

DGMK-Frühjahrstagung 2004, Fachbereich Aufsuchung und Gewinnung, Celle
DGMK-Tagungsbericht 2004-2, ISBN 3-936418-17-9, Seiten 449 bis 459

Thomas Thielemann, Bernhard Cramer und Axel Schippers

Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR)

Stilleweg 2, 30655 Hannover, Germany

KOHLEFLÖZGAS IM RUHRBECKEN: FOSSIL ODER ERNEUERBAR?

Kurzfassung

Weltweit setzt untertägiger Steinkohlebergbau Methan in die Atmosphäre frei. Etwa 7 % der jährlichen globalen Methanemissionen stammen aus dem Steinkohlebergbau. Im Jahr 2002 verwendeten 16 Länder Kohleflözgas zur Wärme- und Stromproduktion. Vielfach liegen für einzelne Standorte keine Langzeit-Förderprognosen vor. Zur Klärung des vorhandenen Gasvolumens (gas-in-place) und der an der Gasbildung beteiligten Prozesse kann die Geochemie Hilfestellung leisten. Daher wurden im Ruhrbecken an 13 Grubengas-Förderstandorten Gasproben genommen, verteilt über einen Zeitraum von 14 Monaten. Die Isotopenzusammensetzung des Methans ($\delta^{13}\text{C}$ -Methan: -40,0 bis -57,3 ‰ vs. PDB) weist darauf hin, dass es sich bei dem geförderten Methan um eine Mischung aus Gasen thermischer und mikrobieller Herkunft handelt. Der mikrobielle Beitrag scheint im Bereich des (aktiven und stillgelegten) Bergbaus ausgeprägter zu sein als in der Zone des unverritzten Gebirges. Ethan und Propan sind thermisch gebildet. Die Isotopenzusammensetzung des Ethans neigt mit der Zeit zu schwereren Werten (reicher an ^{13}C), ein Trend, der desorptionsbedingt sein kann. In Proben von Grubenwässern konnten im Labor lebende methanogene Archaea bis in Tiefen von 1000 m nachgewiesen werden.

Schlüsselworte: Flözgas, Grubengas, Methan, Steinkohlebergbau, stabile Kohlenstoffisotope, stabile Wasserstoffisotope, methanogene Archaea, mikrobielle Methanbildung, Ruhrbecken

Einführung

Die Summe globaler Methanemissionen aus dem Steinkohlebergbau liegt zwischen 25 und 45 Mt pro Jahr (Boyer et al. 1990; Beck et al. 1993; Khalil et al. 1993). In den letzten fünf Jahren stieg die Zahl der Länder, die Kohleflözgas zur Energieproduktion heranziehen. Zu den Gründen zählen eine besser werdende Gasabsaugung im aktiven Bergbau und der Versuch, Regionen stillgelegten Bergbaus nachhaltiger zu nutzen. Diese Nutzung umfasst alle Arten von Kohleflözgasen. Dazu zählen Flözgas (englisch: coalbed methane, CBM) und Grubengas. Letzteres ist nach englischen Begriffen zu gliedern in coalseam methane (CSM) und coalmine methane (CMM). CBM ist aus unverritztem Gebirge produziertes Kohleflözgas. Bei CSM handelt es sich um Grubengas aus aktiven Gruben, wohingegen CMM Grubengas bezeichnet, welches aus stillgelegten Bergwerken entweicht oder gefördert wird. Bei den im Ruhrbecken geförderten Grubengasen handelt es sich um CSM und CMM.

Im Ruhrbecken haben im Jahr 2002 77 Anlagen mit einer installierten Leistung von rund 90 MW 200 Mio. m³ Reinmethan in 650 GWh Energie umgewandelt, bei einem Investitionsvolumen von etwa 85 Mio € Die Jahresproduktion und die Produktionscharakteristik differieren deutlich zwischen den einzelnen Lokalisationen. Es gibt Standorte mit steigenden, fallenden wie auch weitgehend stabilen Produktionsraten.

Kohleflözgas kann auf verschiedenen Reaktionswegen entstehen. Hauptwege sind die thermische und die mikrobielle Methanbildung. Beide Wege führen zu typischen Isotopensignaturen (Wasserstoff- und Kohlenstoffisotope) von Methan. Schoell (1980, 1983 und 1988) sowie Whiticar (1990, 1996) nutzten

diese Isotopenunterschiede, um ein Genese-Klassifikationsschema aufzustellen, welches hier zur Interpretation der Daten herangezogen wird.

Die mikrobielle Methanbildung ist komplex. Methan entsteht bei der CO₂-Reduktion über fünf Reaktionsschritte, an denen acht Enzyme beteiligt sind, vornehmlich bei pH-Werten zwischen 6,8 und 7,2 (Mudrack & Kunst 1994, Ottow & Bidlingmaier 1997, Schwörer & Thauer 1991, Thauer et al. 1993).

Die vereinfachte Reaktion lautet: $4\text{H}_2 (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{aq}) = \text{CH}_4 (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{liq})$

Die Energiebilanz dieser exothermen Reaktion (Gibbs Energie, G) kann bis zu $\Delta G = -139,2 \text{ kJ/mol}$ erreichen. Dieses gilt nach Thauer et al. (1977) für Partialdrücke von Wasserstoff und Methan von je 1 bar und für Konzentrationen von CO₂ (aq) und H₂O (liq) von 1 mol/l. Da Wasserstoff in der Natur nur geringe Konzentrationen von 10⁻⁴ bis 10⁻⁶ bar aufweist, liegt der Energiegewinn bei dieser Reaktion für methanogene Archaea gewöhnlich bei nur 0 bis -20 kJ/mol (Scherer 2001).

