

# Gemeinsamer Abschlussbericht zum Verbundprojekt

## HISEM – High Sensitive Deep Sea Methane Monitoring

Gefördert im Rahmen der ERANET-MARTECH Initiative durch das Bundesministerium für  
Wirtschaft und Technologie (BMWi) 53107 Bonn

<b>Zuwendungsempfänger</b> GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel CONTROS Systems and Solutions GmbH	<b>Förderkennzeichen</b> 03SX301 03SX301A
<b>Titel der Teilvorhaben</b> 1. Entwicklung der Kalibrationsverfahren für den offshore Einsatz von HISEM (GEOMAR) 2. Entwicklung und Test von Komponenten zur Charakterisierung des Gesamtsystems HISEM (CONTROS)	
<b>Projektleiter</b> 1. Dr. Peter Linke (GEOMAR) 2. Daniel Esser (CONTROS)	
<b>Laufzeit des Vorhabens</b> 1.10.2010-30.09.2013	

### Projektpartner:

1. GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel, Wischhofstr. 1-3, 24148 Kiel
2. CONTROS Systems and Solutions GmbH, Wischhofstr. 1-3, 24148 Kiel
3. Wintershall Noordzee B.V., Bogaardplein 47, 2284DP Rijswijk

### Projektkoordination:

Priv. Doz. Dr. Mark Schmidt  
GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel  
Wischhofstr. 1-3  
24148 Kiel  
Tel. +49 4316002283  
[mschmidt@geomar.de](mailto:mschmidt@geomar.de)

**Zitat:** Schmidt, M., Esser, D., Linke, P. (2014) Abschlussbericht zum Verbundprojekt „HISEM – High Sensitive Deep Sea Methane Monitoring“ (BMWi 03SX301/03SX301A), 22 Seiten.

## Inhaltsverzeichnis

### 1 Projektübersicht

1.1 Aufgabenstellung .....	2
1.2 Ausgangsvoraussetzungen .....	2
1.3 Vorhabenverlauf .....	3
1.4 Nationale und internationale Zusammenarbeit .....	4

### 2 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

2.1 Technische Realisierung der Sensorik und Kalibrierung .....	4
2.2 Sensor-Adaptionen .....	7
2.3 Offshore Tests .....	12
2.4 Veröffentlichung der wesentlichen Ergebnisse .....	17

### 3 Zusammenfassung (Verwertbarkeit der Ergebnisse und Ausblick) .....

### 4 Danksagungen .....

### 5 Literatur .....

#### **Anhang I**

Datenblatt HISEM

#### **Anhang II (nicht öffentlich)**

Erfolgskontrollbericht

1. Beitrag der Ergebnisse zu den förderpolitischen Zielen
2. Kurzfassung der wissenschaftlich-technischen Ergebnisse
3. Fortschreibung des Verwertungsplanes
  - a. Angaben zu Erfindungen und Schutzrechtsanmeldungen
  - b. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten und Umsetzungsstrategien
  - c. Wissenschaftlich/technische Weiternutzung und Zusammenarbeiten
  - d. Anschließende innovative Schritte
4. Präsentationsvorhaben für potentielle Nutzer
5. Einhaltung der Ausgaben und Zeitplanung
6. Document control sheets 1-3

## 1 Projektübersicht

### 1.1 Aufgabenstellung

Im Bereich von Offshore Installationen (z.B. offshore Öl- und Gas-Plattformen, Unterwasserpipelines) ist es wichtig, den Methangehalt im Wasser, bei der vor Ort herrschenden natürlichen Hintergrundkonzentration präzise messen zu können. Ein Messsystem, welches diese Anforderung erfüllt, und welches in typische Inspektionsplattformen der Maritimen Industrie integrierbar ist, versetzt die Offshore-Betreiber in die Lage methanhaltige Öl- oder Gasleckagen unter Wasser frühzeitig zu erkennen. Störfälle aufgrund von nicht frühzeitig erkannten Leckagen, können je nach Wirkung extreme Kosten verursachen und enorme Einflüsse auf die Umwelt haben, wie die jüngsten Ereignisse im Golf von Mexiko gezeigt haben.

Wesentliches Ziel, in dem hier beschriebenen Verbundprojekt, war es daher ein Messsystem zu entwickeln, welches Methankonzentrationen in der Tiefsee von ca. 1 nmol/l messen kann, und einen Messbereich von ca. 3-4 Größenordnungen bedienen kann. Dieses Messsystem sollte an verschiedenen Geräteträgern, wie sie üblicherweise in der offshore Industrie und Meeresforschung eingesetzt werden, adaptiert werden. Hierzu zählen vor allem ROV, AUV, und permanente Messstationen wie z.B. Meeresboden-LANDER.

### 1.2 Ausgangsvoraussetzungen

Die ersten deutschen Erfolge bei der in situ Messung von geringsten ( $\sim 2$  nmol/l) Kohlenwasserstoffkonzentrationen im Ozean (z.B.  $\text{CH}_4$ ), konnten mit der Entwicklung des sogenannten MEDUSA Systems in den 90er Jahren erzielt werden (Methane Detection for Undersea Applications – Michaelis and Weitkamp, 1990; Wernicke et al., 1991). Die Messungen wurden mittels eines HeNe-Laser Absorptionsspektrometers, welches in einem druckdichten Metallgehäuse gelagert war, durchgeführt. Allerdings führte die fehlende Tiefseetauglichkeit (Einsatztiefe  $>300\text{m}$ ) und die enormen Dimensionen des MEDUSA-Systems ( $0.8\text{m} \times 4.0\text{m}$ ) erforderten allerdings eine Weiterentwicklung für den kommerziellen Markt. Während der folgenden 2 Jahrzehnte wurden Tiefsee-Methansensorsysteme in Deutschland entwickelt, die zwar wesentlich kleiner aber unempfindlicher als MEDUSA waren, z.T. hohe Querempfindlichkeiten gegenüber anderen Spurengasen aufwiesen, oder geringe Langzeitstabilitäten aufwiesen (z.B. Marx, 1994; Esser, 2008). Entscheidend aber für einen internationalen Durchbruch ist ein Unterwasser-Messsystem, welches breite Anwendungsmöglichkeiten, einerseits im Bereich der Offshore Leckage-Überwachung der Öl- und Gas-Industrie (z.B. stationäre Langzeitüberwachung, mobile Leckagesuche), andererseits im Bereich der ozeanographischen Monitoring Programme (z.B. kalte und heiße natürliche Methanaustritte; Ozean/Meerwasser-Austausch von Treibhausgasen), bietet. Das bedeutet, sowohl Konzentrationen im Bereich der natürlichen Methangehalte im Meerwasser ( $2-3$  nmol/l) als auch erhöhte  $\text{CH}_4$ -Werte im Bereich mehrerer  $1.000$  nmol/l müssen detektiert werden können um bei einer Leckagesuche, vom ersten Anzeichen erhöhten Methans bis zur eigentlichen Quelle zu gelangen (ohne frühzeitige Sättigung des Sensors). Eine entsprechende Analysetechnik muss daher in der Lage sein, in einer atmosphärischen Gasphase Methankonzentrationen von ca. 1 ppm bis zu mehreren

1.000 ppm reproduzierbar messen zu können. Neben Spurengasanalysemethoden wie z.B. Massenspektrometrie, IR/Raman-Spektrometrie, Cavity-Ring Down Spektrometrie, oder Photoakustische Spektrometrie, hat sich vor allem die Diodenlaser-IR Spektrometrie in den letzten Jahren etabliert. Robuste, kleine, und kosteneffiziente Diodenlaser-Absorptionssysteme stehen auf dem freien Markt zur Verfügung. Nicht zuletzt aus dem letztgenannten Grund wurde diese Technik als Grundlage für das in diesem Projekt entwickelte HISEM System (High Sensitive Methane Monitoring System) gewählt.

### 1.3 Vorhabenverlauf

Das HISEM-Projekt mit einer Laufzeit von 3 Jahren wurde am 01.10.2010 gestartet. Während der ersten Projektphase wurde im Wesentlichen das Sensorsystem, geeignet für den Nachweis selbst geringster submariner Methankonzentrationen, entwickelt, gebaut und kalibriert. In den folgenden Projektphasen wurden verschiedene Adaptionen des entwickelten HISEM-Sensors an untermeerische Geräteträger (z.B. ROV, AUV, LANDER) durchgeführt und diese Gesamtsysteme in Hinblick auf deren Leckage-Detektionseigenschaften während diverser Forschungsfahrten untersucht.

