiten nach Gassmann (Siehe Abschnitt 4.2). Dann wurde die Probe mit einer Lösung mit 8wt-% KCl gesättigt. KCl wurde NaCl vorgezogen, da der eutektische Punkt mit $-10,69^{\circ}\text{C}$ sehr viel höher liegt als bei NaCl-Lösungen ($-21,21^{\circ}\text{C}$, Hall et al., 1988) und somit nicht so weit gekühlt werden muss, um die Probe komplett einzufrieren. Wie Abbildung 9 deutlich macht, lässt sich mit einer achtprozentigen Lösung bis zu einem relativ hohen Anteil gezielt Eis ausfrieren und zugleich steigt der Eisgehalt bei niedrigeren Konzentrationen relativ flach an, sodass der Fehler bei Ungenauigkeiten der Temperaturregelung nicht zu groß ausfällt.

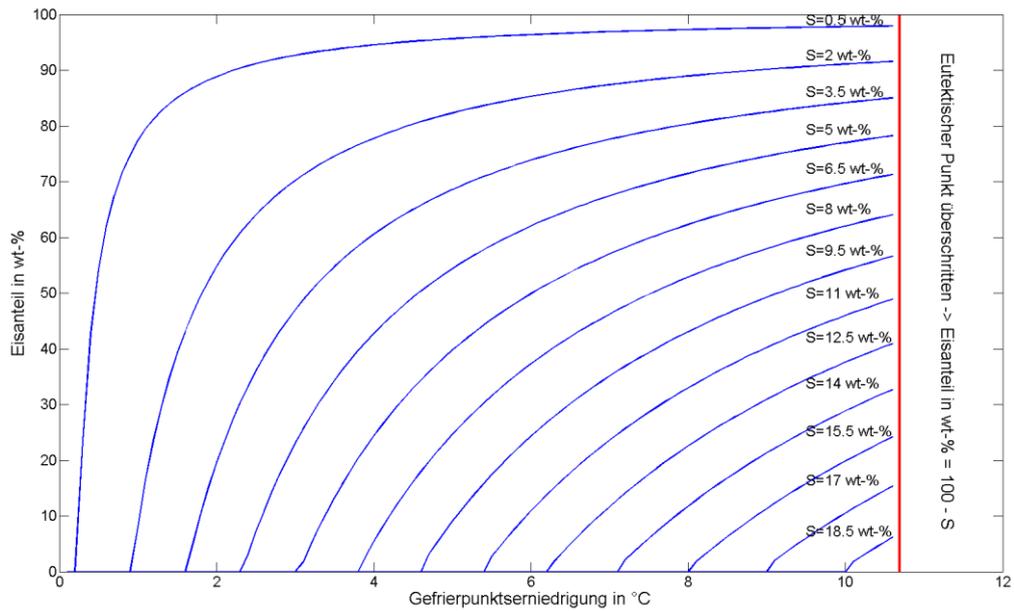
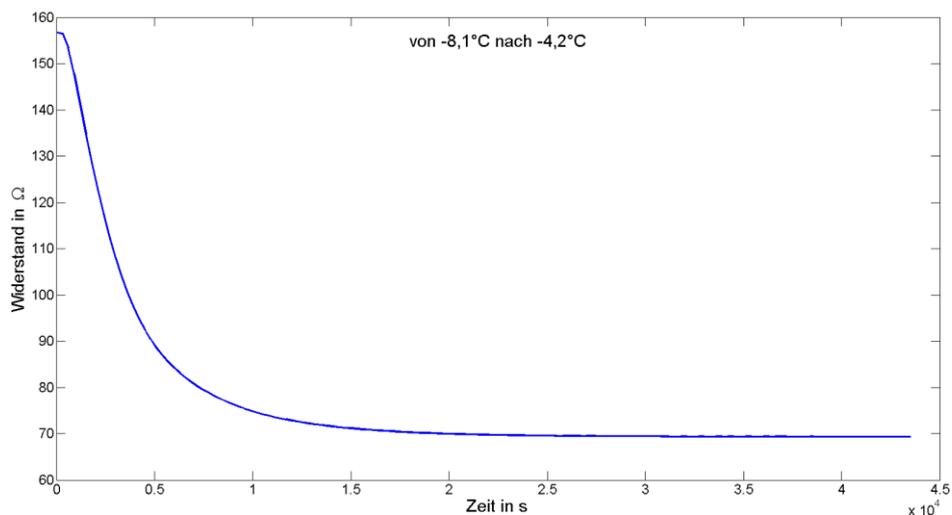


Abb. 9: Entwicklung des Eisanteils beim Einfrieren von KCl-Lösungen verschiedener Salinitäten

5.2.1. Ausfrieren von Eis

Es wurde erneut eine seismische Messung in der gesättigten Probe durchgeführt, bevor die Lösung im Porenraum bei -15°C komplett eingefroren wurde. Dann wurden sukzessive höhere Temperaturen angefahren und jeweils die Wellengeschwindigkeiten gemessen. Ob der Eisanteil bei der eingestellten Temperatur konstant war, wurde mithilfe der Impedanzmessung überprüft (exemplarisch dargestellt in Abb. 10).

Abb. 10: Widerstandsverlauf während der Temperaturerhöhung von $-8,1^{\circ}\text{C}$ auf $-4,2^{\circ}\text{C}$ bzw. Einfluss der Änderung des Eisanteils von 61% auf 11% auf den Widerstand



Üblicherweise änderte sich der Widerstand nach Ablauf von 5-6 Stunden nicht mehr und das Eis-Salzwasser-System befand sich im Gleichgewicht. Die Temperaturstufen wurden am Volumenanteil Eis im Porenraum ausgerichtet, da dieser für die Wellengeschwindigkeit von Bedeutung ist. Weil beim Gefrierprozess Wasser ablaufen kann, die Menge des Porenfluids sich also ändert, das Volumen im Porenraum aber gleich bleibt, kann der Eisanteil folgendermaßen von wt-% in vol-% umgerechnet werden:

$$Eisanteil [vol - \%] = \frac{Eisanteil [wt - \%] \cdot \rho_{fl}}{\rho_{Eis}} \quad (13)$$

Mit:

ρ_{fl}	Anfängliche Dichte der KCl-Lösung	1,05 g/cm ³
ρ_{Eis}	Dichte von Eis (aus Brockamp und Kohnen, 1965)	0,9 g/cm ³

In dieser Volumenrechnung wurde das Salz der Einfachheit halber vernachlässigt. Eine Tabelle des Volumenanteils Eis am Porenraum in Abhängigkeit von der Temperatur befindet sich in Anhang B. Der höchste Eisanteil, der mit einer 8%-KCl-Lösung eingestellt werden kann, bevor die Probe bei -10,69°C komplett einfriert, sind 73,7 vol-%.

5.2.2. Hydraterzeugung und erneute Wassersättigung

Um Hydrat zu erzeugen, wurde zunächst eine Temperatur angefahren, deren Eisanteil grob dem gewünschten Hydratanteil entspricht. Für den Fontainebleau-Sandstein waren das -4,2°C, für den Ostseesand -4,7°C, -5,9°C und -9,8°C. Hatte sich der Eisanteil stabilisiert, wurde der noch flüssige Anteil des Porenfluids mit Methan verdrängt. Der Methandruck lag dabei immer unterhalb des Methanstabilitätsbereichs, sodass noch kein Hydrat entstehen und die Poren verstopfen konnte. Das herausgepresste Wasser wurde aufgefangen und gewogen, sodass berechnet werden konnte, wie viel Restwasser sich noch in der Probe befand. Es stellte sich heraus, dass diese Restwassersättigung, die die Oberflächen der Sand- und Eiskörner benetzt, bei besonders langsamem Verdrängen mit Drücken zwischen 0,2MPa und 0,5MPa prozentual niedriger ausfällt. Tabelle 2 bietet einen Überblick über die relevanten Werte beim Verdrängen des Wassers durch Methan und gibt den einzelnen Versuchen zur Synthetisierung von Methanhydrat eine Versuchsbezeichnung, die fortan verwendet wird.