Bisher ist es fraglich, ob Mikroben über anaerobe Wege in der Lage sind, Steinkohle in Methan umzusetzen (Crawford et al. 1990). Steinkohle enthält nur vergleichsweise wenige Methylgruppen. Bisher konnten Zengler et al. (1999) in einem in-vitro System den anaeroben mikrobiellen Abbau von Kohlenwasserstoffen nachweisen. Scott et al. (1994) sowie Kaufmann & Scott (1994) entwickelten eine Lösung verschiedener Enzyme (Hydrogenasen, die in organischen Lösungsmitteln stabilisiert wurden) ergänzt durch Wasserstoff und Cofaktoren, mit dem Kohle unabhängig von Mikroben und Nährmedien zersetzt werden kann. Die Autoren erreichten einen Kohleabbau von 19 bis 40 Gew.-%.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Bildungsprozesse und Geschichte der Kohleflözgase im Ruhrbecken mit Hilfe der Isotopengeochemie und Mikrobiologie zu klären. Dieses kann zum generellen Verständnis der Genese von Kohleflözgaslagerstätten beitragen und möglicherweise Informationen zur zukünftigen Gasförderung im Ruhrbecken liefern.

Methoden

Beprobung

Die Gasproben wurden an Standorten stillgelegten und aktiven Bergbaus sowie an Orten ohne Steinkohleabbau genommen. Insgesamt wurden 13 Lokalitäten in einem Zeitraum von 14 Monaten von Februar 2002 bis März 2003 beprobt. In Tabelle 1 ist die Bandbreite der Gaszusammensetzung angegeben. Die Isotopenzusammensetzung für alle Proben und der Zeitraum der Bergbauaktivität für die Standorte 1 bis 11 sind in Tabelle 2 gelistet. An den Standorten wurde das Gas angesaugt und auf wenige hPa Überdruck komprimiert. An dieser Druckseite konnten die Gasproben in 150 ml-Behälter und in evakuierte 100 ml-Gasflaschen gefüllt werden. Die Lokalitäten 1, 2, 3, 6, 7, 8, 9 und 10 (Abb. 1) wurden dreimal beprobt, die übrigen Standorte (Abb. 1: 4, 5, 11, 12 und 13) ein bis zweimal.

Wasserproben wurden im April 2003 an sechs Standorten genommen (A bis F, Abb. 1). Beprobungsort A ist eine Bachquelle in Dortmund, die nach Ende der Abbautätigkeit und von Entwässerungsmaßnahmen seit wenigen Jahren wieder Wasser führt (Tabelle 3). Die Standorte B in Essen sowie C und D in Bochum sind Teil der sog. Zentralen Wasserhaltung. Dort fördern Pumpen Grubenwasser aus Tiefen von mehreren 100 m mit geringem Kontakt zu Sauerstoff (Luft) an die Erdoberfläche. Proben E und F stammen aus dem aktiven Bergbau bei Haltern.

Organische Geochemie

95 Kohleflözgasproben wurden mit geochemischen Methoden analysiert. Die Gaskonzentrationen wurden mit einem GC (Varian CP-3800) bestimmt. Die Bestimmungsgrenze für Wasserstoff lag bei 500 ppm, jene für Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid bei 100 ppm. Für Kohlenwasserstoffe (Methan bis Pentan) betrug sie 1 ppm.

Die Messungen stabiler Isotope an Methan, Ethan, Propan und Kohlendioxid (Tabelle 2) wurden mit einem FinniganTM-Massenspektrometer (IRMS) durchgeführt. Isotopenwerte wurden in der international üblichen δ -Notation relativ zu den Standards PDB für Kohlenstoff und SMOW für Wasserstoff angegeben. Die Messgenauigkeit für $\delta^{13}\text{C}$ -Messungen von Methan betrug $\pm 0,2\text{‰}$, jene für Kohlendioxid, Ethan und Propan $\pm 0,5\text{‰}$. Die Variabilität der δD -Werte für Methan lag bei $\pm 2\text{‰}$.

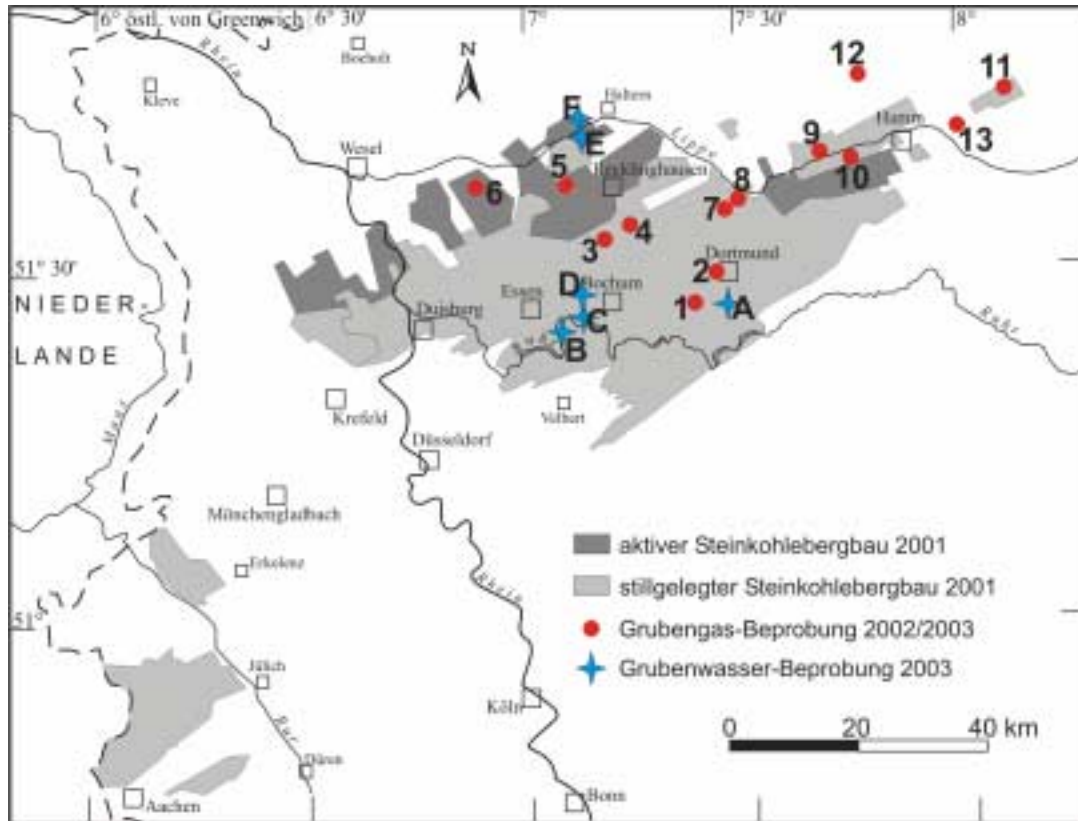


Abb. 1: Karte des Ruhrbeckens mit der Lage aller Beprobungspunkte (6 für Grubenwasser und 13 für Kohleflözgase).