In der frühen Projektphase kristallisierte sich aufgrund ihrer sehr niedrigen Nachweisgrenze und der sehr guten Signal-/Temperaturstabilität die Laserdioden-Spektrometrie als geeignete Nachweismethode für Methan im Meerwasser heraus. Das getestete Laserdioden-Spektrometer besteht aus einer Laserdiode (in dem für Methan interessanten Wellenlängenbereich) und einer durchstrahlten Gas-Küvette. Das Messgas wird mit einer Pumpe in die Küvette eingebracht und von einem gegenüberliegenden Detektor wird die Intensität des Lichts bei der entsprechenden methanabsorbierenden Wellenlänge gemessen.

Die ersten Adaptionen des HISEM an ein Inspektions-ROV wurden in Zusammenarbeit mit Wintershall Noordzee/SMIT durchgeführt. Diese Inspektions-ROVs, die von der Plattform aus eingesetzt werden, sind wesentlich kleiner als die ROVs, welche auf den Schiffen eingesetzt werden. Dementsprechend ist die Zuladung an Sensorik in Bezug auf das Gewicht und die Größe für den Einsatz stark eingeschränkt und die Anforderungen an die Datenübertragung und Software sind komplexer. Für den vorgesehenen Feldeinsatz wurde eine Messeinheit aufgebaut, die mit einer eingeschränkten Performance bis zu einer Wassertiefe von 100 m einsetzbar ist. Dies war zu diesem frühen Zeitpunkt des Projektes absolut ausreichend, um die ersten praktischen Erkenntnisse im Feldtest zu sammeln.

Die ersten offshore-Tests mit einem HISEM-Prototypen wurden mit dem Forschungsschiff Alkor schon innerhalb des ersten Projektjahres in der Kieler Förde durchgeführt. Unter anderem wurde auch an einer für Methanaustritte bekannten Stelle mit dem Prototypen gemessen. Parallel zu den Messungen mit der HISEM-Sensorik wurden mit einem Kranzwasserschöpfer vor Ort Wasserproben genommen. Diese Proben wurden sowohl von CONTROS als auch von GEOMAR auf den Methangehalt hin analysiert. Hiermit wurden die gaschromatographischen Referenzmessungen wissenschaftlich abgesichert.

Durch die Parallelmessungen konnte auch sichergestellt werden, dass die Referenzproben im Rahmen der Laborkalibrierungen keine systematischen Fehler aufwiesen.

Weitere offshore Tests des HISEM erfolgten in den beiden letzten Jahren des Projektes und wurden sowohl im Flachwasser als auch in der Tiefsee durchgeführt. Dies führte zu einer ausgereiften Adaption, sowohl software- als auch hardware-technisch, an die unterschiedlichen Geräteträger und einer qualifizierten Leckage-Detektionsstrategie.

Gegen Ende des Projektes lag ein qualifiziertes System vor, welches nachweislich in mehreren erfolgreichen Einsätzen verwendet werden konnte (siehe Publikationsliste unter 2.4)

#### 1.4 Nationale und internationale Zusammenarbeit

Die hier beschriebenen wissenschaftlich-technischen Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit der Projektpartner „CONTROS Systems and Solutions GmbH“, „GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel“, „Wintershall Noordzee B.V.“ mit weiteren Partnern wie Chevron, ExxonMobil, Fugro und SMIT erzielt.

## 2 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

### 2.1 Technische Realisierung der Sensorik und Kalibrierung

Die für das HISEM-System ausgewählte Sensortechnologie basiert auf der Diodenlaser-Absorptionsspektroskopie im IR-Bereich, welche hervorragende Nachweisempfindlichkeiten bei guter Genauigkeit für Kohlenwasserstoffe (hier v.a. CH<sub>4</sub>) bietet. In Tabelle 1 sind die Messwerte des Tunable Diode Laser (TDL)-Absorptionssystems gegen die durchgeleitete Kalibriergaskonzentration (CH<sub>4</sub> in synthetischer Luft) dargestellt.

Tabelle 1: Messwerte der TDL-Absorptionszelle bei bekannter Methankonzentration.

CH <sub>4</sub> -Konzentration in synth. Luft (ppm ± 2 σ)	Sensorkonzentration (ppm)
1,00 ± 0,02	1,02
4,85 ± 0,05	5,20
9,97 ± 0,20	9,88
51,1 ± 1,0	51,07

Um ein optimales Sensorverhalten zu erzielen, wurden bei der Realisierung des Unterwassermesssystems insbesondere die in Tabelle 2 aufgezählten Aspekte berücksichtigt.

Tab. 2: Zusammenstellung der wichtigsten Untersuchungsaspekte zum HISEM mit der zugehörigen Motivation.

Untersuchungsaspekt	Motivation
---------------------	------------

<b>Querempfindlichkeit gegenüber O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub></b>	Hohe Konzentrationen von im Wasser gelöstem Sauerstoff und Kohlendioxid sollten keine Auswirkungen auf das Messsignal haben.	
<b>Querempfindlichkeit gegenüber Wasserdampf (H<sub>2</sub>O)</b>	Der Einsatz der Messsonden unter Wasser bedingt Feuchtigkeit im Messgas, so dass ein möglicher Einfluss des Wasserdampfes auf das Messsignal ermittelt werden muss.	
<b>Temperaturabhängigkeit (Umgebungstemperatur)</b>	Detektoren für IR-Strahlung besitzen eine Temperaturabhängigkeit. Somit sollte bei einer kompletten Sonde der Einfluss der Umgebungstemperatur auf das ausgegebene Messsignal überprüft werden. Gegebenenfalls auftretende Abhängigkeiten müssten durch eine Temperaturregelung kompensiert werden.	
<b>Drift</b>	<b>Langzeitdrift/-stabilität</b>	Langzeitverhalten des Signals bei konstanten Umgebungsbedingungen.
	<b>Einschaltdrift</b>	Ermittlung des Driftverhaltens innerhalb der ersten 24 Stunden nach dem Einschalten.
	<b>Betriebsdrift</b>	Driftverhalten des Sensors über mehrere Untersuchungen hinweg, mit zwischenzeitlich mehreren Aus- und Einschaltprozessen.
<b>Detektionslimit/Rauschsignal (in Abhängigkeit vom Gasfluss)</b>	Bestimmung der kleinstmöglichen Konzentration, die der Sensor noch nachweisen kann.	
<b>Ansprechzeit (in Abhängigkeit vom Gasfluss)</b>	Die Ansprechzeit des Gassensors hat einen Einfluss auf die Gesamtansprechzeit des Komplettsystems.	
<b>Aufwärmzeit (in Abhängigkeit der Raumtemperatur)</b>	Die Aufwärmzeit des Sensors (=Zeit, bis der Sensor konstante Werte anzeigt) ist ein entscheidender Faktor für die Aufwärmzeit des Gesamtsystems und bestimmt dadurch die Einsatzmöglichkeiten und den Stromverbrauch im Feld.	
<b>Druckeinfluss</b>	Der Einsatz der Messsonden unter Wasser in unterschiedlichen Tiefen und Wassermassen, bedingt u.U. starke Druckänderungen im Gaskreislauf und damit ggf. ungewollte Messsignaländerungen.	
<b>Elektrische Leistungsaufnahme</b>	Dieser Wert ist wichtig für den Gesamtleistungsbedarf des Komplettsystems und ist damit entscheidend für dessen Einsatztauglichkeit.	

U.a. wurde die Ansprechzeit des Methandetektors durch eine fokussierte Anströmung des ebenfalls verbesserten Membraneinlass-Sensorkopfes optimiert. Die Art der Anströmung wurde experimentell optimiert, um Grenzschichtphänomene gering zu halten und so den Gasaustausch zwischen Meerwasser und dem Sensorinneren zu begünstigen. Parallel zur Optimierung der Ansprechzeit über die Anströmung wurde auch die Sonde auch firmware-seitig angepasst. Diese Anpassungen betrafen sowohl die Regelparameter zur Stabilisierung der Temperaturregelung als auch eine Option zur Filterung von gelegentlich auftretenden Fehlerbits.

Für die Kalibrierung der Sensorik in der Wasserphase wurde für die Laboranwendung eine Kalibrieranlage konstruiert, gefertigt und aufgebaut. In der Kalibrieranlage kann der

Sensor in einem Temperaturbereich von 0 bis 30°C in der Wasserphase kalibriert werden. Das Wasser wird dabei über ein Hohlfadenmembranmodul mit Methan (z.B. 0 – 40.000 ppmV) kontrolliert begast. Parallel ist es möglich, diskrete Wasserproben vom Kalibrierwasser zu entnehmen, die mit der Headspace(HS)-Methode entgast und deren HS-Methankonzentrationen gaschromatographisch bestimmt werden. Ansprechzeit, Equilibrierverhalten, Nachweisgrenzen und Langzeitstabilität konnten so untersucht und optimiert werden.

