

WASSERSTOFFVORKOMMEN IM GEOLOGISCHEN UNTERGRUND

Dieter Franke, Martin Blumenberg und Martin Pein

EINLEITUNG

Aus erneuerbaren Quellen hergestellter Wasserstoff ist ein Energieträger und kein Rohstoff im klassischen Sinne. Er entsteht nicht auf natürliche Weise, wie der fossile Energierohstoff Erdgas, sondern wird durch Umwandlung aus Wind- oder Sonnenenergie, Wasserkraft oder Biomasse gewonnen. Im Vergleich zu Methan, dem Hauptbestandteil von Erdgas, verfügt reiner Wasserstoff unter Normbedingungen bezogen auf sein Volumen zwar einen um den Faktor 3,3 geringeren Energiegehalt, ist dafür aber kohlenstofffrei und verbrennt ohne klimaschädliche Verbrennungsprodukte. Der Einsatz von Wasserstoff als Ersatz der bisher genutzten fossilen Energieträger kann, sofern der Wasserstoff aus erneuerbaren Energien gewonnen wurde, zu einer erheblichen Verringerung der heutigen Abhängigkeit von fossilen Energieressourcen, sowie einer Reduzierung von Treibhausgasen und anderen Luftschadstoffen führen. Gegenwärtig liegt der Gesamtverbrauch an Wasserstoff in Deutschland bei ca. 20 Mrd. Kubikmetern¹, weltweit werden ca. 780 Mrd. m³ jährlich verbraucht². Vor allem bei Industrieanwendungen, wie etwa der Stahlherstellung oder in der chemischen Industrie, aber auch im Verkehrs- und Wärmesektor, mit deren derzeit noch sehr hohem Bedarf an fossiler Energie, könnte Wasserstoff eine tragende Rolle bekommen, wie auch die Nationale Wasserstoffstrategie der Bundesregierung unterstreicht. Die Beimischung von Wasserstoff in das bestehende Erdgasnetz wird regional bereits getestet und ein Ausbau diskutiert. Auch die vermehrte Nutzung von Brennstoffzellen ist angedacht, die eine direkte Nutzung von Wasserstoff erlauben und damit eine

effiziente und emissionsfreie Bereitstellung von Nutzenergie ermöglichen. Eine der zentralen Fragen ist daher, woher der für die nächsten Jahre prognostizierte Mehrbedarf an Wasserstoff stammen könnte.

Eine der Möglichkeiten ist, dass Wasserstoff, der aus natürlichen Reaktionen in der Erdkruste stammt – wie fossile Brennstoffe – als direkter nutzbarer Energierohstoff im geologischen Untergrund vorkommen könnte. Nach einem kurzen Abriss der verschiedenen Gewinnungsarten des Wasserstoffs wird daher im Folgenden der wissenschaftliche Kenntnisstand zur möglichen geologischen Ansammlung von Wasserstoff im Untergrund beleuchtet.

GRAUER, BLAUER, TÜRKISER UND GRÜNER WASSERSTOFF

Die Farbbezeichnungen Grau, Blau, Türkis und Grün für Wasserstoff sind symbolisch gemeint, das bezeichnete Gas H₂ ist immer der gleiche farblose, geruchlose und ungiftige Brennstoff. Lediglich die Wege seiner Gewinnung und damit die Klimabilanz unterscheiden sich. Sofern die Wasserstoffproduktion auf erneuerbaren Energien basiert verursacht diese keine Kohlendioxidemissionen. Dieser Wasserstoff wird als grüner Wasserstoff bezeichnet³. Mit Wirkungsgraden von etwas über 70 % ist die Gewinnung durch

Wasser-Elektrolyse mit überschüssigem erneuerbaren Strom allerdings stark verlustbehaftet und wirtschaftlich derzeit kaum konkurrenzfähig. Gegenwärtig erfolgt die Wasserstoffherstellung fast ausschließlich aus fossiler Primärenergie, überwiegend durch Erdgas-Reformierung. Weltweit werden 6 % des Erdgases und 2 % der Kohle für die Wasserstoffproduktion verwendet. Hierbei entstehen jährlich rund 830 Mio. Tonnen^a Kohlendioxid², das in die Atmosphäre entweicht. Der so produzierte Wasserstoff wird als grauer Wasserstoff bezeichnet. Eine Gewinnung aus Erdgas mit

Abscheidung und geologischer Speicherung des Kohlendioxids, etwa in die ursprünglichen Erdgaslagerstätten, wird gegenwärtig untersucht und erprobt. Für diese Kombination steht die Bezeichnung blauer Wasserstoff (Abb. 1).

Kostenseitig wäre blauer Wasserstoff relativ konkurrenzfähig² und könnte als Übergangslösung hin zu einer Wasserstoffversorgung dienen, die vollständig auf grünem Wasserstoff aufbaut. Als Gegenargument werden Methanemissionen der Erdgasvorkette genannt, die auch bei diesem

a Zum Vergleich: Für das Jahr 2017 wurden für Deutschland Gesamt-CO₂-Emissionen in Höhe von knapp 907 Mio. Tonnen berichtet (Quelle: Umweltbundesamt)