Mikrobiologie

Sechs Grubenwasserproben wurden für eine mikrobiologische Untersuchung aus Tiefen von bis zu 1.200 m genommen (Tabelle 3). Glasflaschen wurden luftfrei mit Grubenwasser befüllt und mit einer gasdichten Kappe versiegelt. Anschließend wurden die Behälter auf 6 °C gekühlt und im Mikrobiologielabor weiter behandelt.

Die Gesamtzelldichte wurde unter dem Mikroskop nach einer Methode von Fry (1988) bestimmt. Nährmedien zur Anreicherung methanogener Archaea in Injektionsflaschen (Widdel & Bak, 1992) wurden mit einem Teil der Grubenwasserproben beimpft und vier Wochen unter Luftabschluss und Dunkelheit bei 30 °C inkubiert. Von einer Anreicherung methanogener Archaea wurde ausgegangen, wenn unter dem Mikroskop Zellen sichtbar wurden (d. h. es lagen mehr als 10^6 Zellen pro mL vor) und wenn Methan im Gasraum der Injektionsflaschen nachgewiesen werden konnte.

Ergebnisse

Kohleflözgasproben aus dem Ruhrbecken wurden mit gasgeochemischen und isotopengeochemischen Methoden untersucht (Tabellen 1 und 2). Konzentrationen von Methan bis Pentan sowie von Kohlendioxid, Sauerstoff und Stickstoff zeigen an einzelnen Standorten kaum Variationen mit der Zeit. Ähnliches gilt für die Isotopendaten von Methan, Ethan, Propan und Kohlendioxid. Daher wurden die Ergebnisse der Beprobungen standortbezogen zusammengefasst (Tabellen 1 und 2). Konzentrationen wurden

in Vol.-% angegeben und nicht Luft-korrigiert. Generell reichten die Methankonzentrationen von 33 bis 95 Vol.-%, zeigten jedoch bei länger geschlossenen Gruben tendenziell höhere Werte (die einzige Ausnahme ist Punkt 13 mit 1,3 Vol.-% Methan). Ethan und Propan traten in geringen Konzentrationen auf. Ethan reichte von 0,03 bis 0,83 Vol.-% (Punkt 13: nicht nachgewiesen), Propan von 0 bis 806 ppm. Kohlendioxid trat in vor mehr als 40 Jahren stillgelegten Gruben in besonders hohen Konzentrationen auf. Sie reichten von 0,7 bis 19,5 Vol.-% (Punkt 13 mit 0,2 Vol.-%). Stickstoff erreichte zwischen 13 und 46 Vol.-% (Punkt 13 mit 91 Vol.-%), Sauerstoff zwischen 0,4 und 8,6 Vol.-%. Butan und Pentan (i- und n-Isomere) traten in Konzentrationen weniger ppm auf. Wasserstoff wurde nicht nachgewiesen.

Die stabilen Isotopenverhältnisse von Methan variierten zwischen -40,0 und -57,3 ‰ $\delta^{13}\text{C}$ (die Ausnahme war Punkt 13 mit -85,1 bis -85,9 ‰) sowie zwischen -175 and -201 ‰ δD (Punkt 13 mit -257 bis -260 ‰). Ethanwerte reichten von -19,0 bis -26,0 ‰ $\delta^{13}\text{C}$. Propandaten zeigten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen -11 und -24,5 ‰. An den Standorten mit ausreichend hoher Ethan- und Propankonzentration bei allen drei Beprobungen konnte ein Trend zu schwereren (^{13}C -reicheren) Isotopenzusammensetzungen mit der Zeit beobachtet werden. Dieses ist für Ethan an den Standorten 1, 2, 3, 6, 7, 8, 9 und 10 der Fall (Abb. 2). Für Propan sind dieses die Orte 3, 7, 9 und 10. Kohlendioxid ist von Standort zu Standort durch sehr verschiedene $\delta^{13}\text{C}$ -Werte gekennzeichnet. Sie schwanken von +3 ‰ an einem aktiven Bergwerk (Punkt 6) bis zu -33,7 ‰ $\delta^{13}\text{C}$ an stillgelegten Minen.

Die Daten der Zusammensetzung stabiler Isotope (C, H) von Methan, Ethan, Propan und Kohlendioxid zeigen an, dass keine Gasprobe nur thermisch entstandene Komponenten enthält (Tabelle 2). Alle Proben führen entweder eine Mischung thermischen und mikrobiellen Methans oder nur mikrobielles Methan (eine Lokalität, Standort 13).

