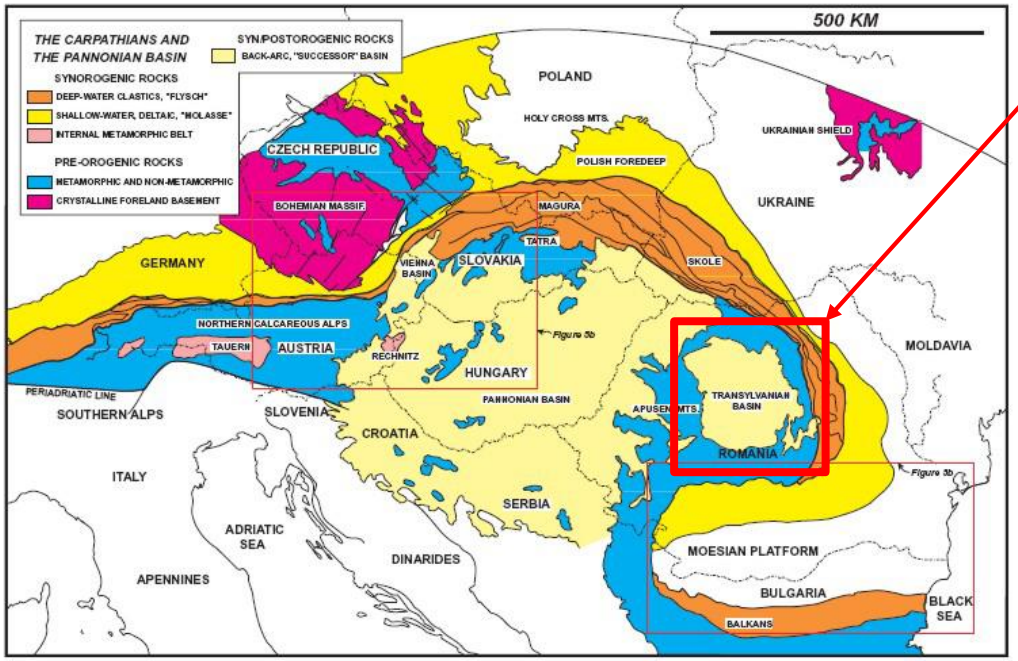
A metánhidrát szerepe az Erdélyi-medence gázainak képződésében

UNGER Zoltán, LeCLAIR David, GYŐRFI István

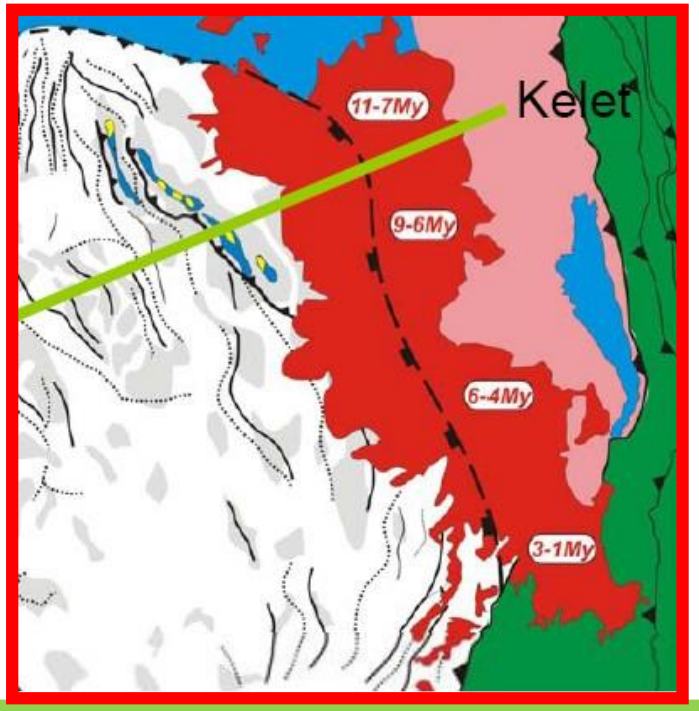
ELTE – Savaria Campus - O&GD Central Kft. - RomGaz

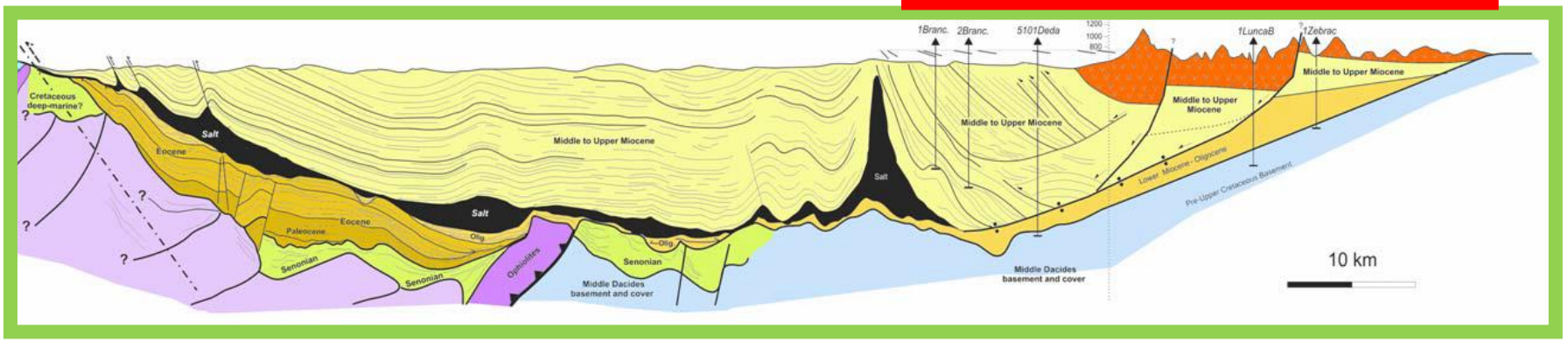
Szombathely – Budapest – Marosvásárhely

Erdélyi - medence



Krézsek&Bally 2008; Krézsek 2010





A só és a metán keletkezése az EM

A sónak két képződési modelljét ismerjük:

1. A klasszikus evaporáció *(Achenius, i.e. Kara Bugas bay)*

2. Mély tengeri anoxikus sós tavak/medencék *(2018 Unger&LeClair)*

Az EM biogén eredetű metánja szintén két forrásból származik:

1. A medence üledékek szerves anyagának bakteriális bomlása

2. A mélytengeri anoxikus sós tavak

(membrán polarizáció, kritikus micella koncentráció: koaguláció flokuláció, fordított ozmózis, bakteriális metánképződés stb.)

A só és a metán keletkezése az EM

Mélytengeri anoxikus sós tavak

[**flokkuláció** | **polarizáció** | **feszültség** | **ozmózis** | **szűrés** | **forró pontok**]

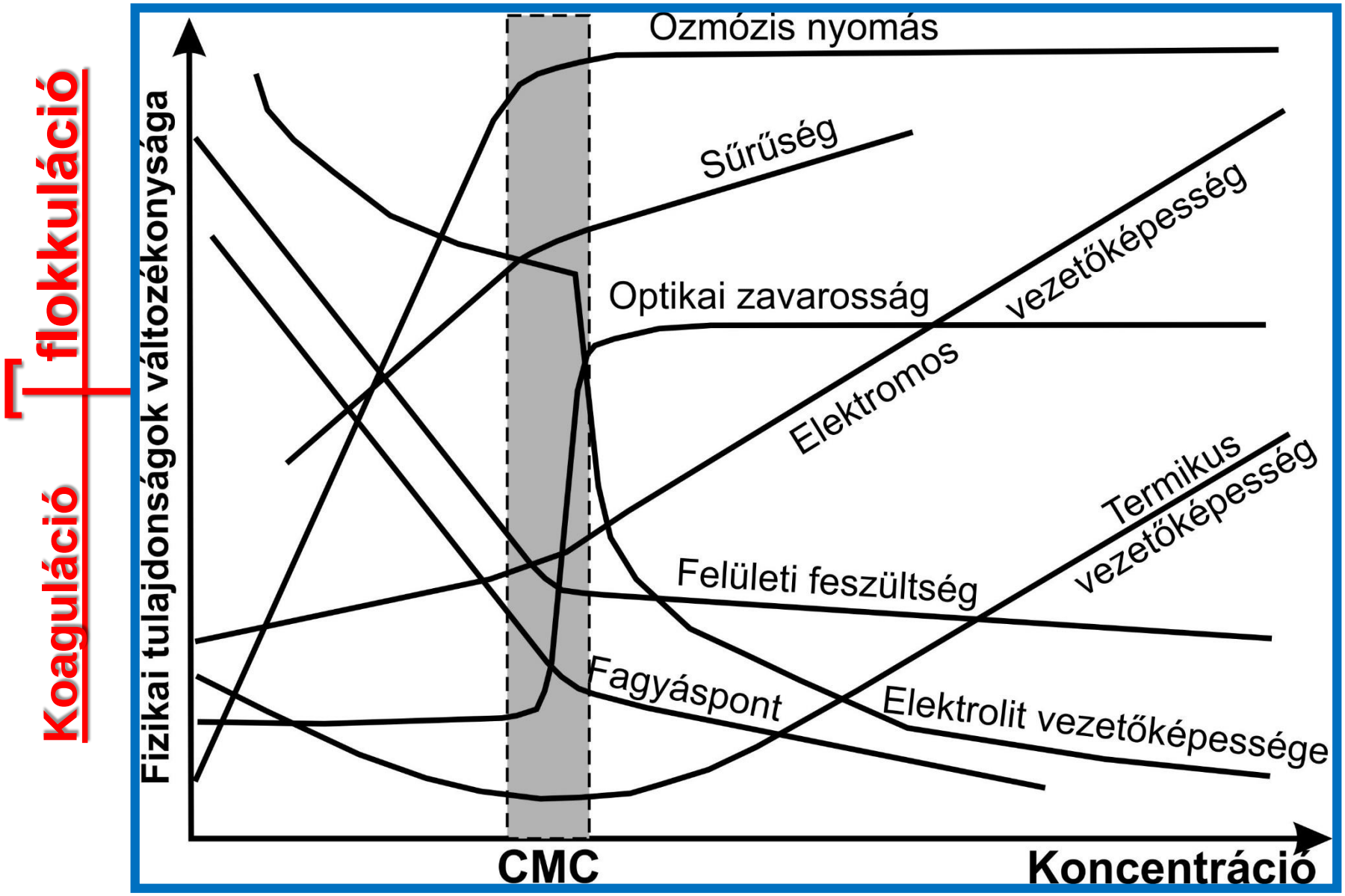
SÓ & CH_4

[**Koagulációs** | **Membrán** | **Felületi** | **Fordított** | **Membrán** | **mirobiológiai** | **Üledékesedési folyamatok** + *túlnyomások* | **dehidratáció gázmentesülés** | **diapír képződés** | **Só kristályosodása**]

medence feltöltődés

Földtani léptékben

A só és a metán keletkezése az EM



A só és a metán keletkezése az EM

Ha a metán mélytengeri anoxikus sós tavakban

képződik Karisiddaiah [2000] és M. Yakimov et.al. [2013] szerint

akkor jelentős mennyiségű csapdázódhatott, ami eléri a

~40 mg/L

Tekintettel, hogy az acetát hasadás: $CH_3–COOH^- = CH_4 + CO_2$

további metán képződik, ami eléri a

~500µmol/L = ~30mg/L mennyiséget;

Összességében az eltemetett mélytengeri sós tavak metán koncentrációja:

~70mg/L

Következésképpen:

A mélytengeri sós tavak <u>másodlagos forrásai</u>

az Erdélyi-medence metán készletének!!!

