

Stabilność klatratów metanu a środowisko

Methane clathrate stability versus the environment

ANNA RABAJCZYK

Summary. Greenhouse gases such as carbon dioxide or water vapour are the most frequently discussed when climate change issues are raised. However, nowadays methane, whose potential is 21 times higher than that of carbon dioxide, is more and more often mentioned. Methane clathrates also called methane hydrate are one of the emission sources of this gas. They occur in sea and oceanic sediments. These compounds are stable under specific physicochemical conditions. A change of chemical composition of bottom deposit, aqueous solution surrounding clathrates or physical parameters like temperature and pressure may cause destabilization of gas hydrate which results in methane rapid release to water and then to the atmosphere. Methane deposits in form of methane clathrate arouse mixed emotions. There are hopes for obtaining huge amounts of “green fuel” as an alternative to petroleum or natural gas, on the other hand they arouse anxiety of climate hazard thus hazard for Earth’s life.

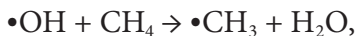
Key words: methane clathrate, sea sediment, destabilization, methane emission.

Dr Anna Rabajczyk, Samodzielny Zakład Ochrony i Kształtowania Środowiska Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Świętokrzyska 15, 25-406 Kielce

WPROWADZENIE

Metan jest gazem cieplarnianym, którego potencjał cieplarniany jest 21 razy większy niż dwutlenku węgla. Średnia zawartość tego gazu w atmosferze wynosi 1,7 ppm i w ciągu minionych dwustu lat wzrosła ponad dwukrotnie. Jest gazem łatwopalnym, który mógłby gwałtownie zapalać się w atmosferze tlenowej, wywołując lokalne pożary. Podejrzewa się, że metan doprowadził do gwałtownego podwyższenia temperatury o 7 °C w późnym paleocenie, 55 mln lat temu, co z kolei doprowadziło do wyginięcia wielu gatunków organizmów

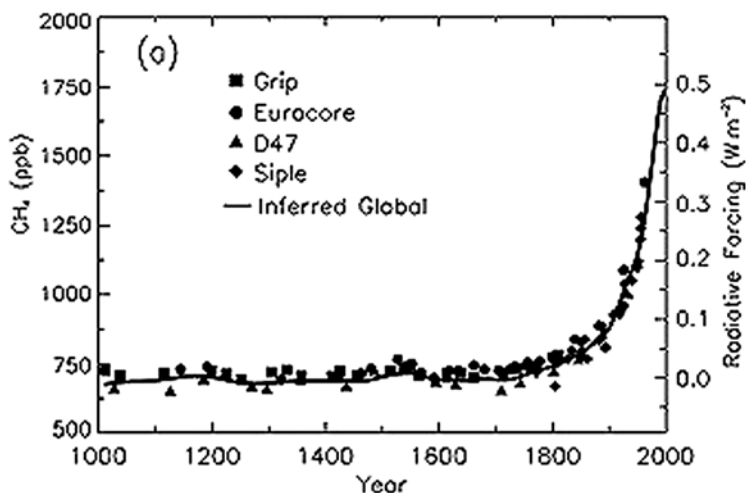
morskich (Forowicz 2005). Gaz ten jest rozkładany przede wszystkim w reakcji z rodnikiem $\bullet\text{OH}$:



która zachodzi jednak dość wolno, wskutek czego metan wyemitowany do atmosfery pozostaje tam zwykle przez ponad 8 lat.

Metan powstaje w przypowierzchniowych warstwach skorupy ziemskiej w trakcie beztlenowego rozkładu materii organicznej przez bakterie oraz w układach pokarmowych zwierząt, głównie owiec i krów, a także termitów. Bywa również produkowany w ogromnych ilościach przez biosferę przydenną, głównie przez bakterie (Małkowski 2006, Forowicz 2005). W morzach i oceanach gaz ten powstaje w wyniku bakteryjnego, beztlenowego rozkładu substancji organicznych pochodzących ze świata zwierzęcego oraz roślinnego (Kotowski 2005b). Metan może być również emitowany do atmosfery z bagien i torfowisk oraz pól ryżowych. Każdego roku jego emisja zwiększa się i obecnie naukowcy szacują, że do powietrza ulatuje go 30–40 mln ton, przy czym ok. 60% emisji tego gazu pochodzi z różnych rodzajów działalności ludzkiej, jak np.: rolnictwo, spalanie paliw kopalnych i użytkowanie wysypisk śmieci (Uherek 2007).

Z powodu wzrastającego udziału człowieka w emisjach metanu, jego koncentracja w atmosferze wzrosła w ciągu ostatnich 1000 lat ponad dwukrotnie (ryc. 1), jednakże udział poszczególnych źródeł w całkowitej emisji nie jest do końca znany (tabela 1), dlatego też stanowi on coraz poważniejszy problem globalny z punktu widzenia ochrony środowiska (Sala 2007).



Ryc. 1. Zmiany zawartości CH₄ w atmosferze (w ppb) określone na podstawie badań rdzeni lodowych, firnu oraz próbek powietrza, w ostatnich 1000 lat. Skala dla tzw. wymuszania promieniowania (ang. radiative forcing), wzrastającego prawie liniowo od początku ery przemysłowej, jest zaznaczona z prawej strony rysunku (Raport IPCC TAR, Kundzewicz 2003)

Fig. 1. Changes of CH₄ content in the atmosphere (in ppb) determined based on research on ice core, firn and air samples during the last 1000 years. A scale for radiative forcing, increasing almost linearly from the beginning of industrial era is marked on the right side of the figure

Tabela 1. Wybrane źródła emisji metanu

Table 1. Selected sources of methane emission

Źródła <i>Source</i>	Emisje <i>Emission</i> [Tg CH ₄ /rok] (Hein i in., 1997)	Emisje <i>Emission</i> [Tg CH ₄ /rok] (Lelieveld i in., 1998)
Bagna i pola ryżowe	325 (237 + 88)	225
Produkcja energii	97	110
Przeźwacze	90 (łącznie z utylizacją odchodów)	115
Wysypiska śmieci	35	40
Spalanie biomasy	40	40
Inne	—	70

Należy jednak zaznaczyć, że emisje metanu z terenów podmokłych i bagiennych wykazują duże zmiany w czasie.

