

A metánhidrát

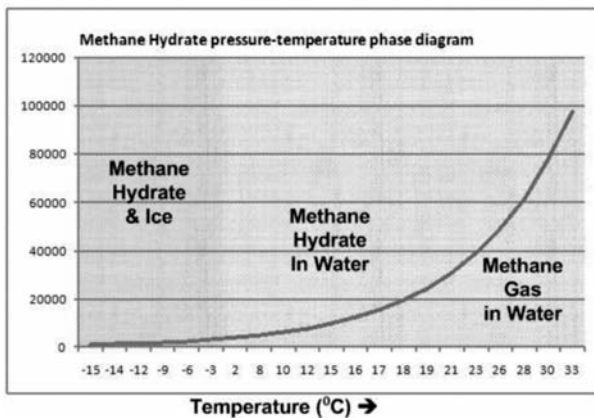
VALCZ GYULA okl. geológus (Budapest)



A metánhidrát igen nagy érdeklődésre tart számot az angol nyelvű szakirodalomban, miközben a hazai cikkek alig foglalkoznak vele. Jelen cikk arra tesz kísérletet, hogy ezt a hiányt pótolja. Megkísérli definiálni a metánhidrátot, felmérni az ezzel foglalkozó szakirodalmat, áttekinteni geológiai és bányászati jelentőségét. A metánhidrát különlegességét az adja, hogy – mint instabil elegy – csak szilárd halmazállapotban létezik meghatározott nyomáson és hőmérsékleten. Keletkezése, stabilizálódása (fennmaradása) és disszociációja ezekhez a feltételekhez kötött, és nagy metántartalma miatt fontos lehet a jövő szénhidrogén-ellátása szempontjából. Geológiai és klimatológiai, valamint a szénhidrogének kutatásában betölthető jelentősége szintén figyelmet érdemel.

Bevezetés

A metánhidrát molekuláris komplex, amely víz és metán instabil elegye. Csak meghatározott termodinamikai feltételek esetén létezik, szilárd, jégszerű halmazállapotban. Sztöchiometrikus képlete nincs, mivel attól függ, hogy a komplexben mennyi metán tölti ki a kristálytanilag rendelkezésre álló helyeket. A metánhidrát elnevezés nem korrekt, mivel kristályszerkezetileg, kémiailag nem hidrát (tehát nem a víz és egy másik vegyület kémiai vegyülete), hanem a kettő molekuláris, kristálytanilag meghatározott elegye.



1. ábra: A metánhidrát fázisdiagramja desztillált víz és metángáz keverék esetében

Kristályszerkezetileg 3 kristályos módosulata van: 2 szabályos és 1 hexagonális rendszerű. Az ilyen rendszer neve klatrát. A klatrátok olyan kristályos szerkezetek, amelyekben a poláris vízmolekula által alkotott klatrum (kalická)-ban egy apoláris molekula, pl. metán csapdázódik. A kalicka alkotását a vízmolekula poláris szerkezete teszi lehetővé. A vízmolekula polaritását a hidrogén híd kötésze okozza, ami 180 fok helyett 104 fok. A keletkező kristályszerkezet a pentagon dodekaéder, amelynek belsejében helyezkedik el a tetraédert formázó metán molekula. Az így keletkező metánklatrát csak meghatározott termodinamikai körülmények között (ame-

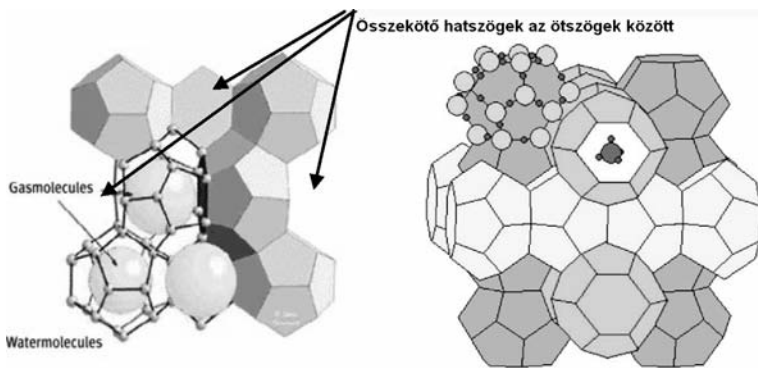
lyet a metánklatrát fázisdiagramja ír le) létezik és stabil, szilárd fázisú, jégszerű anyag (1. ábra).

A metánklatrát képződése tehát egy görbe mentén bárhol bekövetkezhet. A 42 bar és 5 °C ennek a görbének csak egyetlen pontja desztillált víz esetén, amelyik a földfelszín körülményeihez legközelebb áll. A klatrát képződés zónája a földfelszíntől (1 bar nyomás és -14 °C) akár 6000-10000 m-ig (600-1000 bar nyomás és +28)-(+33 °C) hőmérséklet tarthat. A -14-0 °C közötti szakaszon akadály, hogy nincs folyékony víz, a nagyobb mélységekben pedig nagyobb a hőmérséklet. A görbe minden egyes pontjához más geológiai és geográfiai környezet tartozhat. A metánklatrát képződése csak a folyékony víz fázisban történhet amit a víz fázisdiagramja mutat. A nyíltvízi tengerfenéken képződő metánhidrát a víznél kisebb sűrűsége miatt azonnal elindul a vízfelszín felé. A megmaradás csak a laza, konszolidálatlan üledékben képződő metánhidrát számára lehetséges. A metánklatrát képződését a víz sótartalma erősen befolyásolja (1. táblázat).

A vízmolekulák egy pentagon-dodekaéderes kalitkaszzerű molekuláris-szerkezetben (klatrát = ketrecre zárt) veszik körül a metán (tetraéder) molekulát. A vízmolekulák a dodekaéder csúcsain foglalnak helyet, és egymáshoz hidrogén-híd kötéssel kapcsolódnak, poláris szerkezetük miatt, ahogy a víz-jégben. A dodekaédereket a tömeges klatrát halmazban egy hatszöges kristály változat köti össze (2. ábra).