A metán hidrát

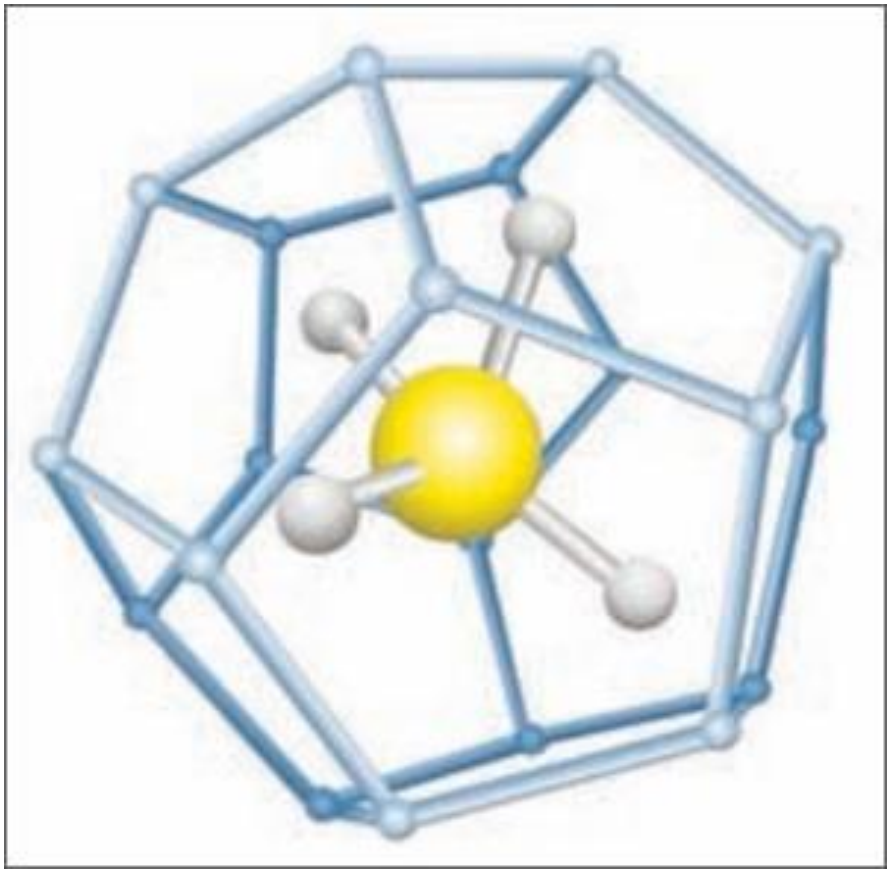
Ismerős az elfagyott gázvezetékekből

A metánhidrátok definíciója

A metánhidrátok lényegében metán klatrátok

A metánhidrátok definíciója

A metánhidrátok lényegében metán klatrátok

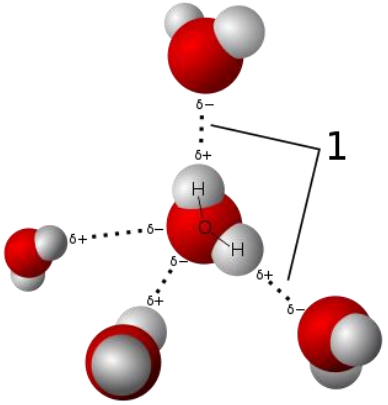


A metán klatrátok

néhány víz molekula által

csapdába ejtett

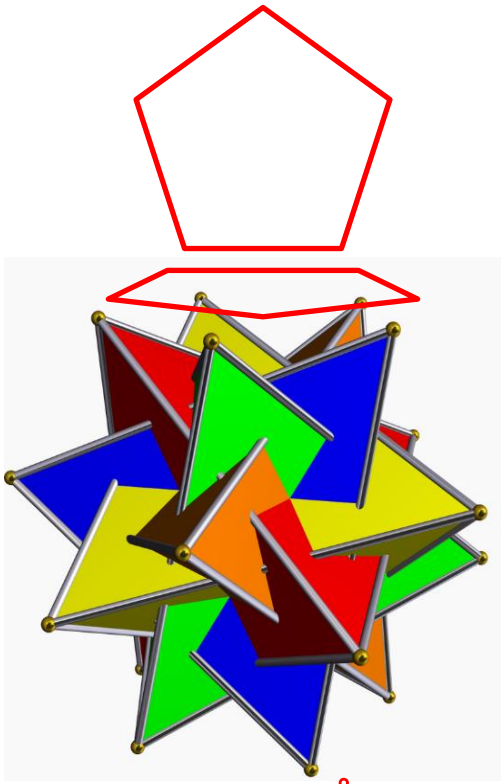
metán molekula

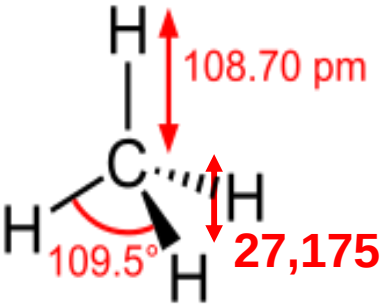


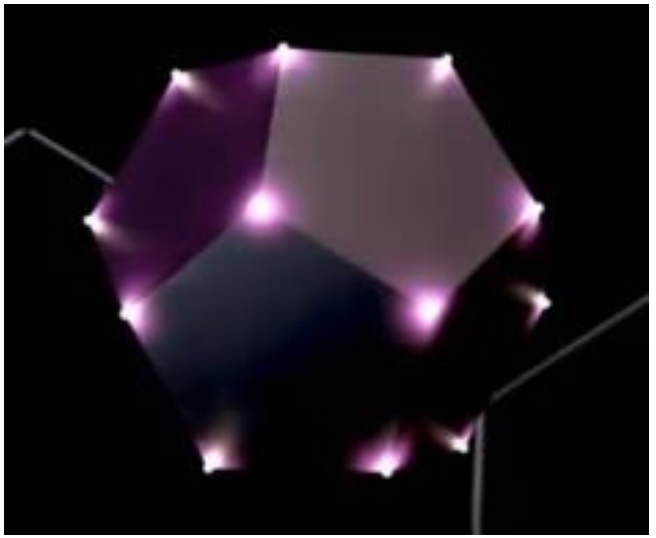
A metánhidrátok definíciója

van der Waals kötés => **Debye hatás: indukált polarizáció**

az víz O_2–je és a metén H_2–je között
(fehér pöttyök az **O_2***)*





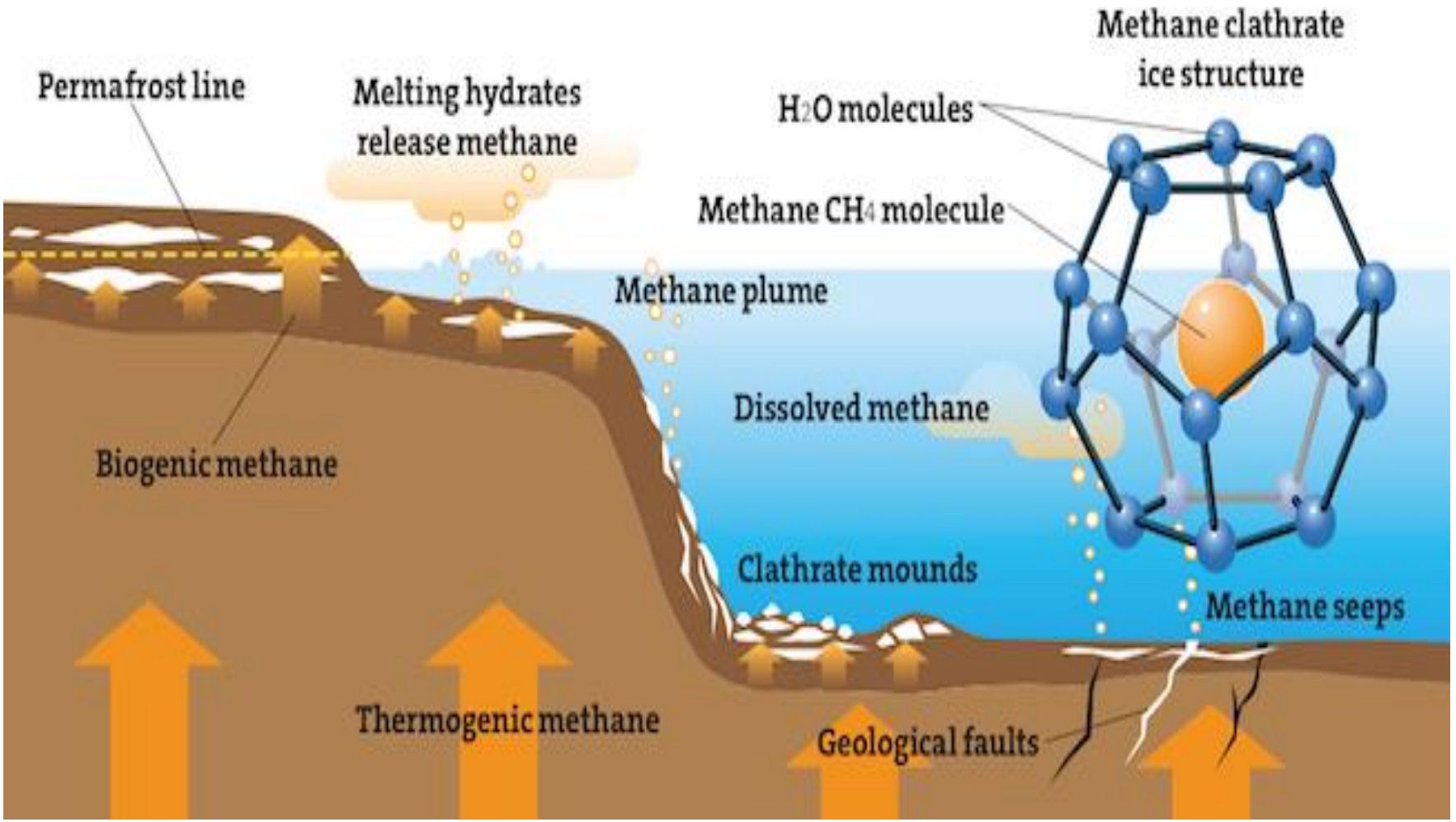


1,087 Å + 0,27175 Å = 1,36 Å

A dodekaéder a CH_4 tetraéder molekulák négy szélső helyzetéből adódik. (lásd: *a négy színezett tertaédert*).

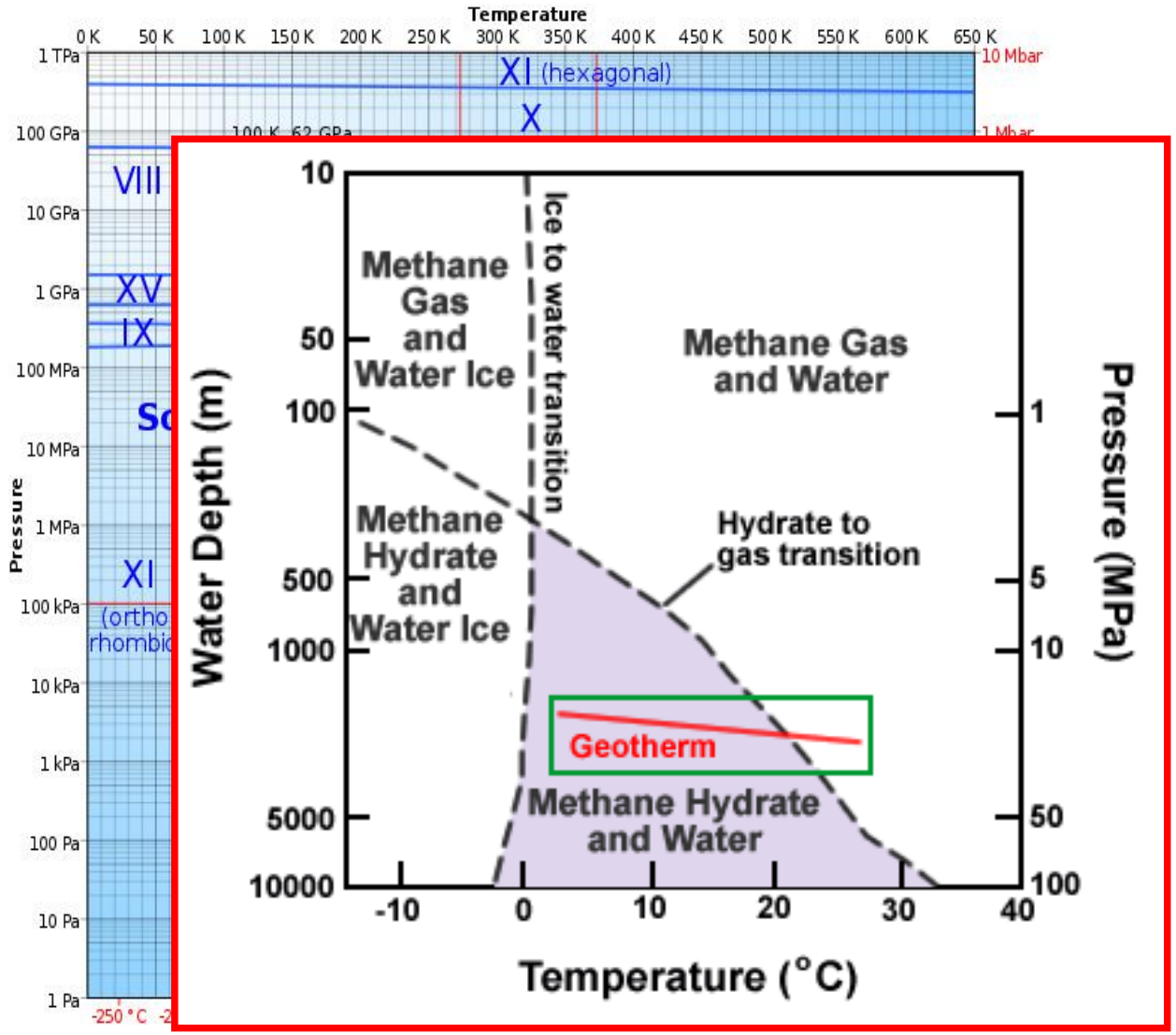
A dodekaéder az a szabályos test, amelynek a legrövidebb oldalához a legnagyobb térfogat tartozik, és **66,5%**-ban kitölti ki a köré írt gömb térfogatát.