Probe	Bezeichnung	Temperatur	Volumenanteil Eis am Porenraum	Menge aufgefangenen Porenfluids	Volumenanteil Restwasser am Porenraum
Fontainebleau- Sandstein	Fo1	-4,2°C	11,4%	6,0g	< 27,23%
Ostseesand	Os1	-4,7°C	22,6%	7,491g	< 22,48%
Ostseesand	Os2	-5,9°C	41,5%	5,43g	< 19,24%
Ostseesand	Os3	-9,8°C	70,2%	2,91g	< 9,56%

Tabelle 2: Einfrieren und Verdrängen der KCl-Lösung im Porenraum

Im Anschluss wurde der Druck an der Gasflasche und somit der Methanporendruck in den Bereich des Stabilitätsfelds erhöht und die Temperatur im Verlauf von zwölf Stunden auf 0°C angehoben. Der Druck wurde dabei so gewählt, dass er etwas oberhalb der Hydratstabilitätsgrenze des Restwassers bei 0°C liegt. Dessen Salinität ist aus der Gleichung von Hall et al. (1988) bekannt, sodass der Druck mit dem Programm CSM Gem (Sloan und Koh, 2008) berechnet werden konnte. Einige Stunden, nachdem die Probe die Temperatur von 0°C erreicht hatte, wurde das Ventil zur Methanquelle geschlossen. Der sich einstellende Gleichgewichtsdruck sollte möglichst an der o.g. Stabilitätsgrenze liegen. Ist dies der Fall, entspricht die erzeugte Menge Methanhydrat in etwa der Menge zuvor ausgefrorenen Eises und das Restwasser wurde nicht umgesetzt. Andernfalls kann eine Korrektur vorgenommen werden, indem das Ventil wieder geöffnet und ein höherer bzw. niedrigerer Methandruck angesetzt wird. Die Kontrolle des Methandrucks war leider nur in einem Bereich von etwa $\pm 0,5$ MPa möglich, was sich in mangelnder Genauigkeit niederschlug. Der Druck wurde deshalb jeweils etwas höher gewählt, sodass mindestens die angestrebte Hydratmenge, nicht aber weniger erzeugt wurde.

Nach abgeschlossener Methanhydrat-Genese wurden die hydrathaltigen Proben mit einer 2,5wt-%-KCl-Lösung gesättigt. Bei Versuch Fo1 wurde der Druck im Kolben-Zylinder-System mittels einer Öl-Handpumpe erzeugt. Dies führte dazu, dass der Porendruck zu schnell erhöht wurde und am Zulauf zur Probe den Umschließungsdruck überstieg. Der Vitonmantel wurde undicht und es floss Öl in die Probe, sodass der Versuch abgebrochen werden musste. Bei Versuch Os1 und den folgenden wurde der Wasserdruck deshalb in einem Kolben-Zylinder-System mit Methandruck aus einer Gasflasche (bis 20 MPa) erzeugt.

Bei Versuch Os1 wurde zunächst der anstehende Methandruck in der Probe durch kurzes Öffnen des Ventils am oberen Fluideinlass abgelassen. Dann wurde die Lösung mit etwa 2MPa in die Sandprobe gedrückt. Sobald der Druck an P2 über den Hydratstabilitätsdruck für die KCl-Lösung (etwa 2,8MPa) stieg, wurde das Ventil wieder kurz geöffnet und Methan abgelassen. Dies wurde so lange

wiederholt, bis am oberen Fluideinlass kein Gas mehr austrat. Dann wurde das Ventil geschlossen und der Wasserdruck bis weit ins Stabilitätsfeld erhöht, sodass im Sediment verbliebenes freies Gas zu Hydrat umgesetzt wurde. Beim Zersetzen des Methanhydrats (siehe unten) stellte sich heraus, dass bei dieser Methode durch das häufige Ablassen von Methangas viel Methanhydrat zersetzt wurde.

Deshalb wurde bei den Versuchen Os2 und Os3 anders vorgegangen: Der anstehende Methandruck wurde durch kurzes Öffnen vom Ventil am oberen Fluideinlass abgelassen. Dann wurde die KCl-Lösung mit einem Druck von 6,5MPa in die Probe gepresst, ohne noch einmal Methangas abzulassen, sodass alles verbliebene Methan zu Hydrat umgesetzt wurde.

Um zu überprüfen, ob das freie Gas in der Probe verbraucht und die Rekristallisation des Methanhydrats abgeschlossen war, wurden regelmäßig seismische Messungen vorgenommen. Sobald sich der Welleneinsatz, üblicherweise etwa nach Ablauf eines Tages, nicht mehr nach vorne verschob und die Amplituden sich nicht mehr änderten, wurden die Wellengeschwindigkeiten gemessen.

Um das Methanhydrat zu zersetzen, wurde die Temperatur auf 10°C erhöht und der Porendruck abgelassen. Freiwerdendes Gas und Wasser wurden in einem Schlauch in eine pneumatische Wanne geleitet, wo das Gasvolumen bei Zimmertemperatur gemessen wurde. Aufgrund der Tatsache, dass 1m³ Methanhydrat bei Besetzung aller Käfige 164m³ Methan bei Standardbedingungen (25°C, 0,1MPa) enthält (Priest et al., 2006; Thakur und Rajput, 2011), konnte die tatsächliche Hydratsättigung in den Proben in Vol-% folgendermaßen berechnet werden (siehe auch Tabelle 3):

$$S_H = \frac{V_{CH_4}}{164 \cdot V_P} \cdot 100\% \quad (14)$$

Mit:

S_H Hydratsättigung
 V_{CH_4} Volumen des aufgefangenen Methans
 V_P Porenvolumen

Versuch	Eisgehalt vor Umsetzung zu Methanhydrat	Methandruck zur Umsetzung in Methanhydrat	Errechneter Hydratgehalt
Os1	22,6%	3,6MPa	15%
Os2	41,5%	4,0MPa	>38% (geschätzt >50%)
Os3	70,2%	5,4MPa	48%

Tabelle 3: Relevante Werte beim Umsetzen von Eis und Methan zu Methanhydrat

Bei Versuch Os2 ging beim Auffangen des Methans in der hydraulischen Wanne aufgrund der Fehlbedienung eines Ventils eine erhebliche Menge Methangas verloren, weshalb der aus der aufgefangenen Gasmenge errechnete Hydratgehalt mit 38% niedriger ausfällt als der tatsächliche. Aufgrund des Eisanteils von 40% und einer residualen Wassersättigung von 19% wird der tatsächliche Hydratgehalt auf mehr als 50% geschätzt. Die größtmögliche Hydratsättigung ergibt sich aus der Summe der Eis- und Restwassersättigung (Tabelle 2). Bei Versuch Os3 wurde eine Eissättigung von 70% eingestellt. Nach der Umsetzung des Eises in Methanhydrat und erneuter Sättigung mit einer KCl-Lösung waren die gemessenen Geschwindigkeiten deutlich niedriger, als aufgrund der Messung bei entsprechender Eissättigung zu erwarten. Bei der Zersetzung des Hydrats stellte sich heraus, dass nur 48% Methanhydrat im Porenraum vorhanden waren. Anscheinend wurde ein Teil des Eises nicht in Hydrat umgesetzt. Vermutlich dauert die Umwandlung einer größeren Menge Eis in Hydrat länger, da der Methantransport durch die äußere Hydratschicht in das Eis hinein diffusiv ablaufen muss. Die Erzeugung einer hydrathaltigen Probe kann in etwa fünf Tagen abgeschlossen werden. Wurde das Hydrat zersetzt, kann das Prozedere nach gründlichem Durchspülen (siehe Abschnitt 5.1.4) erneut durchgeführt werden, ohne eine neue Probe einbauen zu müssen.