Eine Kalibrierung des HISEM-Detektors unter Laborbedingungen für unterschiedliche Wassertemperaturen und Methankonzentrationen wurde jeweils in Vorbereitung auf eine Messkampagne durchgeführt. Zwischen den offshore-Einsätzen des HISEM wurde das Sensorsystem stetig verbessert, und die Geräteträgeradaptionen optimiert. Die letztlich am Ende des Projektes vorliegende Konfiguration des HISEM (Prinzipiskizze in Abb. 1) entspricht einer HISEM-Version für 3.000 m Wassertiefe (Datenblatt in Appendix I). Das HISEM System hat innerhalb von 2 s eine Konzentrationsänderung in der Wasserphase detektiert und das Equilibrierverhalten liegt bei ca. 10 Minuten ( $t_{63}$ ; Abb. 2). Die untere Nachweisgrenze des HISEM liegt bei 1 ppm mit einem Signal-Rausch-Verhältnis von 5. Der Ausgabewert des Sensors (in ppm) zeigt eine gute Linearität ( $R^2 = 0,99998$ ) gegen die bekannten Konzentrationen der Standardgase (in ppm) sowie einen Offset von  $\sim 1$  ppm (Abb. 2).

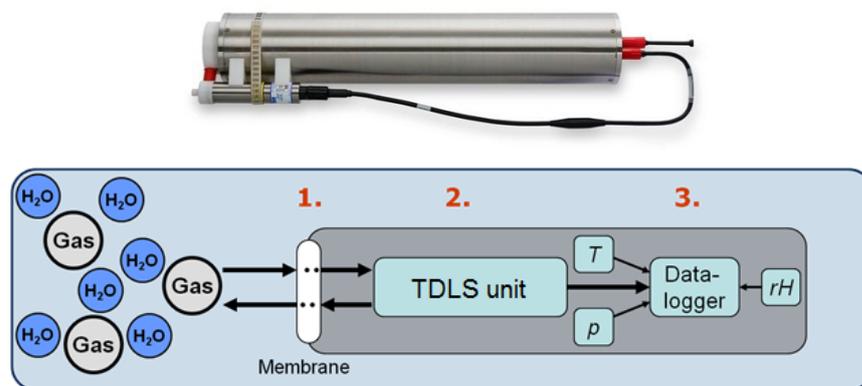


Abb. 1: (oben) Foto der druckdichten (3.000 m WT) HISEM Sensoreinheit; (unten) Prinzipiskizze der internen Messzelle: 1. Austausch von Wasserdampf und Gasen durch eine hydrophobe Membran; 2. Bestimmung der Methankonzentration im Gaskreislauf durch Infrarot Absorptions-Spektrometrie (Tunable Diode Laser IR Spectrometry); 3. Interne Speicherung der Konzentrationsdaten sowie relevanter physikalischer Daten (interner Druck, Außentemperaturen, Innentemperaturen, Luftfeuchte).

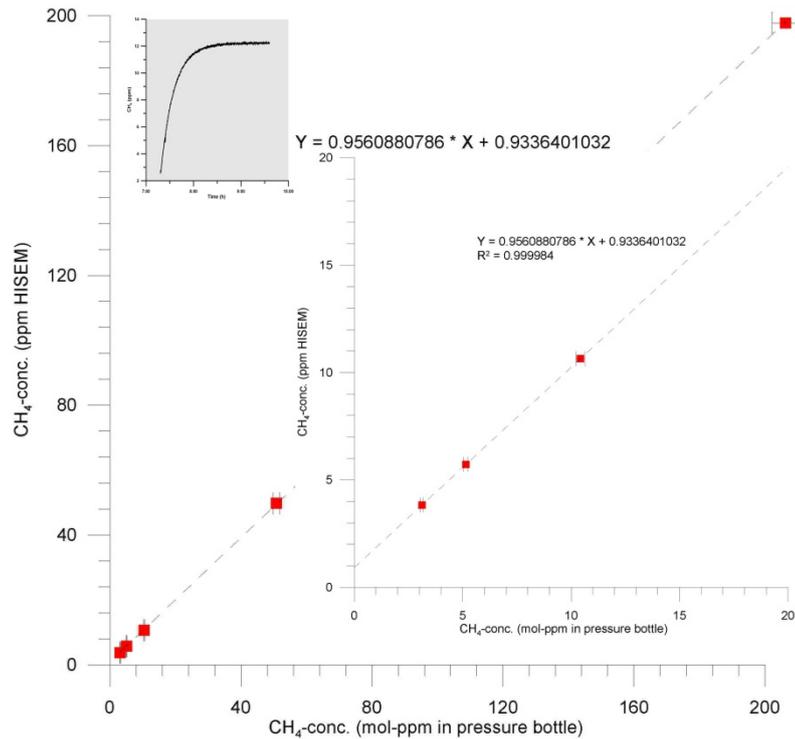


Abb. 2: Das HISEM-Signal (in ppm) ist dargestellt gegen die im Kalibriertank mittels Standardgasen (Konzentration in der Druckflasche in ppm) eingestellte CH<sub>4</sub>-Konzentration. In grau unterlegt ist das Equilibrierverhalten des Sensors in dem mit 12 ppm CH<sub>4</sub> equilibrierten Tank.

## 2.2 Sensor-Adaptionen

### ***Saab Seaeye TIGER Adaption***

Im Vorfeld der Planung für einen offshore-Plattformtest wurden Adaptierungstests mit dem ROV- und Survey-Provider SMIT durchgeführt. Das maximal größte und bevorzugt von Offshore-Plattformen eingesetzte Inspektions-ROV ist das Saab Seaeye TIGER. Für dieses ROV wurden die Spannungsversorgung und die Datenanbindung erfolgreich getestet (Abb. 3). Durch die Verwendung dieses ROVs wurden nachfolgende technische Randbedingungen für die Weiterentwicklung des HISEM-Systems vorgegeben:

Maximales Gewicht: 32 kg

Maximale Länge: 95 cm

Durchmesser: 11 cm bis 13,5 cm

Schnittstelle: Es werden bevorzugt RS 485, RS 232 und RS 422 eingesetzt.

Leistungsaufnahme: 50 W (max. 2 A); eventuell kann durch ein zusätzliches Batteriepaket ein höherer Strombedarf möglich sein.

Spannungseingang: 12/24/26 V



Abb. 3: Erste Software und Hardware Tests zur Sensor-Adaption am Inspektions-ROV Tiger – Seaeye.

Vor dem Offshore-Plattformtest wurden die o.g. Randbedingungen abgeprüft und im Einbau getestet (Abb. 4). Dies ist essentiell, da aufgrund von Platzverhältnissen laut SMIT für ROV-Applikationen maximal das TIGER-ROV mit Winde und Container auf der Plattform F16 in der Nordsee eingesetzt werden kann.



Abb. 4: Im Tiger ROV eingebautes HISEM-System.

#### ***Kiel 6000 (Schilling Robotics Quest ROV) und Video-CTD (GEOMAR) Adaption***

Das HISEM System wurde für die Forschungsreise CE12010 auf dem irischen Forschungsschiff RV Celtic Explorer an das ROV Kiel 6000 und an eine Video-CTD adaptiert (Abb. 5; Linke, 2012). Die Testgebiete befanden sich im Bereich der zentralen Nordsee zwischen Norwegen und Schottland (Sleipner Gasfeld, „Blowout“ 22/4b). In diesen Gebieten gibt es zahlreiche kleine Gasaustritte an verfüllten Bohrlöchern, sowie zwei massive Blasenströme aus Kraterstrukturen am Meeresboden.

Die Adaption des HISEM sowohl an den Tauchroboter Kiel 6000 als auch an den Videogesteuerten Kranzwasserschöpfer gestaltete sich problemlos. Die Stromversorgung des HISEM erfolgte einerseits über die ROV-Elektronik und andererseits über ein externes Akkupack am Kranzwasserschöpfer. Die Datenaufnahme erfolgte sowohl intern über einen Speicherchip als auch über eine digitale serielle Schnittstelle des ROV zur simultanen Messwertdarstellung im Steuercontainer des ROV.