A metánhidrát fáciesek



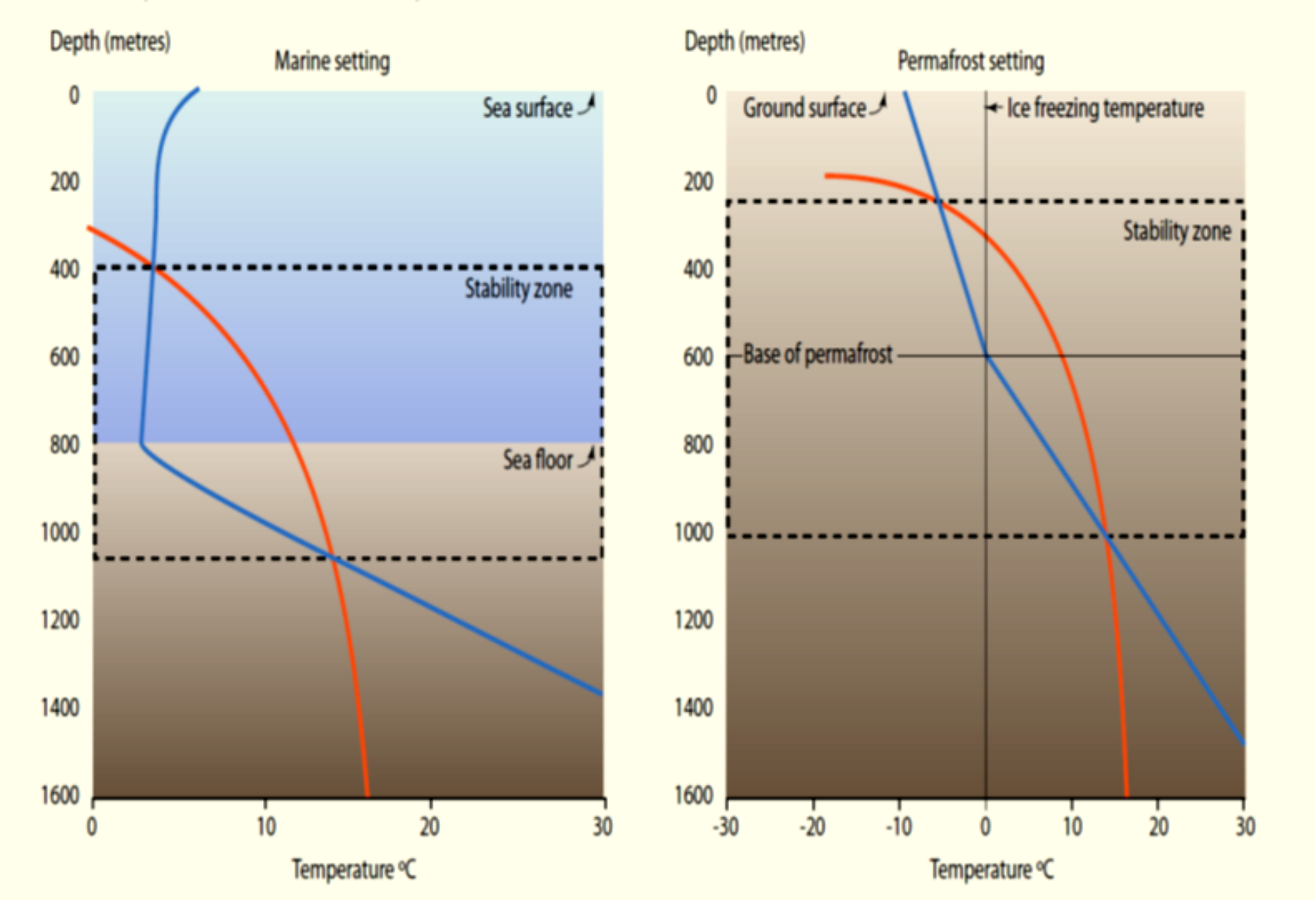
Mindez azért mert ➔

A víz fázisdiagramja



A klatrátok a termodinamika törvényei működésének az eredménye

A klatrátok stabilitási zónái: i.e. GHSZ
(tenger/óceán + permafroszt)



Metán-klatrátok elterjedése a Földön

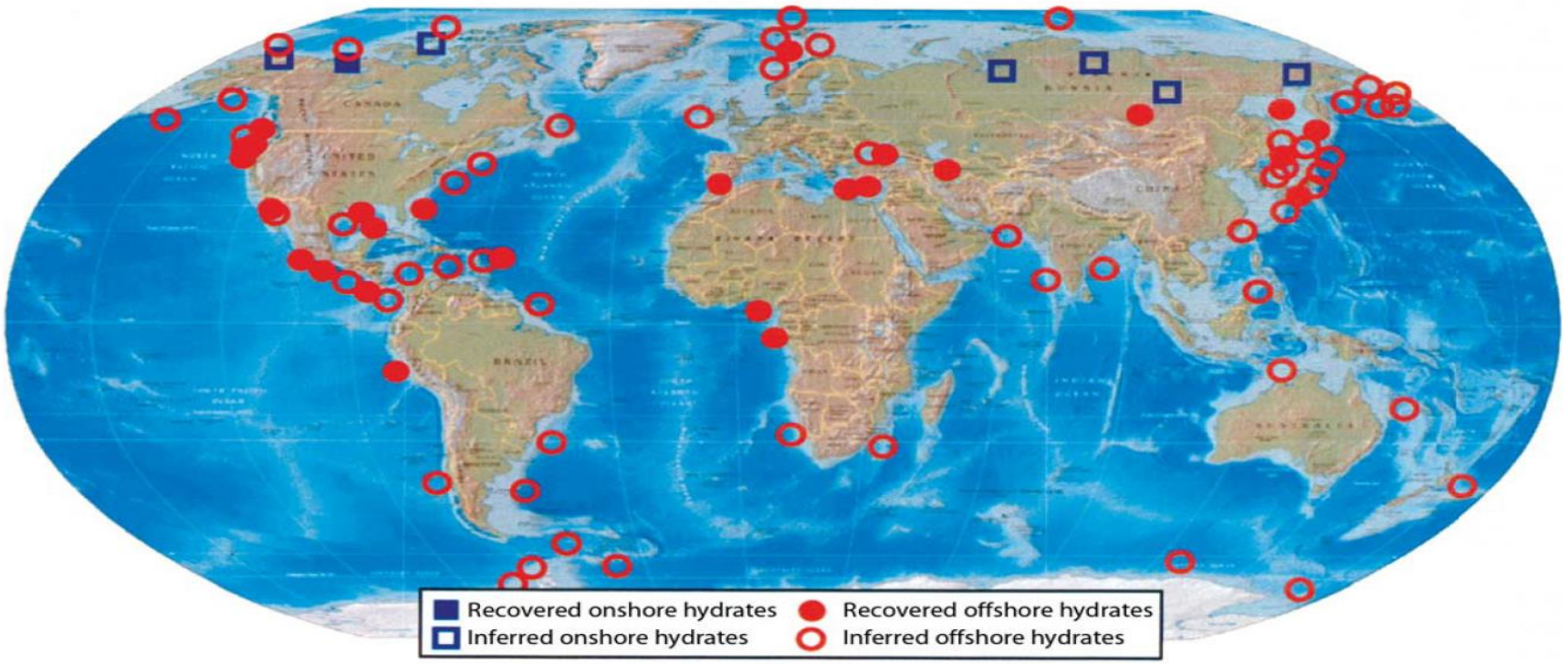


Figure 2. World map with documented and inferred gas hydrate occurrences. Inferred gas hydrate occurrences are based primarily on the presence of a seismic reflection known as the Bottom-Simulating Reflection (BSR), velocity amplitude peculiarities on seismic records, well-log signatures indicative of the presence of gas hydrate, and freshening of pore waters in cores. Samples were recovered using research submersibles, remotely operated vehicles (ROVs), grab samplers, dredges, piston coring, and coring during DSDP, ODP, and IODP operations. Data from Kvenvolden and Lorenson (2001) and updated by Milkov (2005). Reprinted from Doyle et al. (2004).

Metán klatrátok tengeri előfordulása

mélység, vastagság, disszociációs hőmérsékeltek

OFFSHORE GAS-HYDRATE DEPOSITS

Table 1

Location	Water depth, m	Gas-hydrate layers, m	Depth to BSR, m	Pressure drop required for dissociation, bar	Gas-hydrate temperature, °C.
Nankai-1	945	1,141-1,210	1,210	45	11
Mississippi Canyon	1,330	1,365-1,470	—	115	7
Blake Ridge-1	2,790	2,990-3,220	3,220	200	11
Guatemala-2	1,720	1,870-2,120	—	125	9.5
Mexico-1	1,770	1,950-2,170	2,540	125	7
Mexico-3	1,950	2,050-2,212	2,750	130	7.2
Guatemala-3	2,000	2,450-2,500	2,500	27	18
Black Sea	2,020	2,030-2,040	—	160	4.0
Guatemala-1	2,400	2,750-2,800	—	125	15.6
Bush Hill	2,420	2,440-2,480	—	95	4
Japan Sea	2,600	2,600-2,650	2,650	95	17
Mexico-2	2,900	3,000-3,077	3,700	250	5.2
Costa Rica	3,100	3,400-3,439	—	260	10
Blake Ridge-2	3,500	3,600-3,700	3,700	20	22
Peru-Chile-2	3,900	3,950-4,000	4,300	305	10
Nankai-2	4,700	4,800-4,870	—	415	4
Peru-Chile-1	5,070	5,200-5,260	5,700	430	6.5