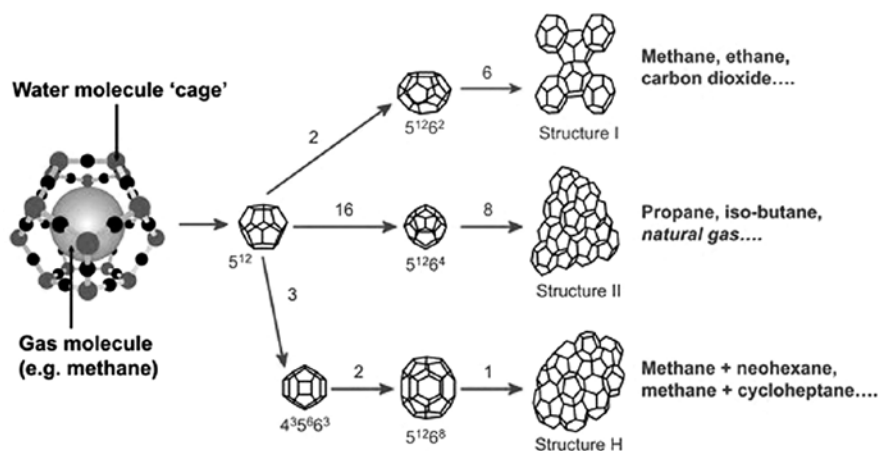
Jednym ze źródeł metanu w atmosferze są klatraty metanu, należące do grupy związków określanych mianem gazohydratów, które odpowiadają za większość gwałtownych zmian klimatu w historii Ziemi (Małkowski 2006). W ostatnich latach odkryto na dnie oceanów ogromne ilości tego surowca, szacowane na 10 bilionów ton (Raport specjalny 1998). Ulotnienie się tego gazu ze złóż hydratów, które zawierają szacunkowo 3000 razy więcej metanu niż wynosi jego ilość w atmosferze ziemskiej, może znacząco podnieść temperaturę na Ziemi.

Obecnie szacuje się, że zasoby metanu zawartego w gazohydratach mogą być od 2,5 do 10 razy większe niż wszystkie znane i rozpoznane złoża gazu ziemnego na świecie. Na podstawie badań geologicznych stwierdzono również, że ilość organicznego węgla pod postacią zamrożonego naturalnego gazu występującego

pod powierzchnią Ziemi jest większa niż razem wzięte światowe złoża ropy, węgla kopalnego i niezamrożonego naturalnego gazu ziemnego. Hydraty gazowe stanowią zatem potencjalne źródło energii, gdyż 1 m³ gazohydratu zawiera 164 m³ metanu i 0,8 m³ wody. W małej objętości klatratu mieści się olbrzymia ilość metanu (Forowicz 2005).

Hydraty metanu oddziałują na skały osadowe jak cement i dzięki temu tworzą się ich ogromne nawisy na stromych zboczach kontynentów i podmorskich skał. Złoża klatratów występują pod osadami podmorskimi, głównie na stokach kontynentalnych, oraz na terenach wiecznej zmarzliny, a także na dnie jeziora Bajkał. Największe z dotychczas odkrytych złóż klatratów metanu występują w głębi Blake Ridge u wybrzeży Karoliny Północnej, w Zatoce Meksykańskiej oraz rowie Nankai u wybrzeży Japonii (Dakowski 2001, Kotowski 2005a, b), gdzie w 1999 dokonano próbnego odwiertu w rowie Nankai. W tym samym roku czasopismo „Georgian Transport System” podało informację o wynoszących 700 mld m³ złożach hydratów na południowy wschód od Baku (Dakowski 2001). Złoża metanu zawartego w klatratkach na wodach przybrzeżnych USA ośmiokrotnie przewyższają zasoby gazu ziemnego w tym kraju. Bardzo duże złoża znajdują się również w Kanadzie i u jej wybrzeży, które szacowane są na 44–810 bilionów m³ metanu, podczas gdy znane światowe zasoby gazu ziemnego wynoszą 154 biliony m³ (Majorowicz, Osadetz 2001).

Klatrat metanu, zwany również wodzianem metanu, hydratem metanu czy metanowym lodem, jest to stała forma wody i metanu, posiadająca strukturę krystaliczną. Hydraty metanowe są najzasobniejszym źródłem naturalnych klatratów, jedynej klasy substancji chemicznych, w których cząsteczki jednej substancji (w tym przypadku wody) tworzą szkielet krystaliczny o budowie klatkowej, którym otaczają odpowiednich rozmiarów cząsteczki drugiej substancji, w tym przypadku metanu, nie tworząc z nimi wiązań chemicznych (Forowicz 2005). Struktura sieci krystalicznej klatratów metanu składa się przede wszystkim z elementów tworzonych przez 46 cząsteczek wody otaczających dwie małe i sześć średnich klatek, w których uwięzione są cząsteczki gazu. Zdarzają się również elementy złożone z 136 cząsteczek wody otaczających 16 małych i osiem dużych komórek lub złożone z 34 cząsteczek otaczających trzy małe, 12 nieco większych i jedną stosunkowo dużą klatkę (Carroll 2003, Chemistry of Natural Methane Hydrate 2001). Występują także inne rodzaje matryc, które mają w dużych komórkach umieszczone także cząsteczki propanu lub butanu. Należy zaznaczyć, że aby struktura klatratu była trwała, co najmniej 70% klatek musi być zajętych (ryc. 2).