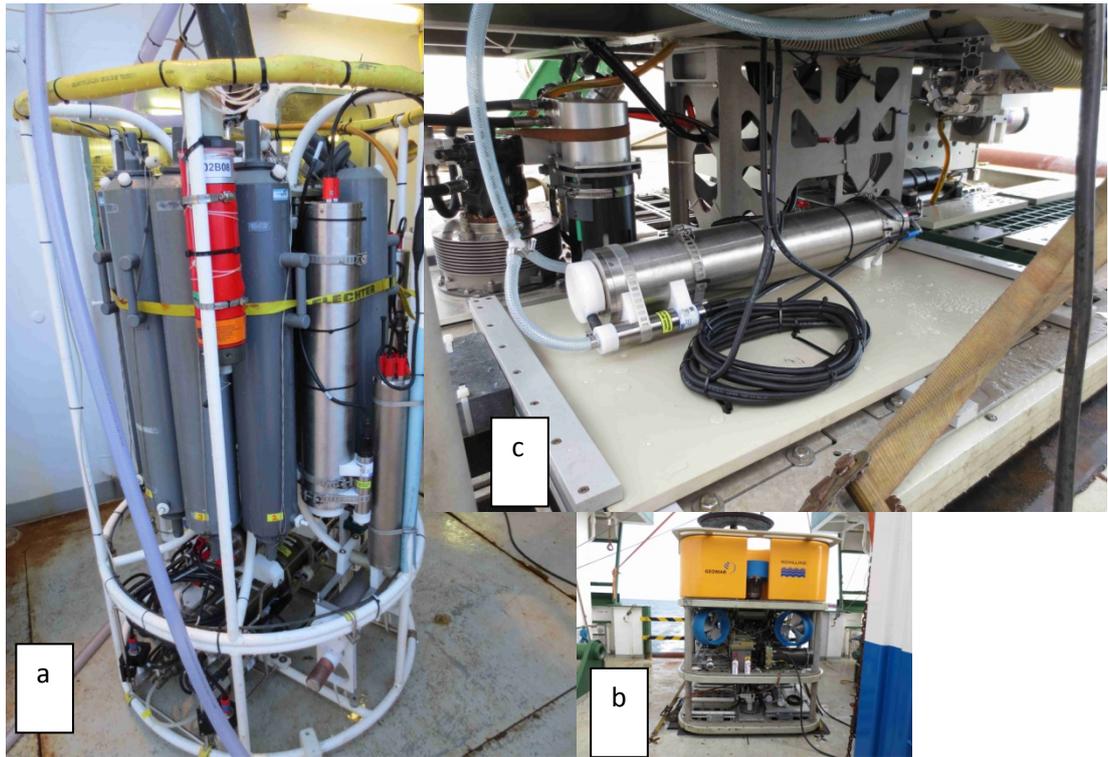


Abb. 5: (a) HISEM Sensor und externes Akkupack am Kranwasserschöpfer montiert; (b) ROV Kiel 6000 mit Installationsplatte für externe Sensoren (unten rechts); (c) HISEM Sensor mit Schlauchverbindung zum Manipulatorarm des ROV.

#### ***Abyss (Kongsberg REMUS 6000 AUV) Adaption***

Zur Vorbereitung der HISEM-Kopplung an ein Tiefwasser-AUV wurde während der Forschungsfahrt M86-5 in den Golf von Cadiz eine Adaption von HydroC-CH<sub>4</sub> und -CO<sub>2</sub> mit dem AUV (Remus 6000) getestet. Die in ca. 5000 m Wassertiefe ausströmenden Methan-haltigen Fluide (z.B. am Porto Schlammvulkan) konnten mittels der Sensorik erfolgreich detektiert werden (Hensen, 2014).

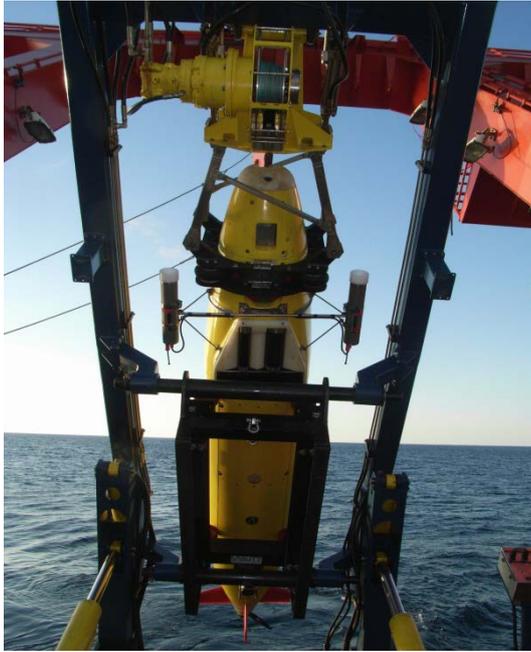


Abb. 6: Zwei Membraneinlass-Sensoren der Baureihe HydroC (seitlich, parallel zum AUV angebrachte Druckbehälter) gekoppelt an das REMUS 6000 AUV.

Die Sensoraufhängung wurde so konstruiert, dass zwei Sensoren, bzw. 1 Sensor und eine externe Stromversorgung, in das Aussetzgestell (Launch and recovery system - LARS) des AUVs passten (Abb. 6). Bei diesem Einsatz wurden zwei Sensoren ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ) an die 24V Stromversorgung des AUV angeschlossen, und die Datenaufnahme über die internen Data Logger der HydroC-Sensoren durchgeführt.

#### ***Adaption an GEOMAR Langzeit-Beobachtungsstation (LANDER)***

Das HISEM-System wurde zur Langzeitüberwachung von Methanausstromraten am Bohrloch UK 22/4b („North Sea Blowout“) eingesetzt (Linke et al., 2013). Hierzu wurde es mit einer autarken Energiequelle betrieben, hatte aber eine Leinenverbindung zu einer zentralen Lander-Einheit. An dieser Landereinheit wurden zusätzliche Parameter wie Strömungsrichtung, Strömungsgeschwindigkeit, CTD-Daten, sowie akustische Daten aufgenommen. Ausgesetzt wurden sowohl der zentrale Lander als auch das HISEM System über das Lander-Launchsystem des GEOMAR (Abb.7; Linke et al., 2013). Die Bergung der Geräte erfolgte über den Auftriebskörper des Landers, der akustisch ausgelöst vom Meeresboden bis an die Wasseroberfläche aufschwimmt, und an dem das HISEM-System und der Basiskörper des Landers verbunden sind.

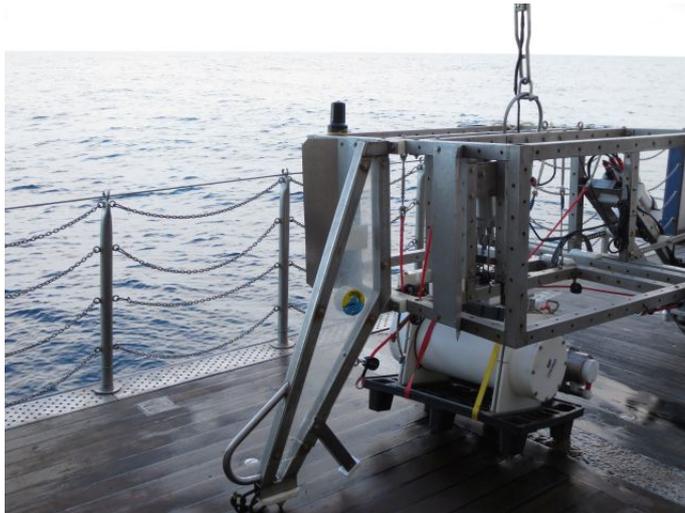


Abb.7: HISEM mit Batteriepaket bereit zum Aussetzen am Meeresboden mittels GEOMAR Launcher.

### ***Ocean Floor Observation System (OFOS) Adaption***

Für eine Expedition vor der Westküste Neuseelands mit dem Forschungsschiff SONNE (SO226 CHRIMP) wurde HISEM auf einem Geräteträger (OFOS – Ocean Floor Observation System; Abb. 8) in bis zu 1000 m Wassertiefe eingesetzt. Da vor Ort entgegen der Erwartungen keine aktiven Pockmarks vorgefunden wurden, konnte die Sonde lediglich Methan-Konzentrationen im Bereich 1-2 ppm ( $\sim 2$  nmol/L) nachweisen (Bialas et al., 2013).