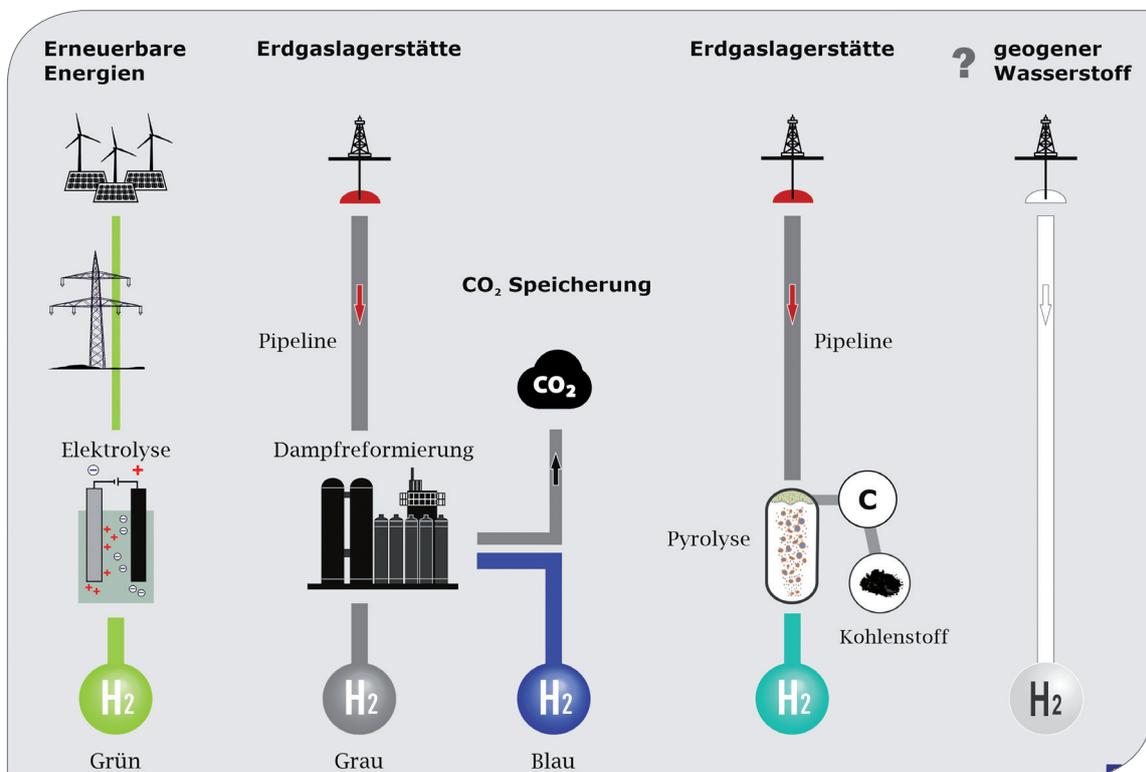


Abb. 1: In Abhängigkeit von seiner Herstellung gibt es unterschiedliche Farbbezeichnungen für Wasserstoff. Grüner Wasserstoff ist CO₂-frei hergestellt. Grauer Wasserstoff wird aus fossilen Energierohstoffen gewonnen und das entstehende Kohlendioxid entweicht in die Atmosphäre. Wird das CO₂ abgeschieden und im Untergrund gespeichert, wird von blauem Wasserstoff gesprochen. Erprobt wird auch die direkte thermische Zersetzung von Erdgas zu türkischem Wasserstoff und festem Kohlenstoff, die Pyrolyse. Ob geogener Wasserstoff, wie Erdgas, aus Lagerstätten im Untergrund gewonnen werden könnte, ist Gegenstand dieses Artikels.

Verfahren auftreten und negativ für das Klima sind. Derartige Verluste sind aber regional sehr unterschiedlich und können durch eine gezielte Auswahl an Erdgasbezugsquellen geringgehalten werden⁴. Eine weitere Möglichkeit der Vermeidung von Kohlendioxidemissionen bei der Nutzung von Erdgas ist die direkte thermische Zersetzung^b von Methan (CH_4), dem Hauptbestandteil von Erdgas, zu Wasserstoff und festem Kohlenstoff. Der Wasserstoff, der bei diesem Prozess entsteht wird gelegentlich als türkis bezeichnet. Dieser energieintensive Prozess ist allerdings gegenwärtig noch auf den Labormaßstab beschränkt^{5,6}.

GEOGENER ODER „NATÜRLICHER“ WASSERSTOFF

Wasserstoff, das Element mit der geringsten Atommasse, ist das häufigste Element im Universum. Auf der Erde ist der Massenanteil wesentlich geringer und der irdische Wasserstoff liegt überwiegend in Wasser oder Mineralen gebunden und nur selten in reiner Form als unvermisches Gas vor. Die geringe Dichte des Wasserstoffs ist die Ursache für das außerordentlich große Diffusionsvermögen.

Seit Jahren gibt es sporadische Berichte über lokale geologische Vorkommen von Wasserstoff, deren Mengen anfangs jedoch für völlig unbedeutend gehalten wurden. In den letzten Jahren tauchen jedoch vermehrt Studien auf, die auf möglicherweise größere Wasserstoffvorkommen hindeuten. Derartiger Wasserstoff wäre, genau wie aus erneuerbaren Energien produziertes Gas, emissionsfrei. Geogener Wasserstoff wird auf natürliche Weise durch verschiedene Reaktionsprozesse in der Erdkruste erzeugt. Die bekanntesten sind dabei

^b Bei der Methanpyrolyse wird Erdgas thermisch in einem Hochtemperaturreaktor in seine Bestandteile Wasserstoff und Kohlenstoff zerlegt. Anstelle von CO_2 entsteht so ein fester Kohlenstoff/Graphit, der in der Industrie beispielsweise für die Produktion von Leichtbaustoffen oder die Batteriefertigung genutzt werden kann.

- die Umwandlung von Erdmantelgestein (ultramafisches Gestein) bei Wasserkontakt zu Serpentin (Serpentinisierung)⁷,
- die Aufspaltung von Tiefenwässern unter Einwirkung ionisierender Strahlung aufgrund des natürlichen radioaktiven Zerfalls von Uran, Thorium und Kalium im Untergrund⁸,
- die Bildung von Pyrit (FeS_2) aus Eisen(II)-Sulfid (FeS) in sauerstofffreien Bereichen⁹,
- die durch Erdbeben verursachte Reibung an silikatischen mineralischen Oberflächen¹⁰.

Daneben entsteht Wasserstoff auch aus der Aktivität bestimmter anaerober Bakterien und Cyanobakterien, die organische Stoffe umwandeln (z. B. Referenz¹¹). Auch durch Bohrvorgänge, sowie durch die Oxidation des eisernen Bohrgestänges können sehr geringe Mengen an Wasserstoff gebildet werden (z. B. Referenz^{12,13}).