6. Auswertung

6.1. Ergebnisse

Die Ersteinsätze der bei verschiedenen Eis- und Hydratsättigungen erhaltenen Wellensignale wurden am Computer gepickt. Da sich bei der Erzeugung von nichtzementierendem, porenfüllendem Hydrat im Porenraum nur die P-Wellengeschwindigkeit in der Probe ändert, wurde ein besonderes Augenmerk auf die P-Wellen gelegt. Des Weiteren lassen sich die theoretischen Wellengeschwindigkeiten nach Gassmann nur für P-Wellen berechnen. Steigt die S-Wellengeschwindigkeit stark an, wäre dies ein Hinweis darauf, dass zementierendes Methanhydrat entstanden ist. Es stellte sich bald heraus, dass die Qualität der S-Wellen-Signale bei den meisten Messungen nicht ausreichte, um den Einsatz zu bestimmen, was bei Ultraschallmessungen im Labor nicht selten vorkommt. Deshalb wurden die S-Wellen bei der Auswertung schließlich nicht weiter berücksichtigt. Abbildung 11 zeigt alle gemessenen v_P -Geschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Eis- bzw. Hydratsättigung. Die zugehörigen Wellenbilder befinden sich in Anhang C.

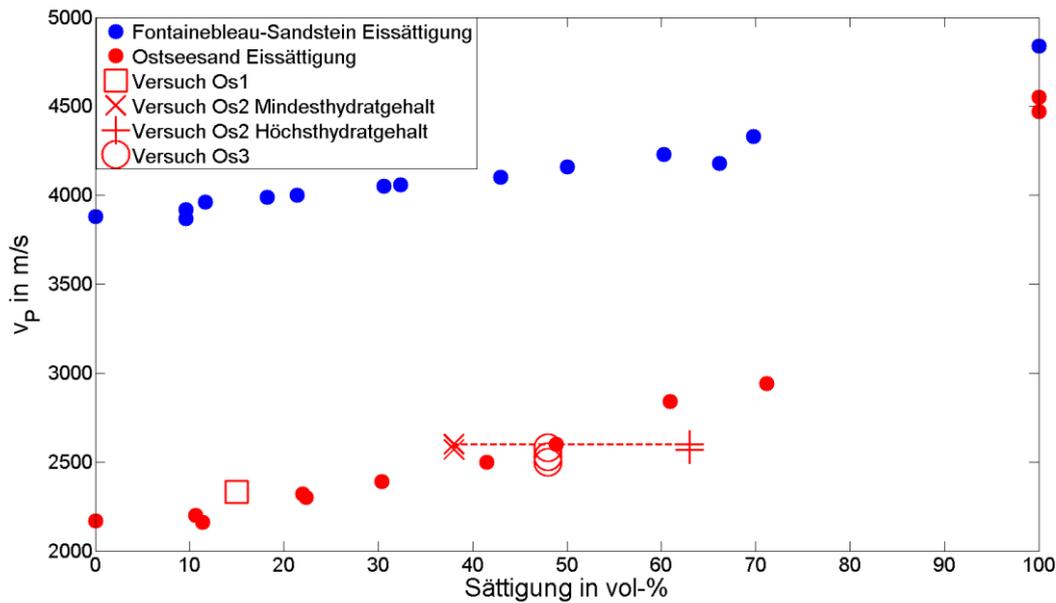


Abb. 11: Gemessene P-Wellengeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Sättigung der eis- und hydrathaltigen Proben

Die Geschwindigkeiten liegen im Sandstein wie zu erwarten sehr viel höher als im Sediment, da die Quarzkörner bereits zementiert sind. Die Geschwindigkeiten steigen bei höherer Eissättigung im Ostseesand jedoch sehr viel stärker an, weil das Eis aufgrund der höheren Porosität und den niedrigeren elastischen Modulen des Korngerüsts einen größeren Einfluss auf die elastischen Module der Gesamtprobe hat. Es zeigt sich bereits, dass sich die Geschwindigkeiten im hydrathaltigen Sediment sehr ähnlich verhalten, wie im eishaltigen. Für Versuch Os2 wurde in Abb. 11 der gesamte Bereich der möglichen Hydratsättigung dargestellt: Die minimale Hydratsättigung, die aus der bei der Hydratzersetzung aufgefangenen Gasmenge berechnet wurde, beträgt trotz Gasverlusts 38%. Der Eisanteil vor der Hydraterzeugung betrug 41,5% und die residuale Wassersättigung 19,2%. Aus der kompletten Umsetzung des Eises und des Restwassers würde bei einer Hydratdichte von $0,91 \text{ g/cm}^3$ (Miyairi et al., 1999) eine theoretische maximale Eissättigung von 63% resultieren. Aufgrund der erheblichen Menge entwichenen Gases und des Verlaufs der Wellengeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Hydratsättigung wird von einer tatsächlichen Hydratsättigung von etwa 50% ausgegangen. Dieser Wert wird zur besseren Übersichtlichkeit auch in den folgenden Diagrammen für Os2 angenommen.

6.2. Nachweis des Hydrathabitus mithilfe des Gassmann-Modells

Um nachzuweisen, dass Eis und Hydrat nichtzementierend im Porenraum ausgebildet wurden, wurden die theoretischen Wellengeschwindigkeiten für diesen Eis- bzw. Hydrathabitus mit dem Modell von Gassmann berechnet. Eine Liste aller Parameter, aus denen das Modell wie in Abschnitt 4.2 beschrieben berechnet wurde, befindet sich in Anhang D. Abbildung 12 zeigt die errechneten Kurven für das ausgefrorene Eis:

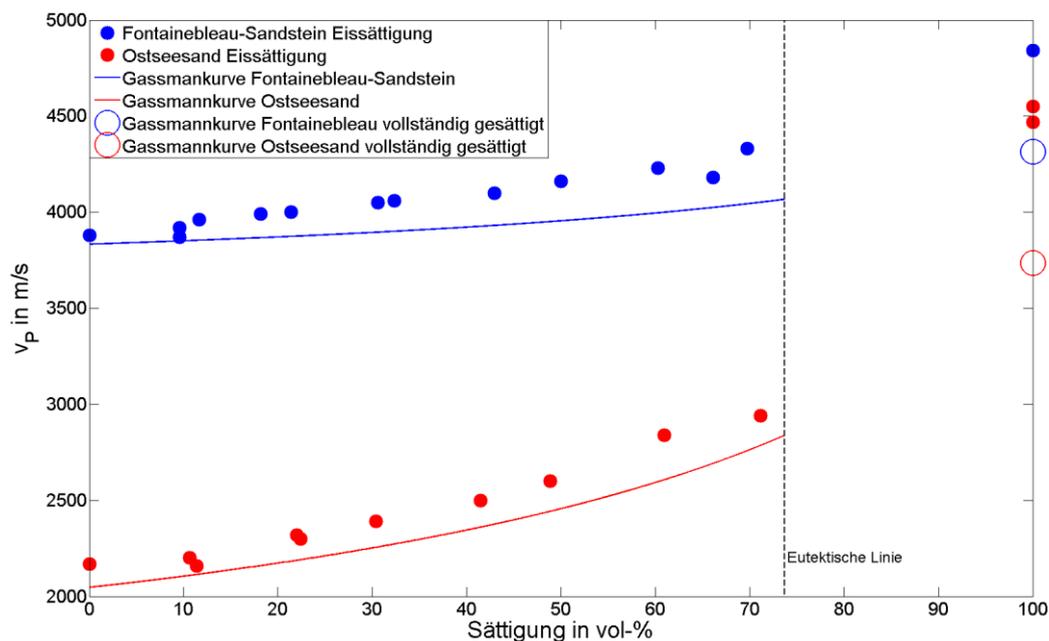


Abb.12: Theoretische und gemessene Wellengeschwindigkeiten in den eishaltigen Proben

Die nach Gassmann errechneten Werte sind generell etwas zu niedrig angesetzt. Das Modell geht davon aus, dass das Eis keinerlei Kontakt zu den Quarzkörnern hat, was bei keiner noch so geringen Eissättigung erfüllt wird. Je höher die Sättigung, desto größer ist die Abweichung, da die Eiskristalle immer stärker gefügestützend werden. Es kann jedoch von einer guten Übereinstimmung zwischen errechneten und gemessenen Geschwindigkeiten gesprochen werden.

Abbildung 13 zeigt, dass auch die gemessenen Geschwindigkeiten in der hydrathaltigen Sandprobe gut mit den dafür berechneten Geschwindigkeiten übereinstimmen. Zum Vergleich sind erneut die Werte der eishaltigen Probe eingezeichnet. Die Abweichung der beiden Gassmannkurven rührt daher, dass die P-Wellengeschwindigkeit in Methanhydrat etwas niedriger ist, als in Eis (siehe Anhang D). Dass die Geschwindigkeit in der hydratgesättigten Probe bei Versuch Os1 (Hydratsättigung: 15 vol-%) vergleichsweise hoch liegt, liegt wahrscheinlich daran, dass ein minimaler

Teil des Methanhydrats in der Probe zementierend auftritt. Eventuell hatte das Hydrat in diesem Fall nicht genug Zeit um komplett zu rekristallisieren.

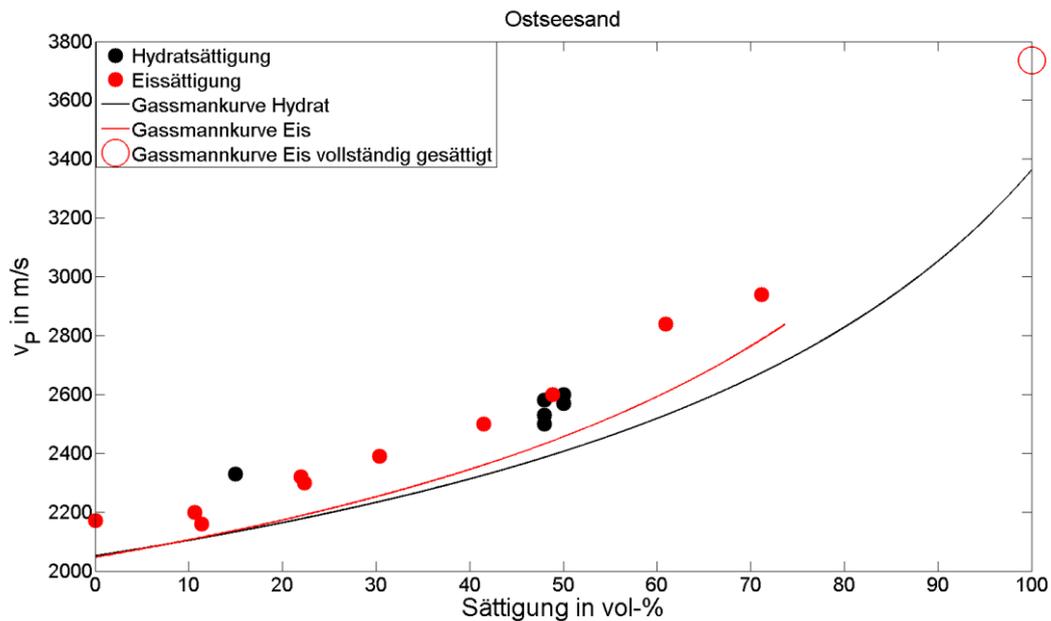


Abb. 13: Theoretische und gemessene Wellengeschwindigkeiten im hydrat- und eisgesättigten Ostseesand

6.3. Vergleich mit anderen Versuchen

Spangenberg et al. (2008) haben nach der in Abschnitt 3.3.3 beschriebenen Methode in unkonsolidiertem Sand nichtzementierende, im Porenraum schwimmende Methanhydrate aus der Lösung abgeschieden und die Wellengeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Hydratsättigung gemessen.

Priest et al. (2005) haben nach der in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Methode zementierendes Methanhydrat hergestellt und die Wellengeschwindigkeiten für verschiedene Hydratsättigungen gemessen. Dabei war der Porenraum mit Methan gefüllt. Um eine Vergleichbarkeit mit natürlichen Methanhydraten herzustellen, haben sie aus den erhaltenen Werten anhand von Gassmanns Gleichung die Geschwindigkeiten für die hydrathaltigen Proben in wassergesättigtem Zustand errechnet.

Die Werte von Spangenberg et al. (2008) decken sich gut mit den im vorliegenden Versuch gemessenen. Im Vergleich dazu wird der große Unterschied in der Geschwindigkeitsentwicklung bei zunehmender Hydratsättigung mit zementierendem Hydrat bei Priest et al. (2005) deutlich. Weil die

Geschwindigkeit in wassergesättigtem Sediment ohne Methanhydrat bei Priest et al. (2005) deutlich niedriger liegt als im vorliegenden Versuch, wurde in Abbildung 14 die relative Geschwindigkeitsänderung im Vergleich zum wassergesättigten Sediment geplottet:

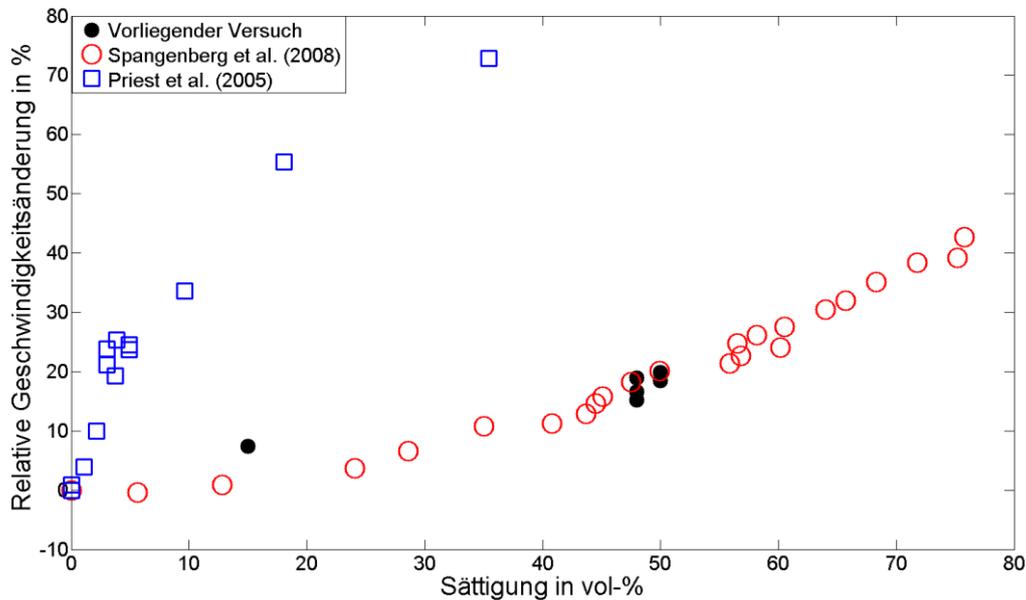


Abb. 14: Relative Änderung der Wellengeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Hydratsättigung mit (1) im vorliegenden Versuch hergestelltem Methanhydrat, (2) nichtzementierendem, porenfüllendem Methanhydrat, das aus der Lösung abgeschieden wurde (Daten aus Spangenberg et al., 2008) und (3) zementierendem Methanhydrat, das mit der Eiskeim-Methode hergestellt wurde (Daten aus Priest et al., 2005)

Schon bei niedrigen Sättigungen steigt die Geschwindigkeit stark an, wenn zementierendes Methanhydrat in der Probe auftritt. Dies zeigt deutlich, dass das im vorliegenden Versuch hergestellte Hydrat nichtzementierend ist.

7. Zusammenfassung

Eine neue Methode zur Herstellung von Methanhydrat wurde erfolgreich getestet. Diese bietet große Vorteile gegenüber anderen Methoden. Zunächst konnte bestätigt werden, dass sich aus einer Salzlösung ausgefrorenes Eis nichtzementierend im Porenraum eines Sediments ausbildet. Wird dieses Eis in Methanhydrat umgesetzt, so entsteht nichtzementierendes, porenfüllendes Hydrat. Dies entspricht dem Hydrathabitus in fast allen natürlichen Hydratvorkommen in grobkörnigen Sedimenten. Bisher konnte dieser Typ Methanhydrat nur durch Abscheiden aus der Lösung erzeugt werden. Im Gegensatz zu diesem Verfahren ist die hier angewandte Methode relativ schnell durchführbar und führt durch die gleichmäßige Temperaturverteilung außerdem zu einer relativ gleichmäßigen Hydratverteilung in der Probe. Eine solche homogene Verteilung wird beim

Abscheiden aus der Lösung aufgrund der großen thermischen Gradienten innerhalb der Probe nicht erreicht (Spangenberg et al., 2014). Genau diese Eigenschaft ist jedoch wichtig für die Bestimmung physikalischer Eigenschaften in Abhängigkeit vom Hydratgehalt.

Neben der erfolgreichen Hydraterzeugung konnte gezeigt werden, dass sich im Porenraum aus einer KCl-Lösung ausgefrorenes Eis ähnlich verhält wie nichtzementierendes, porenfüllendes Methanhydrat. Gerade für niedrige Sättigungen führt es zu den gleichen seismischen Eigenschaften. Bei höheren Sättigungen ist eine leichte Abweichung erkennbar. Neben der seismischen sollten auch andere physikalische Eigenschaften wie Leitfähigkeit und Mechanik der Proben denen von hydrathaltigen Proben entsprechen. Die Methode kann problemlos innerhalb von 24 Stunden durchgeführt werden und die Sättigung lässt sich sehr genau einstellen. Werden höhere Sättigungen gewünscht, als in diesem Versuch getestet, so kann dies durch die Verwendung einer niedriger salinaren Salzlösung geschehen, bei der die Eissättigung knapp unterhalb des eutektischen Punkts bereits nahe an 100% heranreicht. Die Herstellung der eishaltigen Proben ist unter Atmosphärendruck möglich und leicht durchzuführen. In vielen Fällen könnten solche Proben anstelle von hydrathaltigen Sedimenten verwendet werden.

Anhand der erfolgten Versuche konnte gezeigt werden, dass das getestete Verfahren zur Erzeugung von Methanhydrat in Sedimenten funktioniert. Um daraus ein Routineverfahren zu entwickeln müssten weitere Versuche erfolgen, besonders für höhere Hydratsättigungen. Dort müssen eventuell längere Zeiten zum Umsetzen in Methanhydrat und für die erneute Wassersättigung einberechnet werden. Die gewünschte Hydratsättigung konnte bisher nur grob eingestellt werden. Eine größere Genauigkeit könnte vor allem durch Verwendung einer Spindelpumpe zur Druckregelung im Porensystem erreicht werden. Dieses Vorgehen würde außerdem die Kontrolle über Methan- und Wasserfluss bieten. Die Hydratsättigung könnte also nicht nur wie bisher durch Einstellung eines bestimmten Drucks, sondern auch über die Verwendung bestimmter Mengen Wasser und Methan gesteuert werden. Um die Annahme, dass die Hydratverteilung homogen erfolgt, zu bestätigen, müssten bildgebende Verfahren wie Elektrotomographie angewendet werden. Schließlich könnte nach entsprechender Kalibrierung auch etwa die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Hydratsättigung gemessen werden. All diese weiteren Vorgehensweisen würden jedoch den Umfang dieser Arbeit sprengen.

8. Literaturverzeichnis

- Boswell, R. (2009) Is Gas Hydrate Energy Within Reach?. *Science*, 325, 957-958.
- Brockamp, B. und H. Kohnen (1965) Ein Beitrag zu den seismischen Untersuchungen auf dem Grönländischen Inlandeis. *Polarforschung*, 35(1/2), 2-12.
- Collett, T.S., A.H. Johnson, C.C. Knapp und R. Boswell (2009) Natural Gas Hydrates: A Review. In: Collett, T.S., A.H. Johnson, C.C. Knapp und R. Boswell (Hrsg.) *Natural gas hydrates – Energy resource potential and associated geologic hazards*. AAPG Memoir, 89, 146-219.
- Donohoue, D. (2000) Effects of Hydrate Formation on Gas Composition: A physical chemistry and environmental science question. Monterey Bay Aquarium Research Institute Summer Internship Program Intern Papers. URL: <http://www.mbari.org/education/internship/00interns/00internpapers/deanna.pdf>, zuletzt aufgerufen am 17.03.2015.
- Haacke, R.R., G.K. Westbrook und R.D. Hyndman (2007) Gas hydrate, fluid flow and free gas: Formation of the bottom-simulating reflector. *Earth and Planetary Science Letters*, 261, 407-420.
- Hall, D.L., S.M. Sterner und R.J. Bodnar (1988) Freezing point depression of NaCl-KCl-H₂O solutions. *Economic Geology*, 83(1), 197-202.
- Kvenvolden, K.A. (1995) A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate. *Organic Geochemistry*, 23, 997–1008.
- Lonero, A. (2009) How are Methane Hydrates Formed, Preserved, and Released?. University of Hawaii, Honohu Journal of Academic Writing, 7, 53-58. URL: <http://hilo.hawaii.edu/academics/hohonu/documents/Vol07x10HowareMethaneHydratesFormed...pdf>, zuletzt aufgerufen am 17.03.2015.
- Mavko G., T. Mukerji und J. Dvorkin (1996) *Rock Physics Handbook*. Rock Physics Laboratory, Stanford University, UK.
- Miyairi, M., K. Akihisa, T. Uchida T.S. Collett und S.R. Dallimore (1999) Well-log interpretation of gas-hydrate-bearing formations in the JAPEX/JNOC/GSC Mallik 2L-38 gas hydrate research well. *Geological Survey of Canada - Bulletin*, 544, 281-293.
- Pooladi-Darvish, M. (2004) Gas Production From Hydrate Reservoirs and Its Modeling. *Journal of Petroleum Technology*, 56(6), 65-71.
- Priest, J.A., A.I. Best und C.R.I. Clayton (2005) A laboratory investigation into the seismic velocities of methane gas hydrate-bearing sand. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* (1978-2012), 110(B4).
- Priest, J.A., A.I. Best und C.R.I. Clayton (2006) Attenuation of seismic waves in methane gas hydrate-bearing sand. *Geophysical Journal International*, 164(1), 149-159.
- Sassen, R. und I.R. MacDonald (1994) Evidence of structure H hydrate, Gulf of Mexiko continental slope. *Organic Geochemistry*, 22(6), 1029-1032.
- Schön, J.H. (1996) *Physical properties of rocks: fundamentals and principles of petrophysics*. Pergamon: Oxford, UK.