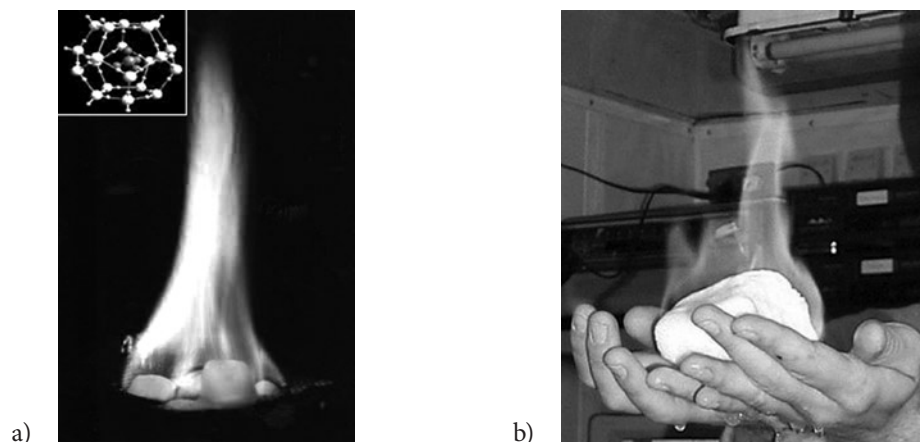


Ryc. 2. Struktury hydratu metanu (Centre for Gas Hydrate Research)

Fig. 2. The gas hydrate structures

Metan tworzy z wodą hydrat przy zwiększonym ciśnieniu. Klatrat metanu jest to biała, bezwonna, przypominająca swoim wyglądem zewnętrznym lód, krystaliczna substancja o niskim przewodnictwie cieplnym, przez co wzięta do ręki próbka nie wydaje się zimna. W dotyku przypomina styropian (Forowicz 2005). Cząsteczki wody wodzianu metanu są zorganizowane w taki sposób, że stanowią swoistą pułapkę dla gazu, w wyniku czego magazynowane są ogromne ilości metanu w przeliczeniu na jednostkę objętości. Związek ten masowo zawiera średnio ok. 85% wody i 15% metanu. Przyjęty uśredniony skład chemiczny tego związku wskazuje, że na 1 mol metanu przypada 5,75 mola wody. Gęstość wodzianu metanu wynosi ok. 0,9 g/cm³, co oznacza, że w warunkach normalnych jeden litr wodzianu metanu zawiera 168 litrów gazowego metanu (Bhadoria i wsp. 2007), przez co wartość energetyczna metanu jest znacznie wyższa od węgla kamiennego i ropy naftowej (Forowicz 2005).

Klatrat metanu spala się równym, czerwonym płomieniem pozostawiając roztopioną wodę (fot. 1). Uwalniany podczas reakcji metan spala się, wytwarzając dwutlenek węgla w ilości mniejszej niż zwykły gaz ziemny (Carroll 2003, Forowicz 2005).



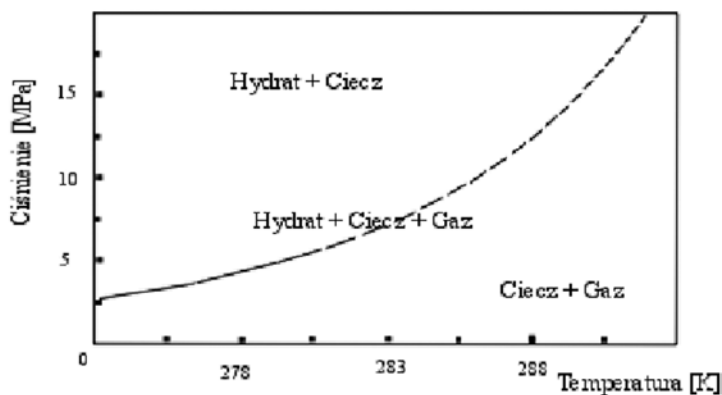
Fot. 1. Płonący klatrat metanu. W górnym lewym rogu (fot. 1a) struktura krystaliczna klatratu (United States Geological Survey, USGS; Uherek 2007; The National Methane Hydrates R&D Program 2007)

Photo 1. Burning methane clathrate. Crystalline texture of clathrate is presented in upper left corner (photo 1a)

Hydraty gazowe, jakim jest wodzian metanu, powstają w specyficznych warunkach, przy bardzo wysokich ciśnieniach, rzędu 300–400 i więcej atmosfer, oraz przy niskich temperaturach ($-0,8\text{ }^{\circ}\text{C}$), a zatem w warunkach, jakie panują w głębi oceanów, na głębokości 3–4 tys. metrów. Gdy mieszanka wodno-gazowa krzepnie pod wysokim ciśnieniem, powstały związek krystalizuje się, tworząc klatrat metanu. A zatem złoża klatratów powstają wówczas, kiedy spełnione są trzy warunki:

- obecność odpowiedniej ilości metanu i wody (woda jest łatwo dostępna, a metan powstaje w wyniku prowadzonej przez bakterie fermentacji anaerobowej),
- odpowiednia temperatura i ciśnienie,
- przykrycie klatratów nieprzepuszczalnymi osadami (Carroll 2003).

Klatrat metanu jest to ciało stałe, stabilne jedynie w określonych warunkach: do ok. $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ przy ciśnieniu 15 MPa i ok. $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ przy ciśnieniu 3,1 MPa (Henriet, Mienert 1998, Sloan 1998, 2000, Max 2000, Bhaduria i wsp. 2007) (ryc. 3). Duża zmiana ciśnienia lub temperatury niszczy tę strukturę i uwalnia skoncentrowany w niej gaz.



Ryc. 3. Diagram fazowy prostego hydratu metanu (Centre for Gas Hydrate Research)

Fig. 3. Pressure versus temperature phase diagram for simple methane hydrates

Hydraty wykazują tzw. stan metastabilności, którego obrazem jest obszar pomiędzy krzywą równowagową tworzenia hydratów a krzywą równowagową dysocjacji (Lubaś 2002). By hydrat się rozpuścił, nie wystarczy zatem lekko przekroczyć warunki równowagowe. Wzrost temperatury powyżej temperatury rozpuszczania lodu, który wynika z tego, że hydrat absorbuje energię cieplną z otoczenia, czego skutkiem jest zerwanie wiązań wodorowych, powoduje uwolnienie wody i gazu. Przebiegająca reakcja ma charakter endotermiczny. Pochłanianie ciepła powoduje zamarzanie otaczającej hydrat wody, przez co buforuje on ciepło, a otaczający go lód stanowi izolację termiczną przeciwdziałającą dalszemu rozpuszczaniu oraz barierę zapobiegającą uwalnianiu się gazu na zewnątrz (Circone i wsp. 2004). W odpowiednio wyższych temperaturach i ciśnieniach dysocjacja, która jest procesem odwrotnym do hydratacji, zachodzi gwałtowniej ze względu na szybszą dyfuzję gazu przez lód.