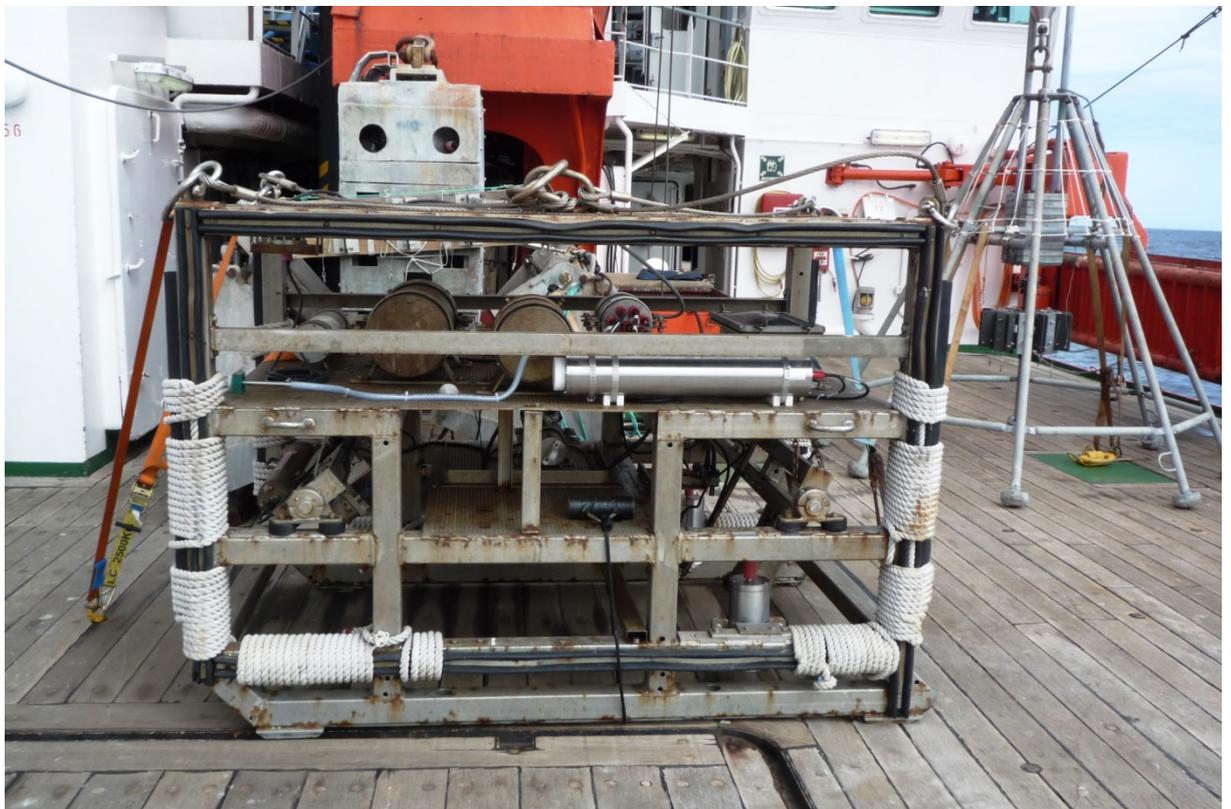


Abb. 8: HISEM eingebaut in den RF-Videoschlitten (OFOS).

## **2.3 Offshore Tests**

### ***ROV gestützte Leckagemessung an einer natürlichen submarinen Methanquelle (Santa Barbara Channel, USA)***

Um die Leistungsfähigkeit des HISEM-Systems in Bezug auf die Detektion von untermeerisch ausströmenden Methans und die Integrationsmöglichkeiten beim Einsatz an einem ferngesteuerten Unterwasserfahrzeug (z.B. HYSUB 20 ROV) zu testen, wurde im November 2012 in der Nähe von Santa Barbara (Südkalifornien, USA) eine dreitägige Offshore-Testfahrt durchgeführt. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse sind im Wesentlichen auch international unter Schmidt et al. (2013) publiziert. Die Messreihen fanden am „Farrar Seep“ statt, einer natürlichen am Meeresboden liegenden Kohlenwasserstoffaustrittsstelle, welche etwa 1.5 km offshore der University of California, Santa Barbara liegt (Abb. 9). Der Gasaustritt bei ca. 22m Wassertiefe ist von geringer Aktivität und die freiwerdenden Gase setzen sich aus bis zu 90% Methan und 10% höheren Kohlenwasserstoffen zusammen (z.B. Leifer et al., 2006). Da sich die Gasblasen auflösen und ihren gasförmigen Inhalt während des Aufstiegs mit der Umgebung austauschen, bilden sich in der Wassersäule sogenannte *plumes* von gelöstem Methan, während der Gehalt an Kohlenwasserstoffen in den Blasen abnimmt (z.B. McGinnis et al., 2011).



*Abb. 9: Offshore Testgebiet (rotes Rechteck) im Santa Barbara Channel (Südliches Kalifornien).*

Im Santa Barbara Channel gibt es zahlreiche Gas- und Ölaustritte, die für die grundsätzlich erhöhte Hintergrundkonzentration von gelöstem Methan (20–100 nmol/l; Clark et al., 2000) verantwortlich sind. Um die Konzentration von gelöstem Methan während der ROV-Tauchgänge zu messen, wurde der HISEM-Sensor parallel hinter der oberen Stoßstange des HYSUB 20 montiert (Abb. 10). Die SeaBird-Pumpe am Membrankopf des HISEM hatte eine flexible Schlauchverbindung zur Ansaugöffnung im vorderen Bereich des ROVs. Mit dieser Konstruktion kann auch mittels Manipulatorarm

gezielt, an ausgewählten Oberflächen, Wasser angesaugt werden und dessen Methankonzentration bestimmt werden. Der Einstrombereich war mit einem Metallnetzfilter gegen größere Partikel geschützt und wurde kontinuierlich durch digitale Kameras online überwacht. Ein zweiter Schlauch verband die Ansaugöffnung per Y-Adapter mit einer CTD und einem kommerziellen Gerät zur Leckagedetektion (Kombination von HydroC-CH<sub>4</sub> und Fluorometer). Ein konstanter Durchfluss im Schlauch konnte durch den Einsatz zweier SeaBird-Pumpen gewährleistet werden.



Abb. 10: (a) Einsatz des "HYSUB 20" ROVs von Steuerbord der M/V Danny C; (b) Die HISEM Sensoreinheit (innerhalb der weißen Umrandung) konnte stoßsicher hinter dem vorderen ROV-Fänger montiert werden.

Am 28. und 29. November 2012 wurden am Farrar Seep zwei ROV-Tauchgänge in Nord-Süd- sowie vier Tauchgänge in West-Ost-Richtung durchgeführt. Die durchschnittliche Länge eines solchen Tauchgangs betrug etwa 250 m. Außerdem wurde ein vertikaler ROV-Tauchgang im Zentrum des vermuteten Gasaustritts durchgeführt. Bei allen Tauchgängen wurden fortwährend Wassertiefe, Temperatur und Leitfähigkeit (SV48CTD, Sea and Sun Technology) sowie Daten der Methan-Sensorik (HISEM) aufgezeichnet. Dennoch wurde das ROV alle 15 m angehalten, um die Gesamtmessdauer zu verlängern. Die homogene Temperatur von etwa 15.8 °C und Salinität von etwa 33.4 PSU während der Tauchgänge im November 2012 zeugt von einer gut durchmischten Wassersäule in dieser Küstenregion. Die Wassertiefe in dem Gebiet beträgt zwischen 16 und 30 Meter und Tauchfahrten wurden ca. 2 bzw. 12 Meter über dem Meeresboden durchgeführt. Starke Strömungen und vor allem Richtungs- und Geschwindigkeitsänderungen der Strömung zwischen dem 28. und 29. November 2012 (Daten der Goleta Point-Boje, SCCOOS.org) machten die Navigation des ROVs zur Herausforderung, so dass Abweichungen vom vorgesehenen Kurs bis zu 15 m betragen. Die Koordinaten des Farrar Seeps konnten bei 119°49.836'W und 34°24.157'N (WGS84) bestätigt werden, da CH<sub>4</sub>-Messungen dort ein Konzentrationsmaximum zeigten, während das ROV das Gebiet in 2 m Höhe überquerte (bis zu 260 ppm bzw. 334 nmol/l; Abb. 11). Die Minimalkonzentration von gelöstem Methan im Testgebiet betrug ~50 nmol/l. Das Zentrum des Farrar Seeps wurde weiterhin durch Echolotmessungen des Schiffes sowie Video-Aufzeichnungen über das ROV bestätigt. Zu beachten ist hierbei, dass während der Messungen im aufsteigenden Strom der Gasblasen kein Anstieg im Signal des HISEM-Sensor zu beobachten war. Der Konzentrationsverlauf vom 28. November konnte durch erneutes Abfahren der Route am 29. verifiziert werden (Abb. 11).