1. táblázat: A metánklatrát képződés függése a sótartalomtól

Hőmérséklet		Sótartalom – nyomás					
		0 m NaCl	1 m NaCl	2 m NaCl	3 m NaCl	4 m NaCl	5 m NaCl
T(K)	T(°C)	P (bar)	P (bar)	P (bar)	P (bar)	P (bar)	P (bar)
273,15	0	25,81	32,74	41,89	55,95	80,00	128,68
274,15	1	28,41	36,12	46,39	62,36	90,23	148,51
275,15	2	31,29	39,88	51,44	69,65	102,18	172,26
276,15	3	34,47	44,08	57,12	78,00	116,25	200,58
277,15	4	38,01	48,76	63,54	87,61	132,94	233,99
278,15	5	41,94	54,01	70,83	98,75	152,79	272,87
279,15	6	46,32	59,91	79,14	111,77	176,40	317,40
280,15	7	51,21	66,57	88,68	127,07	204,35	367,67



2. ábra: A hexagonális kristály köti össze a dodekaédereket a nagyobb metánklatrát komplexben (Forrás: Nemes L. A. metánhidrát sztori)

A metánklatrát legegyszerűbb nem sztöchiometrikus képlete: $\text{CH}_4 \times 5,75 \text{ H}_2\text{O}$, amely egész molekulaszámra felszorozva $4\text{CH}_4 \times 23 \text{ H}_2\text{O}$. A dodekaédernek csak 20 csúcsa van, a 23-as szám a dodekaédereket összekötő hatszög miatt lép fel. Több kémiai formulája létezik például: 300°K hőmérsékleten és 5kP nyomáson: $\{\text{CH}_4\}9 \times \{\text{H}_2\text{O}\}46$ és $(\text{CH}_4)24 \times \{\text{H}_2\text{O}\}136$ (Robert H. Crabtree, 1995), vagy $\text{CH}_4 \times 5,99 (+/- 0,07) \times \text{H}_2\text{O}$ (Circone et al. 2005).

A disszociációja során az alábbi mennyiségek keletkeznek rendszerint belőle (teljesen kitöltött szerkezetet feltételezve): 1 dm³ metánhidrátból kb. 0,8 m³ desztillált víz + 167 dm³ metán gáz (C. A. Rochelle és D. Long, British Geological Survey 2009). A metánklatrát disszociációja a Le Chatelier-Braun elvet és Guldber-Waage féle tömeghatás törvényt követi.

Az irodalom egyaránt használja a metánhidrát és metánklatrát nevet.

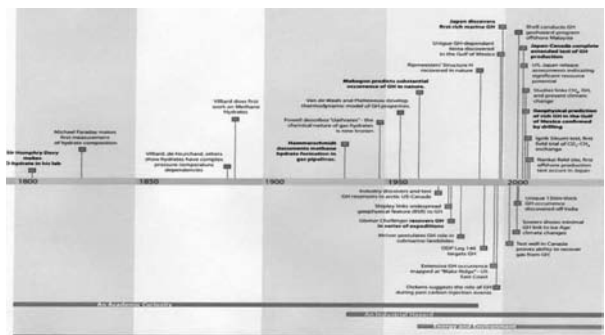
A metánhidrát/klatrát feltalálási helyei a Földön: az óceánok és tengerek kontinentális shelf területei, a mélyebb tavak, a periglaciális területek, csővezetékek termodinamikailag megfelelő helyei, ahol metán és víz van jelen, a világűr. A metánklatrát képződésének feltételei: folyékony víz, metángáz, a fázisdiagramnak megfelelő nyomás és hőmérséklet. Kutatásának irányai: a keletkezés, a stabilitás és a disszociáció nyomás és hőmérséklet viszonyai.

A metánhidrát keletkezését egy 1996-os kísérlet igazolja, amelyet az USA, Kalifornia, Monterey Bay-ben folytattak le a Monterey Bay Aquarium Research Institute, a Stanford University és a USGS tudósai. Ekkor a tengervízbe és a tengerfenék üledékeibe egy Ventana elnevezésű robot tengeralattjáró segítségével metángázt injektáltak 910 m mélységben, ahol a víz hőmérséklete +4°C volt. Ez a keverék percekig belül egy szilárd blokkot képezett, amely csillogó fehér és pelyhes volt. A kísérlet bizonyította, hogy a folyamat extrémén könnyű és gyors, amennyiben a nyomás és a hőmérséklet megfelelő. A helyi hidrográfiai körülmények és a számítások azt mutatták, hogy a stabilitási zóna 525 m-es mélységig terjedhet. (Közli: Lasso Amundsen-Martin Landö: *Burning Ice, Statoil, 2012*)

A metánklatrát kutatásának története

Ebből az alábbiakat érdemes kiemelni:

1. A klatrát-hidrátokat először Davy Humphrey fedezte fel 1810-ben.
2. A klatrátokat P. Pfeifer tanulmányozta 1927-ben, és 1930-ban E. Hertel definiálta, mint molekuláris keverékeket, amelyek olyan anyagok, melyek elemekre esnek szét oldatban vagy gázfázisban a tömeghatás törvényt követve. 1945-ben H. M. Powel elemezte ezeket a keverékeknek a kristályszerkezetét és klatrátoknak nevezte el azokat.
3. Részletesebb kutatások az 1950-es évektől folytak, később már a lelőhelyek keresése, megismerése, és az ipari felhasználás lehetőségei, veszélyei is előtérbe kerültek.