- Schwalenberg, K., M. Haeckel, J. Poort und M. Jegen (2010) Evaluation of gas hydrate deposits in an active seep area using marine controlled source electromagnetics: Results from Opouawe Bank, Hikurangi Margin, New Zealand. *Marine Geology*, 272(1), 79-88.
- Sloan, E.D. (1998) Gas Hydrates: Review of Physical/Chemical Properties. *Energy Fuels*, 12(2), 191-196.
- Sloan, E.D. (2004) Introductory overview: Hydrate knowledge development. *American Mineralogist*, 89, 1155-1161.
- Sloan, E.D. und C. Koh (2008) *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3. Aufl. CRC Press: Boca Raton.
- Spangenberg, E., J. Kulenkampff, R. Naumann und J. Erzinger (2005) Pore space hydrate formation in a glass bead sample from methane dissolved in water. *Geophysical Research Letters*, 32(24).
- Spangenberg, E. und J. Kulenkampff (2006) Influence of methane hydrate content on electrical sediment properties. *Geophysical Research Letters*, 33(24).
- Spangenberg, E., B. Beeskow-Strauch, M. Luzzi, R. Naumann, J.M. Schicks und M. Rydzy (2008) The process of hydrate formation in clastic sediments and its impact on their physical properties. In: *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates*.
- Spangenberg, E., M. Priegnitz, K. Heeschen und J.M. Schicks (2014) Are Laboratory-Formed Hydrate-Bearing Systems Analogous to Those in Nature?. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 60(2), 258-268.
- Stern, L.A., S.H. Kirby und W.B. Durham (1996) Peculiarities of Methane Clathrate Hydrate Formation and Solid-State Deformation, Including Possible Superheating of Water Ice. *Science-AAAS-Weekly Paper Edition*, 273(5283), 1843-1848.
- Stern, L.A., S.H. Kirby, W.B. Durham, S. Circone und W.F. Waite (2000) Laboratory Synthesis of pure methane hydrate suitable for measurement of physical properties and decomposition behavior. In: Max, M.D. (Hrsg.) *Natural Gas Hydrate – in Oceanic and Permafrost Environments*, 323-348. Kluwer Academic Publishers: Boston.
- Thakur, N.K. und S. Rajput (2011) *Exploration of Gas Hydrates – Geophysical Techniques*. Springer: Heidelberg.
- Tohidi, B., R. Anderson, M.B. Clenell, R.W. Burgass und A.B. Biderkab (2001) Visual observation of gas-hydrate formation and dissociation in synthetic porous media by means of glass micromodels. *Geology*, 29(9), 867-870.
- Waite, W.F., W.J. Winters und D.H. Mason (2004) Methane hydrate formation in partially water-saturated Ottawa sand. *American Mineralogist*, 89, 1202-1207.
- Waite, W.F., J.C. Santamarina, D.D. Cortes, B. Dugan, D.N. Espinoza, J. Germaine, J. Jang, J.W. Jung, T.J. Kneafsey, H. Shin, K. Soga, W.J. Winters und T.S. Yun (2009) Physical properties of hydrate-bearing sediments. *Reviews of Geophysics*, 47(4).
- Ye, Y. (2013) Introduction. In: Ye, Y. und C. Liu (Hrsg.) *Natural Gas Hydrates: Experimental Techniques and Their Applications*, 1-18. Springer: Heidelberg.

9. Internetquellen

Donohoue, D. (2000) Effects of Hydrate Formation on Gas Composition: A physical chemistry and environmental science question. Monterey Bay Aquarium Research Institute Summer Internship Program Intern Papers. URL:

<http://www.mbari.org/education/internship/00interns/00internpapers/deanna.pdf>, zuletzt aufgerufen am 17.03.2015.

HiTech Fluid Systems: Properties of Potassium Sodium Chloride Solutions (KCl). URL:

http://hitechfluid.com/downloads/properties_of_potassium_sodium_chloride_solutions1.pdf, zuletzt aufgerufen am 25.03.2015.

Lonero, A. (2009) How are Methane Hydrates Formed, Preserved, and Released?. University of Hawaii, Honohu Journal of Academic Writing, 7: 53-58. URL:

<http://hilo.hawaii.edu/academics/hohonu/documents/Vol07x10HowareMethaneHydratesFormed....pdf>, zuletzt aufgerufen am 17.03.2015.

U.S. Geological Survey Gas Hydrates Project: Gas Hydrates Primer. URL:

<http://woodshole.er.usgs.gov/project-pages/hydrates/primer.html>, zuletzt aufgerufen am 25.03.2015

10. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Die drei Gashydrat-Strukturtypen.....	2
Abb. 2: Temperatur-Druck-Bedingungen zur Stabilität von reinem Methanhydrat	4
Abb. 3: Bekannte und vermutete Gashydratvorkommen,.....	5
Abb. 4: Die Gashydrat-Ressourcenpyramide	6
Abb. 5: Die vier Hydrathabitus in grobkörnigem Sediment	9
Abb. 6: Verwendeter Messaufbau	20
Abb. 7: Aufbau zur Messung seismischer Geschwindigkeiten	21
Abb. 8: Aufbau zur Herstellung von Methanhydrat	22
Abb. 9: Entwicklung des Eisanteils beim Einfrieren von KCl-Lösungen verschiedener Salinitäten	24
Abb. 10: Widerstandsverlauf während der Temperaturerhöhung von -8,1°C auf -4,2°C.....	24
Abb. 11: Gemessene P-Wellengeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Sättigung.....	29
Abb. 12: Theoretische und gemessene Wellengeschwindigkeiten in den eishaltigen Proben.....	30
Abb. 13: Theoretische und gemessene Wellengeschwindigkeiten im hydrat- und eisgesättigten Ostseesand	31
Abb. 14: Relative Änderung der Wellengeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Hydratsättigung im Vorliegenden Versuch und solchen von Priest et al. (2005) und Spangenberg et al. (2008).....	32