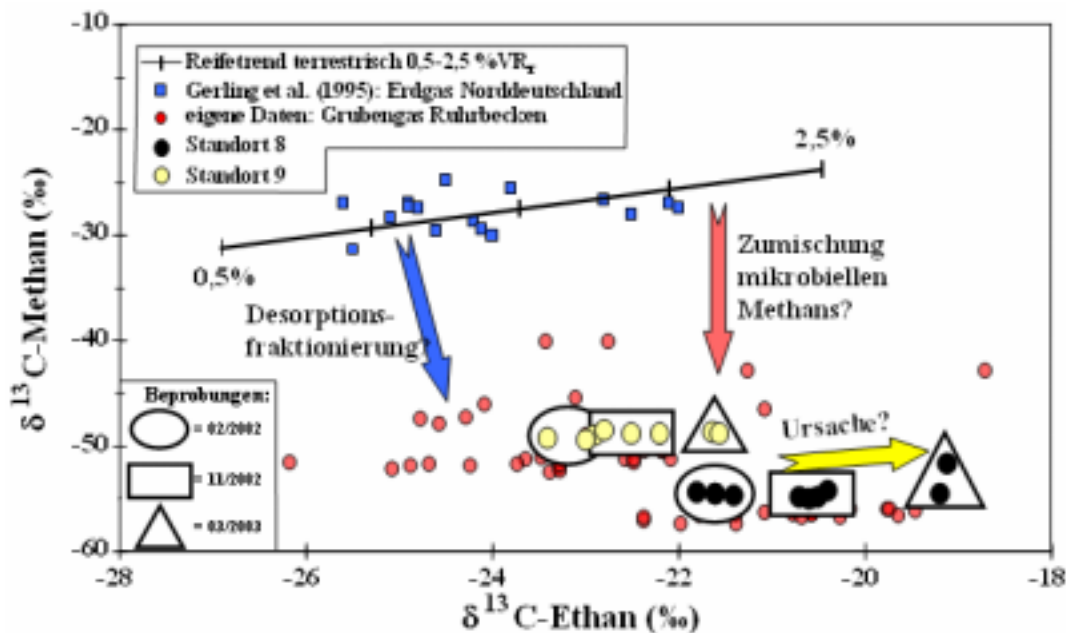


Abb. 2: Isotopenzusammensetzung ($\delta^{13}\text{C}$) von Methan und Ethan in Kohleflözgasen des Ruhrbeckens (diese Studie) und Norddeutschlands (Gerling et al. 1995). Reifetrend eingezeichnet nach Angaben von Faber (1987), Berner & Faber (1988) und Berner et al. (1992, 1995). Deutlich ist die Drift der Methandaten aus dem Ruhrbecken zu negativeren Werten aufgrund einer Zumischung mikrobiellen Methans zu sehen. Einige Standorte zeigen innerhalb von 14 Monaten eine Drift in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von Ethan zu positiveren Werten (z. B. Punkte 8 und 9). Dieses mag eine schrittweise Desorption und somit Entleerung des Gasreservoirs andeuten.

Der Nachweis von mikrobiellem Methan eröffnete die Frage, ob es noch heute eine solche Methanbildung und damit auch lebende methanbildende Archaea in den Kohlegruben gibt. Um diese These zu

testen, wurden im April 2003 sechs Grubenwasserproben bis in eine Tiefe von -1178 m genommen (Tabelle 3). Die Salzgehalte der Wässer reichten von 1,6 bis 60,4 g/L. Alle Proben waren Brack- oder Salzwässer. Die Salzkonzentrationen stiegen mit der Beprobungsteufe, wie schon Wedewardt (1995) beschrieb. Die Temperaturen schwankten von 13 bis 27 °C, pH-Werte von 5,5 bis 6,9. Das Redoxpotenzial, angegeben als Eh-Wert, reichte von 120 bis 260 mV (Tabelle 3). Die Leitfähigkeiten betragen 1.920 bis 25.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (25 °C). Die Grubenwässer führten Kohlenstoff in sehr unterschiedlicher Form. DOC-Werte reichten von 1,8 bis 3,4 mg/L, TOC-Daten von 1,4 bis 3,0 mg/L. Die Messung der TIC-Mengen ergab Werte zwischen 26 und 215 mg/L, freies Kohlendioxid erreichte zwischen 159 und 286 mg/L. Die Sulfatkonzentrationen betragen zwischen 190 und 677 mg/L.

Die Grubenwässer wiesen Gesamtzellichten (Bakterien plus Archaea) von 10^4 bis 10^6 Zellen pro mL auf. In vier von sechs Grubenwasserproben konnten methanogene Archaea nachgewiesen werden. Im Gasraum der Injektionsflaschen mit den Mikrobekulturen war gaschromatographisch Methan nachzuweisen. In einem Fall zeigte die Isotopenzusammensetzung des Methans Werte von -64‰ $\delta^{13}\text{C}$ und von -439‰ δD . In den anderen Proben waren die Konzentrationen für Isotopenmessungen zu gering.

Diskussion

Thermisches Methan

Wie Thielemann (2000) basierend auf Beckenmodellierungen von Büker et al. (1995) und Littke et al. (1994, 2000) zeigen konnte, entstanden die thermischen Kohleflözgase des Ruhrbeckens im Karbon und Perm, vor etwa 312 bis 288 Ma, mit einem Gesamtvolumen zwischen 50.000 und 100.000 km^3 (= 10^9 m^3). Davon sind heute nur noch etwa 1 % vorhanden (Juch et al. 2004 im Druck).

Die Isotopenzusammensetzung von Methan im Ruhrbecken beleuchtet seine Herkunft, sowohl aus thermischen als auch mikrobiellen Bildungsprozessen. Unter der Annahme einer Summenisotopenzusammensetzung von thermischem Methan aus Ruhrkohlen von -25‰ $\delta^{13}\text{C}$ (Gaschnitz 2001) und der reinen mikrobiellen Methans von -64‰ $\delta^{13}\text{C}$ (siehe Labordatum, genannt am Ende des Ergebniskapitels) variiert der mikrobielle Anteil im Methan zwischen 38 % (Punkt 11) und etwa 90 % (Punkte 1, 2 und 7).

Das Kohleflözgasvorkommen im Ruhrbecken lässt sich in drei Kompartments unterschiedlichen mikrobiellen Einflusses gliedern. Das größte Kompartment ist das zentrale Ruhrbecken (mit den Lokalitäten 1 bis 10, Abb. 1) mit einem Kohleabbau in den letzten 800 Jahren und einer intensiven Steinkohleförderung seit 1850. Das Gas in diesem Kompartment ist durch einen hohen Anteil mikrobiellen Methans gekennzeichnet. Daten vom Standort 11 verweisen auf das zweite Kompartment. Hier wurde der Kohleabbau erst seit 1900 betrieben, und das heute geförderte Methan weist nur eine geringe mikrobielle Signatur auf. Die an Gasen des Standortes 12 gemessenen Werte belegen ein drittes Kompartment, das Ruhrkarbon ohne Bergbaueinfluss. An diesem Standort 12 ist der mikrobielle Einfluss auf die Methanzusammensetzung des unverritzten Gebirges bei unter 40 %.

Mikrobielles Methan

Gemäß Isotopendaten ist das Methan in den Kohleflözgasen des Ruhrbeckens eine Mischung aus thermischem und mikrobiellem Methan, wobei letzteres durch den Stoffwechselprozess der CO_2 -Reduktion gebildet wurde (Abb. 3).