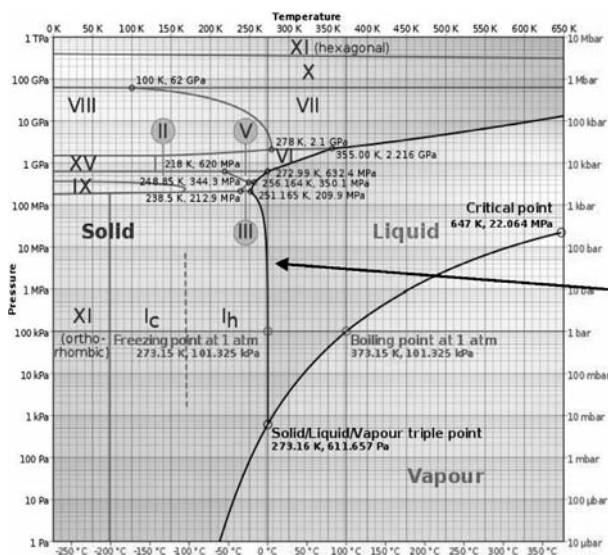


3. ábra: A metánklatrát-kutatás története

4. 2000 óta már a világ számos helyén folyik kitermelésre irányuló kutatás: a Shell irányítja a geohazard programot a Malaysia offshoron; Energia és környezet: Japán és Kanada befejezi a kibővített rétegvizsgálatot a gázhidrát (GH) termeltetésben; az USA és Japán nyilvánosságra hozza, hogy jelentős készleteket tárt fel; tanulmányok a metán, gázhidrát és a jelenlegi klímaváltozás területén; gazdag gázhidrát geofizikai előrejelzésének fűrészekkel történő megerősítése a Mexikói-öböl területén; Ignik Sikumi teszt: első mezőbeli teszt a metán CO₂-vel történő kihajtására; Nankai mező: első termelő rétegvizsgálat Japánban; különleges 150 m vastag GH-előfordulás Indiában; a záporok minimális kapcsolatot mutatnak a jégkorszaki klímaváltozásokkal; rétegvizsgálattal igazolt gáztermelés Kanadában.

A metánklatrát kutatás fő irányai: laboratóriumi (alap) kutatás, bányászati területi kutatás: onshore (szárazföldi), offshore (tengeri), nem konvencionális gáz termelésére irányuló kutatás. Az alapkutatás főbb tényezői: a keletkezés, a stabilitás és a disszociáció termodinamikai (nyomás/hőmérséklet – P/T) viszonyai. A metánklatrát képződéshez szükséges és elegendő feltételek: folyékony víz, metángáz, termodinamikailag meghatározott nyomás és hőmérséklet (4. ábra).

Az ismert offshore gázhidrát előfordulások mélység és hőmérséklet adatait és a disszociációjukhoz



4. ábra: A víz fázisdiagramja és a metánklatrát-képződés egy pontja (42 bar és 5 °C)

szükséges nyomáscsökkenést mutatja a 2. táblázat. A metánhidrát hőmérséklete 4-22 °C között változik. A metánhidrát réteg mélysége 1141-5260 m-ig terjed. A vízmélység 945-5070 m-ig változik. Észre kell venni, hogy metánklatrát nem a közvetlen tengerfenéken található, hanem az iszap felszíne alatt 10-100 m-rel az üledékben.

A metánhidrát stabilitását a tengerekben és permafrosztal borított periglaciális területeken a mélységgel növekvő nyo-

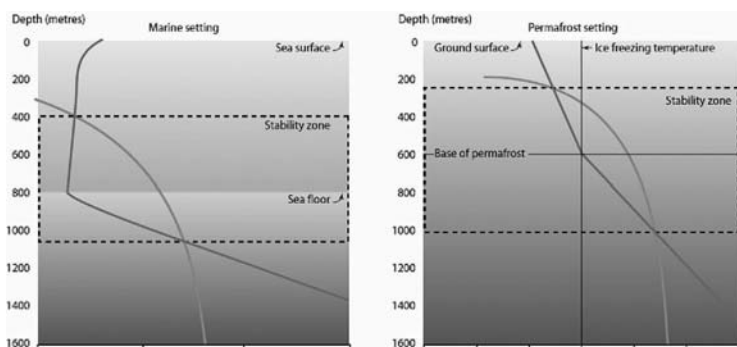
2. táblázat: Tengeri gázhidrát lelőhelyek

Hely	Víz-mélység	Gázhidrát telepek mélysége	BSR* mélység	Disszociációs nyomáscsökkenés	Gázhidrát hőmérséklet
	m	m-m	m	bar	°C
Nankai-1	945	1141-1210	1210	45	11
Mississippi Canyon	1330	1365-1470	-	115	7
Blake Ridge-1	2790	2990-3220	3220	200	11
Guatemala-2	1720	1870-2120	-	125	9,5
Mexico-1	1770	1950-2170	2540	125	7
Mexico-3	1950	2050-2212	2750	130	7,2
Guatemala-3	2000	2450-2500	2500	27	18
Black Sea	2020	2030-2040	-	160	4
Guatemala-1	2400	2750-2800	-	125	15,6
Bush Hill	2420	2440-2480	-	95	4
Japan Sea	2600	2600-2650	2650	95	17
Mexico-2	2900	3000-3077	3700	250	5,2
Costa Rica	3100	3400-3439	-	260	10
Blake Ridge-2	3500	3600-3700	3700	20	22
Peru-Chile-2	3900	3950-4000	4300	305	10
Nankai-2	4700	4800-4870	-	415	4
Peru-Chile-2	5070	5200-5260	5700	430	6,5

* BSR: bottom simulating reflexion (tengerfenék szimulációs visszaverődés a szeizmikus szelvényen)

más és a változó hőmérséklet határozza meg. A tengervízben a hőmérséklet a mélységgel csökken a tengerfenéig, mivel a tengervíz hőmérsékletét a napsugárzás és a víz fajhője (4,18 kJ/kg/K) befolyásolja. A tengerfenéktől a geotermikus gradiens (25 °C/km) a meghatározó. A jég fajhője (2,11 kJ/kg/K) kisebb, mint a víz fajhője. A permafrosztal borított szárazföldön elsősorban a geotermikus hősugárzás érvényesül, így a felszíntől a permafrost alsó határáig a jég fajhője határozza meg a hőmérséklet emelkedését, a permafrost aljától pedig a geotermikus gradiens a mérvadó.

A metánhidrát stabilitási zónája a permafrosztban 200-600 m-ig terjed, itt azonban nincs folyékony víz, tehát nem képződik metánhidrát. 600-1000 m-ig a fagymentes zónában, ahol van folyékony víz, fennáll a metánhidrát képződésének lehetősége. A tengervízben a metánhidrát 400-1050 m-ig képződhet és stabil marad, amennyiben az üledék betakarja, vagy annak belsejében jön létre és nem képes a kisebb sűrűsége miatt a felszínre emelkedni.