Anhang

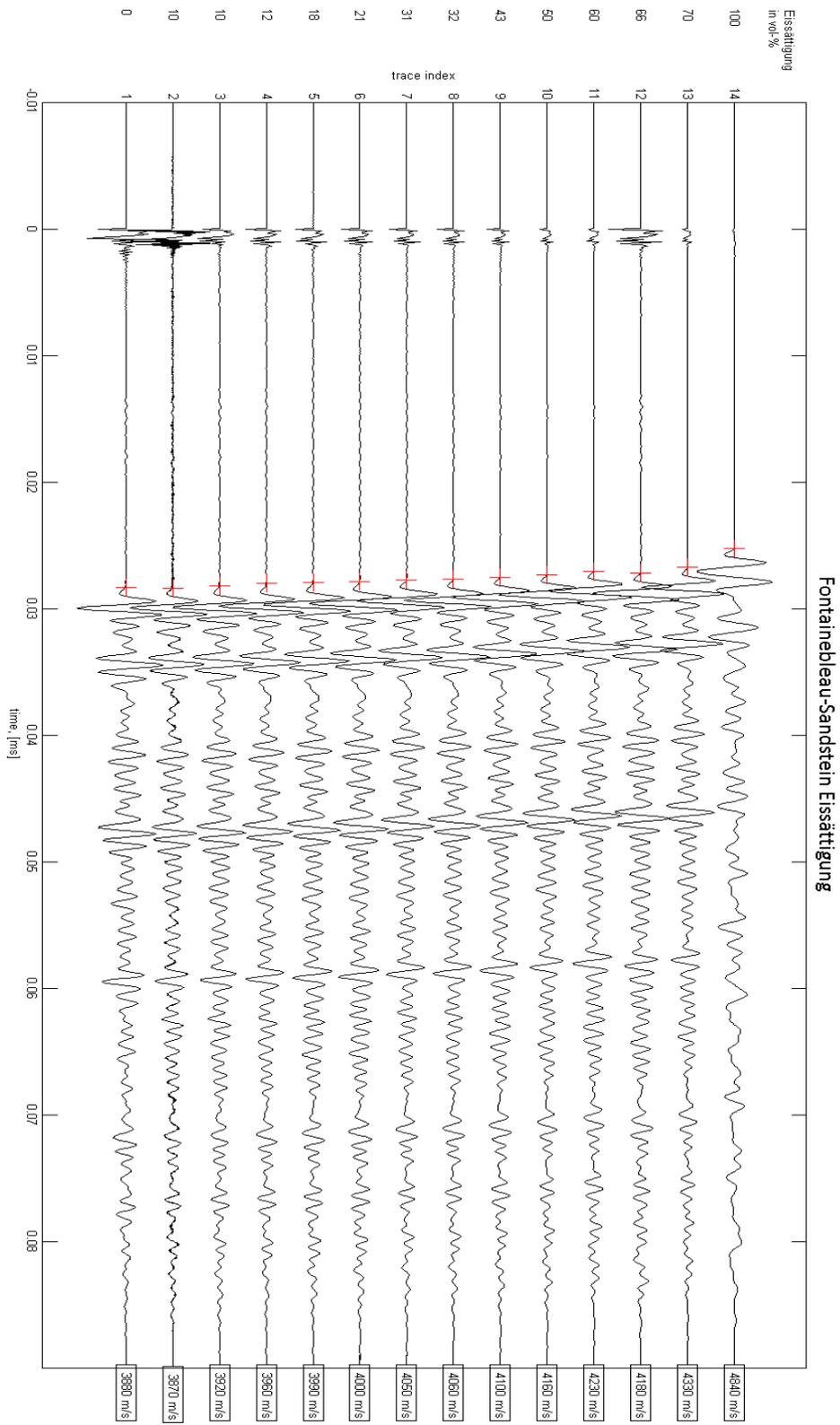
A. Probenparameter

Parameter	Fontainebleau-Sandstein	Ostseesand
Material	Quarzsandstein	Quarzsand
Probenlänge	60,37 mm	53,20 mm
Probenmasse (trocken)	84,40 g	60,35 g
Porosität	22,47%	36%
Probenvolumen	41,14 cm ³	35,58 cm ³
Porenvolumen	9,24 cm ³	12,81 cm ³
Probendichte	2,05 g/cm ³	1,70 g/cm ³
Matrixdichte	2,65 g/cm ³	2,65 g/cm ³

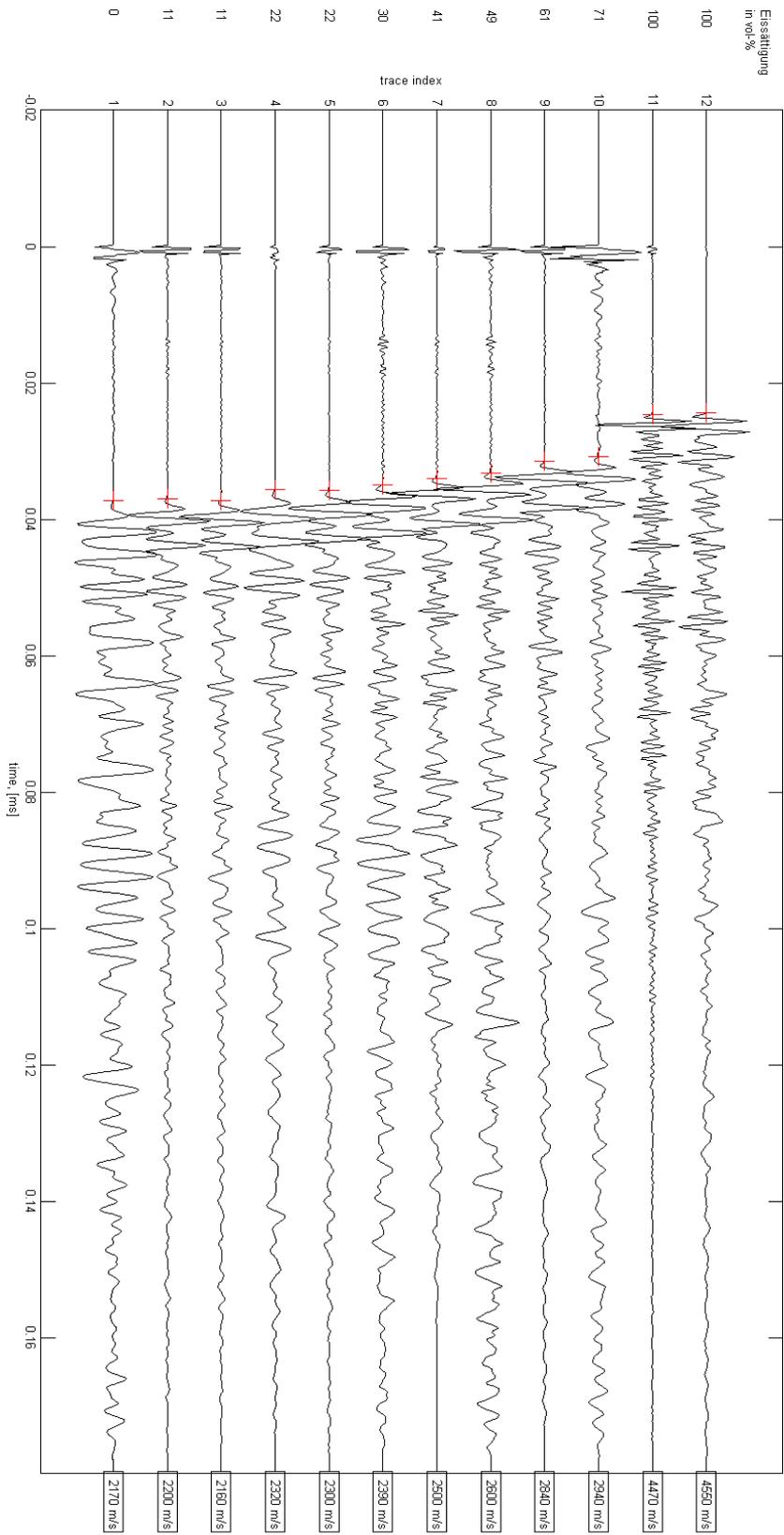
B. Eissättigung in Abhängigkeit von der Temperatur