Gelegentlich wird geologisch gebildeter Wasserstoff in der Tiefsee detektiert, beispielsweise an hydrothermalen Schloten, die sich zumeist nahe mittelozeanischen Rücken finden¹⁴. Beim Kontakt heißen Erdmantelmaterials, des Peridotits, mit Meerwasser wird dieses serpentinisiert, also olivin- oder pyroxen-reiches Gestein ($(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$) durch Aufnahme von Wasser in das Mineral Serpentin umgewandelt¹⁵. Dabei werden die Eisen-II enthaltenden Minerale mit Wasser zu Magnetit (Fe_3O_4) und Wasserstoff (H_2) umgewandelt. Eine solche Serpentinisierung ozeanischer Kruste findet auch an Subduktionszonen statt¹⁶, wobei hier die Wassertemperatur bedeutend niedriger und der pH-Wert hoch ist. Frühere Abschätzungen der Wasserstoffmengen, die global in den Ozean diffundieren lagen bei rund 1,3 Mrd. m^3 pro Jahr¹⁷. Aktuelle Schätzungen der weltweiten Wasserstoff-Produktion in der Tiefsee durch Wasser-Gesteins-Reaktionen liegen im Bereich von 0,2 Mio. m^3 pro Jahr und pro Kilometer der mittelozeanischen Rückenachse¹⁴.

Einige Autoren¹⁸ berechnen, dass pro 4,2 kg serpentinisiertem Peridotit 1 Mol^c H₂ entsteht.

Insgesamt ergibt sich damit weltweit für Serpentinisierungsprozesse an Mittelozeanischen Rücken eine Wasserstoff-Produktionsrate von rund 2 Mrd. m³ Wasserstoff pro Jahr. Unter Einbeziehung von vulkanischen Ausgasungen ergibt sich eine Größenordnung von rund 10 Mrd. m³ Wasserstoff pro Jahr für die natürliche Entstehung von Wasserstoff am Boden der Ozeane¹⁹.

In Analogie zu den marinen Wasserstoffquellen wurden Wasserstoffaustritte an Land in Ophioliten festgestellt, die Bestandteile geologisch alter ozeanischer Kruste sind. Beispiele hierfür gibt es auf den Philippinen²⁰, im Oman^{21,22} und in Bosnien²³ (Tabelle 1). Es gibt Berichte über tägliche Wasserstoffflussraten von bis zu 150 m³ H₂/km² für die Peridotite im nördlichen Oman²². In Deutschland sollte der Serpentinittkörper von Leupoldgrün in Oberfranken Erwähnung finden, der zu den charakteristischen, zwischen den Gneise eingelagerten metamorphen Ultrabasiten der Münchberger Masse gehört. Proben des Steinbruchs am Liebenberg bei Leupoldgrün weisen rund 5 Gew.-% Eisen auf und das mineralogische Produkt der Wasserstoffbildung, Magnetit, tritt bereits makroskopisch sichtbar in größeren Körnern bis 1 mm Durchmesser auf²⁴. Analysen ergaben Wasserstoffgehalte von rund 2 m³ pro Tonne Gestein²⁴.

Neben der hydrothermalen Umwandlung olivinreicher ultramafischer Gesteine könnte sich Wasserstoff auch in sedimentären Becken bilden, die eine sehr starke Dehnung erfahren haben. In solchen Rift-Gebieten liegen mächtige Sedimentschichten über ausgedünnter oder fehlender kontinentaler Kruste mit möglicherweise serpentinisiertem Mantelmaterial darunter^{25,26}. Derartige Strukturen treten an einigen Meeresrändern auf und erstrecken sich gelegentlich landwärts in kontinentalen Rift-Gebieten. Generell werden für sedimentäre Becken Wasserstoffkonzentrationen

von überwiegend weniger als 0,1 % berichtet²⁵. Einige Ausnahmen sind in Estland, wo auf der Insel Koksher in einer eiszeitlichen Sedimentschicht in 27 m Tiefe Erdgas mit 79 % Methan und knapp 21 % Wasserstoff entdeckt wurde und einige Bohrungen um Stavropol im russischen Nordkaukasus, die in wenigen hundert Metern Tiefe mit bis zu 27 % Wasserstoff deutlich erhöhte Wasserstoffkonzentrationen zeigen²⁷.

Kali- und Steinsalz, das in sedimentären Becken angetroffen wird, zeigt oft erhöhte Wasserstoffkonzentrationen. Vor hundert Jahren strömten Grubengase im Staßfurter Salzbergwerk Leopoldshall in Sachsen-Anhalt mindestens viereinhalb Jahre lang aus und ergaben pro Tag etwa vier Kubikmeter Wasserstoff^{28,29}. Der dort abgebaute Carnallit lagerte sich durch Verdunstung zusammen mit anderen Kalisalzen und Magnesiumsalzen des Zechsteins vor 257 bis 251 Millionen Jahren ab. Eine Sprengung in einem Stollen setzte Gase mit 83,6 Vol.-% Wasserstoff und 4,4 Vol.-% Methan frei²⁸, die sich entzündeten. Anfangs brannte eine meterhohe Flamme aus dem Sprengloch heraus. Damals war man allerdings vornehmlich an den Heliumanteilen in den Grubengasen interessiert, die zur Befüllung für Ballons und Luftschiffe benötigt wurden. In Solikamsk, im russischen Ural haben Grubengase in Kalisalzreservoirs Wasserstoffgehalte von 30 % bis 60 %³⁰. Im oben erwähnten Salzbergwerk Leopoldshall in Staßfurt machte Erdmann²⁸ die Oxidation von im Carnallit vorhandenem Eisen(II)-Chlorid (damals noch Eisenchlorür genannt) für die Wasserstoffentstehung verantwortlich. Neuere Untersuchungen von ähnlichen Kalivorkommen legen eher die Wasserstoffbildung durch Spaltung chemischer Bindungen unter Einwirkung ionisierender Strahlung nahe³¹.