5. ábra: A metánhidrát stabilitási zónája (szaggatott vonal) a tengeren (bal) és a permafrosztban (jobb) (tört vonal: mélység-hőmérséklet, folytonos vonal: a metánhidrát fázisdiagramja)

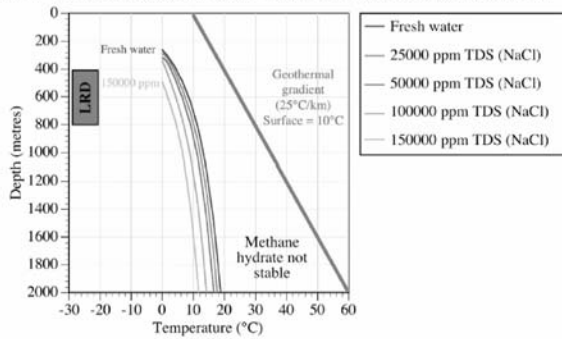
A metánhidrát képződését a víz szalinitása (sótartalma) jelentősen befolyásolja. A szalinitás csökkenésével a metánhidrát képződésének lehetősége nő. A kontinensek körül, ahol az édesvízű folyók és patakok az óceánokba és tengerekbe ömlenek, valószínűleg ezért több a metánhidrát. Ugyancsak ilyen lehet a Mexikói-öböl és a Fekete-tenger.

A metánhidrát a mélyfúrásokból csak nyomástartó magmintavevővel hozható a felszínre. A felszínen rövid idő alatt instabillá válik és szublimál. Eközben a képződő metán meggyújtható.

A gázhidrát tipikus módo-sulatainak előfordulása a különböző geológiai viszonyok között:

A lemeztektonikai modell

Figure 4 Present day conditions: Methane hydrate stability curves for range of salinities.

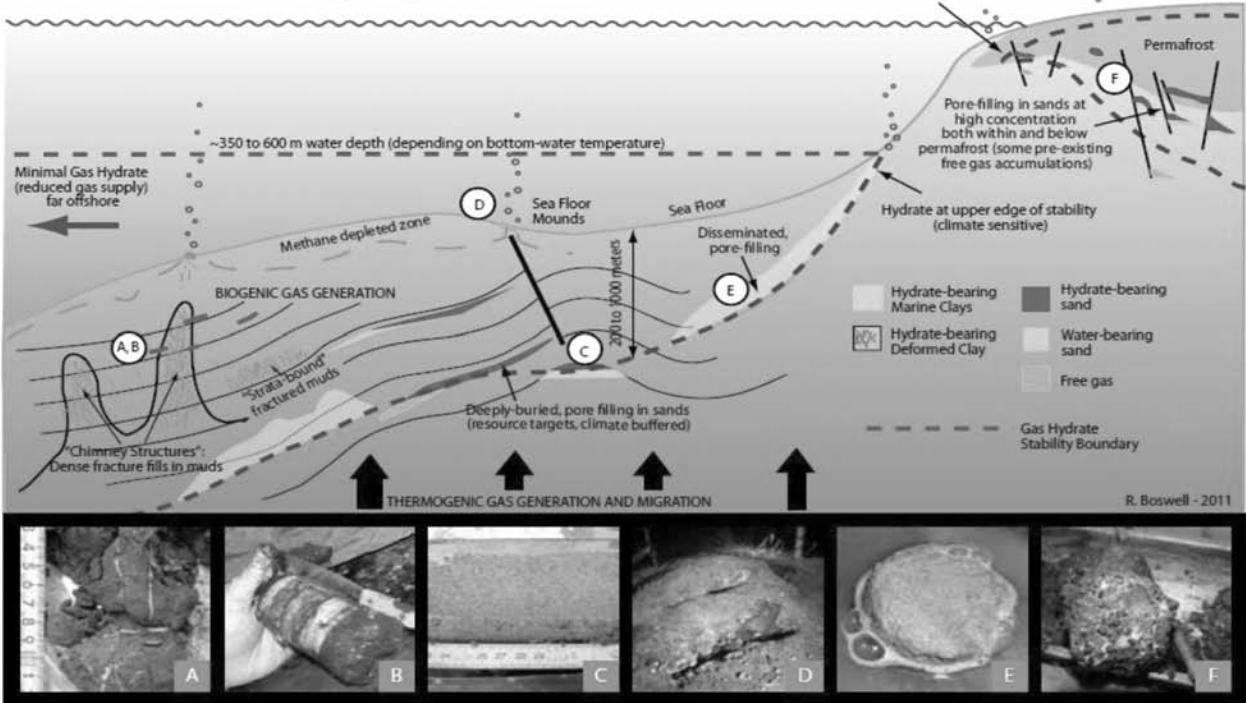


6. ábra: A metánhidrát stabilitása a sótartalom függvényében



7. ábra: Égő jég

General schematic showing typical modes of gas hydrate occurrence relative to the geologic environment



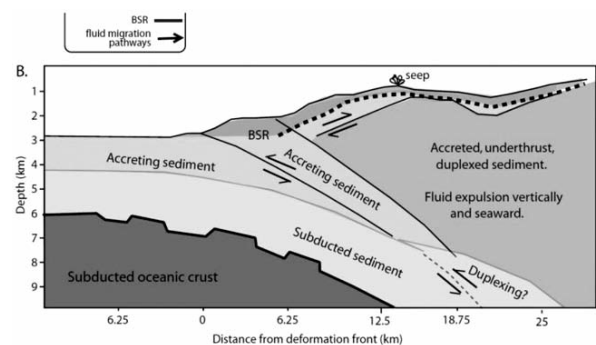
8. ábra: Tipikus metánhidrát előfordulások a geológiai környezetben (Boswell 2011)

A: vékonyabb és vastagabb erek, B: üledék kitöltő gázhidrát, C: Póruskitöltő gázhidrát homokkőben, D: gázhidrát mound (halom) a tengerfenéken, E: szétszóródott gázhidrát (fehér foltok) a finomszemcsés üledékben (szürke), F: Gázhidrát (fehér) a durvaszemcsés homokban (szürke)