Proces tworzenie się hydratu zachodzi w trzech etapach:

- nukleacja,
- powolny wzrost,
- gwałtowny wzrost hydratu (Svartaas i wsp. 2000a, b).

Nukleacja jest procesem czasochłonnym, podczas którego, przy danym ciśnieniu i temperaturze przechłodzenia, formują się pierwsze kryształy. Charakteryzowany jest on przez czas tzw. nukleacji, inaczej czas indukcji. Prawdopodobnie czas nukleacji jest procesem stochastycznym i nie jest ograniczony transferem masy i ciepła (Christiansen i wsp. 1994). Zaobserwowano,

że w warunkach statycznych do inicjacji hydratacji wymagane jest większe przechłodzenie, czyli odpowiednia różnica temperatury równowagowej i odpowiednio niższej od niej temperatury eksperymentu, niż w warunkach dynamicznych (Makogon i wsp. 2000). Z molekularnego punktu widzenia najbardziej precyzyjnym parametrem do opisu siły motorycznej (ang. driving force) nukleacji jest potencjał chemiczny (Svartaas i wsp. 2000a, b). Przechłodzenie lub odpowiednie sprężenie układu do warunków równowagowych zmienia potencjał chemiczny między cząsteczkami wody a cząsteczkami hydratotwórczymi. Do pełnego opisu tworzenia hydratu brakuje jednak takiego parametru, jak energia wewnętrzna Gibbsa, związana z chemicznymi własnościami oddziałujących cząsteczek (Christiansen i wsp. 1994). Energia ta jest skumulowana w wiązaniach Wan der Waalsa, utrzymujących hydrat.

Pierwsze ziarna hydratowe, które powstają w mieszaninie wody z gazem hydratotwórczym, jakim jest na przykład metan, mają rozmiar 20–50 nm (Christiansen i wsp. 1994) i stanowią zarodki, na których następuje dalszy proces hydratacji. Ponadto na podstawie pomiarów laboratoryjnych stwierdzono również, że mierzony podczas eksperymentu czas nukleacji jakościowo koreluje ze strukturą krystaliczną powstającego hydratu (Christiansen i wsp. 1994; Kelland 2005).

Wyraźny przyrost objętości zarodka hydratowego, który następuje w kolejnym etapie tworzenia klatratu, jest procesem powolnym. Towarzyszy mu konsumpcja gazu oraz obniżenie ciśnienia w układzie. Tworzenie hydratu jest reakcją egzotermiczną, a ciepło powstające w wyniku tej reakcji przechodzi do otaczającego roztworu, co można zauważyć poprzez niewielki wzrost temperatury na zewnątrz hydratu.

Ostatni etap powstawania klatratów charakteryzuje się gwałtownym wzrostem kryształów hydratowych i różni się od poprzedniego głównie dynamiką przebiegu (Lorenc 2007).

Na podstawie badań tworzenia i wzrostu pojedynczych kryształów wywnioskowano, że transfer ciepła ma kluczowe znaczenie w procesie wzrostu hydratu oraz stanowi istotny element w dokładnym opisie kinetyki zarówno pojedynczych, jak i złożonych kryształów (Christiansen i wsp. 1994; Bollavaram i wsp. 2000). Ponadto, w odróżnieniu od nukleacji, wzrost kryształów jest ograniczony dyfuzją rozpuszczonego gazu w otaczającej hydrat wodzie (Christiansen i wsp. 1994). Podobnie jak w przypadku nukleacji, również na tym etapie szybkość tworzenia w warunkach dynamicznych jest większa niż w warunkach statycznych (Makogon i wsp. 2000), a proces mieszania, jaki zachodzi w warunkach dynamicznych, dodatkowo przyczynia się do lepszego usuwania ciepła formacji hydratu.

Mechanizm formacji hydratów został poznany głównie dzięki technikom pomiarowym opartym na rezonansie magnetycznym, m.in. z wykorzystaniem znacznika (Kini i wsp. 2004) lub bez (Circone i wsp. 2004; Giavarini i wsp. 2003) czy spektroskopii Ramana (Uchida i wsp. 2000). Jednak coraz częściej stosowaną metodą w pomiarach własności hydratów jest metoda NMR (ang. Nuclear Magnetic Resonance), która pozwala dokładnie zaobserwować punkt zestalania się cząsteczek wody tworzącej klatki poprzez brak ich aktywności rezonansowej w polu magnetycznym (Gao i wsp. 2006). Inaczej mówiąc, woda – przechodząc w hydrat lub lód – staje się przezroczysta dla NMR, gdyż energia pola magnetycznego jest zbyt mała, by zerwać wiązania wodorowe (Lorenc 2007). Technika NMR, a dokładniej jej odmiana protonowa, pozwoliła precyzyjnie określić zawartość hydratów w fazie ciekłej, mimo ich mikroskopijnych rozmiarów. Jest to obecnie najdokładniejsza metoda do obserwacji formacji i dysocjacji hydratów w ropie naftowej i gazolinie.