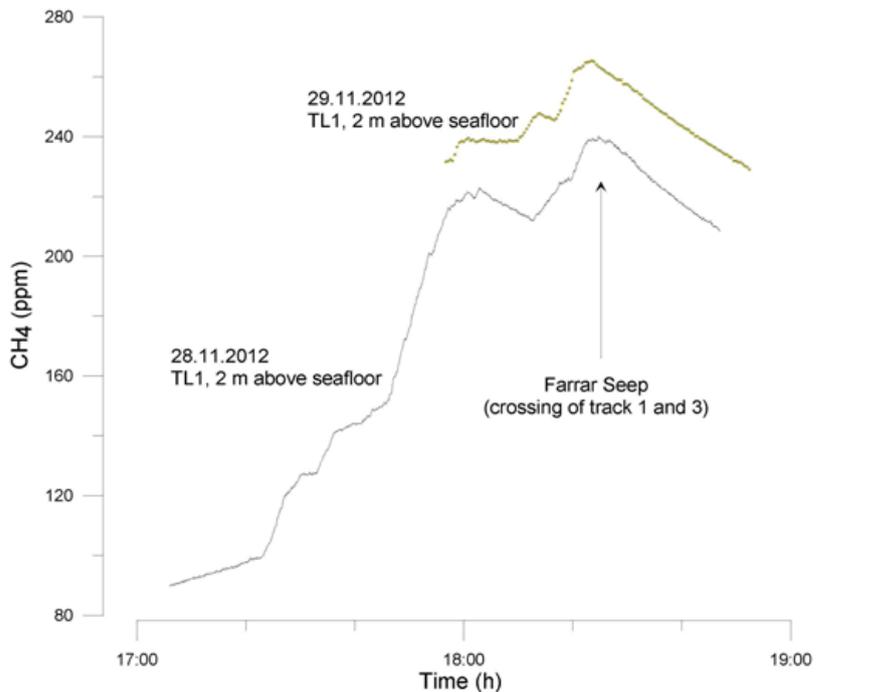


Abb. 11: Methankonzentrationsverlauf gemessen mit dem HISEM System ca. 2 m über dem Meeresboden während des ROV Tauchgangs Track line 1 (TL1, N-S Profil) am 28. und 29. November 2012.

Abweichungen in Höhe von etwa 25 nmol/l zwischen den aufgezeichneten Methankonzentrationen im Zentralbereich des Gebietes sind wahrscheinlich den abschwächenden lokalen Strömungen geschuldet (<http://sccoos.org>). Die meeresbodennahen Wassermassen mit erhöhtem gelöstem Methan konnten bis ca. 50–150 m von der Austrittsstelle entfernt detektiert werden (Abb. 6). Zusätzlich wurden Wassermassen mit hohen Methankonzentrationen (bis zu 560 nmol/l) auch östlich und südlich in etwa 12 m Höhe über dem Meeresboden nachgewiesen (Abb. 12). Grundsätzlich traten die höheren Methan-Konzentrationen dabei eher in südlichen Richtungen auf, was für eine vorherrschende strömungsbedingte Rotation der vom Meeresboden aufsteigenden Wassermassen von Ost über Süd nach West spricht.

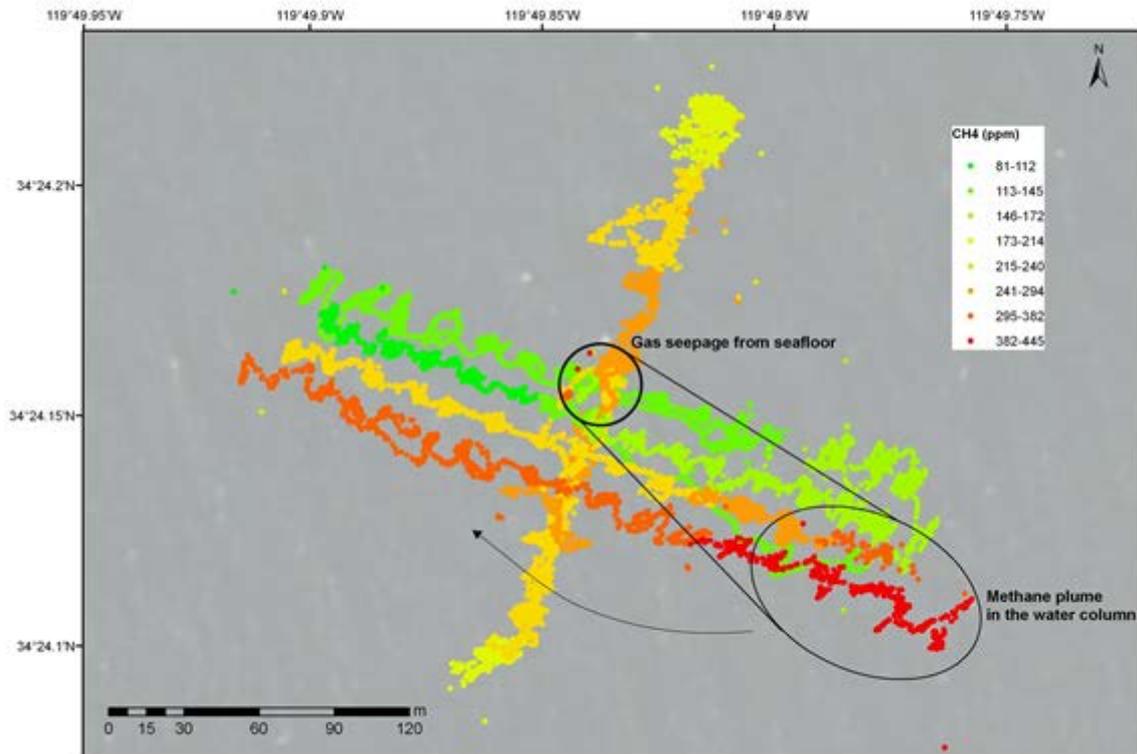


Abb. 12: Methankonzentrationsverteilung an der natürlichen Kohlenwasserstoff-Austrittsquelle „Farrar Seep“. Die mit dem HISEM System gemessenen Methankonzentrationen (ppm) entsprechen einem Konzentrationsbereich von 50-560 nmol/l bei den vorherrschenden Temperatur- und Salinitätsbedingungen.

***Lander-gestützte untermeerische Langzeitmessungen von Methan an einem Blowout-Krater (Well 22/4b, GB)***

Im Rahmen der Forschungsfahrt AL412 in die zentrale Nordsee wurde ein 10-tägiger Monitoring Test (27.03.-6.4.2013) für das HISEM-System durchgeführt (Linke et al., 2013). Das Testgebiet befand sich an einem durch eine Fehlbohrung erzeugten Blowout-Krater in der britischen Wirtschaftszone (Abb. 13). Aus dem Blowout strömt seit nunmehr 23 Jahren immer noch kontinuierlich Methan aus (z.B. Sommer et al., 2012) und wichtige Untersuchungsziele in den letzten Jahren sind die Quantifizierung des dort am Meeresboden ausströmenden Methans (Gasblasen), die Beschreibung der Verteilungsmuster des gelösten Methans in der Wassersäule und das Bestimmen des Beitrags zum atmosphärischen Methanhaushalt.

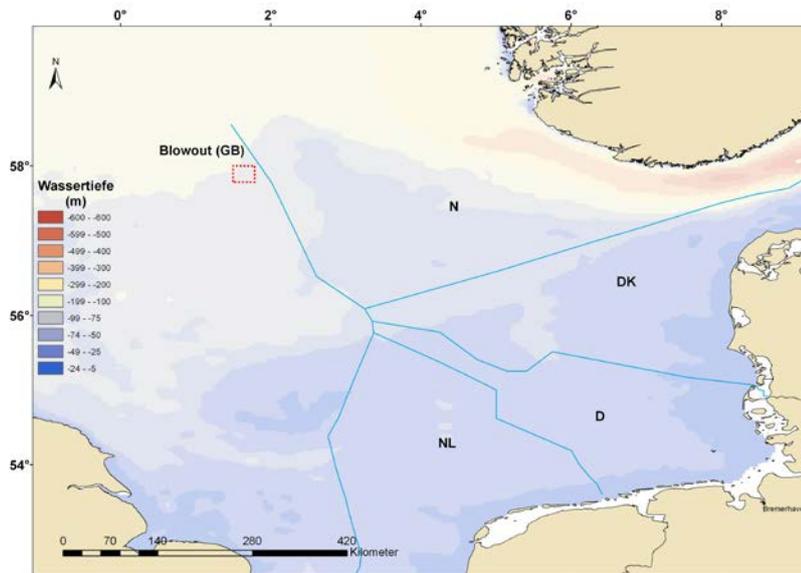


Abb. 13: Lokation des Blowout-Kraters in der britischen Nordsee (rotes Rechteck). Blaue Linien kennzeichnen die Wirtschaftszonen der einzelnen Anrainerstaaten.