Gegenwärtig am vielversprechendsten erscheinen Wasserstoffvorkommen in Intrakratonischen Becken, d. h. Sedimentbecken, die sich auf den geologisch sehr alten, präkambrischen^d Kerngebieten der Kontinente gebildet haben (Abb. 2).

c Das Mol ist die Einheit der Stoffmenge. Ein Mol eines Stoffes enthält 6,022 · 10²³ Teilchen und bei einem idealen Gas entspricht dies etwa 22,4 Litern.

d Älter als 540 Millionen Jahre

Tabelle 1: Die Tabelle zeigt die maximal berichteten Wasserstoffkonzentrationen (H_2 ; in Volumenprozent der gesamten Gasphase) des jeweiligen Messortes an Land. Soweit verfügbar sind auch Helium (He) und Wasserstoff-Heliumverhältnisse H_2/He angegeben. Ein Großteil der Daten stammt von Sherwood Lollar et al.³² (k. A. – keine Angabe).

Messort	Land	H_2 (%)	He (%)	H_2/He	Referenz
Semail	Oman	99,0	k. A.	k. A.	Neal and Stanger ²¹
Bourakebougou	Mali	98,0	k. A.	k. A.	Prinzhofer et al. ³³
Tartarstan	Russ. Föderation	96,1	k. A.	k. A.	Vovk ³⁴
Steißfurt	Deutschland	83,6	< 0,17	k. A.	Erdmann ²⁸
Kansas	USA	80,0	k. A.	k. A.	Coveney et al. ³⁵
Sudbury	Kanada	57,8	2,6	22,1	Sherwood Lollar et al. ³⁶
Sonoma	USA	51,7	k. A.	k. A.	Morrill et al. ³⁷
Luzon	Philippinen	42,6	< 0,01	k. A.	Abrajano et al. ²⁰
Lovozero/Kola	Russ. Föderation	35,2	0,5	67,8	Potter et al. ³⁸
Pori	Finnland	30,4	k. A.	k. A.	Sherwood Lollar et al. ³⁹
Kryvyi Rih	Ukraine	23,2	1,3	18,4	Vovk ³⁴
Smolensk	Russ. Föderation	13,5	2,1	6,5	Vovk ³⁴
Outokumpu	Finnland	12,8	1,1	11,7	Sherwood Lollar et al. ³⁹
Timmins	Kanada	12,7	2,0	6,5	Sherwood Lollar et al. ⁴⁰
Mponeng	Südafrika	11,5	12,3	0,9	Sherwood Lollar et al. ³⁶
Ylistaro	Finnland	11,4	k. A.	k. A.	Sherwood Lollar et al. ⁴¹
Driefontein	Südafrika	10,3	3,1	3,4	Sherwood Lollar et al. ³⁶

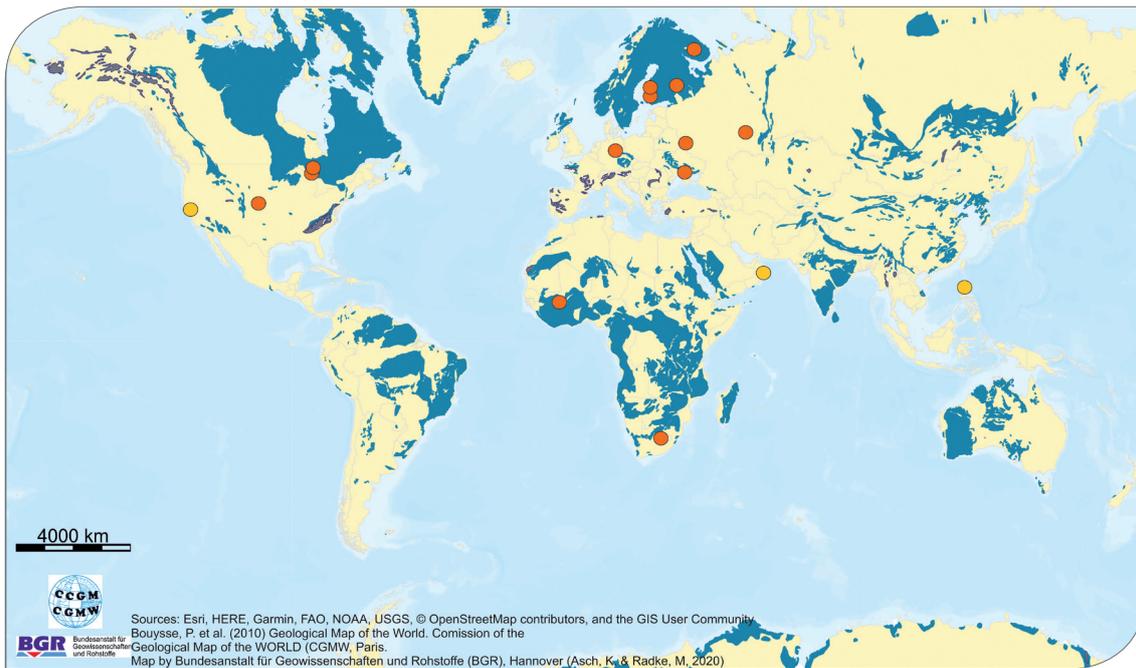


Abb. 2: Verbreitung präkambrischer Gesteine an der Erdoberfläche (blau) und Einheiten, die präkambrisches Gestein enthalten (grau). Unter der Sedimentbedeckung erstrecken sich diese Gebiete über einen noch größeren Raum. Die Kreise markieren Fundorte mit mehr als 10 Volumenprozent Wasserstoff im Untergrund der Kontinente (siehe Tabelle 1): Orange Kreise kennzeichnen Wasserstoffvorkommen in Zusammenhang mit präkambrischem Gestein, gelbe Kreise in Zusammenhang mit Ophioliten.

Möglicherweise wurden die mehr als 500 Mio. Jahre alten Gesteine ursprünglich nicht oxidiert, da die Atmosphäre und die Ozeane damals noch kaum Sauerstoff enthielten. Beim Kontakt mit Wasser in jüngerer Zeit könnten die gleichen Reaktionen wie bei der marinen Serpentinisierung ablaufen.