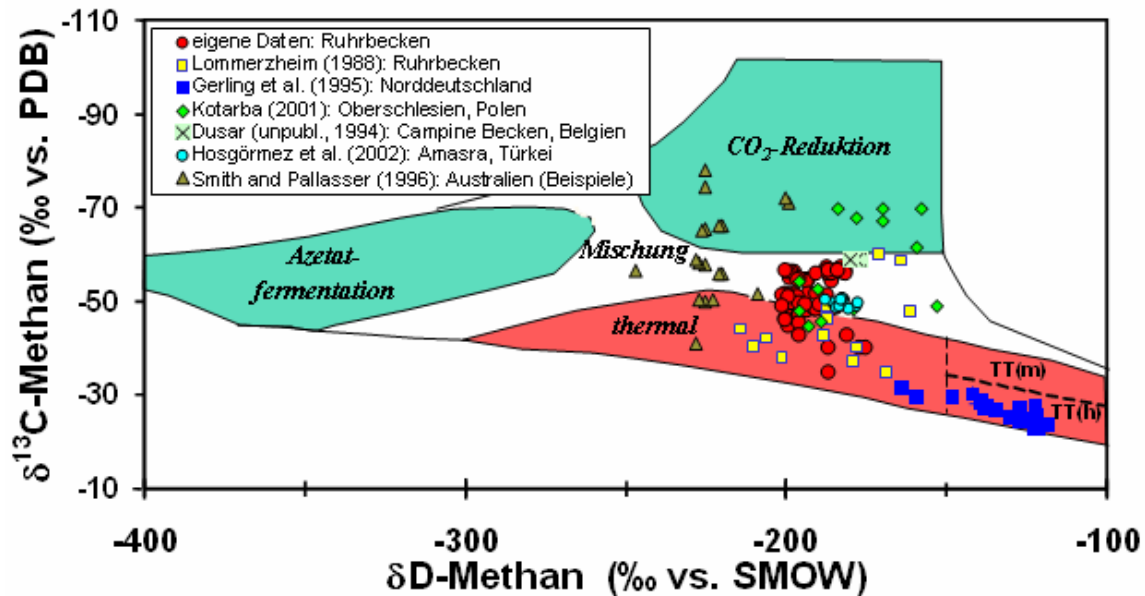


Abb. 3: Isotopenzusammensetzung ($\delta^{13}\text{C}$ und δD) von Methan in Kohleflözgasen des Ruhrbeckens, einiger Steinkohlereviere in Belgien, Polen, der Türkei und in Australien sowie in Erdgasen Norddeutschlands.

Andere Kohlebecken lieferten ähnliche Daten. Die Isotopenwerte ($\delta^{13}\text{C}$, δD) von Methan aus Kohleflözgasen in Belgien (Dugar, unveröff. Daten), in Polen (Kotarba 2001), in der Türkei (Hosgörmez et al. 2002) und in Australien (Smith & Pallasser 1996) weisen ebenfalls auf einen möglichen Einfluss der mikrobiellen CO_2 -Reduktion auf die Methangenesen (Abb. 3). Möglicherweise handelt es sich hier um ein auf einige Kohleregionen übertragbares Muster. Diese Daten liefern jedoch keine Angaben zur Zeitlichkeit der mikrobiellen Methanbildung. Möglicherweise handelt es sich zumindest teilweise auch um eine rezente mikrobielle Methanbildung. Dies soll Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Kohlendioxid

Kohlendioxid ist ein Gas aus vielfachen Bildungswegen – thermisch oder biogen (Fermentation, Respiration). Während der Inkohlung – in einem Reifeintervall von 0,65 bis 2,7 % VR_r – wurden bis zu 81 m^3 thermischen Kohlendioxids pro Tonne organischen Materials aus Ruhrkohlen gebildet (Gaschnitz 2001). Dieses Kohlendioxid wurde in der geologischen Vergangenheit überwiegend in Wasser gelöst und mit dem Grundwasserstrom entfernt, so dass heute nur wenig thermisches Kohlendioxid verblieben ist (z. B. weniger als 1,3 % am Standort 6). Im Gegensatz dazu erfolgte und erfolgt eine aerobe mikrobielle Kohlendioxidproduktion sobald die Kohlegewinnung sauerstoffreiche Bewetterung und Wasser in die Kohleflöze trägt. Dieses mikrobielle Kohlendioxid reicherte sich nur in einer Mine an, wenn eine Grube geschlossen und die Bewetterung beendet wurde sowie wenn der Verlust von Kohlendioxid durch das Deckgebirge oder durch Lösung im (fließenden) Grundwasser geringer war als die Bildungsrate von Kohlendioxid. Dann konnte Kohlendioxid hohe Gehalte erreichen wie etwa 19,5 % am Standort 4, wo es vermutlich während der letzten sieben Jahrzehnte eine Anreicherung erfuhr. Standort 4 war von den hier untersuchten die erste geschlossene Grube. Die Schließung erfolgte bereits im Jahr 1929 (Tabelle 2; Huske 1998). Es ist bisher unklar, was die Kohlenstoffquelle zur Bildung von Kohlendioxid und daraus später von mikrobiellem Methan war. Es kann Steinkohle oder Grubenholz oder in Wasser gelöster Kohlenstoff gewesen sein.

Grubenwasser

Vier von sechs Grubenwasserproben enthielten methanogene Archaea. Die Menge im Labor produzierten Methans war in einem Fall für Isotopenmessungen ausreichend und zeigte mikrobielles Methan an. Das Methan scheint im Labor durch die Azetatfermentation entstanden zu sein. Die vier Proben stamm-

ten aus stillgelegten Gruben, beprobt an der Erdoberfläche und hinab bis in 1000 m Tiefe. Die anderen zwei Proben stammten aus einem aktiven Bergwerk und wiesen einen sauren pH-Wert von 5,5 auf, bei vergleichsweise hohen Salinitäten um 60 g/L. Diese Wassereigenschaften haben möglicherweise das Fehlen von Archaea im aktiven Bergbau bedingt. Nach unserer Kenntnis ist dieses der erste Bericht über lebende Methanbildner in stillgelegten Steinkohlegruben. Dies bedeutet, dass Kohleflözgas rezent entstehen kann. Da jedoch bisher keine Informationen über mikrobielle Methanbildungsraten existieren, ist es zum jetzigen Zeitpunkt nicht angebracht, von einem natürlichen Nachfüllen einer Gaslagerstätte zu sprechen.