Badania nad procesami tworzenia, stabilizacji oraz inhibicji hydratów doprowadziły do wykazania różnic, jakie odgrywają aniony i kationy w rozpuszczalnikach elektrolitycznych (Lua i wsp. 2001), co jest istotne z punktu widzenia trwałości klatratów metanu w środowisku wodnym. Oddziaływanie jonów na otaczającą je sieć krystaliczną wody, wpływające na zmianę potencjału środowiska, jest zróżnicowane. Stwierdzono, że dla hydratów metanu to właśnie aniony, jak na przykład Cl^- , grają dominującą rolę w tworzeniu i stabilizacji hydratów. Pomimo tego, że kationy Na^+ (0.93 Å) i Mg^{2+} (0.96 Å) są mniejsze niż aniony Cl^- (1.81 Å) i SO_4^{2-} (2.4 Å), to w roztworze wodnym ich efektywny promień wzrasta znacznie bardziej i wynosi odpowiednio dla kationów 4 Å i 8 Å oraz anionów 3 Å i 4 Å. A zatem kationy, które mają wyższy potencjał wodny niż aniony, powinny odgrywać znaczącą rolę w stabilizacji hydratu (Lorenc 2007). Jednakże aniony mają wyższy niż kationy potencjał akceptorowy wiązań wodorowych, wynikający z niesymetrycznego otaczania anionów przez cząsteczki wody, podczas gdy kationy otoczone są bardzo symetrycznie. Dlatego też to aniony, właśnie dzięki asymetrii, wytwarzają większy niż kationy zasięg oddziaływania, powodując zrywanie i osłabianie wiązań wodorowych w wodzie, w wyniku czego mają większy wpływ na stabilność hydratów (Lua i wsp. 2001). Z drugiej jednak strony obecność soli wpływa na proces rozpuszczania hydratu. Powstająca wokół kryształu w wyniku dysocjacji roztopiona woda, pod wpływem soli, nie zamarza i nie stanowi już bariery lodowej dla uwalnianego gazu (Circone i wsp. 2004). Obecność soli powoduje dalszą dysocjację hydratu, w wyniku czego gaz swobodnie dyfunduje do otaczającego roztworu.

Stabilizacja klatratów metanu jest prawdopodobnie również uzależniona od właściwości fizyko-chemicznych osadów morskich. Zmiana grubości warstwy osadu może wpływać na zmiany ciśnienia oraz dostępność anionów, które powodują rozpuszczanie wody budującej klatraty i uwalnianie metanu. Takie czynniki, jak wolny tlen atmosferyczny, dwutlenek węgla, woda, świat organiczny, powodują wielorakie zmiany w masie mineralnej związane z procesem wietrzenia, które mogą prowadzić do wymywania i przeobrażenia niektórych skał, zmniejszenia spoiwości tych skał i ich rozkruszenia, a w konsekwencji zakłócenia równowagi dynamicznej wpływającej na stabilność klatratów. Ponadto procesy związane m.in. ze zmianami struktury osadu czy przemianami biochemicznymi, które wpływają na charakter fizyko-chemiczny osadów (tab. 2), będą również warunkowały stabilność gazohydratów albo jej brak.

Tabela 2. Procesy kształtujące właściwości fizyko-chemiczne osadów morskich (Henderson 1982; Polański 1988; Młochowski 1988; Serkies 1970)

Table 2. Processes shaping physicochemical features of sea sediments

Proces <i>Process</i>	Charakterystyka <i>Characteristic</i>
Rozpuszczanie	duże znaczenie; w odniesieniu do masy mineralnej proces długotrwały; prowadzi do zniszczenia skał oraz przemieszczenia masy mineralnej; zależy od pH roztworu
Hydratacja	proces zmiany minerałów bezwodnych w uwodnione, może powodować przeobrażenia masy mineralnej, ale nie prowadzi do jej destrukcji; towarzyszy innym procesom (m.in. karbonatyzacji)
Hydroliza	powoduje destrukcyjne przeobrażenie skał – produkty rozpadu hydrolytycznego (częściowo rozpuszczalne) ulegają usunięciu, a pozostały osad przemieszczeniu; jednym z produktów jest związek nierozpuszczalny w wodzie; np. prowadzi do rozkładu głównych składników skał pierwotnych (glinokrzemianów na krzemionkę i wodorotlenek glinu) i powstania nowych wtórnych minerałów; część składników przechodzi do roztworu w postaci jonowej (np. Na ⁺); uzależniony od klimatu
Karbonatyzacja	polega na wypieraniu z masy mineralnej anionów krzemianowych przez CO ₂ lub aniony węglanowe CO ₃ ²⁻ i HCO ₃ ⁻ ; prowadzi np. do dolomityzacji pierwotnych skał krzemianowych; współwystępuje z hydrolizą
Utlenianie (oksydacja)	zasadnicze znaczenie dla procesów wietrzenia; prowadzi do przeobrażenia związków trudno rozpuszczalnych w łatwo rozpuszczalne (np. siarczki w siarczany, jony niżej utlenione w jony wyżej utlenione); w połączeniu z procesem rozpuszczania powoduje silną destrukcję i niszczenie skał pierwotnych

Diagenезa	całokształt procesów zachodzących w wytworzonych już osadach; prowadzi do dalszego przekształcenia osadów; polega na zmianie składu chemicznego (m.in. obniżanie pH, zmiana potencjału redox) i struktury osadów (m.in. rekrytalizacja, twardnienie pierwotnego, luźnego osadu).
Biochemiczne	szczątki organiczne, zgromadzone wraz z innymi produktami sedymentacji, ulegają w osadzie rozkładowi przy udziale bakterii; powoduje obniżanie pH środowiska i przesunięcie warunków redox w stronę redukcyjną; połączony z ewentualną redukcją może doprowadzić do znacznego przeobrażenia składu osadów
Syderytyzacja osadu	wypieranie z węglanu wapnia jonów Ca^{2+} przez jony Fe^{2+} i powstanie syderytu; powstaje na skutek zmian składu roztworu nad osadem wywołanych dostarczaniem do basenu sedymentacyjnego obcych składników z bliższych lub dalszych środowisk geochemicznych; prowadzi do zmian w osadzie
Rekrytalizacja	powoduje zmiany struktury osadów; w miejsce drobnych kryształów osadu powstają zespoły kryształów większych, wiążące osad w litą skałę (np. muł wapienny przeobraża się w wapień zbity); ciała koloidalne przechodzą w stan agregatów krystalicznych o grubszej strukturze; następuje silne odwodnienie osadu i mocniejsze jego związanie

Procesy biodegradacji, hydratacji, uwodnienia, karbonatyzacji, utleniania i redukcji mogą zachodzić w różnych miejscach tego samego złoża, powodując jego różnicowanie.