Note: BSR—bottom-simulating reflector

Metán klatrátok szárazföldön

Jamal-Nyenyec Regió,

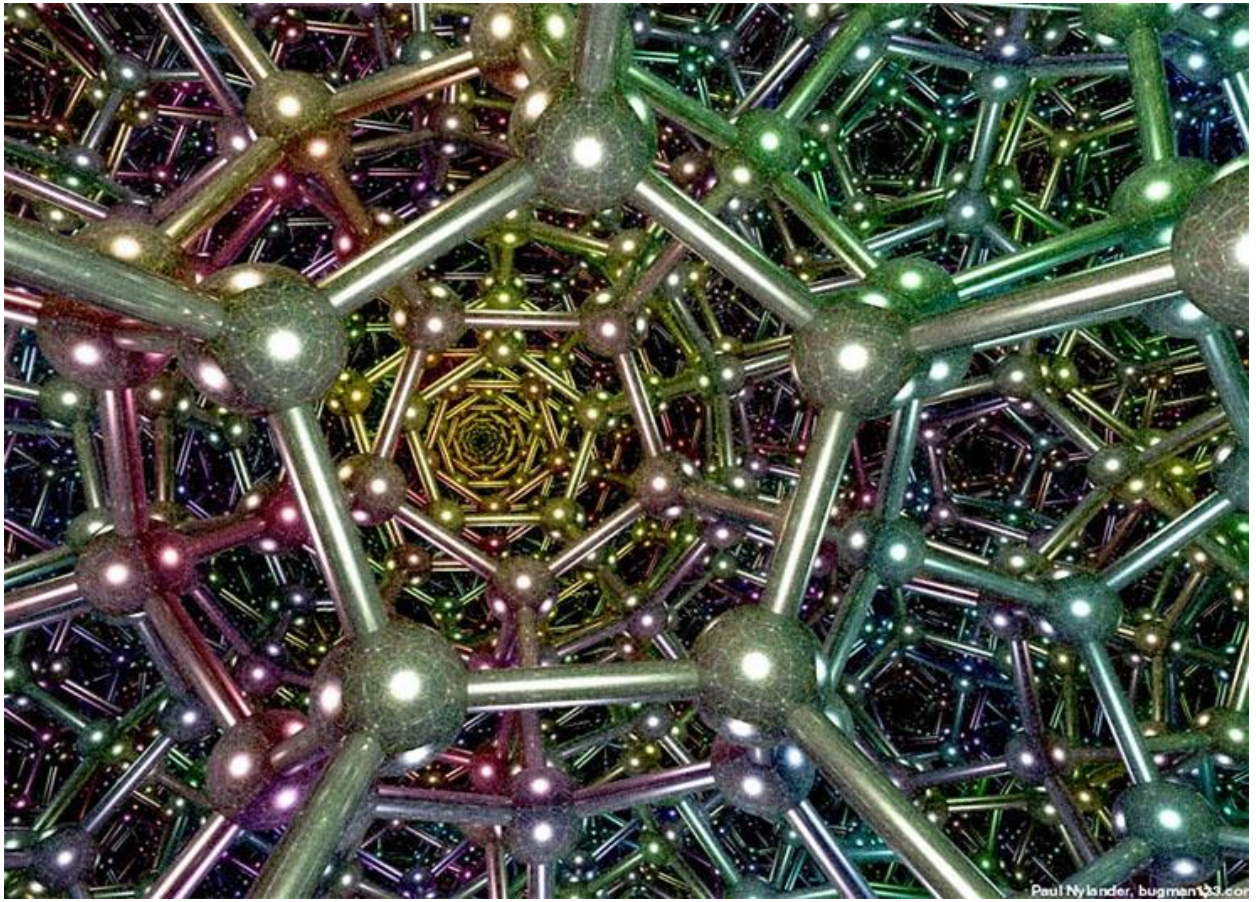
közel

Bovanenkovszkoje gáz mező
(Szibéria)

2016
a **Jamal-** és **Gidan félsziget**
Szibéria

A klatrátok vendég molekulái

Milyen molekulákat csapdázhatnak a klatrátok?



A klatrátok vendég molekulái

A gyakorlatban leginkább előforduló gázhidrátok hidrofób gázok, vagy folyadékok beépülésével jönnek létre a gázmolekula méretétől függően 46, vagy 136 vízmolekulából álló gazdarács szerkezet kialakulásával. (XII. táblázat).

XII. táblázat A gázhidrátok kialakulásának körülményei

beépülő gázok összetétele	kristályos gázhidrát típusa	kialakuló üregek és mérete (nm)	betöltöttsége
Ar, Kr, Xe N_2, O_2 CH_4, PH_3, H_2S	8 M · 46 H_2O	2 pentagondodekaéder 0,58 és 6 tetrakaidekaéder 0,66	teljes
Cl_2, Br_2 C_2H_6 CO_2, SO_2	6 M · 46 H_2O	2 pentagondodekaéder 0,58 és 6 tetrakaidekaéder 0,66	csak a hat tetrakaidekaéder betöltött
$CH_3CH_2CH_3$ $(CH_3)_2CH$, $CFCl_3$	8 M · 136 H_2O	16 pentagondodekaéder 0,58 és	csak a nyolc hexakaidekaéder

A klatrátok vendég molekulái

Ar, Kr, Xe

N_2, O_2

CH_4, PH_3, H_2S

Cl_2, Br_2

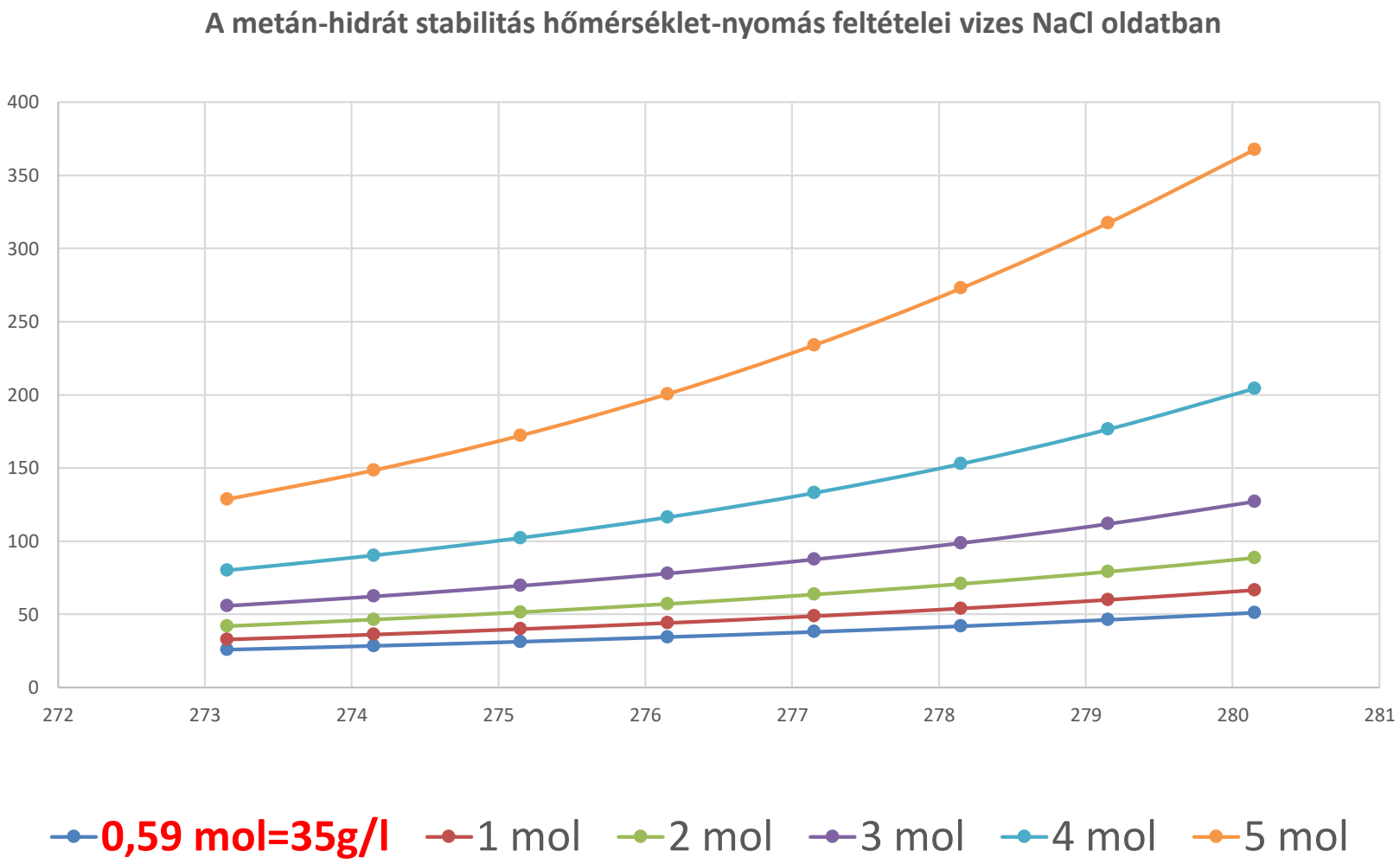
C_2H_6

CO_2, SO_2

$CH_3CH_2CH_3$

$(CH_3)_2CH$, $CFCl_3$

NaCl tartalom fékezi a klatrátok képződését



„Brine”- mélytengeri sós tavak jellemzők:

Napi metán termelés: MPR, um/L/nap (piros vonal)

Table 1 | Average chemical composition of the *Medee* Lake brines. All concentrations in mmol kg^{-1} unless otherwise stated. Reported geochemical values are mean ± 5% (n = 6) obtained during 2010–2012 years unless otherwise stated. Abbreviations used: GB, glycine betaine; MPR, methane production rates; n.d., not determined

Parameters	Brine L1 2,940 m	Brine L2 2,975 m	Brine L3 3,010 m	Brine L4 3,102 m
Density, kg dm^{-3}	1.19	1.21	1.22	1.22
Temperature, °C	14.45	14.73	15.32	15.44
Salinity	304	314	325	345
Na^+	4,022	4,110	4,165	4,178
Cl^-	4,684	4,833	4,830	5,259
Mg^{2+}	603	630	773	788
K^+	331	363	462	471
Ca^{2+}	2.4	2.6	3.0	2.8
SO_4^{2-}	140.4	146	166.9	201
HS^-	0.67	0.93	0.97	1.64
Br^-	49.0	53.3	62.6	65.3
H_3BO_3	1.9	2.0	2.2	2.3
NH_4^+	2.31	2.27	2.45	2.35
Li^+ μmol L^{-1}	149	160	166	163
CH_4 μmol L^{-1}	18.0 ± 3.1	70.3 ± 2.3	24.1 ± 3.3	13.9 ± 1.4
Acetate μmol L^{-1}	132 ± 21	539 ± 42	508 ± 37	n.d.
GB nmol L^{-1}	170 ± 9	n.d.	44 ± 7	0*
MPR, μmol $L^{-1}day^{-1}$	2.1 ± 0.2	3.1 ± 0.4	1.5 ± 0.6	0.5 ± 0.4

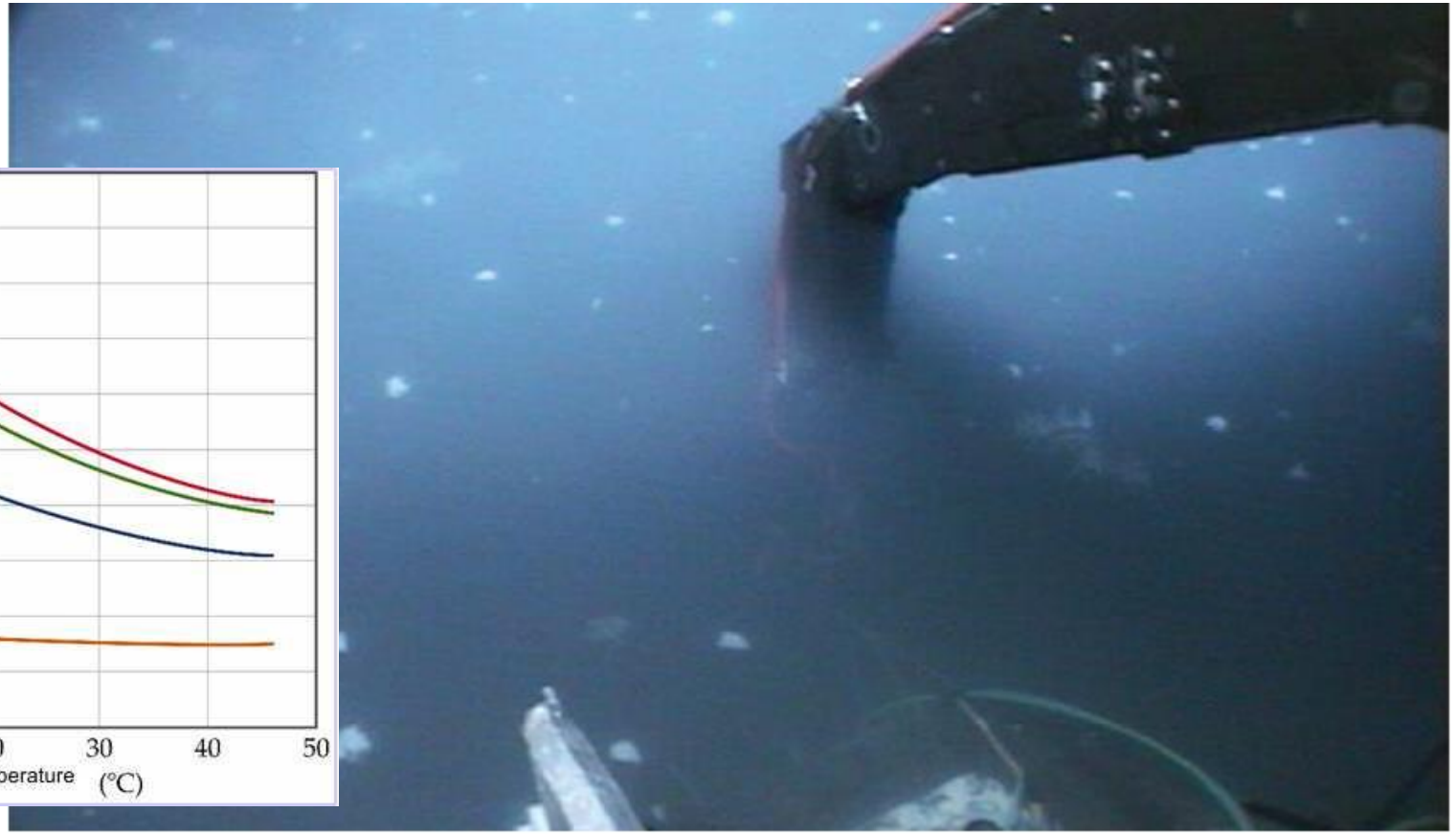
*The values correspond to the glycine betaine concentration found in the sediments collected at the depth of 3,105 m.