Ein relativ gut untersuchtes Wasserstoffvorkommen findet sich in einem Intrakratonischen Becken in den USA. In den 1980er Jahren zeigten drei von Goldsuchern gebohrte Bohrlöcher ein unerwartetes Vorkommen von natürlichem molekularem Wasserstoff im Untergrund von Kansas, im Zentrum des nordamerikanischen Kontinents. Die Gaszusammensetzung mit jeweils etwa 50 % Wasserstoff und 50 % Stickstoff ähnelt der von wasserstoffreichen Fluiden in der Tiefsee am Ostpazifischen Rücken⁴².

Die Oxidation von Eisen (II) wurde als Auslöser für die Produktion von Wasserstoff identifiziert^{12,35}.

Eisen (II) wird durch Minerale des Grundgebirges (in den umliegenden Bohrungen beobachtet) aus dem Grünsteingürtel^e geliefert. Wasserstoffkonzentrationen bis zum Millimolbereich und H₂-Gehalte von 9 bis 58 Vol.-% in der freien Gasphase werden auch in Grundwässern aus den präkambrischen Gebieten Kanadas und Finnlands beobachtet (Abb. 2). Neben der Erhaltung der Edelgaskomponenten der frühen Atmosphäre und dem mikrobiellen Leben, das seit hunderten von Millionen Jahren isoliert existiert, könnten diese Grundwässer auch zur Wasserstoffproduktion durch Wasser-Gesteins-Reaktionen beitragen⁴³. Zusammen mit zuvor gemessenen Konzentrationen an gelöstem Wasserstoff von bis zu 7,4 Millimol für Grundwasser aus dem Witwatersrand-Becken, Südafrika, zeigen tiefe Wäs-

^e Grünsteingürtel (engl. greenstone belts) sind Zonen unterschiedlich metamorpher mafischer bis ultramafischer vulkanischer Abfolgen, die zusammen mit Sedimentgesteinen in archaischen und proterozoischen Kratonen zwischen Granit- und Gneis-Komplexen auftreten.

ser aus präkambrischen Gebieten hohe Gehalte an gelöstem Wasserstoff⁴⁰. Da die im präkambrischen kristallinen Grundgebirge befindlichen Flüssigkeitsvolumina ca. 30 % des gesamten Grundwasserbestands der Erde ausmachen (> 30 Mio. km³), gibt es auch die Vorstellung, dass hier eine bedeutende Wasserstoffquelle bestehen könnte⁴³. Eines der derzeit bedeutendsten Wasserstoffvorkommen findet sich in Mali, in Afrika (Abb. 2). Im Randbereich des Taoudeni-Beckens, dem größten Sedimentbecken im Bereich des westlichen Afrikanischen Kratons, kam es bei einer Trinkwasserbohrung im Jahr 1987 unerwartet zu einem eruptiven Wasserstoffaustritt. Die 112 m-tiefe Bohrung durch proterozoische Sedimentschichten, mit zwischengelagerten Dolerit-Intrusionen triassischen Alters wurde 2011 entsiegelt und lieferte in den folgenden fünf Jahren 98 %-igen Wasserstoff für eine lokale Stromversorgung³³. Damit wurde in Mali das erste Projekt zur Nutzung geologischen Wasserstoffs realisiert und die Möglichkeit von Anreicherungen im Untergrund, wie bei Erdgaslagerstätten, gezeigt³³. Weitere Beispiele für Wasserstoffvorkommen in präkambrischen Gebieten finden sich in der Russischen Föderation⁴⁴, Kanada^{45,46}, in Brasilien⁴⁷ und den USA^{12,42,48}.

Das wissenschaftliche Verständnis des Beitrags von Intrakratonischen Becken zur geogenen Wasserstoffproduktion hat sich über die Jahre verändert. Während die Extrapolation des regionalen H₂-Flusses, basierend auf den tiefen Goldminen des Witwatersrand-Beckens in Südafrika, 21 Mio. m³ pro Jahr für alle präkambrischen Gesteine zusammen erreichte¹⁹, ermitteln neuere Untersuchungen deutlich höhere Werte. Unter Berücksichtigung der gesamten präkambrischen Kontinentalkruste errechnen einige Wissenschaftler³² ein kombiniertes Wasserstoff-Produktionspotential von 0,8 bis 5 Mrd. m³ pro Jahr^f. Einzelne Untersuchungen kommen noch zu deutlich höheren Werten²². Andere bestätigen diese Größenordnung. In einer kürzlichen

Studie⁴⁵ wurde eine globale Wasserstoffproduktion aus Gebieten mit präkambrischen Gesteinen mit 0,9 bis 1,2 Mrd. m³ pro Jahr ermittelt. Derartige Bildungsraten entsprechen in etwa den Mengen, die für Serpentinisierungsprozesse an Mittelozeanischen Rücken angenommen werden. Offensichtlich werden die Raten und Mengen an Wasserstoff, die von Gesteinen erzeugt werden, welche eine Serpentinisierung durchlaufen, stark beeinflusst durch die Art der eisenhaltigen Mineralisation sowie deren Verteilung im Gestein⁴⁹. Aber auch 5 Mrd. m³, selbst unter der unrealistischen Annahme, dass diese vollständig nutzbar wären, erscheinen gegenüber der jährlichen globalen Erdgasförderung von über 3.700 Mrd. m³⁵⁰ gering. Eine vollständige Erhaltung des gebildeten Wasserstoffs ist zudem ausgeschlossen, da ein Teil durch mikrobielle Methanbildung oder Sulfatreduktion im Untergrund umgesetzt⁵¹ oder durch Reaktionen mit einer Reihe von Mineralen wie beispielsweise Hämatit oder Pyrit abgebaut wird. Eine Anreicherung in einem Reservoir wird auch maßgeblich über die Qualität der Barriere bestimmt. Dies ist eine weitgehend gasundurchlässige Schicht, die eine weitere Migration des Gases an die Oberfläche verhindert. Da sich Wasserstoff durch ein sehr großes Diffusionsvermögen auszeichnet, die das Erhaltungspotential sehr gering macht, ist neben der Wasserstoffbildung daher die Qualität der Barriere eines möglichen Wasserstoffreservoirs entscheidend. Über Barrieren für Wasserstoff ist aber gegenwärtig wenig bekannt. Höhere adsorbierte Wasserstoffmengen, die in einer Uranerzlagerstätte in Kanada (Cigar Lake, Saskatchewan) an lehmreichen Gesteinen festgestellt wurden, könnten ein Hinweis auf Anreicherung sein⁵². Auch aus Gebieten mit einer Permafrostschicht gibt es Hinweise auf Wasserstoff- und Methananreicherungen³⁰.

f unter den Annahmen, dass präkambrische Kontinentalkruste a) zu 86 % aus Proterozoikum (9,12 x 107 km²) und zu 14 % aus Archaikum (1,48 x 107 km²) sowie b) zu 25 % aus mafischen und zu 50 % aus ultramafischen Gesteinen besteht. Der Berechnung liegt eine angenommene Umwandlungstiefe von bis zu 1 km zugrunde.