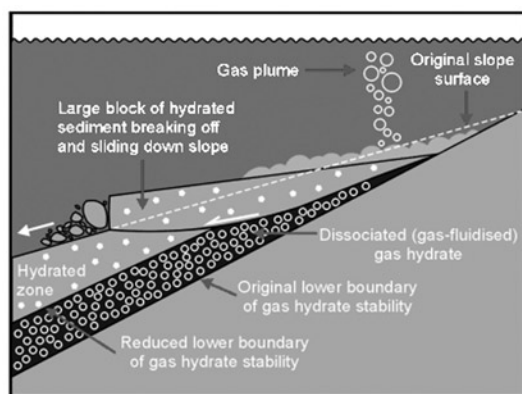
Osadzanie się sedymentu zachodzi na całym obszarze zbiornika, a o rodzaju powstałych produktów decydują warunki fizyko-chemiczne środowiska, takie jak zasolenia, pH i potencjał redox roztworu oraz jego temperatura i ciśnienie. W zbiornikach morskich zasolenie wynosi ok. 3,5%, natomiast pH waha się w granicach 7,0–8,3. Wartość pH oraz przeciętny potencjał redox w strefach przydennych ulegają zasadniczym zmianom na skutek osadzania się na dnie szczątków organicznych, co ma miejsce przy małej ruchliwości wód w zbiorniku (Serkies 1970). Prowadzi to do powstania osadów redukcyjnych, a zatem następuje zmiana właściwości fizyko-chemicznych środowiska występowania klatratów metanu.

W procesach metamorficznych najważniejszą rolę odgrywają temperatura i ciśnienie, a zatem parametry, które również decydują o stabilności wodzianu metanu. Istotnymi czynnikami są także czas trwania procesu oraz skład mineralny pierwotnych skał. Procesy metamorficzne przebiegają w temperaturze podwyższonej, co przyspiesza reakcje chemiczne pomiędzy składnikami skał ulegającymi metamorfizacji. Podwyższone ciśnienie takich gazów, jak CO_2 i para wodna, wynikające z ciężaru nakładu, prowadzi do tworzenia minerałów

o większej gęstości, zgodnie z regułą przekory Le Chatelier-Brauna. Zwiększone ciśnienie w skale metamorficznej sprzyja powstawaniu takich minerałów, których sumaryczna objętość molowa jest mniejsza od sumy objętości molowej minerałów pierwotnych. Zachodzące przemiany wywołane zmianą temperatury i ciśnienia mogą wpływać w konsekwencji na destabilizację gazohydratu, a zatem powodować rozpuszczenie się wody tworzącej klatraty i w konsekwencji uwolnienie metanu.

Destabilizację nawisów hydratów metanu warstw osadowych na ścianach zbroczy oraz stoków podmorskich, powodując uwolnienie zgromadzonego gazu, mogą również wywołać zlodowaciałe robaki (*Hesiocaeca methanicola*), które żywią się bakteriami żyjącymi na powierzchni hydratów metanu. W bezpośrednim otoczeniu tych robaków dochodzi m.in. do wydzielania się gazowego metanu i w konsekwencji do wzrostu ciśnienia w porach skał osadowych (Kotowski 2005b).

Uwolnienie ogromnych pokładów metanu, zgromadzonych w klatratkach (ryc. 5), mogłoby mieć katastrofalne skutki, gdyż na wyłapywanie morskiego metanu nie ma jeszcze gotowego rozwiązania, a nieodpowiednie przeprowadzenie wydobywania zamrożonego metanu może być znacznie groźniejsze niż emisja dwutlenku węgla (Nozdryn-Płotnicka 2005). Fakt, iż z gazohydratów mogą wydzielają się ogromne ilości metanu powinien zatem niepokoić klimatologów.



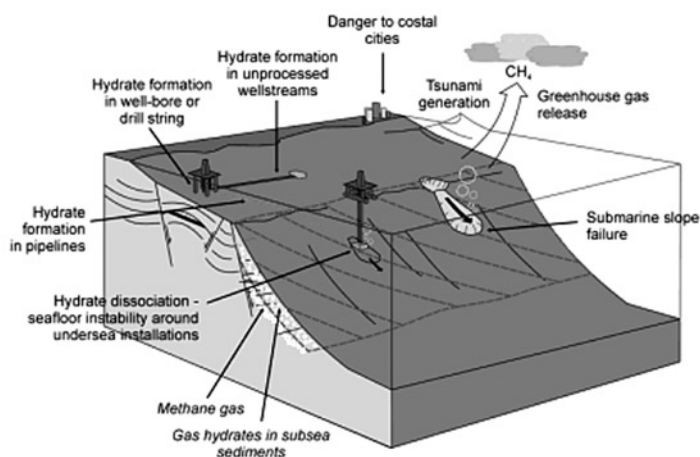
Ryc. 4. Potencjalny scenariusz ukazujący uszkodzenie stoków dna morskiego i masowe uwolnienie metanu (Centre for Gas Hydrate Research)

Fig. 4. Potential scenario whereby dissociation of gas hydrates may give rise to subsea slope failure and massive methane gas release

Na podstawie danych uzyskanych z badań rdzeni lodowych ze stacji Vostok stwierdzono, że w ciągu ostatnich 400 000 lat złoża hydrat metanu nie były źródłem emisji metanu do atmosfery (IFM-GEOMAR 2002). Jednakże klimat na Ziemi zmienia się. W ostatnich stu latach średnia temperatura podniosła się

o 0,8–1 °C. Oznacza to, że warunki stabilności gazohydratów, w tym wodzianu metanu, mogą zmieniać się, powodując przechodzenie klatratów ze stanu stałego w fazę płynną i uwalniając zabójczy dla środowiska gaz. Wraz z dalszym ocieplaniem się klimatu oraz zmianami parametrów charakterystycznych dla środowiska występowania gazohydratów może nastąpić zwiększenie intensywności uwalniania się metanu z olbrzymich pokładów dna oceanicznego (Forowicz 2005), co spowoduje dodatkową emisję metanu do atmosfery. Oczywiście niewielkie, powolne wydzielanie się metanu z jego hydratów nie jest groźne. Obecny w wodzie morskiej tlen oraz organizmy żywe, podczas przemiany biologicznej, utleniają CH_4 w dwutlenek węgla i w wodę. Przy większych jednak masach wydzielającego się do atmosfery metanu, a nawet podczas bezpośredniego wypływu gazohydratów na powierzchnię mórz i oceanów, będą pojawiać się i już występują skutki klimatyczne, np. nasilenie się efektu cieplarnianego (The National Methane Hydrates R&D Program 2007).