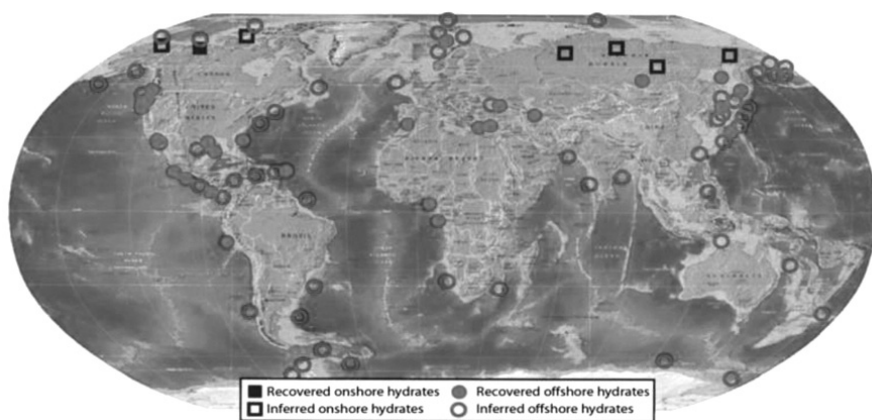
szert az „ocean spreading” következtében az óceáni (bazaltos) kéreg a kontinentális kéreg alá tolódik, miközben az óceánközépi hátságban (rift valley) feltörő bazalt láva kétfelé nyomja az óceáni kérget. Eközben az óceáni kéreg a két kéregrés határán felgyülemelő üledéket magával sodorja, és így az alábukó üledékes öszlet megkettőződik, kivastagodik. A kivastagodó üledékből a fluidumok kipréselődnek függőlegesen felfelé és a tenger irányába. A 9. ábrán a szaggatott vonal a BSR (bottom simulating reflexion), az óceán-fenéket szimuláló reflexió, amely a metánhidrát réteg(ek) kisebb sűrűsége miatt jelentkezik a szeizmikus szelvényekben.

A 10. ábra mutatja, hogy az onshore (kontinentális) lelőhelyek száma sokkal kisebb, mint az offshore (óceá-

ni-tengeri) lelőhelyek száma. A telt négyzetek és körök a már ismert, az üresek a feltételezett lelőhelyeket jelzik.



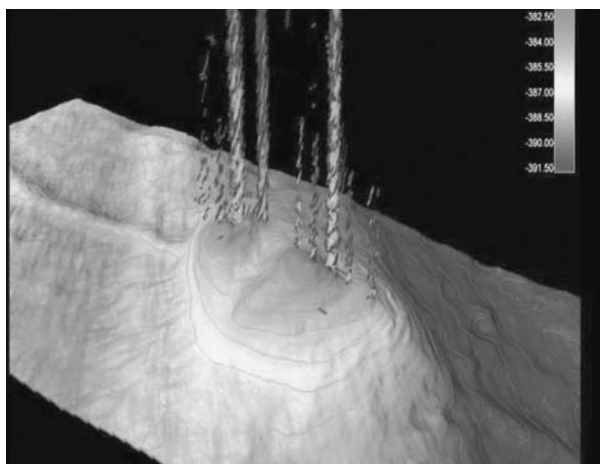
9. ábra: Az óceáni kéreg szubdukciója és az előterében felhalmozódó üledék helyzete



10. ábra: Metánhidrát lelőhelyek a Földön 2004

„Amint a jégtakaró gyorsan visszavonul, a hidrát moundokban (halmokban) koncentrálnak és elkezd olvadni, kiterjed és túlnyomósos lesz. Az elv ugyanaz, mint a nyomás egy fazékban: ha nem kontrolláljuk a nyomást, akkor az addig emelkedik, amíg a konyhában katasztrófa következik be. Ezek a moundok túlnyomósosak voltak évezredekig, amíg a fedő el nem távozott fölülük. Ekkor összeomlottak, metánt engedve a vízoszlopba.” mondja Andreassen. (June 1, 2017, CAGE – Center for Arctic Gas Hydrate, Climate and Environment)

Demény Attila szerint „A jelenleg legelfogadottabb elmélet szerint a negatív $\delta^{13}\text{C}$ csúcsért egy további, igen fontos komponens, a mélytengeri üledékek pórusaiban felhalmozódó metán a felelős. Kb. 1000-1500 m vízmélységben, 5 °C körüli hőmérsékleten a metán hidrát formájában kötődik meg. A metán a leülepedett szerves anyag bakteriális degradációjával jön létre. A metanogén baktériumok a gyengébb kötéseket létesítő könnyű izotópokat részesítik előnyben, ezért a keletkező metán extrém módon dúsul ^{12}C -ben ($\delta^{13}\text{C} < -60\text{‰}$). Globális felmelegedés és a kontinentális lejtők üledékeinek instabilitása esetén a metán felszabadul és az óceán-atmoszféra rendszerben szén-dioxiddá oxidálódik. Mennyisége kb. 10000 Gt-ra becsülhető, ezért a globális szénháztartási folyamatokban fontos tényező. A metánhidrát felszabadulásának mechanizmusa még



11. ábra: Metánhidrát dóm (mound) a tengerfenéken

nem teljesen tisztázott, de az elképzelések szerint néhány °C-os globális hőmérséklet-emelkedés igen nagy mennyiségű metánt szabadíthat fel, ami a légköri CO_2 koncentrációjának hirtelen növekedéséhez vezet.” (Magyar Kémiai Folyóirat, 109-110. évfolyam, 4. szám, 2004. december).

A legújabb hír (2018): Az arktikumban felszabaduló mai metánkitörések (fáklyák? kifúvások?) az utolsó jégkorszakban kezdődtek, és a fel-

melegedés hatására a mai napig folytatódtak, állapítja meg egy tanulmány.