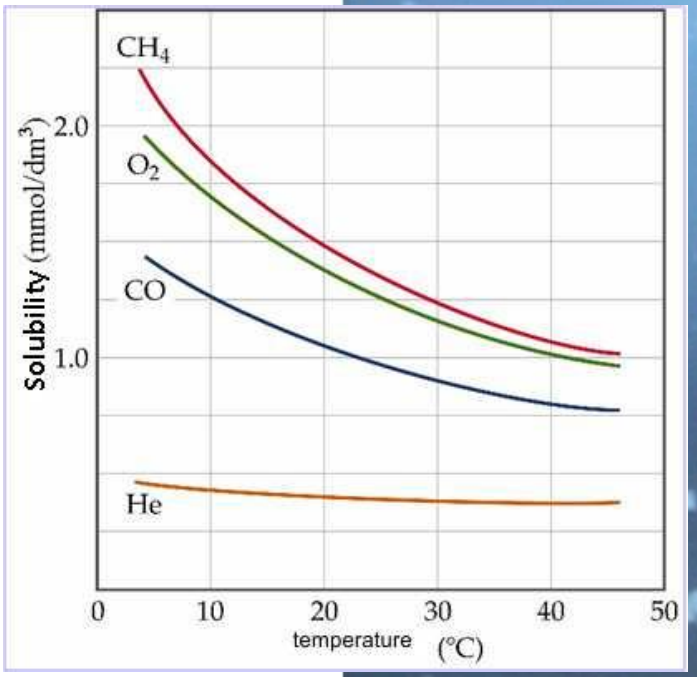
M. Yakimov et.al. [2013]

Napi metán termelés

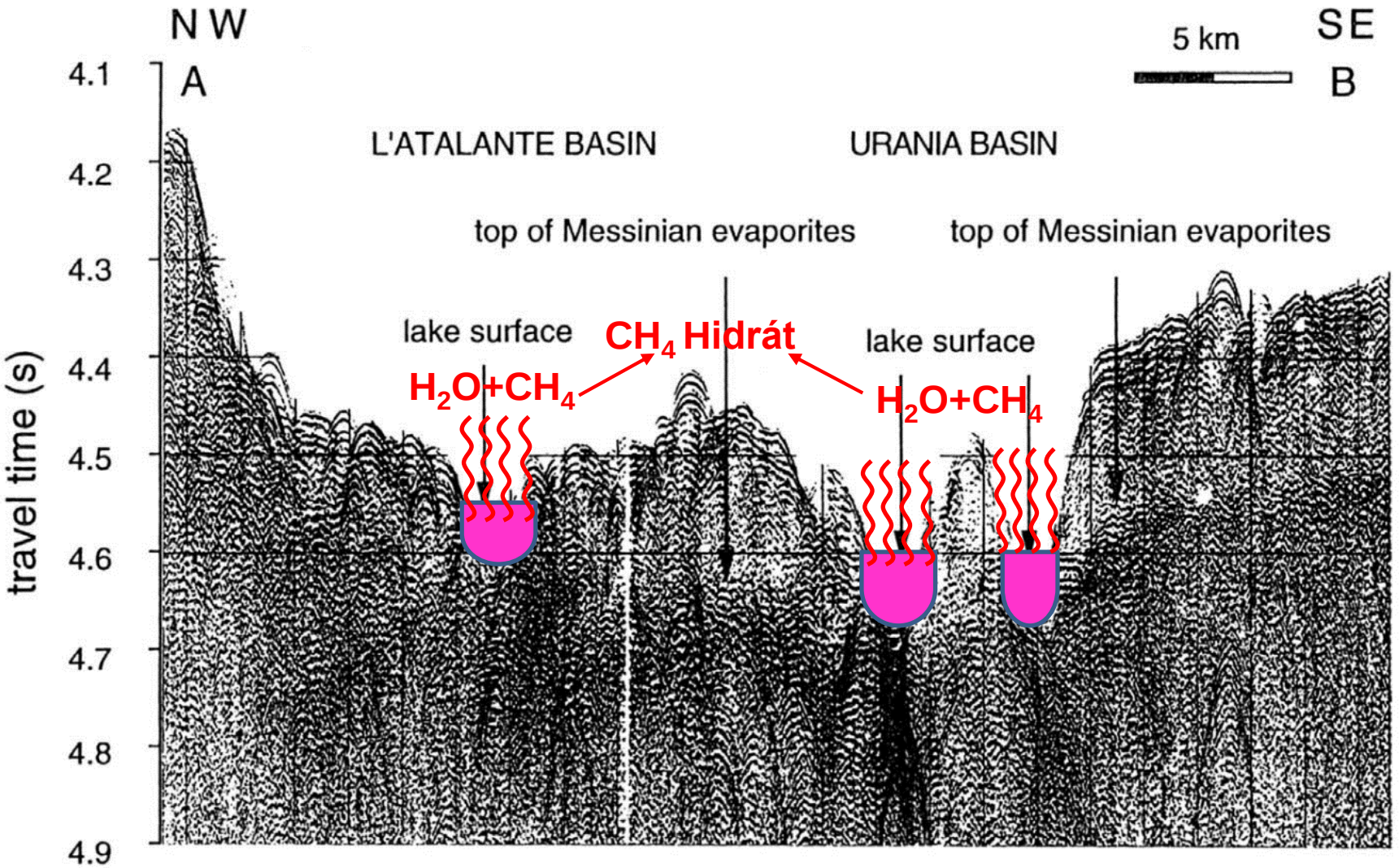
diffuzive metán fluxus 1,1 mol /m^2 /év
advektive metán fluxus eléri a 2 mol /m^2 /év

MEDRIFF Consortium 1995

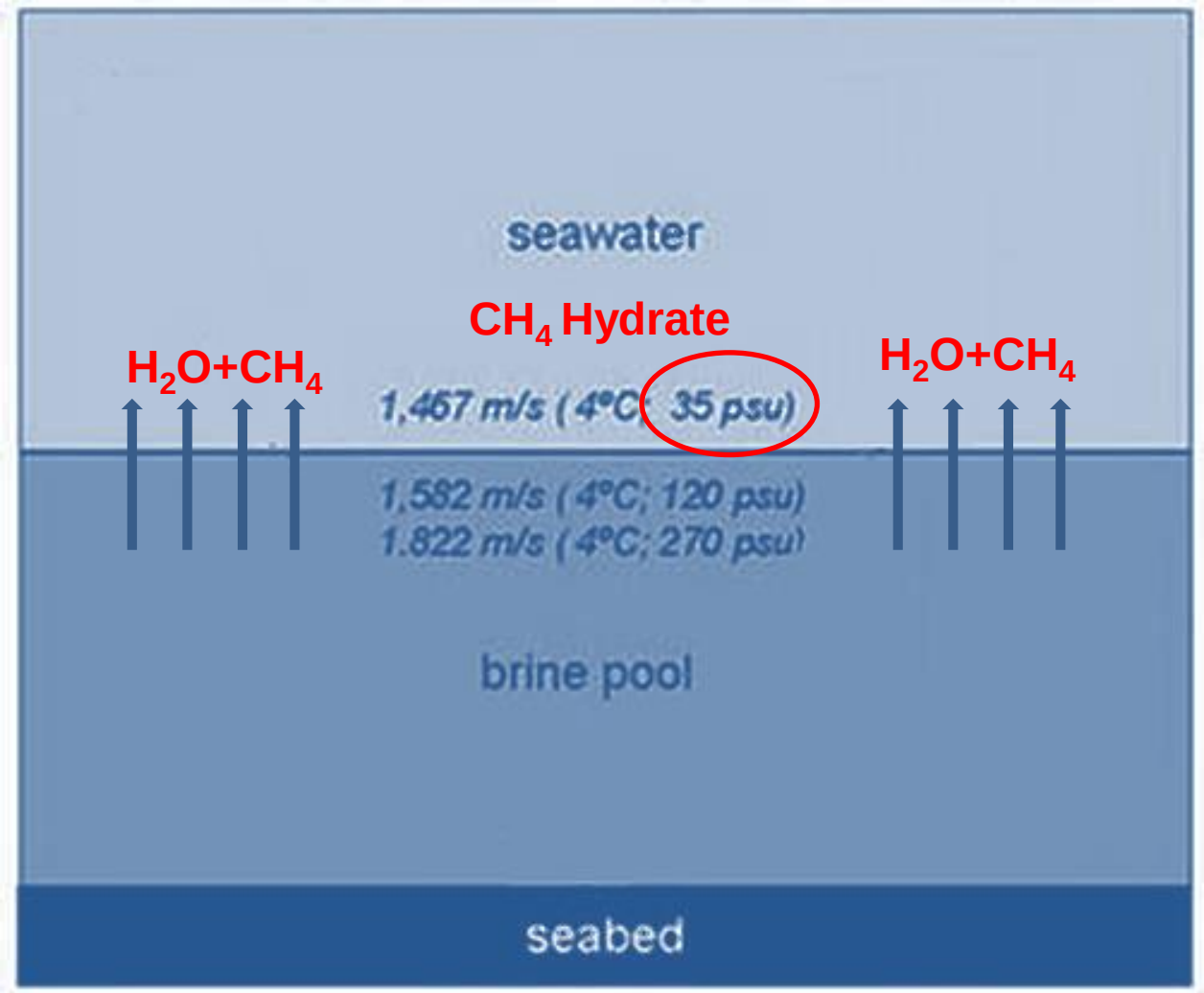




L'Atalante és Urania Medencék, mint jelenkori analógiák az egykori Erdélyi-medencére