Innym zagrożeniem uwalniania się metanu na skutek ocieplenia się wody oceanicznej mogą być fale tsunami (ryc. 5). Jeżeli dojdzie do przypadkowego, lokalnego nagrzania się oceanu czy morza, to z hydratów zaczyna intensywnie wydzielac się metan, a w skałach osadowych szybko tworzą się dziury. Zwiększające się ilości uwalnianego z hydratów gazu powodują w tworzących się dziurach wzrost ciśnienia oddziałującego na skały osadowe, co w bardzo szybkim tempie doprowadza do obrywania się ogromnego nawisu skał osadowych z podmorskiego stromego pobocza i w konsekwencji wywołuje tsunami, czyli ogromną falę morską (Kotowski 2005b).



Ryc. 5. Główne problemy związane z wodzianem metanu (Centre for Gas Hydrate Research)

Fig. 5. Major issues of gas hydrates

Już 6000 lat p.n.e. między Islandią a Norwegią nastąpiło wzdłuż podmorskiej, pionowej skały na długości ok. 300 km obsunięcie się warstwy osadowej z hydratami metanu. Rozpad złóż klatratów doprowadził do przesunięcia się do Morza Norweskiego masy skał ze stoku kontynentalnego o objętości ocenianej na 5300 km³ o 800 km, co wywołało potężną falę. Skutki tsunami są do dziś widoczne na obrzeżach północnej Anglii (Bohrman 2005, Kotowski 2005b). Dziś szczególnie zagrożone są m.in. Bahamy, które od wschodu opadają stokiem 5000 m w głąb oceanu i klatraty są w ich wypadku utrzymującym je spoiwem.

Wydaje się, że w ciągu minionych kilku lat naukowcy zgromadzili dość wiedzy o dnach mórz i oceanów. Okazuje się jednak, że są to wciąż bardzo skromne rezultaty, albowiem z pożądaną ścisłością zbadano zaledwie 3% zalanych wodą ziem, a 97% dna mórz i oceanów to dla świata nauki wciąż teren dziewiczy (Forowicz 2005). Kiedyś wydawało się, że w okolicach „gorących kominów” nie może istnieć jakiegokolwiek życie. Dzięki badaniom przeprowadzonym na statkach podwodnych wyposażonych w kamery naukowcy odkryli, że w wyziewach przegrzanej, zmineralizowanej wody morskiej o temperaturze ok. 300–350 °C wydobywającej się spod dna oceanicznego, rozwija się niezwykle bogate życie organiczne. Tworzą je organizmy termofilne i chemofilne, żyjące i rozmnażające się w warunkach podwyższonej temperatury czy też realizując swój proces życiowy na zasadzie chemosyntezy i konsumując energię z przemian chemicznych.

Ostatnie badania wykazały, że oceaniczny rezerwuar hydratu metanu znajduje się w trakcie nieustannej transformacji. Pod wpływem zmian właściwości fizyko-chemicznych zachodzących w środowisku następuje absorpcja i wydzielanie metanu. Okazało się również, że w badanych ekosystemach występują nieznanne gatunki organizmów, które czerpią energię do życia bezpośrednio z metanu uwalnianego z jego wodzianów, a nie ze światła słonecznego (Olszowiec 2005). Dlatego też, sięgając po gazohydraty, jako alternatywne źródło energii, należy zastanowić się, czy nie naruszymy środowiska w głębiach oceanicznych i czy ingerencja człowieka w tak mało poznane obszary nie będzie oddziaływała negatywnie na świat organiczny, głównie bentoniczny, być może istniejący w morskich głębinach.

Poznanie wpływu takich czynników, jak właściwości fizyko-chemiczne roztworu wodnego oraz osadów morskich, warunkujących stabilność lub jej brak klatratów metanu oraz tych jeszcze nierozpoznanych dynamicznych procesów na zmiany globalne przemiany węgla w przyrodzie, zmiany klimatu, faunę i florę wód oraz stabilność dna morskiego stanowią wielkie wyzwanie dla specjalistów wielu dziedzin nauki i powinno być prowadzone przez interdyscyplinarny zespół naukowców.

Literatura

- All About Hydrates – Chemistry of Natural Methane Hydrate. W: National Energy Technology Laboratory [on-line].
- Bhadoria R., Saha A.K., Muralidhar K., 2007. Extraction of Gas Hydrates [on-line].
- Bohrman G., 2005. Naturschutzblätter – Umwelt, Klima, Energie, Technologie, 26: 3–7.
- Bollavaram P., Devarakonda S., Selim M.S., Sloan E.D. Jr., 2000. Growth Kinetics of Single Crystal sII Hydrates Elimination of Mass and Heat Transfer Effects. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 912: 533–543 (Gas Hydrates: Challenges For The Future, www.blackwell-synergy.com).
- Carroll J., 2003. *Natura gas hydratem. A guide for engineers*. Gulf Professional Publishing.
- Centre for Gas Hydrate Research, Institute of Petroleum Engineering, Heriot-Watt University, Edinburgh EH14 4AS, UK. <http://www.pet.hw.ac.uk/research/hydrate/>
- Christiansen R.L., Bansal V., Sloan E.D. Jr., 1994. Avoiding Hydrates in the petroleum industry: Kinetics of Formation, *SPE*, 27994.
- Circone S., Stern L.A., Kirby S.H., 2004. The Role of Water in Gas Hydrate Dissociation, *J. Phys. Chem. B*, 108: 5747–5755.
- Climate Website Deutsches Museum, <http://www.deutsches-museum.de/dmznt/climate/index.html>
- Dakowski M., 2001. Perspektywy energetyki: Słońce, hydraty, wodór. *Rurociagi*, 4: 3–10.
- Forowicz K., 2005. Gazohydraty – nowe źródło energii czy bomba ekologiczna. *Środowisko*. W: Energia.org.pl
- Gao S., House W., Chapman W.G., 2006. Detecting Gas Hydrate Behavior in Crude Oil Using NMR. *J. Phys. Chem. B*, 110: 6549–6552.
- Giavarini C., Maccioni F., Santarelli M.L., 2003. Formation Kinetics of Propane Hydrates. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42: 1517–1521.
- Hein R., Crutzen P.J., Heinmann M., 1997. An inverse modelling approach to investigate the global atmospheric methane cycle. *Global Biogeochem. Cycles*, 11: 43–76.
- Henderson P., 1982. *Inorganic geochemistry*, Pergamon, Oxford.
- Henriet J.-P. Mienert J. (eds.), 1998. *Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climatic Change*. Geological Society of London Special Publication, 137.
- Kelland M.A., 2005. History of the Development of Low Dosage Hydrate Inhibitors. *Praca uczelniana – Uniwersytet Stavanger, Norwegia*.
- Kini R.A., Dec S.F., Sloan E.D. Jr., 2004. Methane + Propane Structure II Hydrate Formation Kinetics, *J. Phys. Chem. A*, 108: 9550–9556.
- Kotowski W., 2005. Metan z mórz i oceanów. Czyżby nowe Klondike? *Energia Gigawat*, 08–09/2005.

