

# Mitschrift zum Vortrag mit dem Titel Anomale Selbsterhaltung von Gashydraten (und warum das relevant ist)

Pro Scientia Innsbruck

Lilli-Ruth Fidler

Innsbruck, am 6. Mai 2024

## Einleitung

Ein Clathrathydrat ist ein mit Eis eng verwandter kristalliner Feststoff. Dabei bilden Wassermoleküle käfigförmige Strukturen um sogenannte Gastmoleküle. Sind die Gäste Gase, wie Methan oder Kohlendioxid, so spricht man häufig von Gashydraten. So ein Gashydrat kann nicht nur im Labor unter hohem Druck und eisigen Temperaturen hergestellt werden, sondern kommt ganz natürlich auf der Erde vor. Überall wo es kalt genug, der Druck hoch ist und Methan vorkommt, wie zum Beispiel am Grund des Meeres oder im Permafrost, findet man Methanhydrate.[2]

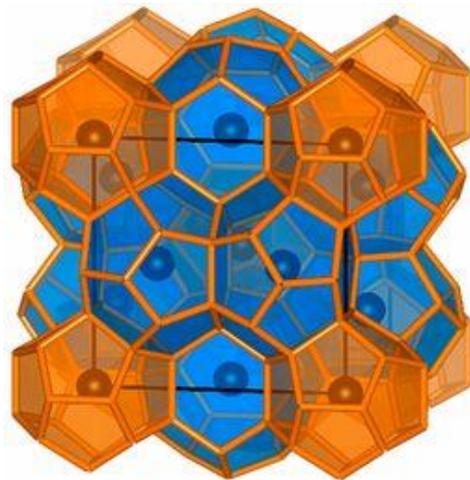


Abbildung 1: Clathrate bestehen aus unzähligen Käfigen, welche bündig Fläche an Fläche liegen.[1]



Im linken Bild wird die enge Verwandtschaft zu herkömmlichem Eis schnell klar. Eingebettet im Sediment ist das Methanhydrat hier kaum von Eis zu unterscheiden.

Abbildung 2: Methanhydrat eingebettet in Sediment, gefunden vor der Küste Oregons

## „Normaler“ und anomaler Zerfall von Gashydraten

Gashydrate sind bei eisigen Temperaturen, also Minusgraden, und hohem Druck stabil. Bei atmosphärischem Druck beginnen sie selbst bei tiefen Temperaturen zu zerfallen. Und wie

Speiseeis an einem heißen Sommertag deutlich schneller zu tropfen beginnt als an einem warmen Herbsttag, so sollten auch Gashydrate mit steigender Temperatur immer schneller zerfallen. Dieses erwartete Zerfallsverhalten ist mit einer strichlierten Linie in der rechten unteren Abbildung skizziert. Denn Gashydrate zerfallen nicht immer so schnell wie erwartet. Bis zur Temperatur von 240 K (ca. -30 °C) stimmt das zwar, doch dann sinkt die Zerfallsrate plötzlich schlagartig ab [3]. Man beobachtet, dass der Zerfall stagniert und sich die Gashydrate quasi „selbst-erhalten“. In der englischen Fachsprache spricht man von „Anomalous Self-Preservation“ [4]. Ein Feststoff, der innerhalb von einer Minute schmelzen sollte, ist plötzlich über Monate stabil. Ein wahrlich anomales Verhalten.