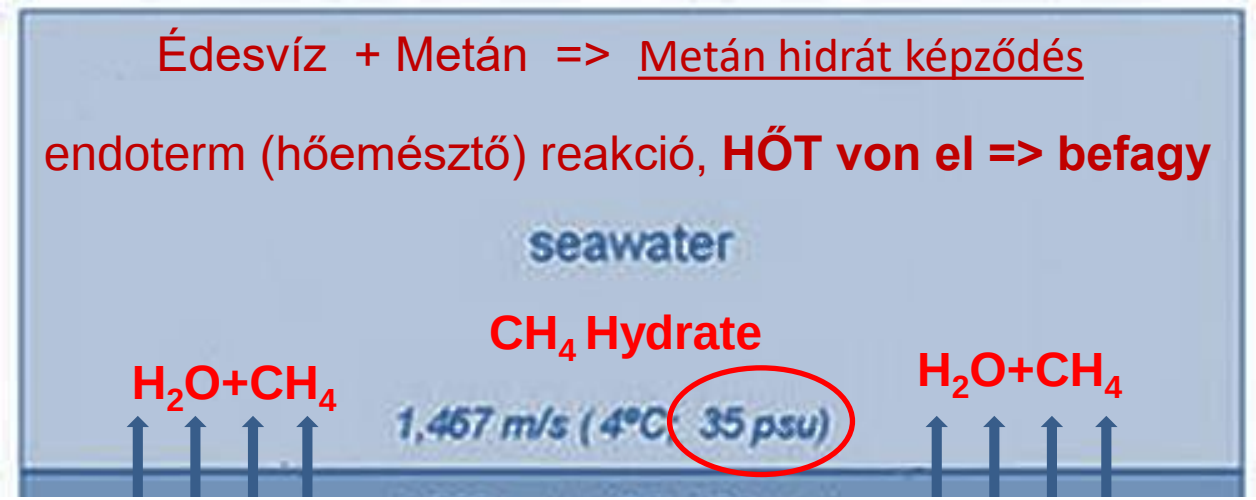
Metán hidrát képződése – elvi ábra



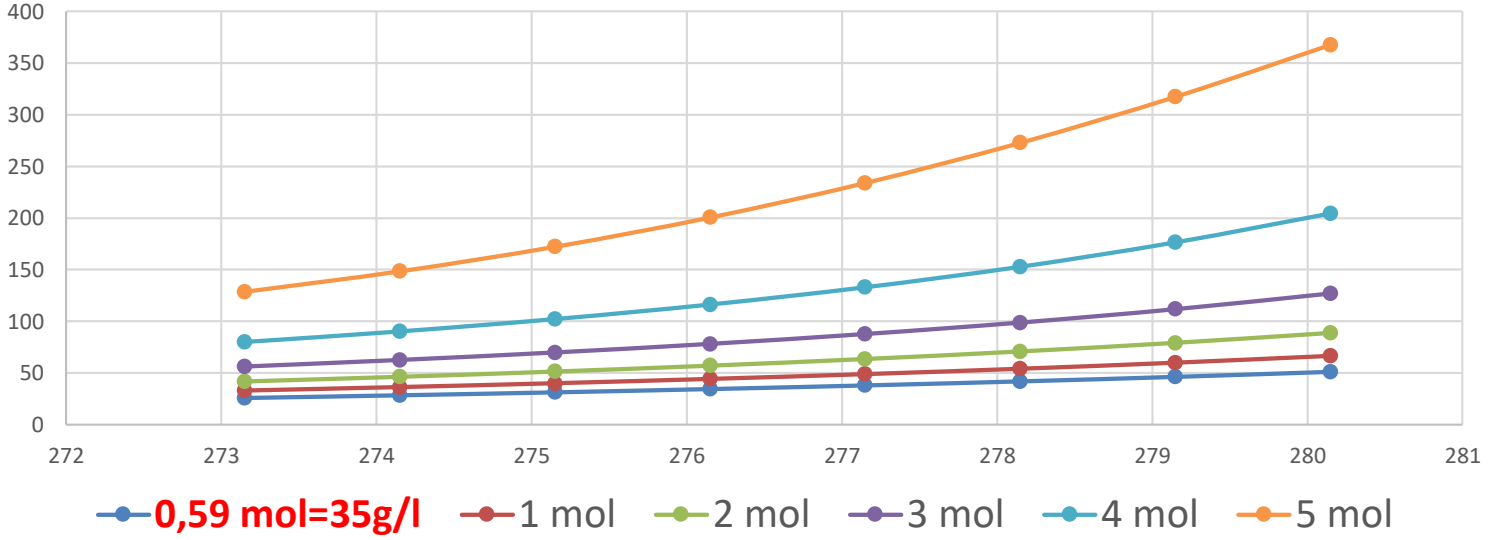
Metán hidrát képződése – elvi ábra

Édesvíz + Metán => Metán hidrát képződés

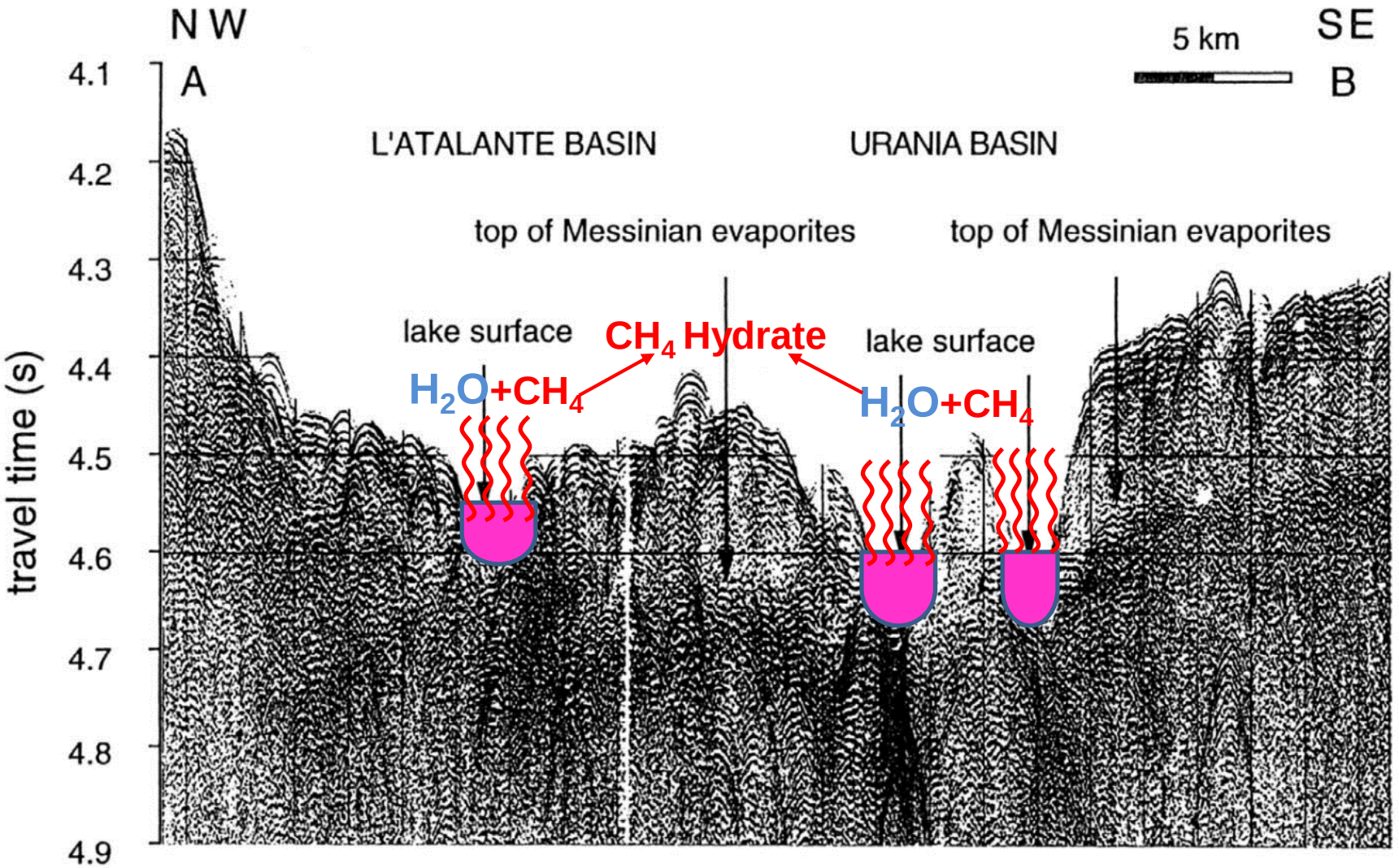
endoterm (hőemésztő) reakció, **HŐT von el => befagy**



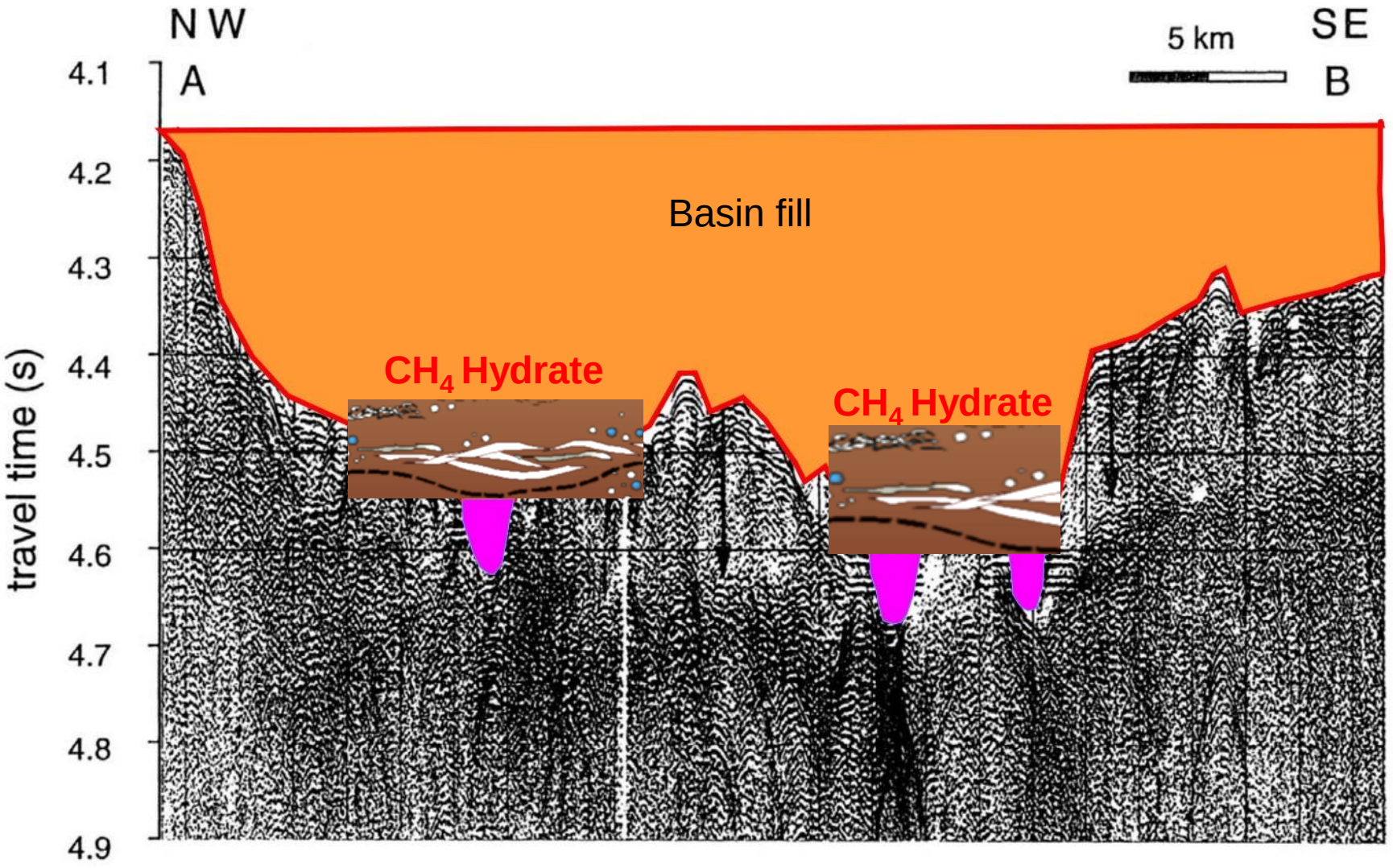
A metán-hidrát stabilitás hőmérséklet-nyomás feltételei vizes NaCl oldatban