FAZIT ZU GEOGENEM ODER „NATÜRLICHEM“ WASSERSTOFF

Eine Reihe von Prozessen führt zur Wasserstoffbildung im tiefen geologischen Untergrund. Gegenwärtige Berechnungen jährlicher globaler Neubildungsraten, von denen sich maximal ein kleiner Teil unter sehr günstigen geologischen Bedingungen geologisch ansammeln könnte, liegen in der Größenordnung von einigen Milliarden Kubikmetern Wasserstoff. Ein signifikanter Beitrag geogenen Wasserstoffs auf dem Weg hin zu einer zukünftigen Wasserstoffwirtschaft kann damit nur erwartet werden, wenn sich der geogene Wasserstoff über viele Jahre in einem Reservoir ansammelt, ähnlich wie sich dies vor Millionen von Jahren bei Erdgaslagerstätten vollzog. Damit Wasserstoffansammlungen von wirtschaftlich bedeutender Größe entstehen, muss eine, oder besser mehrere Quellen mit ausreichend großen Volumen mit einer Fallenstruktur in den überlagernden Sedimenten zusammentreffen, die weitgehend für dieses Gas undurchlässig ist. Darüber hinaus sollte das Speichergestein ausreichend Porenvolumen zur Ansammlung haben und keine Minerale oder Mikroorganismen enthalten, die den Wasserstoff umsetzen können.

Ob und in welchem Umfang geogen gebildeter Wasserstoff im 21. Jahrhundert als Brennstoff genutzt werden kann, ist gegenwärtig nicht abschließend zu beurteilen. Der Schlüssel zur Beantwortung dieser Frage liegt im geologischen Verständnis möglicher Wasserstoffsysteme im Untergrund. Neue Forschungsergebnisse zeigen, dass Wasserstoffvorkommen existieren. Bisher sind allerdings keine Ansammlungen von Wasserstoff im geologischen Untergrund nachgewiesen, deren Größenordnung auch nur in die Nähe kommerziell genutzter Erdgasfelder kommen. Um zukünftig große Mengen Wasserstoff zu gewinnen, erscheint global gesehen die Erzeugung durch Elektrolyse, Dampfreformierung oder eventuell Methanpyrolyse derzeit die wahrscheinlichste Option zu sein.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 Perner, J. (2019): Wasserstoff – Schwergewicht der Energiewende! 12. Niedersächsische Energietage am 5. und 6. November 2019; Hannover.
- 2 IEA (2019): The Future of Hydrogen; Paris, Frankreich.
- 3 TÜV SÜD (2017): Standard CMS 70 Erzeugung von Grünem Wasserstoff (GreenHydrogen). <https://www.tuvsud.com/de-de/-/media/de/industry-service/pdf/broschueren-und-flyer/is/energie/standard-cms-70-greenhydrogen-ts-is-ut.pdf?la=de-de&hash=73E98931F8657D0313E27ED725C6B45D>
- 4 BGR (2020): Klimabilanz von Erdgas – Literaturstudie zu Methanemissionen bei der Erdgasförderung sowie dem Flüssiggas- und Pipelinetransport nach Deutschland; Hannover. https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Energie/Downloads/bgr_literaturstudie_methanemissionen_2020.pdf.
- 5 Amin, A. M., Croiset, E. & Epling, W. (2011): Review of methane catalytic cracking for hydrogen production. – In: International Journal of Hydrogen Energy, 36, 2904–2935. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.11.035>.
- 6 Abánades, A. (2018): Natural Gas Decarbonization as Tool for Greenhouse Gases Emission Control. – In: Frontiers in Energy Research, 6. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2018.00047>.
- 7 McCollom, T. & Seewald, J. (2013): Serpentinites, Hydrogen, and Life. – In: Elements, 9, 129–134. <https://doi.org/10.2113/gselements.9.2.129>.
- 8 Lin, L.-H., Hall, J., Lippmann-Pipke, J., Ward, J. A., Sherwood Lollar, B., DeFlaun, M., Rothmel, R., Moser, D., Gihring, T.M., Mislowack, B. & Onstott, T.C. (2005): Radiolytic H₂ in continental crust: Nuclear power for deep subsurface microbial communities. – In: Geochemistry, Geophysics, Geosystems 6(7). <https://doi.org/10.1029/2004gc000907>.
- 9 Drobner, E., Huber, H., Wächtershäuser, G., Rose, D. & Stetter, K. O. (1990): Pyrite formation linked with hydrogen evolution under anaerobic conditions. – In: Nature, 346; 742–744. <https://doi.org/10.1038/346742a0>.
- 10 Hirose, T., Kawagucci, S. & Suzuki, K. (2011): Mechanoradical H₂ generation during simulated faulting: Implications for an earthquake-driven subsurface biosphere. – In: Geophysical Research Letters, 38. <https://doi.org/10.1029/2011gl048850>.
- 11 Nandi, R. & Sengupta, S. (1998): Microbial Production of Hydrogen: An Overview. Critical Reviews in Microbiology, 24:1; 61–84. <https://doi.org/10.1080/10408419891294181>.