Reichweite der Grubengasförderung

Aus den Förderraten und der kohlenstoffisotopischen Zusammensetzung des geförderten Methans an einem Standort lassen sich die Anteile thermischen und mikrobiellen Methans über die Zeit ermitteln. Dieses wurde exemplarisch für den Förderpunkt 8 durchgeführt. Seit Anfang 1999 wurde dort kontinuierlich Grubengas mit einer durchschnittlichen Methanförderrate von 400 m³/h produziert. Unter der vereinfachenden Annahme einer über die Zeit konstanten Isotopenzusammensetzung der Methanquellen (thermisches Methan: -25‰, mikrobielles Methan: -64‰) lässt sich ermitteln, dass der mikrobielle Anteil an der Methanföderung von ca. 72,1 % im Februar 2002 auf etwa 73,3 % im März 2003 gestiegen ist. Eine präzise Aussage ist bisher nicht möglich, da die Veränderung der Isotopenzusammensetzung mit der Zeit wenig größer ist als die Messgenauigkeit. Sollte sich dieser Trend bei weiteren Beprobungen erhärten, könnte dies bedeuten, dass mikrobielle Prozesse eine nicht unwesentliche Rolle in dieser Grubengaslagerstätte spielen. Mit einer dann möglichen Quantifizierung der Prozesse könnten schließlich unter Umständen Langzeitprognosen erstellt werden.

Schlussfolgerungen

Die Langzeitbeobachtungen (14 Monate) konnten zeigen, dass Methan im Kohleflözgas des Ruhrbeckens sowohl thermischer als auch mikrobieller Herkunft ist. Die Kohlenstoffquelle für thermisches Methan ist ausschließlich Steinkohle (ein begrenzt vorhandener, fossiler Rohstoff), wohingegen die Kohlenstoffquelle für mikrobielles Methan Steinkohle sein mag, doch ebenso fossile oder rezente Biomasse denkbar sind. 38 bis 90 % der aktuellen Grubengasförderung basieren auf Methan mikrobieller Entstehung. Der Nachweis lebender methanbildender Mikroben im Grubenwasser lässt es möglich erscheinen, dass zumindest ein Teil dieses mikrobiellen Methans heute gebildet wird. Das Methan wurde über den Stoffwechselprozess der CO₂-Reduktion gebildet. Die Azetatfermentation ist bei der Methanbildung im Laborversuch relevant, nicht jedoch bei der Bildung des Grubengases in der Lagerstätte.

Danksagung

Den Herren Dr. S. Schlömer, Dr. P. Gerling und Dr. E. Faber sei für zahlreiche Anregungen gedankt. M. Zimmermann, M.-A. Lepler, J. Poggenburg und J. Hagendorf unterstützten die Analytik bzw. führten sie durch. Die Beprobung wurde uns durch eine Reihe von Gasproduktionsfirmen und Forschungsinstitutionen ermöglicht, namentlich von A-TEC (C. Backhaus), Minegas (W. Röhner, A. Puchalla), DMT (Dr. H. Meiners, R. Schlüter) und den Stadtwerken Herne (D. Michalowski).

LITERATUR

Beck, L.L., Piccot, S.D., Kirchgessner, D.A., 1993: Industrial Sources. – In: Khalil, M.A.K., Atmospheric Methane: Sources, Sinks, and Role in Global Change. – 399-431; Berlin (Springer).

Berner, U. & Faber, E., 1988: Maturity related mixing model for methane, ethane and propane, based on carbon isotopes. - *Org. Geochem.*, 13(1-3): 67-72.

- Berner, U., Faber, E., Stahl, W., 1992: Mathematical simulation of the carbon isotopic fractionation between huminitic coals and related methane. - *Chem. Geol.*, 94: 315-319.
- Berner, U., Faber, E., Scheeder, G., Panten, D., 1995: Primary cracking of algal and landplant kerogens: kinetic models of isotope variations in methane, ethane and propane. - *Chem. Geol.*, 126: 233-245.
- Boyer, C.M., Kelafant, J.R., Kuuskraa, V.A., Manger, K.C., 1990: Methane emissions from coal mining: Issues and opportunities for reduction. – Bericht, 90 Seiten; U.S. Environmental Protection Agency.
- Büker, C., Littke, R., Welte, D.H., 1995: 2D-modelling of the thermal evolution of Carboniferous and Devonian sedimentary rocks of the eastern Ruhr basin and northern Rhenish Massif, Germany. - *Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft*, 146: 321-339.
- Crawford, D.L., Gupta, R.K., Deobald, L.A. & Roberts, D.J., 1990: Biotransformation of coal and coal substructure model compounds by bacteria under aerobic and anaerobic conditions. – In: Yunker, S. & Rhee, K.: Proceedings of the First International Symposium on Biological Processing of Coal, 429-443; Palo Alto, CA (Electric Power Research Institute).
- Faber, E., 1987: Zur Isotopengeochemie gasförmiger Kohlenwasserstoffe. – *Erdöl, Erdgas, Kohle*, 103(5): 210-218.
- Fry, J.C., 1988: Determination of biomass. – In: Austin, B. (Ed.): *Methods in Aquatic Bacteriology*, 27-72, Chichester (Wiley).
- Gaschnitz, R., 2001: Gasgenese und Gasspeicherung im flözführenden Oberkarbon des Ruhr-Beckens. – Dissertation, Bericht 3859 des Forschungszentrums Jülich, 342 Seiten.
- Gerling, P., Mittag-Brendel, E., Sohns, E., Faber, E. & Wehner, H., 1995: Genese und Verteilungsmuster der Erdgase im Norddeutschen Becken. – unveröff. BGR-Bericht, Archiv-Nr. 112 440, 73 Seiten; Hannover.
- Hosgörmez, H., Yalcin, N.M., Cramer, B., Gerling, P., Faber, E., Schaefer, R.G., Mann, U., 2002: Isotopic and molecular composition of coal-bed gas in the Amasra region (Zonguldak basin - western Black Sea). - *Organic Geochemistry* 33: 1429-1439.
- Huske, J., 1998. Die Steinkohlenzechen im Ruhrrevier. Daten und Fakten von den Anfängen bis 1997. - Dt. Bergbau-Museum; 74: 1164 Seiten; Bochum.
- Juch, D., Gaschnitz, R. and Thielemann, T., 2004 im Druck: The influence of geological history on coal mine gas distribution in the Ruhr district - a challenge for future research and recovery. – *Geologica Belgica*, Proceedings of the European Coal Conference 17.-19.09.2002; 10 Seiten; Mons.
- Kaufmann, E.N. & Scott, C.D., 1994: Liquefy coal with enzyme catalysts. – *Am. Chem. Soc., Chemtech.* 4: 27-34.
- Khalil, M.A.K., Rasmussen, R.A., Shearer, M.J., Ge, S., Rau, J.A., 1993: Methane from coal burning. – *Chemosphere*, 26(1-4): 473-477.
- Kotarba, M. J., 2001: Composition and origin of coalbed gases in the Upper Silesian and Lublin basins, Poland. – *Organic Geochemistry*, 32: 163-180; Amsterdam.
- Littke, R., Büker, C., Lückge, A. Sachsenhofer, R.F., Welte, D.H., 1994: A new evaluation of palaeo-heat flows and eroded thicknesses for the Carboniferous Ruhr basin, western Germany. – *Int. Journal of Coal Geology* 26, 155 – 183, Elsevier, Amsterdam.
- Littke, R., Büker, C., Hertle, M., Karg, H., Stroetmann-Heinen, V., Oncken, O., 2000: Heat flow evolution, subsidence, and erosion in the Rhenohercynian orogenic wedge of central Europe. - Geological Society, Special Publication 179: 231-255.