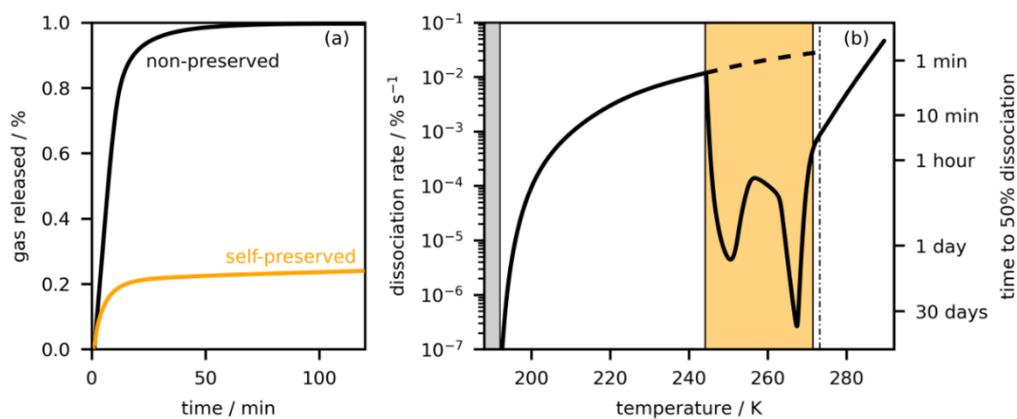


Abbildung 3: Anomale Selbsterhaltung von Gashydraten: Unter 0 °C zerfallen Gashydrate plötzlich nicht mehr.[3, 5]

### Hypothesen – mehr als nur ein Versuch die Anomalie zu erklären und offene Fragen

Selbstverständlich ließ die wissenschaftliche Gemeinschaft nicht lange auf einen Erklärungsversuch warten. Bereits zuvor wurde mit dem Erreichen dieser Stabilitätszone auch die Bildung von hexagonalem (herkömmliche) Eis bemerkt.[6] Man vermutete darin einen plausiblen Zusammenhang. Folgende Abbildung skizziert das Prinzip der „Ice Shield Hypothesis“: Beginnt ein Clathrat von der Oberfläche weg zu dissoziieren (a), so trennen sich an dieser Stelle laufend Wasser- von Gasmolekülen. Während das Gas aufsteigt, bleibt das Wasser zurück (b), und da man sich noch bei Minustemperaturen befindet, gefrieren diese Wassermoleküle zu hexagonalem Eis. Das darunterliegende Clathrat bekommt also so eine Eishülle verpasst. Die Hypothese steht also, dass diese Eisschicht gasundurchlässig ist und so das Clathrat vor weiterem Zerfall schützt (c). Sobald die Schmelztemperatur von 0 °C erreicht wird, schmilzt das Eis, der Schutz verschwindet und das Clathrat zerfällt rasend.

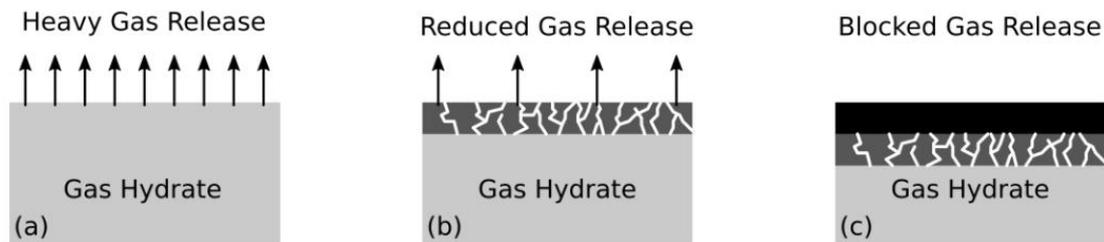


Abbildung 4: Nach der Ice Shield Hypothesis kommt es zur Selbsterhaltung durch die Bildung einer gasundurchlässigen Eisschicht. [5, 7]

Doch nicht alle Beobachtungen stimmen mit der Hypothese überein. Beim Zerfall von Ethanhydraten entsteht zwar ebenfalls Eis, jedoch weisen Ethanhydrate nicht die anomale Selbsterhaltung auf. Andere argumentieren, dass die beobachtete Schichtdicke von nur wenigen  $\mu\text{m}$  ohnehin dem Gasdruck der zerfallenden Clathrate nicht standhalten könnte.[3]

Während die Ice Shield Hypothesis lange Zeit als die populärste Erklärung des ungewöhnlichen Phänomens galt, holt mittlerweile eine andere Hypothese auf: Eine dünne Schicht aus unterkühltem Wasser könnte für den Effekt verantwortlich sein.[8] Die genaueren Zusammenhänge gilt es aber noch zu erforschen.