Zur Charakterisierung des sich am Meeresboden ausbreitenden gelösten Methans, im Zusammenspiel mit der generell vorherrschenden Strömung, Tidenzyklen, Salz- und Temperaturverteilung in der Wassersäule, wurde am Rand des Kraters ein Lander (Abb. 14a), mit gekoppeltem CTD (SBE 37SM, SeaBird) und HISEM-System (Abb. 14b), ausgesetzt. Der Lander war zusätzlich mit einem 300 kHz ADCP (Teledyne RDI) und mit einem Hydrofon (icListen LF, Ocean Sonics) ausgestattet. Alle Sensoren waren mit der zentralen Landereinheit verbunden, so dass mittels eines akustischen Auslösers das Gesamtsystem vom Forschungsschiff nach dem Langzeiteinsatz geborgen werden konnte.



Abb. 14: (a) Zentrale Landereinheit (geeignet auch für Fischereigebiete); (b) HISEM System (Sensoreinheit und Energieversorgung).

Vorläufige Auswertungen der HISEM und CTD-Daten zeigen eine starke Abhängigkeit der  $\text{CH}_4$ -Konzentration im Bodenwasser von den Gezeitenströmungen (Abb. 15a und 15b). Die Gezeiten werden durch die Druckänderungen (Abb. 15a) exakt nachgezeichnet und Gezeitenwechsel, Strömungsrichtung und Strömungsgeschwindigkeiten können mit den ADCP-Daten (Linke et al., 2013) verifiziert werden. Die HISEM-Messungen im Bodenwasser variieren zwischen 40 und 14.000 ppm innerhalb eines Tidenzyklus (Abb. 15b). Das entspricht in etwa einem Konzentrationsbereich von 60-22.000 nmol/l. Dieser

Konzentrationsverlauf konnte innerhalb des 10-tägigen Messeinsatzes wiederholt und reproduzierbar nachverfolgt werden (Abb. 15b). Eine leichte Abnahme der Konzentrationsmaxima trat ab dem 02. April 2013 auf, und korreliert ungefähr mit einer leichten Temperaturzunahme im Bodenwasser. Ob dieses mit einem geänderten lateralen Einstrom von warmen Wassermassen oder mit vertikalen turbulenten Strömungen am Kraterrand in Zusammenhang steht, muss eine detaillierte Auswertung aller physikalischen und chemischen Sensordaten zeigen. Diese befinden sich derzeit noch in der genauen Analyse.

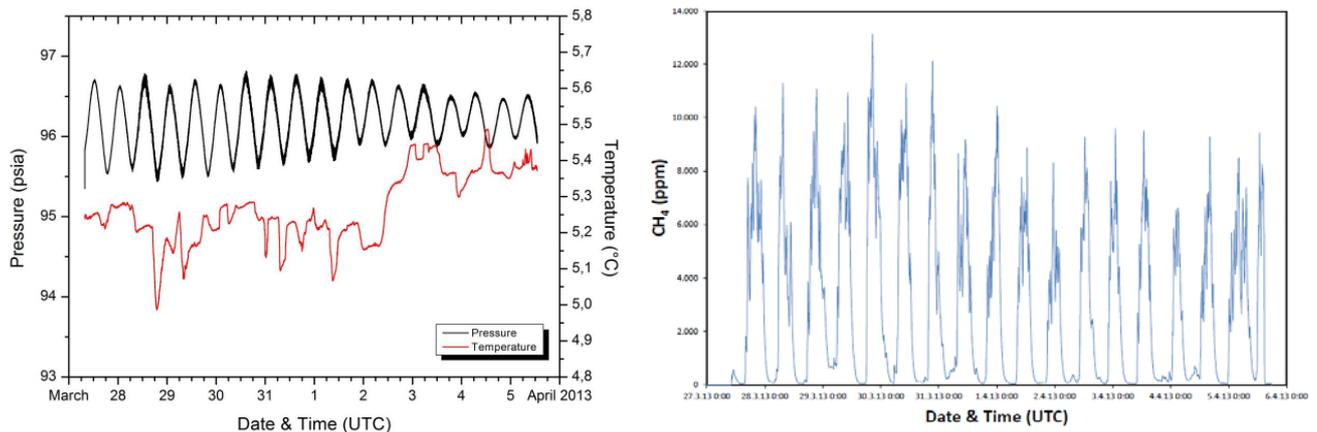


Abb. 15: (a) Mittels Speicher-CTD aufgenommene Druckmesswerte und Temperaturdaten, gemessen im Bodenwasser am Blowout-Kraterrand bei 96 m WT; (b) Methan-Konzentrationsverlauf während des 10-tägigen Messeinsatzes von HISEM am Blowout.

## 2.4 Veröffentlichung der wesentlichen Ergebnisse

Die wesentlichen im Projekt erzielten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse sind in folgenden Publikationen und Berichten zusammengefasst:

Schmidt, M., Linke, P., Esser, D. (2013) Recent development in IR-sensor technology for monitoring subsea methane discharge. Marine Technology Society Journal 47 (3), 27-35.

Esser, D., Schmidt, M., Linke, P. (2013) HISEM – Ein „High Sensitive Deep Sea Methane Monitoring“ System für Unterwasser-Leckagemessungen. In: Statustagung Maritime Technologien, Tagungsband der Statustagung 2013, Schriftenreihe Projektträger Jülich, 145-156.

Schmidt, M., Esser, D., Linke, P. (2014) Abschlussbericht zum Verbundprojekt „HISEM – High Sensitive Deep Sea Methane Monitoring“ (BMWi 03SX301/03SX301A), 22 Seiten.

## 3 Zusammenfassung (Verwertbarkeit der Ergebnisse und Ausblick)

Das HISEM-System ist in erster Linie sowohl für die sogenannten „Pre-site Environmental Surveys“ als auch für die Früherkennung von Öl- und Gasleckagen an untermeerischen Installationen der Öl- und Gasindustrie entwickelt worden. Dort, wo es zu keinen akustisch/optisch sichtbaren Gasblasen kommt, sondern lediglich zu geringsten Konzentrationsanreicherungen von Methan über dem normalen Hintergrund (2-3 nmol/l), kann

das System hervorragend als Überwachungssystem verwendet werden. Das HISEM-System kann u.a. an ROVs, AUVs, geschleppten Videoschlitten sowie Dauermessstationen angepasst und entsprechend integriert werden. Eine derartige Kopplung von hochempfindlicher Sensorik mit Standard-Offshore Unterwasserplattformen ist allerdings sowohl für die Offshore Industrie als auch für die marine Forschung interessant. Dies wird durch vorliegende internationale Anfragen aus diesen beiden Märkten bereits bestätigt.

Da das gefertigte HISEM-System als langzeitstabiles CH<sub>4</sub>-Nachweissystem entwickelt worden ist, sehen wir spezielle Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der nationalen/internationalen marinen Forschung. Eine Integration der Sensorik in Dauermessstationen, wie z.B. das in Deutschland zurzeit entstehende modulare multidisziplinäre Meeresboden-Observatorium (MoLab) liegt nahe. Standardsensorsysteme für höhere CH<sub>4</sub>-Konzentrationen sind für die dort geforderten Wassertiefen von bis zu 6.000 m marktreif, aber für wissenschaftliche Fragestellungen, wie z.B. die Untersuchungen der Ausbreitungscharakteristiken von CH<sub>4</sub> an natürlichen Kalten und Heißen Quellen in der Tiefsee, nicht ausreichend empfindlich. Weiterhin kann das küstennahe Monitoring an Messpfählen (Nationales Nordsee-Küstenmonitoring wie COSYNA; Internationales Ostsee Monitoring Netzwerk) um einen wertvollen Parameter zur Indikation von Sediment/Organik Akkumulationen, Faulschlamm-Bildung, Eutrophierung etc. erweitert werden.

Wir erwarten ebenfalls den Einsatz des HISEM-Systems bei der Langzeitbeobachtung von Gashydratlagerstätten am Meeresboden. Das HISEM-System kann hier wertvolle Informationen zur Früherkennung von Gashydrat-Destabilisierungsprozessen geben, die in der Folge zu untermeerischen Hangrutschungen oder Gas-Blowouts führen können.