- Kotowski W., 2005. Gaz zmrożony z wodą... Przyszłość w hydratách, *Energia Gigawat*, 10/2005.
- Kundzewicz Z.W., 2003. Water and climate – the IPCC TAR perspective. *Nordic Hydrol*, 34 (5): 387–398.
- Leibniz Institute of Marine Sciences at the Christian-Albrechts University of Kiel (IFM-GEOMAR). Foundation by Public Law. <http://www.ifm-geomar.de/index.php?id=7&L=1>
- Lelieveld J., Crutzen P.J., Dentener F.J., 1998. Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane. *Tellus 50 B*: 128–150.
- Lorenc M., 2007. Hydraty w transporcie gazu. *Rurociągi*, 1: 47–52.
- Lua H., Matsumoto R., Tsuji Y., Oda H., 2001. Anion plays a more important role than cation in affecting gas hydrate stability in electrolyte solution? – a recognition from experimental results. *Fluid Phase Equilibria*, 178: 225–232.
- Lubaś J., 2002. Doświadczalno-teoretyczne studium zjawisk powstawania i dysocjacji hydratów gazu ziemnego. Instytut Nafty i Gazu w Krakowie Oddział w Krośnie.
- Majorowicz J., Osadetz K., 2001. Gas Hydrate Distribution and Volume in Canada [on-line].
- Makogon Y.F., Makogon T.Y., Holditch S.A., 2000. Kinetics and Mechanisms of Gas Hydrate Formation and Dissociation with Inhibitors. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 912, 777–796 (Gas Hydrates: Challenges For The Future, www.blackwell-synergy.com).
- Małkowski K., 2006. Śmiercionośny metan utrzymuje rytm życia na Ziemi. W: GNP za: Nauka w Polsce, <http://www.nauka.gildia.pl/newsy/archiwum/2006/11/metan>
- Max D., 2000. Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands.
- Młochowski J., 1988. Podstawy chemii. Politech. Wrocław, Wrocław.
- Nozdryn-Płotnicka A., 2005. Metanowy lód – przyszłość czy zguba ludzkości? *AutomatykaOnline* [on-line].
- Olszowiec P., 2005. Metan z mórz i oceanów. Czyżby nowe Klondike? *Energia Gigawat*, 08–09/2005.
- Polański A., 1988. Podstawy geochemii. Wyd. Geol., Warszawa.
- Raport IPCC TAC, 2001. <http://www.ipcc.ch/>
- Raport specjalny, 1998. Czy grozi nam kolejny kryzys paliwowy? *Świat Nauki*, 5.
- Ripmeester J.A., Tse J.S., Ratcliffe C.I., and Powell B.M., 1987. A New Clathrate Hydrate Structure. *Nature*, 325: 135–137.
- Sala S., 2007. Procesy globalizacji a ochrona środowiska. W: M. Strzyż, A. Świercz (red.). *Badania regionalne – wybrane problemy. Nauki geograficzne w badaniach regionalnych*. T. 3. IG AŚ Kielce, Oddział Kielecki PTG, Kielce.
- Serkies J., 1970. Mineralogia. Politech. Wrocław, Wrocław.
- Sloan E.D., 1998. Clathrate Hydrates of Natural Gases. Marcel Dekker Inc., New York.

- Sloan E.D. Jr., 2000. Clathrate Hydrates: The Other Common Solid Water Phase. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39: 3123–3129.
- Svartaas T.M., Kelland M.A., Dybvik L., 2000. Experiments Related to the Performance of Gas Hydrate Kinetic Inhibitors. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 912: 744–752 (Gas Hydrates: Challenges For The Future, www.blackwell-synergy.com).
- Svartaas T.M., Kelland M.A., Øvsthus J., Namba T., 2000. A New Class of Kinetic Hydrate Inhibitor. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 912: 281–293. (Gas Hydrates: Challenges For The Future, www.blackwell-synergy.com).
- The National Methane Hydrates R&D Program, 2007. W: National Energy Technology Laboratory [on-line].
- Uchida T., Okabe R., Mae S., Ebinuma T., Narita H., 2000. In Situ Observations of Methane Hydrate Formation Mechanisms by Raman Spectroscopy. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 912: 593–601 (Gas Hydrates: Challenges For The Future, www.blackwell-synergy.com).
- Uherek E., 2007. Gazy cieplarniane: Dwutlenek węgla i metan. W: Environmental Science Published for Everybody Round the Earth Educational Network on Climate. http://www.atmosphere.mpg.de/enid/88400beaeao831530f7ee8db7a732dc2,0/Service/Strona_g__wna_ip.html
- United States Geological Survey, USGS. <http://www.usgs.gov/>
- Von Stackelberg M., Müller H.R., 1954. Feste Gashydrate. *Z. für Elektrochemie*, 58: 25–32.