Két metánhidrát telep, amelyekből metánt termeltek

Mallik Field, Kanada

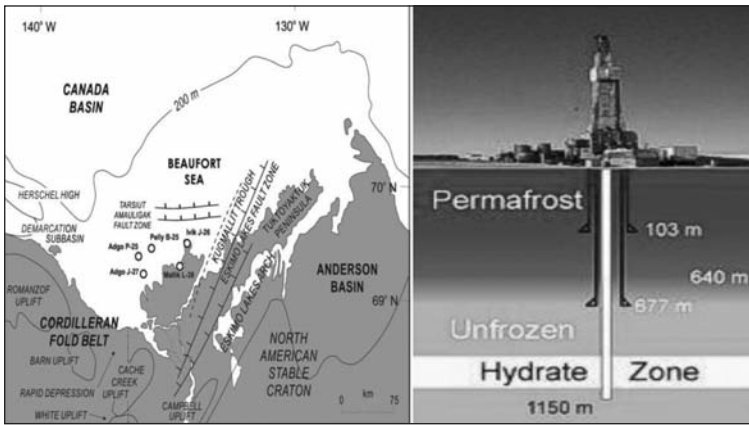
A Mallik Field kialakulása: Észak-Alaszkában és Kanadában permafrosttal kapcsolatos gáz-hidrát előfordulásokat azonosítottak főleg delta környezetben leülepedett homokban gazdag üledékekben. Ezeket az üledékeket az utolsó glaciális periódusban kialakultnak gondolják, amikor a talaj hőmérséklete lehűlt, és a korábbi szabadgáz tárolók valószínűleg gázhidrát-ként csapdázódtak. A mai természetes gázhidrát-előfordulások geometriája, befogadótárolója és fizikai-kémiai tulajdonságai arra utalnak, hogy a konvencionális szabad gáz felhalmozódások átalakultak, amikor lehűltek arra a hőmérsékletre, amely a hidrát stabilitási zóna állapoton belül volt, és ez lehetővé tette a hidrát kialakulását. (lásd UNEP Global Outlook on Methan Gas Hydrates, 2012 in progress)

Megjegyezzük, hogy a metánhidrát telep nem permafrostban, hanem a permafrost alatt több száz méterrel helyezkedik el. A permafrost alja (640 m) és a metánhidrát telep teteje között fagymentes zóna van.

A Mallik 5L-38 sz. fúrás JAPEX/JNOC/CGS kooperációban mélyült, és kiértékelésében 200 tudós vett részt. A fúrás célja volt a gázhidrát telep termális serkentéssel kiváltható termelésének analízise. Az értékelő tanulmány céljai:



12. ábra: Metán kráterek százai az Arktikus tengerfenéken és Szibériában



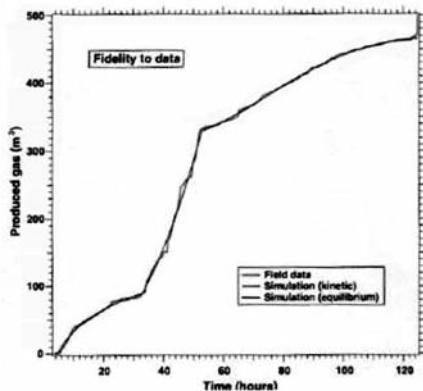
13. ábra: A Mallik-5L-38 fúrás helye – A fúrás sematikus ábrája

3. táblázat: A Mallik Field tároló rétegfizikai paramétereit

Terület	A réteg mélysége	Átlagos porozitás	Gázhidrát telítettség %	Permeabilitás (hidrát nélkül) mD	Permeabilitás (hidráttal töltve) mD
A	892-930	32-38	~0,8	100-1000	0,1
B	942-993	30-40	0,4-0,8	1	0,01-0,1
C	1070-1107	30-40	0,8-0,9	1	0,01-0,1

- A gázhidrátból termálisan kiváltott disszociáció mezőbeli (réteg)vizsgálati adatainak analizise.
- A gázhidrát termelést kutató fúrásban egy numerikus modell kalibrálása és érvényesítése.
- A gázhidrát magatartását és disszociációját leíró fontosabb paraméterek meghatározása.

Összes kitermelt metán: 500 m³/120 óra (14. ábra).



14. ábra: A fúrásból kapott termelés kumulatív diagramja

- Az ebből a tanulmányból levonható következtetések:
1. Az inverz modellezés (history matching) segítségével lehetséges numerikusan reprodukálni (match) a Mallik 5L-38 metángáz termelő kutató fúrás rétegvizsgálatának folyamán megfigyelt gáztermelést egy hihető disszociáció szcenárió kifejlesztésével.
 2. A kalibrált paraméterek jól egyeztek az irodalmi értékekkel és a szimulált gáz és gázhidrát telítettség eloszlás a termális teszt végén egyezik a lyukgeofizikai adatokkal. Ez az egyezés bizonyítja a modell érvényességét.

3. Az adatok interpretálásában és a hosszú távú termelési szcenáriók kutatásában óvatosságra van szükség (a limitált adatgyűjtési periódus miatt).
4. Az olyan 3. típusú gázhidrát-képződmény, mint ami a Mallik 5L-38 kutató fúrásban van, tisztán termális serkentés vagy nyomáscsökkentés segítségével egy konvencionális kút konfigurációban csak csekély termelésnövekedést eredményez. A nyomáscsökkentés és termális serkentés kombinációja lehet a legígéretesebb termeltetési stratégia.
5. Innovatív megközelítés lesz szükséges a 3. típusú hidrát üledékek gazdaságos termeltetéséhez.

Messoyakha field, Szibéria

A Messoyakha gázmező a Ny-Szibériai Medence északi részén fekszik a Tajmir Dolgano-Nyenyec területén, ahol sok nagy mező van, és ahol a gázhidrátok jelenlétét dokumentálták. A Messoyakha gázmező gyakran úgy szerepel, mint az in-situ gázhidrát termelés példája.

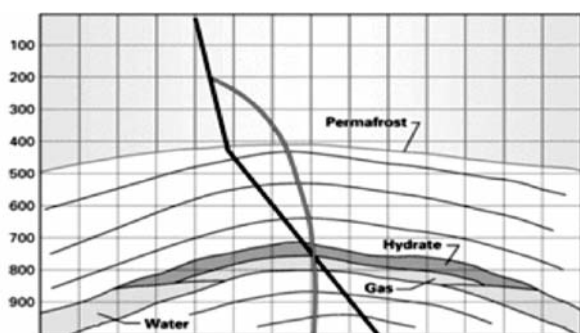
Ellentmondásos adatok vannak arra, hogy vajon jelenleg a gázhidrátokat termeltetik-e.

Megjegyezzük, hogy a hidrát réteg 3-400 m-rel a permafrost alatt helyezkedik el, és a közbenső rész nincs átfagyva.