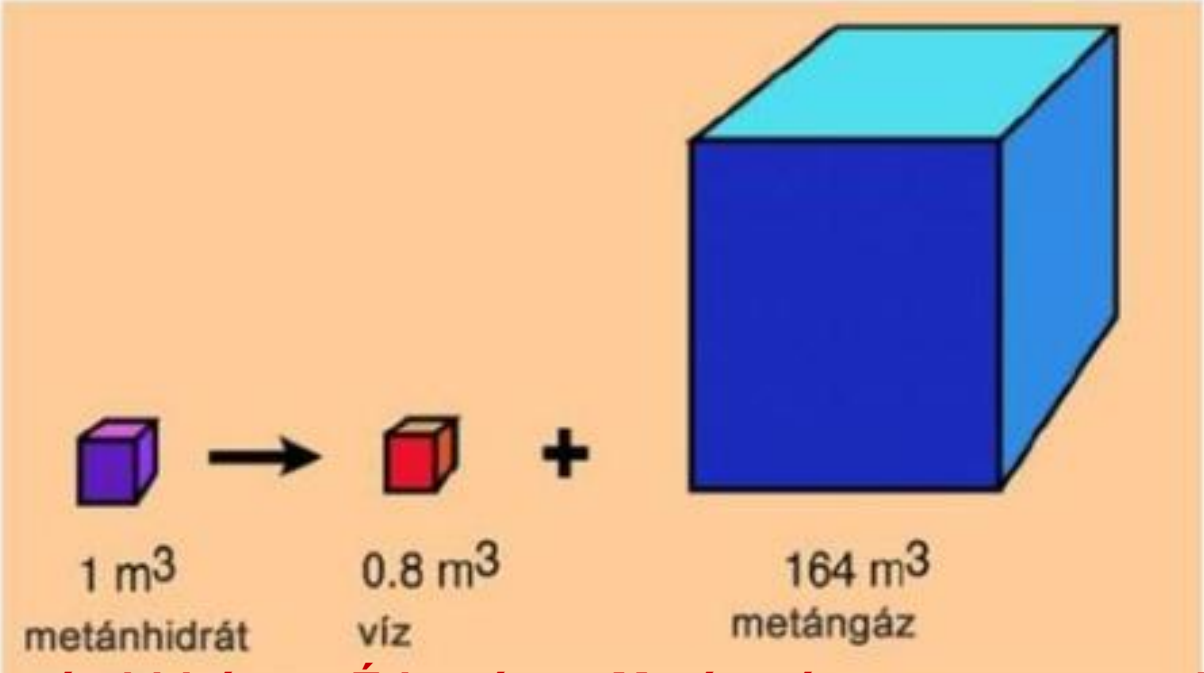
A kilépő H_2O csökkenti a tengervíz sósságát, ami kedvez a metán hidrát képződésnek



Erdélyi-medence
lehetséges metánhidrát előfordulásai



Metán hidrát disszociációja

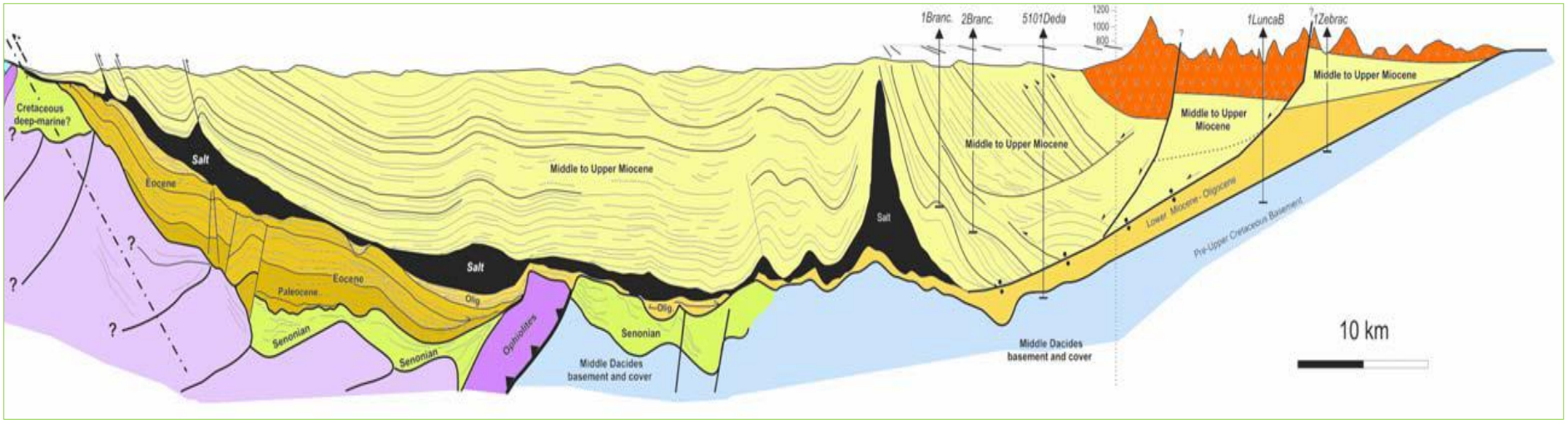


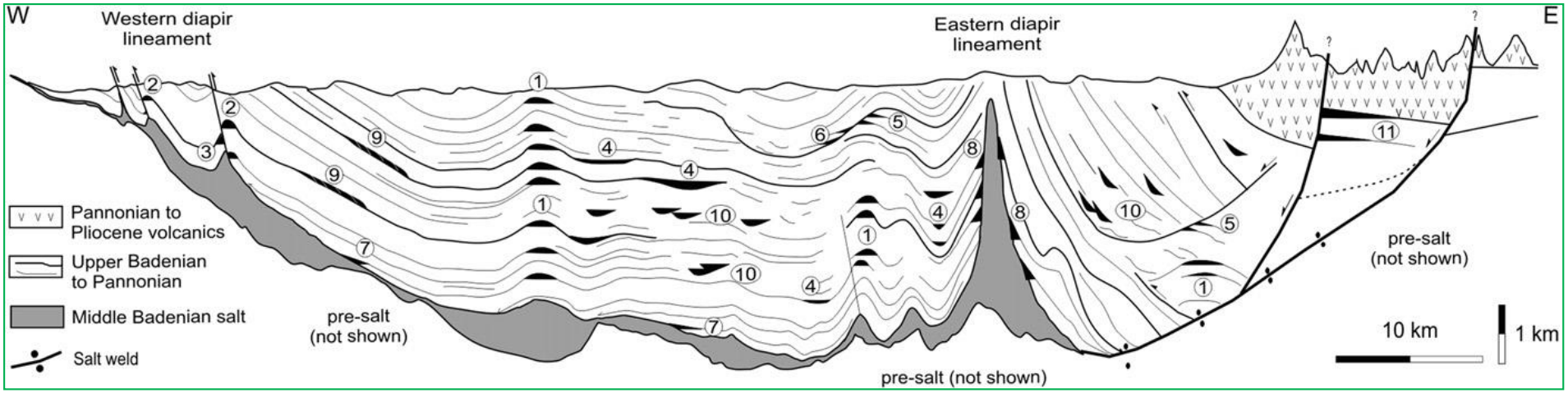
Metán hidrát => Édesvíz + Metán ; és ez exoterm reakció, HŐT ad le
(hőtermelő)

A metán hidrátok disszociációja a megnövekedett geotermikus gradiens következménye, amelyet a vulkáni öv képződése hozott létre az Erdélyi-medencében
Ez után a gáz a mostani mezőkbe migrált, túlnyomást- és vízkiédesedéseket eredményezett a mélyebb rezervoárokban

Az Erdélyi-medence

Poszt-bádeni csapdái és rezervoárjai

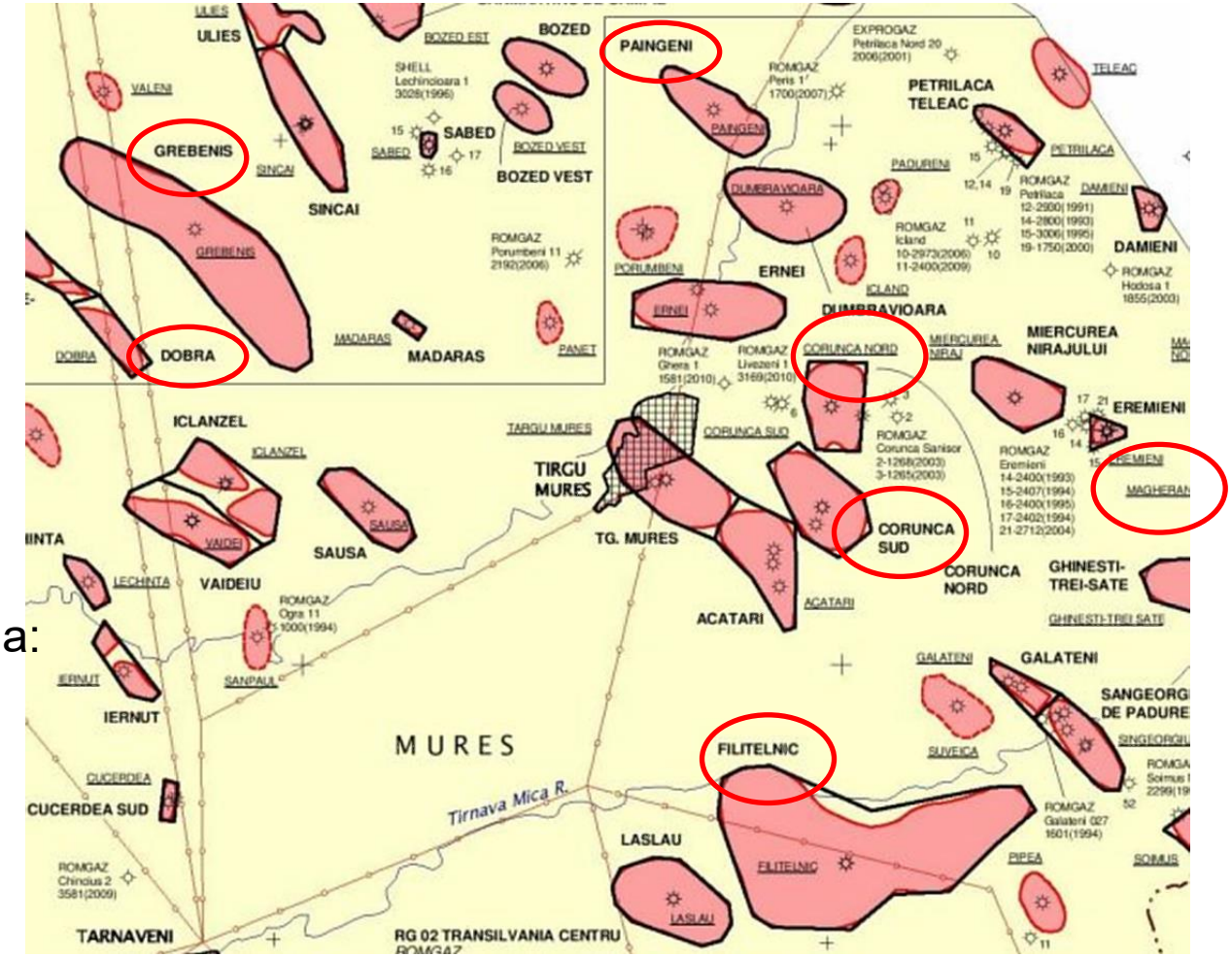




Az Erdélyi-medence

Kiédesedő, enyhén sós víz a méklyebb helyzetű rezervoárokban:

- Mezőgerebenes-Dobra (Grebenișu de Câmpie-Dobra),
- Póka (Păingeni),
- Koronka (Corunca),
- Fületelke (Filitelnic)
- Nyárádmagyaró (Magherani)



A víz sótartalma:

- Bádeni rétegvíz sótartalma: 120-200 g/l
- A megnevezett mezők esetében: **7- 25 g/l**

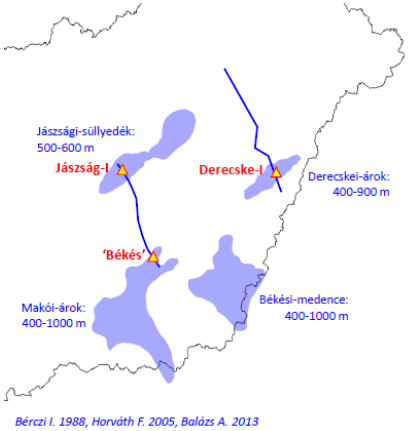
Összegzés

1. Véleményünk szerint az Erdélyi-medencében képződhettek metánhidrátok;
2. A középső miocéntől a Szarmata végéig e folyamat végbemehetett;
3. Néhány millió évig a metán hidrát stabil állapotban lehetett és megőrződhetett;
4. A disszociáció a megnövekedett hőfluxusnak köszönhető (vulkanizmus);
5. A túlnyomásos rezervoárok igazolják a gázhidrátok disszociációját;
6. Az alacsony sótartalmú rétegvizek szintén a gázhidrátok disszociációját igazolják;
7. A kevertgáz (N_2,CO_2, Ar+He) komponensek szintén klatrát eredet igazolják;
8. Összességében állítjuk, hogy az Erdélyi-medencében az **elsődleges szerves anyag biodegradációs** metán forrás mellett jelen volt a **másodlagos mélytengeri sós tavak** metánja és a **harmadlagos METÁNHIDRÁTOKBÓL** származó metán is.