- Lommerzheim, A., 1988: Die Genese und Migration von Kohlenwasserstoffen im Münsterländer Becken. – Dissertation, 260 Seiten, Münster (Westf. Wilhelms-Universität).
- Mudrack, K. & Kunst, S., 1994: Biologie der Abwasserreinigung. – 135 Seiten; Stuttgart (Gustav Fischer).
- Ottow, J.C.G. & Bidlingmaier, W., 1997: Umweltbiotechnologie. – 183 Seiten; Stuttgart (Gustav Fischer).
- Scherer, P. A., 2001: Mikrobiologie der Vergärung von festen Abfallstoffen. – in: Kämpfer, P. & Weisfenfels, W.D.: Biologische Behandlung organischer Abfälle. – 45-80; Berlin (Springer).
- Schoell, M., 1980: The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 649-661.
- Schoell, M., 1983: Genetic characterization of natural gases. – *AAPG Bull.*, 67(12): 2225-2238.
- Schoell, M., 1988: Multiple origins of methane in the earth. – *Chem. Geol.*, 71: 1-10.
- Schwörer, B. & Thauer, R.K., 1991: Activities of formymethanofuran dehydrogenase, methylenetetrahydro-methanopterin dehydrogenase, methylenetetrahydromethanopterin reductase, and heterodisulfide reductase in methanogenic bacteria. – *Arch. Microbiol.*, 155: 459-465.
- Scott, C.D., Woodward, C.A. & Scott, T.C. 1994: Use of chemically modified enzymes in organic solvents for conversion of coal to liquids. – *Catal. Today*, 19: 381-394.
- Smith, J. W. & Pallasser, R.J., 1996: Microbial origin of Australian coalbed methane. – *AAPG Bull.*, 80(6): 891-897.
- Thauer, R.K., Jungermann, K., Decker, K., 1977: Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. – *Bacteriol. Rev.*, 41: 100-180.
- Thauer, R.K., Schwörer, B. & Zirngibl, C., 1993: Enzymes involved in methanogenesis from CO₂. – In: Murrell, J.C. & Kelly, D.P.: Microbial growth on C1 compounds; Andover (Intercept Ltd.).
- Thielemann, T., 2000: Der Methanhaushalt über kohleführenden Sedimentbecken: Das Ruhrbecken und die Niederrheinische Bucht. – Dissertation, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Nr. 3792, 350 Seiten.
- Wedewardt, M., 1995: Hydrochemie und Genese der Tiefenwässer im Ruhr-Revier. – DMT-Berichte aus Forschung und Entwicklung, 39: 250 Seiten.
- Whiticar, M.J., 1990: A geochemical perspective of natural gas and atmospheric methane. – *Organic Geochemistry*, 16: 531-547.
- Whiticar, M.J., 1996: Isotope tracking of microbial methane formation and oxidation. – *Mitt. Internat. Verein. Limnol.*, 25: 39-54.
- Widdel F. & Bak, F., 1992: Gram-negative mesophilic sulfate-reducing bacteria. – In: The Prokaryotes: Balows A., Trüper H. G., Dworkin M., Harder W., Schleifer K.-H. (Hrsg.), 3352-3378; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Zengler, K., Richnow, H.H., Rosselló-Mora, R., Michaelis, W., Widdel, F. (1999): Methane formation from long-chain alkanes by anaerobic microorganisms. – *Nature*, 401: 266-269.