Dazu kommen noch andere Faktoren, wie zum Beispiel spezifische Oberfläche, Porengröße oder Makrostruktur der Kristalle, die noch genauer untersucht werden müssen.[9]

### ... und warum ist das jetzt relevant?

Es ist eindeutig, dass das Zerfallsverhalten von Gashydraten noch nicht vollständig verstanden wird. Dabei spielt es in der Einschätzung der künftigen Entwicklung von Methanhydraten am Grund des Meeres eine bedeutende Rolle. Erwärmt sich das Meer immer weiter, so werden diese Hydrate zunehmend instabil und große Mengen an Methan könnten austreten. Mit Methan als einem der potentesten Treibhausgase wären die Folgen einer derartigen Freisetzung verheerend. Durch den dadurch entstehenden Treibhauseffekt könnte sich die Erde mit ihren Meeren so weit aufheizen, dass noch mehr Methan freigesetzt wird und es schlussendlich zu einem Point of no Return kommt. Dieses Extremszenario wird auch „Clathrate Gun Hypothesis“ genannt.[10]

Der Selbsterhaltungseffekt von Gashydraten kann aber auch einen technologischen Zweck erfüllen. Gashydrate können auch zur Speicherung von Gasen verwendet werden. Bei der sicheren Lagerung und dem Transport von Gasen lohnt es sich, das Gashydrat im Temperaturbereich der Selbsterhaltung zu bewahren. Dadurch können Gashydrate nicht nur bei

atmosphärischen Druck, einem weitaus sichereren Zustand, transportiert werden, sondern auch lediglich bei wenigen Minusgraden anstelle von  $-80\text{ °C}$ . Das spart enorm an Kosten.[11]

Für den bzw. **die** Grundlagenforscherin reicht aber bereits der Antrieb, das Rätsel dieser absolut einzigartigen und unerwarteten Selbsterhaltung lüften zu wollen.

## Quellen

1. Salzmann, C.G., *Water and methane stay together at extreme pressures*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2019. **116**(33): p. 16164-16166.
2. Koh, C.A., et al., *Fundamentals and Applications of Gas Hydrates*. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2011. **2**(1): p. 237-257.
3. Stern, L.A., et al., *Anomalous preservation of pure methane hydrate at 1 atm*. Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(9): p. 1756-1762.
4. Yakushev, V.S. and V.A. Istomin. *Gas-Hydrate Self-Preservation Effect*. 1992. Sapporo: Hokkaido University Press.
5. Arzbacher, S., *Micro-computed tomography of growth and decomposition of clathrate hydrates*. Dissertation, LFU, 2020. **34**(8): p. 709.e1-709.e9.
6. Davidson, D.W., et al., *Laboratory analysis of a naturally occurring gas hydrate from sediment of the Gulf of Mexico*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1986. **50**(4): p. 619-623.
7. Falenty, A. and W.F. Kuhs, "Self-Preservation" of CO<sub>2</sub> Gas Hydrates-Surface Microstructure and Ice Perfection. Journal of Physical Chemistry B, 2009. **113**(49): p. 15975-15988.
8. Melnikov, V.P., et al., *Stability and growth of gas hydrates below the ice-hydrate-gas equilibrium line on the  $P-T$  phase diagram*. Chemical Engineering Science, 2010. **65**(2): p. 906-914.
9. Arzbacher, S., *Project Proposal: Resolving anomalous clathrate hydrate preservation*. FWF Project Proposal, 2022(July): p. 1-36.
10. Kennett, J.P., et al., *Methane hydrates in Quaternary climate change: the clathrate gun hypothesis*. 2003, Washington, DC: American Geophysical Union. 216.
11. Rehder, G., et al., *Methane Hydrate Pellet Transport Using the Self-Preservation Effect: A Techno-Economic Analysis*. Energies 2012, Vol. 5, Pages 2499-2523, 2012. **5**(7): p. 2499-2523.