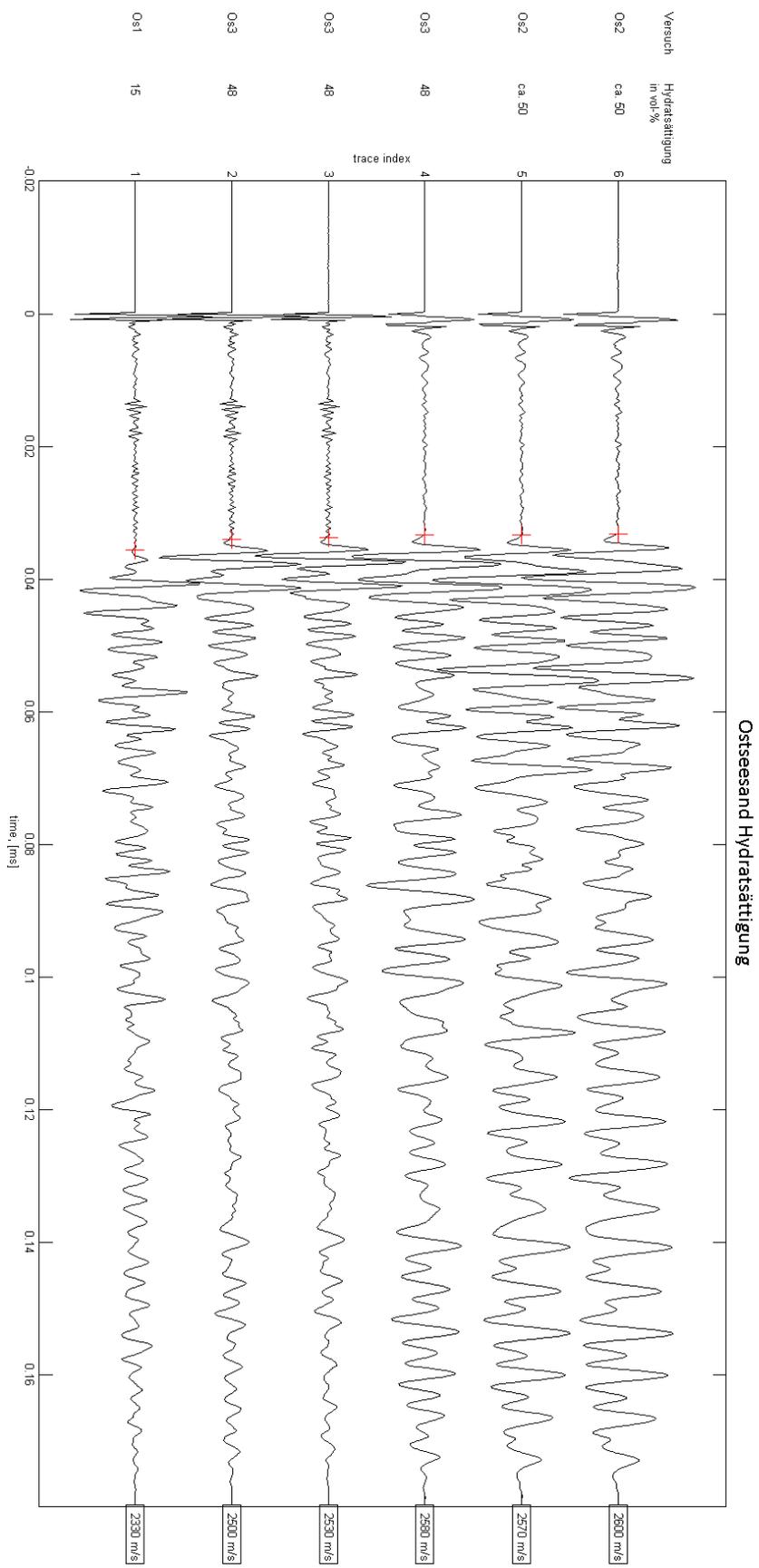
Temperatur in °C	Eisanteil in vol-%						
>-3,8	0,0	-5,5	36,1	-7,3	55,5	-9,1	66,9
-3,8	0,3	-5,6	37,5	-7,4	56,2	-9,2	67,4
-3,9	3,3	-5,7	38,9	-7,5	57,0	-9,3	67,9
-4	6,1	-5,8	40,2	-7,6	57,8	-9,4	68,4
-4,1	8,8	-5,9	41,5	-7,7	58,5	-9,5	68,8
-4,2	11,4	-6	42,7	-7,8	59,2	-9,6	69,3
-4,3	13,8	-6,1	43,9	-7,9	59,9	-9,7	69,7
-4,4	16,2	-6,2	45,0	-8	60,5	-9,8	70,2
-4,5	18,4	-6,3	46,1	-8,1	61,2	-9,9	70,6
-4,6	20,5	-6,4	47,2	-8,2	61,8	-10	71,0
-4,7	22,6	-6,5	48,2	-8,3	62,5	-10,1	71,4
-4,8	24,5	-6,6	49,2	-8,4	63,1	-10,2	71,8
-4,9	26,4	-6,7	50,2	-8,5	63,6	-10,3	72,2
-5	28,2	-6,8	51,2	-8,6	64,2	-10,4	72,6
-5,1	29,9	-6,9	52,1	-8,7	64,8	-10,5	73,0
-5,2	31,6	-7	53,0	-8,8	65,3	-10,6	73,4
-5,3	33,1	-7,1	53,8	-8,9	65,9	-10,69	73,7
-5,4	34,7	-7,2	54,6	-9	66,4	<-10,69	100,0

C. Wellenbilder



Ostseesand Eisättigung





D. Parameter zur Berechnung der Wellengeschwindigkeiten nach Gassmann

Parameter	Fontainebleau-Sandstein	Ostseesand	
	Eissättigung	Eissättigung	Hydratsättigung
Temperatur in °C	von 0 bis -10,69		
Matrixdichte in g/cm ³	2,65		
Fluiddichte in g/cm ³	1,05		
Kompressionsmodul von Quarz in GPa;	38,3 (Vogt-Reuss-Mittel aus Schön, 1996)		
Porosität der Probe in %	22,5	36 (Mavko et al., 1996)	
Trockenmasse der Probe in g	84,4	60,35	
Dichte der trockenen Probe in g/cm ³	2,1	1,7	
P-Wellengeschwindigkeit in der trockenen Probe in m/s	3827	1328	
S-Wellengeschwindigkeit in der trockenen Probe in m/s	2487	885	
Eis- bzw. Hydratanteil am Porenfluid in vol-%	von 0 bis 73,7		von 0 bis 100
Salinität der KCl-Lösung in wt-%	ergibt sich aus der Gleichung von Hall et al. (1988)		2,5
Dichte von Eis bzw. Methanhydrat in g/cm ³	0,92 (Miyairi et al., 1999)		0,91 (Miyairi et al., 1999)
P-Wellengeschwindigkeit in Eis bzw. Methanhydrat in m/s	3865 (Brockamp und Kohnen, 1965)		3450 (Miyairi et al., 1999)
S-Wellengeschwindigkeit in Eis bzw. Methanhydrat in m/s	1940 (Brockamp und Kohnen, 1965)		1740 (Miyairi et al., 1999)
Fluiddruck in MPa	0,1		5