- 12 Guélard, J., Beaumont, V., Rouchon, V., Guyot, F., Pillot, D., Jézéquel, D., Ader, M., Newell, K.D. & Deville, E. (2017): Natural H₂ in Kansas: Deep or shallow origin? – In: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18(5); 1841–1865. <https://doi.org/10.1002/2016gc006544>.
- 13 Bjornstad, B.N., McKinley, J.P., Stevens, T.O., Rawson, S.A., Fredrickson, J.K. & Long, P.E. (1994): Generation of Hydrogen Gas as a Result of Drilling Within the Saturated Zone. – In: *Groundwater Monitoring & Remediation*, 14; 140–147. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.1994.tb00492.x>.
- 14 Cannat, M., Fontaine, F. & Escartín, J. (2010): Serpentinization at slow-Spreading ridges. – In: *Diversity Of Hydrothermal Systems on Slow Spreading Ocean Ridges*, 188, American Geophysical Union; 241–264 Geophysical Monograph Series.
- 15 Preiner, M., Xavier, J.C., Sousa, F.L., Zimorski, V., Neubeck, A., Lang, S.Q., Greenwell, H.C., Kleinermanns, K., Tüysuz, H., McCollom T.M., Holm, N.G. & Martin, W.F. (2018): Serpentinization: Connecting Geochemistry, Ancient Metabolism and Industrial Hydrogenation. In: *Life* 8(4), 41. <https://doi.org/10.3390/life8040041>.
- 16 Vacquand, C., Deville, E., Beaumont, V., Guyot, F., Sissmann, O., Pillot, D., Arcilla, C. & Prinzhofer, A. (2018): Reduced gas seepages in ophiolitic complexes: Evidences for multiple origins of the H₂-CH₄-N₂ gas mixtures. – In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 223, 437–461. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.12.018>.
- 17 Welhan, J.A. & Craig, H. (1979): Methane and hydrogen in East Pacific Rise hydrothermal fluids. *Geophysical Research Letters* 6, 829–831. <https://doi.org/10.1029/GL006i011p00829>.
- 18 Bach, W. & Edwards, K.J. (2003): Iron and sulfide oxidation within the basaltic ocean crust: implications for chemolithoautotrophic microbial biomass production. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 3871–3887. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00304-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00304-1).
- 19 Sleep, N.H. & Bird, D.K. (2007): Niches of the pre-photosynthetic biosphere and geologic preservation of Earth's earliest ecology. *Geobiology* 5, 101–117. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2007.00105.x>.
- 20 Abrajano, T.A., Sturchhio, N.C., Bohlke, J.K., Lyon, G.L., Poreda, R.J. & Stevens C.M. (1988): Methane-hydrogen gas seeps, Zambales Ophiolite, Philippines: Deep or shallow origin? – In: *Chemical Geology* (71), 211–222. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90116-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90116-7).
- 21 Neal, C. & Stanger, G. (1983): Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman. *Earth and Planetary Science Letters* 66, 315-320. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(83\)90144-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(83)90144-9).
- 22 Zgonnik, V., Beaumont, V., Larin, N., Pillot, D. & Deville, E. (2019): Diffused flow of molecular hydrogen through the Western Hajar mountains, Northern Oman. *Arabian Journal of Geosciences* 12, 71. <https://doi.org/10.1007/s12517-019-4242-2>.
- 23 Etiopie, G., Samardžić, N., Grassa, F., Hrvatović, H., Miošić, N. & Skopljak, F. (2017): Methane and hydrogen in hyperalkaline groundwaters of the serpentinized Dinaride ophiolite belt, Bosnia and Herzegovina. – In: *Applied Geochemistry* 84, 286–296. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.07.006>.
- 24 Hahn-Weinheimer, P. & Rost, F. (1961): Akzesorische Mineralien und Elemente im Serpentin von Leupoldgrün (Münchberger Gneismasse). Ein Beitrag zur Geochemie ultrabasischer Gesteine. – In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 21, 165–181. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(61\)80053-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(61)80053-7).
- 25 Smith, N. J. P., Shepherd, T. J., Styles, M. T. & Williams, G. M. (2005): Hydrogen exploration: a review of global hydrogen accumulations and implications for prospective area in NW Europe. – In: Doré, A.G. & Vining, B.A. (Eds.). *Petroleum Geology: North west europe and global perspectives – Proceedings of the 6th Petroleum Geology Conference*. 349–358. <https://doi.org/10.1144/0060349>
- 26 Franke, D. (2013): Rifting, lithosphere breakup and volcanism: Comparison of magma-poor and volcanic rifted margins. – In: *Marine and Petroleum Geology*, 43, 63–87. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2012.11.003>.
- 27 Bohdanowicz, C. (1934): Natural Gas Occurrences in Russia (U.S.S.R.)1. *AAPG Bulletin* 18, 746–759. <https://doi.org/10.1306/3d932c3c-16b1-11d7-8645000102c1865d>.
- 28 Erdmann, E. (1910): Über heliumhaltige Gase der deutschen Kalilager. – In: *Mitteilungen aus dem Universitätslaboratorien für angew. Chemie in Halle a.S.*, 121, 777–782.
- 29 Rogers, G.S. (1921): Helium-bearing natural gas. USGS, Washington.
- 30 Levshounova, S.P. (1991): Hydrogen in petroleum geochemistry. – In: *Terra Nova*, 3(6), 579–585, <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.1991.tb00199.x>.
- 31 Parnell, J. & Blamey, N. (2017): Hydrogen from Radiolysis of Aqueous Fluid Inclusions during Diagenesis. – In: *Minerals* 7(8), 130, 1–8.
- 32 Sherwood Lollar, B., Onstott, T. C., Lacrampe-Couloume, G. & Ballentine, C. J. (2014): The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global H₂ production. – In: *Nature*, 516, 379. <https://doi.org/10.1038/nature14017>.