4. táblázat: A Messoyakha gázhidrát tároló rétegfizikai paramétereit

A tároló vastagsága	84 m
Porozitás	16-38% (átlag 25%)
Maradék víztelítettség	29-50% (átlag 40%)
A hidrát tároló kezdeti rétegnomása	7,8 MPa
A hidrát tároló hőmérséklete	281-285°K
A hidrát tároló vizének szalinitása	<1,5 wt%
A szabad gáz összetétele	98,6% CH ₄ , 0,1% C ₂ H ₆ , 0,1% C ₃ H ₈ , 0,5% CO ₂ , 0,7% N ₂

1969-ben a Messoyakha-Dudinka-Norilsk földgázvezetékét fektették le a Tajmir Autonóm Körzetben. A Messoyakha mezőt 1970-ben állították termelésbe és 1978-ig termeltették. A termelés mennyisége nagyon lecsökkent 1980-ban a nyári termeléssel megszakításal, de napjainkig tart. A kezdeti hozammal termeltetés alatt a rétegnomás a tárolóban nem csökkent olyan gyorsan, mint várható volt, és 2 MPa (20 atm)-val növekedett, amikor a mezőt lezárták 1978-80 között. Az olajmérnökök és geológusok rámutatnak arra, hogy az 1980 utáni termelés és a nyomás emelkedése a gázhidrát-beáramlás bizonyítéka a tároló formációba.



15. ábra: A Messoyakha mező sematikus földtani szelvénye

Összefoglalás

A metánklatrát javasolt definíciója: A metánklatrát metánból és vízből álló molekuláris komplex, csak szilárd halmazállapotban ismert, meghatározott termodinamikai feltételek mellett. Három kristálytani módozata ismert. A molekulák meghatározott kristálytani szerkezetben helyezkednek el, ahol a dodekaéder klatrát kalickát a vízmolekulák alkotják, amelyben mint egy csapdában metán és egyéb (nemesgáz, nitrogén stb.) molekula helyezkedik / helyezkedhet el vagy a csapda üres. A metánklatrát csak meghatározott termodinamikai határok között stabil, a feltételek megszűnése/változása esetén disszociál és metánra és tiszta vízre esik szét. Tapasztalati képlete (nem sztöchiometrikus): $4\text{CH}_4 \times 23\text{H}_2\text{O}$. Sűrűsége 42 bar nyomáson és 5 °C hőmérsékleten 0,9 g/cm³.

A klatrát képződése, stabilizálódása és disszociációjának folyamatai jelentős változásokhoz vezethetnek a folyamatok környezetében:

1. A tengervízben képződő klatrát a környezetében növelheti a víz szalinitását. A képződő klatrát sűrűsége kisebb mint a sós vízé, ezért a felszínre emelkedik, miközben disszociál. A képződő metán növeli a klimatikus hatást, a víz viszont csökkenti a környezeti víz szalinitását.
2. A konszolidálatlan üledékekben kialakult metánklatrát a környezet termodinamikai viszonyai (P, T) változásának hatására disszociál, és először megemeli az üledék felszínét (pingo képződés, moundok), majd azt áttörve a gáz a felszínre áramlik.
3. A mélyebb rétegekben vagy szabadgáz telepekben képződött és stabilizálódott klatrát a mélyebb rétegekben vagy gáztelepekben hosszabb ideig megmarad. A geotermikus felmelegedés hatására a kiváló gáz túlnyomást okozhat.
4. A gáz kitermelésekor a megmaradt klatrát disszociál és a gázzal együtt víztermeléshez vezet (kondenzvíz). A gáztermelés következtében fellépő termodinamikai változások hatására a metán és a víz redisszociál és újra metánklatrát képződik, dugulást okozva a csővezetékben.

Az agyagásványokba települt metánklatrát a legújabb laboratóriumi kutatások szerint a smektit csoport tagjaival (montmorillonit és nontronit) agyagásvány

metánhidrát komplex (MMH és NMH) kialakulásához vezethet. Ez a kérdés meghaladja ennek a cikknek a kereteit, ezért ezzel a későbbiekben külön kívánunk foglalkozni.

Köszönetnyilvánítás

Elsősorban köszönettel tartozom *Bánhidi István* okl. olajmérnök és okl. matematikus barátomnak és kollégámnak, aki felhívta a figyelmemet a metánhidrát/klatrát-ra, és akivel ezt a munkát közösen, minden mondatát egymással megvitatva készítettük. Köszönet *dr. Nemes László* vegyészmérnöknek, aki a rendelkezésünkre bocsátotta azt a hatalmas mennyiségű irodalmat, amelyet a cikkéhez összegyűjtött. Ugyancsak köszönettel tartozom *dr. Szalay Árpádnak* és *dr. Unger Zoltánnak*, akik az általuk írt cikkeket a rendelkezésemre bocsátották. Továbbá munkánkhoz segítséget nyújtottak mindazok, akik akárcsak egy-egy telefonszámmal hozzájárultak ahhoz, hogy előreléphessünk. Köszönet az MTA Szerves Geokémiai Kutatócsoportnak és az OMBKE Budapesti Csoportnak, hogy immár két alkalommal lehetővé tették ennek a prezentációnak a bemutatását.

IRODALOM

- Wikipédia angol és magyar nyelvű változat (Internet)
- Frozen Heat, Global Outlook on Methan Hydrates, UNEP, Volume One, Frozen Heat, Volume Two, Guest Editors: William Waite, Ray Boswell, Scott Dallimore
- Dr. Nemes László*: A metánhidrát sztori. Kémiai panorama 2015/2/14.
- Methane Hydrates and the Future of Natural Gas Carolyn Ruppel Gas Hydrates Project U.S. Geological Survey, Woods Hole, MA
- Gas Hydrates in Marine Sediments, Lessons from Scientific Ocean Drilling, by *Anne M. Trehu, Carolyn Ruppel, Melanie Holland, Gerald R. Dickens, Marta E. Torres, Timothy S. Collett, David Goldberg, Michael Ridel, Peter Schulteiss*. Oceanography Vol. 19, No. 4, Dec. 2006.
- Why did gas hydrates melt at the end of the last ice age? GEOMAR researchers find links between sedimentation and methane seeps on the seafloor off the coast of Norway. February 12, 2018 Source: Helmholtz Centre for Ocean Research Kiel (GEOMAR)
- Domes of frozen methane may be warning signs for new blow-outs June 5, 2017, CAGE
- High concentrations of methane plumes found rising from the floor of the East Siberian Arctic Ocean and along the US Atlantic Coast. By Janet Kimantas Dec 2014 | Water 40.5
- „Like champagne bottles being opened” Scientists document an ancient Arctic methane explosion. The Washington Post June 1, 2017
- Exploitation in Messoyakha gas field is the first industrial

trial in the world to get natural gas from hydrate in a permafrost region. Information about this gas reservoir was collected by *Makogon*

Hydrates of natural gas Yuri F. Makogon Texas A&M University, College Station, USA, January 1974.