#### **4 Danksagungen**

Die in diesem Beitrag zusammengefasste HISEM-Entwicklung wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie unter den Förderkennzeichen 03SX301(A) gefördert. Wir danken dem Projektträger Jülich (R. Fiedler) für die Projektbetreuung. Logistische Unterstützung bei den ROV-Adaptionen und den Offshore Tests wurden von Wintershall Noordzee, Chevron und ExxonMobil geleistet. Viele Hände im Labor, „Back-office“ und auf den deutschen und internationalen Forschungsschiffen haben zum Gelingen dieser Entwicklung beigetragen (u.a. A. Bodenbinder, J. Bohlen, S. Cheridnichenko, P. Fietzek, S. Marx, D. Saturov).

#### **5 Literatur**

Bialas, J., Klauke, I., Mögeltönder, J., eds . (2013) RV SONNE Fahrtbericht / Cruise Report SO226 - CHRIMP CHatham Rise Methane Pockmarks, 07.01. - 06.02.2013 / Auckland – Lyttelton, 07.02. – 01.03.2013 / Lyttelton - Wellington GEOMAR Report, N. Ser. 007 . GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung, Kiel, 126 pp. DOI 10.3289/GEOMAR\_REP\_NS\_7\_2013. (<http://oceanrep.geomar.de/21515/>)

Clark J.F., Washburn L., Hornafius, J.S., Luyendyk, B.P. (2000) Dissolved hydrocarbon flux from natural marine seeps to the Southern California Bight. *Journal of Geophysical Research*, 105 (C5), 11509-11522.

Esser, D. (2008) "Vorrichtung zur Erfassung von Messdaten." Patent number: DE10 2006 035 788 A1, filling date: 28. Juli. 2006, Issue date 31. Jan. 2008.

Esser, D., Schmidt, M., Linke, P. (2013) HISEM – Ein „High Sensitive Deep Sea Methane Monitoring“ System für Unterwasser-Leckagemessungen. In: Statustagung Maritime Technologien, Tagungsband der Statustagung 2013, Schriftenreihe Projektträger Jülich, 145-156. [http://www.ptj.de/lw\\_resource/datapool/items/item\\_4979/internet\\_ptj-statustagung\\_2013.pdf](http://www.ptj.de/lw_resource/datapool/items/item_4979/internet_ptj-statustagung_2013.pdf)

Hensen, C., ed. (2014) TransFlux - Tracing for active dewatering sites along deep-reaching transform faults in the western Gulf of Cadiz. Cruise report, 130 pages.

Leifer, I., Clark, J., Luyendyk, B. (2006) Simulation of a Subsurface Oil Spill by a Marine Hydrocarbon Seep. MMS OCS Study 2006-050. Coastal Research Center, Marine Science Institute, University of California, Santa Barbara, California. MMS Cooperative Agreement Number 14-35-01-00-CA-31063, 81pages.

Linke, P., ed . (2012) *RV Celtic Explorer EUROFLEETS cruise report CE12010 - ECO2@NorthSea : 20.07. – 06.08.2012, Bremerhaven - Hamburg* GEOMAR Report, N. Ser. 004 . GEOMAR, Kiel, Germany, 60 pp. DOI 10.3289/GEOMAR\_REP\_NS\_4\_2012.

Linke, P., and Shipboard Scientific Party (2013) *RV ALKOR Fahrtbericht / Cruise Report AL412 22.03.-08.04.2013 Kiel - Kiel* GEOMAR Report, N. Ser. 009. GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung, Kiel, Germany, 33 pp. DOI 10.3289/GEOMAR\_REP\_NS\_9\_2013.

Marx, S. (1994) Untersuchung von Methansensoren zur Entwicklung eines Methandetektors im Meerwasser. Diplomarbeit an der Fachhochschule Lübeck im Studiengang Physikalische Technik/Fachbereich Angewandte Naturwissenschaften Durchgeführt am Institut für Physikalische Technik / GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH.

McGinnis, D. F., Schmidt, M., DelSontro, T. , Themann, S., Rovelli, L., Reitz, A., Linke, P. (2011) Discovery of a natural CO<sub>2</sub> seep in the German North Sea: Implications for shallow dissolved gas and seep detection, *J. Geophys. Res. (Oceans)* 116, C03013, doi: 10.1029/2010JC006557.

Michaelis, W., Weitkamp, C. (1990) Method and apparatus for the detection of hydrocarbons dissolved in bodies of water. Patent number: 4943161; filing date: 29. Nov. 1988; issue date 24. Jul. 1990.

Schmidt, M., Linke, P., Esser, D. (2013) Recent development in IR-sensor technology for monitoring subsea methane discharge. *Marine Technology Society Journal* 47 (3), 27-35.

Sommer, S., Schmidt, M., Linke, P. (2012) Dissolved methane plume mapping using Membrane Inlet Mass-Spectrometry (MIMS) at a blowout site in the North Sea. EGU General Assembly 2012, Vienna, Austria. *Geophysical Research Letters*; 11118.

Wernicke, G., Flöser, G., Korn, S., Michaelis, W., Weitkamp, C. (1991) "Device for the in-situ determination of methane in sea water". Report GKSS 91/E/44, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH.



## Anhang I

### Technisches Beiblatt HydroC™ CH<sub>4</sub> HISEM MK1



**CONTROS**  
Systems & Solutions GmbH

# HydroC™ HISEM CH<sub>4</sub>

## Hydrocarbon and Methane Sensor

CONTROS' HydroC™ HISEM CH<sub>4</sub> sensor is a unique underwater hydrocarbon and methane sensor for in-situ and online measurements of CH<sub>4</sub>. The HydroC™ HISEM CH<sub>4</sub> is a perfect solution for the detection of background CH<sub>4</sub> concentrations and for long-term monitoring. Applications include: pipeline inspection, early leak detection, climate change studies, methane hydrate studies, limnology, profiling/moorings and offshore risk management.

### ADVANTAGES

- High accuracy at 1 nmol/l ± 0,3 nmol/l
- Very robust, can be used in water depths up to 3.000 metres
- User-friendly
- Versatile; easy integration with almost every oceanographic measurement system and platform
- Excellent long-term measurement solution; maintenance interval of 36 months
- 'Plug & Play' principle; all required cables, connectors and software are included

### HOW IT WORKS

Dissolved CH<sub>4</sub> molecules diffuse through a silicone membrane into the patented detector chamber. Based on state-of-the-art Laser Spectrometry, the laser gas-detection modules have virtually no cross-sensitivity with other gases and feature an innovative, patented measurement principle that eliminates the need for a reference channel. Concentration dependent IR light intensities are converted into output signals.



MARKET LEADER IN DISSOLVED GAS MEASUREMENTS. MADE IN GERMANY.

**HISEM CH<sub>4</sub>**

# HydroC™ HISEM CH<sub>4</sub>



**CONTROS**  
Systems & Solutions GmbH

## FAST FACTS

### ACCESSORIES

CONTROS provides all kinds of cables for laboratory and field work, along with subsea power options and a variety of turn-key solutions for underwater sensing. Furthermore CONTROS has broad experience in building customer-specific winches, mountings, and cages for every type of application.



DETECTOR	Tunable Diode Laser Spectrometry (TDLS), high selectivity, fast response
MEASURING RANGE	1 nmol/L – 1 µmol/L (other ranges available)
WEIGHT	25 kg (13 kg in water)
DIMENSIONS	136 d x 630 mm
OPERATIONAL DEPTH	500; 3.000 m
TEMPERATURE RANGE	+3°C to +30°C (Arctic version: -2°C to +15°C)
RESPONSE TIME	First signal > 7s (with external pump)
DETECTION LIMIT	1 nmol/L
ACCURACY	At 1 nmol/L ± 0,3 nmol/L
CONNECTOR	Connector SUBCONN® MCBH8-M Titanium 8-pin · Others on request
POWER SUPPLY	Depending on water temp. approx. 300 mA (+ ~ 600 mA with big external pump) @ 12 V
DATA INTERFACE	RS-232C and RS-485; Data format ASCII NMEA-0183
SOFTWARE	Windows® Software DETECT™ incl. real time data visualization, setting of sensor parameters, download data from internal data logger · Sleep mode function

### OPTIONS

- Analogue Output: 0 – 5 V
- Internal data logger
- External battery pack
- ROV and AUV installation packages
- Profiling and mooring frames

### CONTACT US

CONTROS Systems & Solutions GmbH  
Wischhofstr. 1-3 Bld. 2 | 24148 Kiel | Germany  
p: 49 [0] 4 31 26 09 59 00 | f: 49 [0] 4 31 26 09 59 01  
e: [contact@contros.eu](mailto:contact@contros.eu) | [www.contros.eu](http://www.contros.eu)

**HISEM CH<sub>4</sub>**

MARKET LEADER IN DISSOLVED GAS MEASUREMENTS. MADE IN GERMANY.