TABELLEN

Stand-ort	N ₂ (Vol%)	O ₂ (Vol%)	CO ₂ (Vol%)	CH ₄ (Vol%)	C ₂ H ₆ (Vol%)	C ₃ H ₈ (ppm)	i-C ₄ (ppm)	n-C ₄ (ppm)	i-C ₅ (ppm)	n-C ₅ (ppm)
1	31,5 – 42,7	1,28 – 1,54	4,91 – 5,29	50,5 – 62,0	0,06 – 0,08	11 - 16	0 - 4	0 - 1	0 - 1	0
2	14,7 – 29,9	0,59 – 0,86	8,88 – 10,6	60,2 – 73,9	0,03 – 0,07	0 – 15,2	0 - 4	0 - 2	0 - 1	0 - 1
3	19,0 – 22,3	0,46 – 0,66	13,6 – 14,5	62,3 – 66,3	0,36 – 0,40	315 - 348	56 - 64	30 - 36	8 - 11	4 - 6
4	39,2 – 46,6	0,72 – 1,17	19,2 – 19,5	32,9 – 40,4	0,16 – 0,19	117 - 151	24 - 33	13 - 17	4 - 6	2 - 3
5	36,5 – 36,52	1,59 – 1,63	6,78 – 6,82	51,7 – 51,8	0,49 – 0,50	424	67	30 - 31	10	3
6	29,1 – 35,3	6,88 – 8,63	0,66 – 1,27	54,3 – 63,2	0,11 – 0,45	13 - 43	0 - 4	0 - 4	0 - 1	0 - 1
7	14,2 – 26,3	0,37 – 0,69	9,03 – 10,8	64,0 – 74,4	0,03 – 0,07	0 – 18	0 - 4	0 - 2	0 - 2	0 - 1
8	15,3 – 20,7	1,63 – 3,53	10,7 – 11,7	65,1 – 71,4	0,06 – 0,07	0 – 15,3	0 - 3	0 - 2	0 - 1	0 - 1
9	13,3 – 15,4	0,37 – 0,87	9,27 – 10,8	73,7 – 75,2	0,20 – 0,22	130 - 269	29 - 103	13 - 155	5 - 88	2 - 82
10	24,3 – 45,7	0,58 – 1,08	10,0 – 12,0	41,2 – 64,6	0,09 – 0,30	92 - 142	28 - 39	9 - 11	6 - 12	1 - 2
11	16,7 – 17,1	0,42 – 0,58	17,0 – 17,6	64,3 – 64,4	0,81 – 0,83	764 - 806	105 - 112	54 - 61	15 - 19	6 - 9
12	3,20 – 15,7	0,23 – 3,72	0,40 – 0,52	79,5 – 95,3	0,68 – 0,76	41 - 285	34 - 38	20 - 21	4	2
13	90,7 – 91,1	7,36 – 7,82	0,24 – 0,25	1,28 – 1,33	0	0	0	0	0	0

Tabelle 1: Bandbreite der Konzentrationen einzelner Gaskomponenten in den während 14 Monaten genommenen Gasproben im Ruhrbecken. Diese Daten sind nicht Luft-korrigiert, da an vielen Standorten Sauerstoff ein originaler Bestandteil der Proben war.

Stand-ort	δ ¹³ C-CH ₄ (PDB)	δ ¹³ C-C ₂ H ₆ (PDB)	δ ¹³ C-C ₃ H ₈ (PDB)	δ ¹³ C-CO ₂ (PDB)	δD-CH ₄ (SMOW)	Methan-herkunft	Abbau-tätigkeit
1	-56,2 bis -57,3	-20,3 bis -22,4	-15	-29,4 bis -33,7	-181 bis -187	Mix	1842-1971
2	-55,3 bis -57,3	-19,8 bis -21,8	---	-24,7 bis -27,7	-186 bis -191	Mix	1840-1988
3	-48,7 bis -50,4	-21,1 bis -23,0	-18,0 bis -21,8	-9 bis -11,7	-196 bis -200	Mix	1858-1963
4	-50,9 bis -51,5	-22,0 bis -24,0	-19,0 bis -19,7	-10,8 bis -11,6	-196 bis -201	Mix	1858-1929
5	-45,3 bis -45,9	-23,1 bis -24,1	-18 bis -20	-13,0	-196 bis -200	Mix	1870-2000
6	-47,1 bis -52,4	-22,6 bis -24,8	-16	-5 bis +3	-190 bis -201	Mix	1861-heute
7	-55,9 bis -56,5	-19,5 bis -20,8	-19	-17,3 bis -19,3	-197 bis -200	Mix	1875-1992
8	-51,1 bis -54,9	-19,0 bis -21,8	-18 bis -20	-15,3 bis -17,7	-192 bis -199	Mix	1875-1992
9	-48,0 bis -49,0	-21,6 bis -23,4	-21,0 bis -23,2	-14,1 bis -17,7	-186 bis -191	Mix	1870-1964
10	-48,2 bis -52,1	-22,7 bis -26,0	-23,0 bis -24,5	-14,0 bis -15,9	-185 bis -191	Mix	1898-1979
11	-40,0 bis -40,1	-22,8 bis -23,5	-21,3 bis -23,0	-7,5 bis -8,1	-175 bis -187	Mix	1900-2000
12	-42,7 bis -42,8	-19 bis -21,3	-11 bis -13	-2 bis +0,8	-181 bis -196	Mix	kein Abbau
13	-85,1 bis -85,9	---	---	-21,9 bis -23,6	-257 bis -260	mikrobiell	kein Abbau

Tabelle 2: Isotopenzusammensetzung von Kohlenstoff für Methan, Ethan, Propan und Kohlendioxid sowie von Wasserstoff für Methan in den während 14 Monaten genommenen Gasproben. Zusätzlich ist der Zeitraum der Steinkohle-Abbautätigkeit angegeben.

Nr.	Beprobungstiefe (m NN)	Temperatur (°C)	pH	Eh (mV)	Salinität (g/L)	Leitfähigkeit (µS/cm)	Sulfat (mg/L)	DOC (mg/L)	TOC (mg/L)	TIC (mg/L)	freies CO ₂ (mg/L)	Lebende methanogene Archaea nachgewiesen?
A	70	12,9	6,5	160	1,6	1,9	677	3,4	2,0	133	199	ja
B	-514,7	21,3	6,6	160	1,7	2,5	239	2,8	1,4	140	170	ja
C	-165	19,8	6,9	130	2,0	2,5	358	1,8	1,7	201	159	ja
D	-950	26,0	6,7	120	13,3	22,2	190	1,9	2,2	215	286	ja
E	-1.178	27,0	5,5	260	60,4	>25	---	2,4	3,0	26	---	nein
F	-1.175	27,0	5,5	260	59,2	>25	---	1,9	2,3	36,5	---	nein

Tabelle 3: Hydrochemie und Mikrobiologie der sechs Grubenwasserproben aus dem Ruhrbecken, April 2003.