Geological Survey of Canada (*Kirk G. Osadetz, Zhuoheng Chen*): A re-evaluation of Beaufort Sea-Mackenzie Delta basin gas hydrate resource potential: petroleum system approaches to non-conventional gas resource appraisal and geologically-sourced methane flux Bulletin of Canadian Petroleum Geology, vol. 58, no. 1 (March, 2010), P. 56-71

Timothy S. Collett, U.S. Geological Survey, Denver, Colorado, USA, *Gabriel D. Ginsburg*: Gas Hydrates in the Messoyakha Gas Field of the West Siberian Basin— A Re-Examination of the Geologic Evidence, VNII Okeangeologia, St. Petersburg, Russia

Lasse Amundsen, Martin Landr: Gas Hydrates – Part I: Burning Ice, in Vol. 9, No. 3 - 2012

Bei Liu, Qing Yuan, Ke-Hua Su, Xin Yang, Ben-Cheng Wu, Chang-Yu Sun, Guang-Jin Chen: Experimental

Simulation of the Exploitation of Natural Gas Hydrate

Moridis, G.J. Collett T.S., Dallimore S.R., Inoue T., Mroz T.: A gázhidrát disszociáció termális vizsgálatának analízise és értelmezése a JAPEX/JNOC/GSC et al. Mallik 5L-38 gázhidrát-termelési kutató fúrásban.

Mackenzie Delta, Northwest Territories Canada (*ed*) *S.R. Dallimore, T.S. Collett*: Scientific Results from Mallik 2002 Gas Hydrate Research Well Program, Geological Survey of Canada, Bulletin, 585 p.

Bánhidi István: Hidrát-képződési folyamatok fizikai-kémiai vonatkozásai, a gázhidrátok PVT tulajdonságainak bemutatása különös tekintettel a nagy nyomású és nagy hőmérsékletű (HTHP) rendszerekben alkalmazott technológiákra. In: A Miskolci Egyetem AFKI: A földi energiaforrások hasznosításához kapcsolódó hatékonyságnövelő mérnöki eljárások fejlesztése című GINOP - 2.3.2.-15- 2016 - 00010 azonosító projekt a Nagy hatékonyságú hozamnövelő rétegkezelési eljárások kutatása és fejlesztése

Demény Attila: Stabil izotóp geokémia. (Magyar Kémiai Folyóirat, 109-110. évfolyam, 4. szám, 2004. december).

VALCZ GYULA okl. geológus 1968-ban az ELTE geológus szakán végzett. 1968-2003-ig az OKGT-ben ill. MOL-ban geológus mérnök beosztásban dolgozott: 1988-ig Orosházán és Szegeden főgeológus-helyettes, 2003-ig OKGT/MOL központban főmunkatárs, közben Szíriában és Jemenben fűrési geológus volt. 2005-2008-ban a TXM cég fűrési főgeológusa, jelenleg nyugdíjas.

Dr. Lakatos István kitüntetése

A Society of Petroleum Engineers (SPE – Olajmérnökök Egyesülete) 2019. szeptember 30-án az éves konferenciáján Calgaryban (Kanada) „Distinguished Member Award” díjjal (Kiemelkedő/kiváló Tag) tüntette ki *dr. Lakatos Istvánt*, a Miskolci Egyetem kutatóprofesszorát, az MTA rendes tagját sok évi ipari, kutató és oktató munkájáért, szakirodalmi és egyesületi tevékenységéért.

Kitüntetett tagtársunknak tisztelettel gratulálunk, jó egészséget, további sikereket kívánunk! *Szerkesztőség*

Akadémiai székfoglaló

2019. szeptember 17-én zsűfólasig megtelt a MTA Székház Nagyterme Szarka László geofizikus (szül. 1954) akadémiai székfoglalóján, melyen a BDSZ is meghívásra képviseltette magát. *Szarka László* 2013-ban lett az MTA levelező, 2019-ben rendes tagja.

A székfoglaló „Föld és ember” címen hangzott el. Fő mondanivalója az volt, hogy a környezettudomány, a természeti világ ésszerű védelme kevesebb politikai és ideológiai megközelítést, inkább helyes természetierőforrás-gazdálkodást, alapos természettudományos műveltséget és – mindekelőtt – józan ítélőképességet kíván.

Dr. Horn János

Jármai Gábor kitüntetése

Jármai Gábor okl. olajmérnök, az OMBKE KFVSz Budapesti Helyi Szervezetének elnöke a Sárváron szeptember 21-én tartott 50. Nemzetközi Gázkonferencián „A Magyar Gáziparért 2019” kitüntetést vehette át a gáztermelés és -előkészítés területén sok éven át végzett eredményes munkájáért.

Kitüntetéséhez gratulálunk, jó egészséget, további sikereket kívánunk!

Szerkesztőség

Ausztrália a világ legnagyobb LNG-termelője

A Rystad Energy friss elemzése szerint Ausztrália a világ legnagyobb LNG-termelőjévé válhat, és ezt a címet valószínűleg 2024-ig meg is őrzi, amikor is Katar várhatóan visszakerül vezető pozícióját. A következő két évben hét, jelenleg engedélyezés alatt lévő ausztrál LNG-projekt is elindulhat, melyek összesen 30 millió tonnával növelhetik meg az ország LNG-előállító kapacitását (ez visszagázosított értéken körülbelül 41 milliárd m³ földgáz).

Katar 2017-ben feloldotta a világ legnagyobb földgázme-

zőjeként számon tartott Északi-mező fejlesztési moratóriumát, amivel újabb 33 millió tonna LNG előállítására lehet képes, melyek a 2020-as évek közepére érhetik el a csúcstermelésüket. (*Natural Gas World*, 2019. június 4.)

Az Északi Áramlat 2 gázvezeték 60%-os

A Nord Stream 2 AG az Északi Áramlat 2 gázvezetéknek már 58,7 százalékát (1441 kilométert) megépítette – közölte a Gazprom.

(*Ria Novosti* 2019. június 17.)

Kőrösi Tamás