- 33 Prinzhofer, A., Tahara Cissé, C. S. & Diallo, A. B. (2018): Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). – In: *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 19315–19326. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.193>.
- 34 Vovk, I. F. (1987): Radiolytic salt enrichment and brines in the crystalline basement of the East European Platform. – In: Fritz, P. & S. Frape, S.K. (Eds.): *Saline Water and Gases in Crystalline Rocks*, Special Paper, 33, Geological Association of Canada, 197–210.
- 35 Coveney, R.M., Jr., Goebel, E.D., Zeller, E.J., Dreschhoff, G A.M. & Angino, E.E. (1987): Serpentinization and the Origin of Hydrogen Gas in Kansas. – In: *AAPG Bulletin*, 71, 39–48, <https://doi.org/10.1306/94886d3f-1704-11d7-8645000102c1865d>.
- 36 Sherwood Lollar, B., Lacrampe-Couloume, G., Slater, G.F., Ward, J., Moser, D.P., Gihring, T.M., Lin, L.-H. & Onstott, T.C. (2006): Unravelling abiogenic and biogenic sources of methane in the Earth's deep subsurface. – In: *Chemical Geology*, 226(3–4), 328–339. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.09.027>.
- 37 Morrill, P.L., Kuenen, J.G., Johnson, O.J., Suzuki, S., Rietze, A., Sessions, A.L., Fogel, M.L. & Nealson, K.H. (2013): Geochemistry and geobiology of a present-day serpentinization site in California: The Cedars. – In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* (109), 222–240. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.01.043>.
- 38 Potter, J., Rankin, A. H. & Treloar, P. J. (2004): Abiogenic Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons in alkaline igneous rocks; fluid inclusion, textural and isotopic evidence from the Lovozero complex, N.W. Russia. – In: *Lithos*, 75(3–4), 311–330. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.03.003>.
- 39 Sherwood Lollar, B., Frape, S.K., Weise, S.M., Fritz, P., Macko, S.A. & Welhan, J.A. (1993): Abiogenic methanogenesis in crystalline rocks. – In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(23–24), 5087–5097. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90610-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90610-9).
- 40 Sherwood Lollar, B., Voglesonger, K., Lin L.-H., Lacrampe-Couloume, G., Telling, J., Abrajano, T.A., Onstott, T.C. & Pratt, L.M. (2007): Hydrogeologic Controls on Episodic H₂ Release from Precambrian Fractured Rocks – Energy for Deep Subsurface Life on Earth and Mars. – In: *Astrobiology* 7(6), 971–986. <https://doi.org/10.1089/ast.2006.0096>.
- 41 Sherwood Lollar, B., Frape, S.K., Fritz, P., Macko, S.A., Welhan, J.A., Blomqvist, R. & Lahermo, P.W. (1993): Evidence for bacterially generated hydrocarbon gas in Canadian shield and fennoscandian shield rocks. – In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(23–24), 5073–5085. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90609-Z](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90609-Z)
- 42 Goebel, E. D., Raymond M. Coveney, J., Angino, E. E. & Zeller, E. (1983): Naturally Occurring Hydrogen Gas from a Borehole on the Western Flank of Nemaha Anticline in Kansas. – In: *AAPG Bulletin*, 67 1324. <https://doi.org/10.1306/03B5B76D-16D1-11D7-8645000102C1865D>.
- 43 Warr, O., Sherwood Lollar, B., Fellowes, J., Sutcliffe, C.N., McDermott, J.M., Holland, G., Mabry, J.C. & Ballentine, C.J. (2018): Tracing ancient hydrogeological fracture network age and compartmentalisation using noble gases. – In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 222, 340–362 <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.10.022>.
- 44 Larin, N., Zgonnik, V., Rodina, Svetlana, Deville, E., Prinzhofer, A. & Larin, V.N. (2015): Natural Molecular Hydrogen Seepage Associated with Surficial, Rounded Depressions on the European Craton in Russia. – In: *Natural Resources Research*, 24, 369–383. <https://doi.org/10.1007/s11053-014-9257-5>.
- 45 Warr, O., Giunta, T., Ballentine, C. J. & Sherwood Lollar, B. (2019): Mechanisms and rates of 4He, 40Ar, and H₂ production and accumulation in fracture fluids in Precambrian Shield environments. – In: *Chem. Geol.*, 530, 119322, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119322>.
- 46 Sherwood Lollar, B., Lacrampe-Couloume, G., Voglesonger, K., Onstott, T.C., Pratt, L.M. & Slater, G.F. (2008): Isotopic signatures of CH₄ and higher hydrocarbon gases from Precambrian Shield sites: A model for abiogenic polymerization of hydrocarbons. – In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 4778–4795. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.07.004>.
- 47 Prinzhofer, A., Moretti, I., Françolin, J., Pacheco, C., D'Agostino, A., Werly, J. & Rupin, F. (2019): Natural hydrogen continuous emission from sedimentary basins: The example of a Brazilian H₂-emitting structure. – In: *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 5676–5685. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.119>.

- 48 Zgonnik, V. , Beaumont, V., Deville, E., Larin, N., Pillot, D. & Farrell, K.M. (2015): Evidence for natural molecular hydrogen seepage associated with Carolina bays (surficial, ovoid depressions on the Atlantic Coastal Plain, Province of the USA). – In: Progress in Earth and Planetary Science, 2, 31. <https://doi.org/10.1186/s40645-015-0062-5>.
- 49 McCollom, T.M. & Bach, W. (2009): Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. – In: Geochimica et Cosmochimica Acta, 73, 856–875. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.032>.
- 50 BGR (2019): BGR Energiestudie 2018 – Daten und Entwicklungen der deutschen und globalen Energieversorgung. 178 S.; Hannover.
- 51 Truche, L. & Bazarkina, E.F. (2019): 16th International Symposium on Water-Rock Interaction (WRI-16) and 13th International Symposium on Applied Isotope Geochemistry (1st IAGC International Conference) .
- 52 Truche, L., Joubert, G., Dargent, M., Martz, P., Cathelineau, M., Rigaudier, T. & Quirt, D. (2018): Clay minerals trap hydrogen in the Earth's crust: Evidence from the Cigar Lake uranium deposit, Athabasca. – In: Earth and Planetary Science Letters, 493, 186–197. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.04.038>.

IMPRESSUM

Herausgeber:

© **Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, Juni, 2020**

B1.3 Geologie der Energierohstoffe,
Polargeologie
Bundesanstalt für Geowissenschaften und
Rohstoffe (BGR)
Stilleweg 2
30655 Hannover

E-Mail: energierohstoffe@bgr.de
www.bgr.bund.de