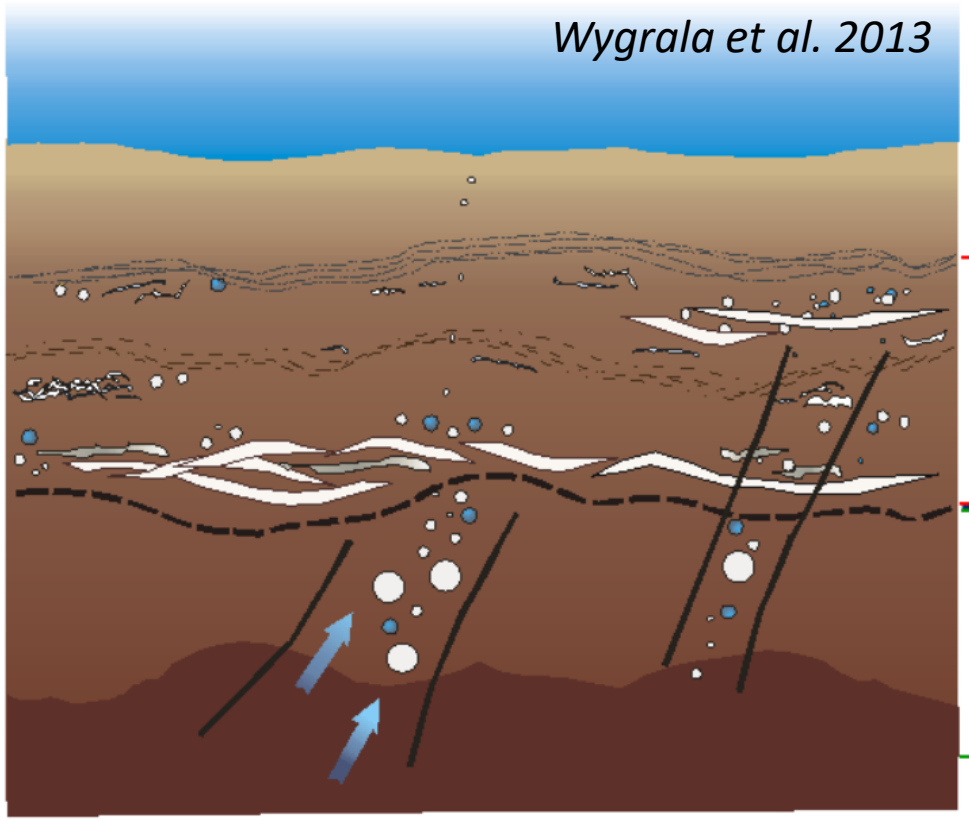
Köszönjük a megtisztelő figyelmet!

Potentiális gázhidrát képződés és megőrződés lehetősége a kelet Pannon-medence térségében

HaroldZsófia, BalázsAttila, BarthaAttila, SzalayÁrpád (2018)



Gázhidrát Stabilitási Zóna (GHSZ)

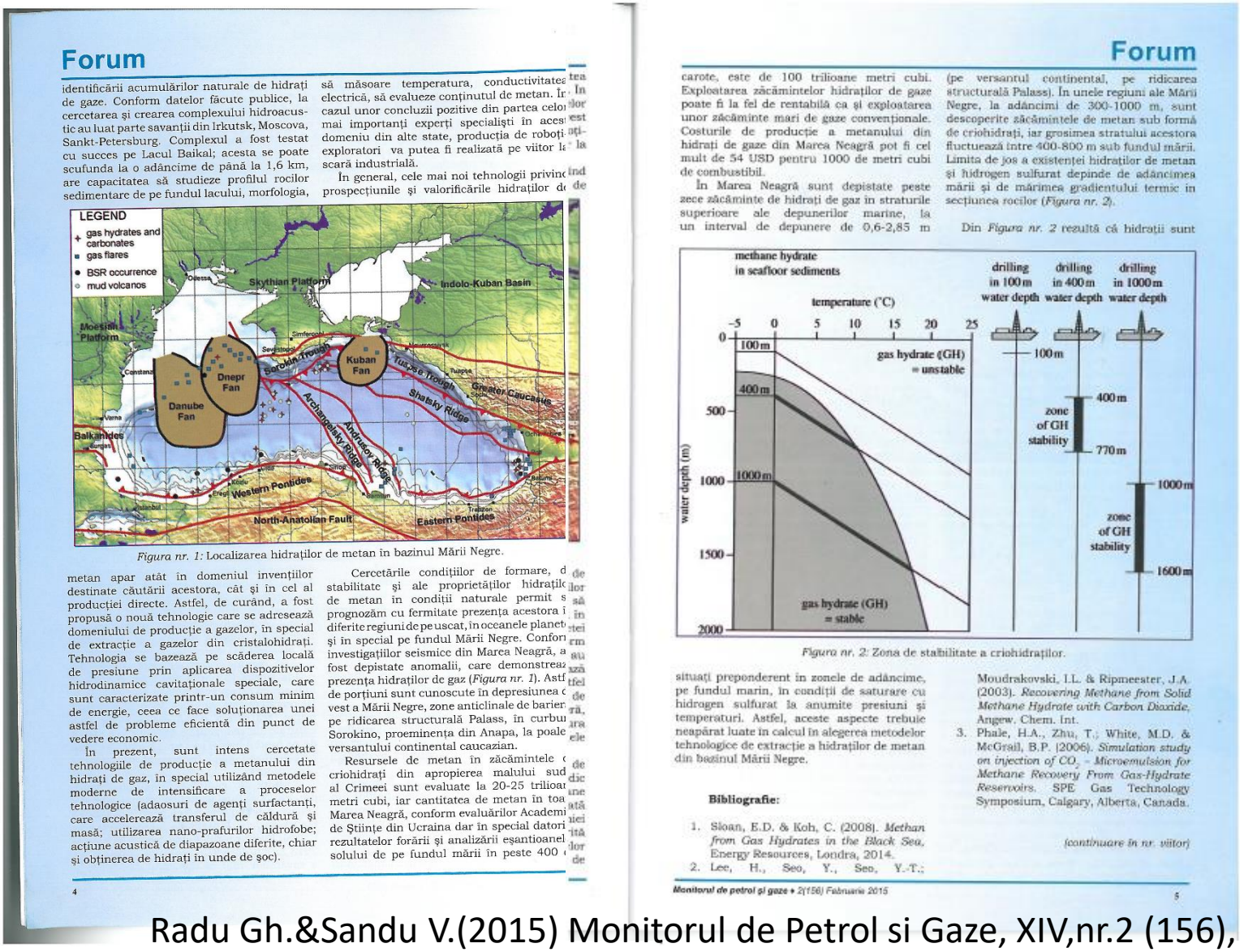


Biogén gáz

BSR: 'Bottom Simulating Reflector'
[aljzatszínlelő reflektor]

Thermogén gáz

A Fekete-tenger, mint egy analógia az egykori Pannon-medencére



Forum

identificării acumulărilor naturale de hidraţi de gaze. Conform datelor făcute publice, la cercetarea şi crearea complexului hidroacustic au luat parte savanţii din Irkutsk, Moscova, Sankt-Petersburg. Complexul a fost testat cu succes pe Lacul Baikal; acesta se poate scufunda la o adâncime de până la 1,6 km, are capacitatea să studieze profilul rocilor sedimentare de pe fundul lacului, morfologia, să măsoare temperatura, conductivitatea electrică, să evalueze conţinutul de metan. În cazul unor concluzii pozitive din partea celor mai importanţi experţi specialişti în acest domeniu din alte state, producţia de roboţi exploratori va putea fi realizată pe viitor la scară industrială.

În general, cele mai noi tehnologii privind prospecţiunile şi valorificările hidraţilor de

Figura nr. 1: Localizarea hidraţilor de metan în bazinul Mării Negre.

metan apar atât în domeniul invenţiilor destinate căutării acestora, cât şi în cel al producţiei directe. Astfel, de curând, a fost propusă o nouă tehnologie care se adresează domeniului de producţie a gazelor, în special de extracţie a gazelor din cristalohidraţi. Tehnologia se bazează pe scăderea locală de presiune prin aplicarea dispozitivelor hidrodinamice cavitaţionale speciale, care sunt caracterizate printr-un consum minim de energie, ceea ce face soluţionarea unei astfel de probleme eficientă din punct de vedere economic.

În prezent, sunt intens cercetate tehnologiile de producţie a metanului din hidraţi de gaz, în special utilizând metodele moderne de intensificare a proceselor tehnologice (adaosuri de agenţi surfactanţi, care accelerează transferul de căldură şi masă; utilizarea nano-prafurilor hidrofobe; acţiune acustică de diapazoane diferite, chiar şi obţinerea de hidraţi în unde de şoc).

Cercetările condiţiilor de formare, de stabilitate şi ale proprietăţilor hidraţilor de metan în condiţii naturale permit s prognozăm cu fermitate prezenţa acestora i diferite regiuni de pe uscat, în oceanele planet şi în special pe fundul Mării Negre. Confor investigaţiilor seismice din Marea Neagră, a fost depistate anomalii, care demonstrea prezenţa hidraţilor de gaz (*Figura nr. 1*). Astf de porţiuni sunt cunoscute în depresiunea vest a Mării Negre, zone anticlinale de barier pe ridicarea structurală Palass, în curbu Sorokino, proeminenţa din Anapa, la poale versantului continental caucazian.

Resursele de metan în zăcămintele criohidraţi din apropierea malului sud al Crimeei sunt evaluate la 20-25 trilioa metri cubi, iar cantitatea de metan în toa Marea Neagră, conform evaluărilor Academi de Ştiinţe din Ucraina dar în special datori rezultatelor forării şi analizării eşantioanel solului de pe fundul mării în peste 400

4

Forum

carote, este de 100 trilioane metri cubi. Exploatarea zăcămintelor hidraţilor de gaze poate fi la fel de rentabilă ca şi exploatarea unor zăcăminte mari de gaze convenţionale. Costurile de producţie a metanului din hidraţi de gaze din Marea Neagră pot fi cel mult de 54 USD pentru 1000 de metri cubi de combustibil.

În Marea Neagră sunt depistate peste zece zăcăminte de hidraţi de gaz în straturile superioare ale depunerilor marine, la un interval de depunere de 0,6-2,85 m (pe versantul continental, pe ridicarea structurală Palass). În unele regiuni ale Mării Negre, la adâncimi de 300-1000 m, sunt descoperite zăcămintele de metan sub formă de criohidraţi, iar grosimea stratului acestora fluctuează între 400-800 m sub fundul mării. Limita de jos a existenţei hidraţilor de metan şi hidrogen sulfurat depinde de adâncimea mării şi de mărimea gradientului termic în secţiunea rocilor (*Figura nr. 2*).

Din *Figura nr. 2* rezultă că hidraţii sunt

Figura nr. 2: Zona de stabilitate a criohidraţilor.

situaţi preponderent în zonele de adâncime, pe fundul marin, în condiţii de saturare cu hidrogen sulfurat la anumite presiuni şi temperaturi. Astfel, aceste aspecte trebuie neapărat luate în calcul în alegerea metodelor tehnologice de extracţie a hidraţilor de metan din bazinul Mării Negre.

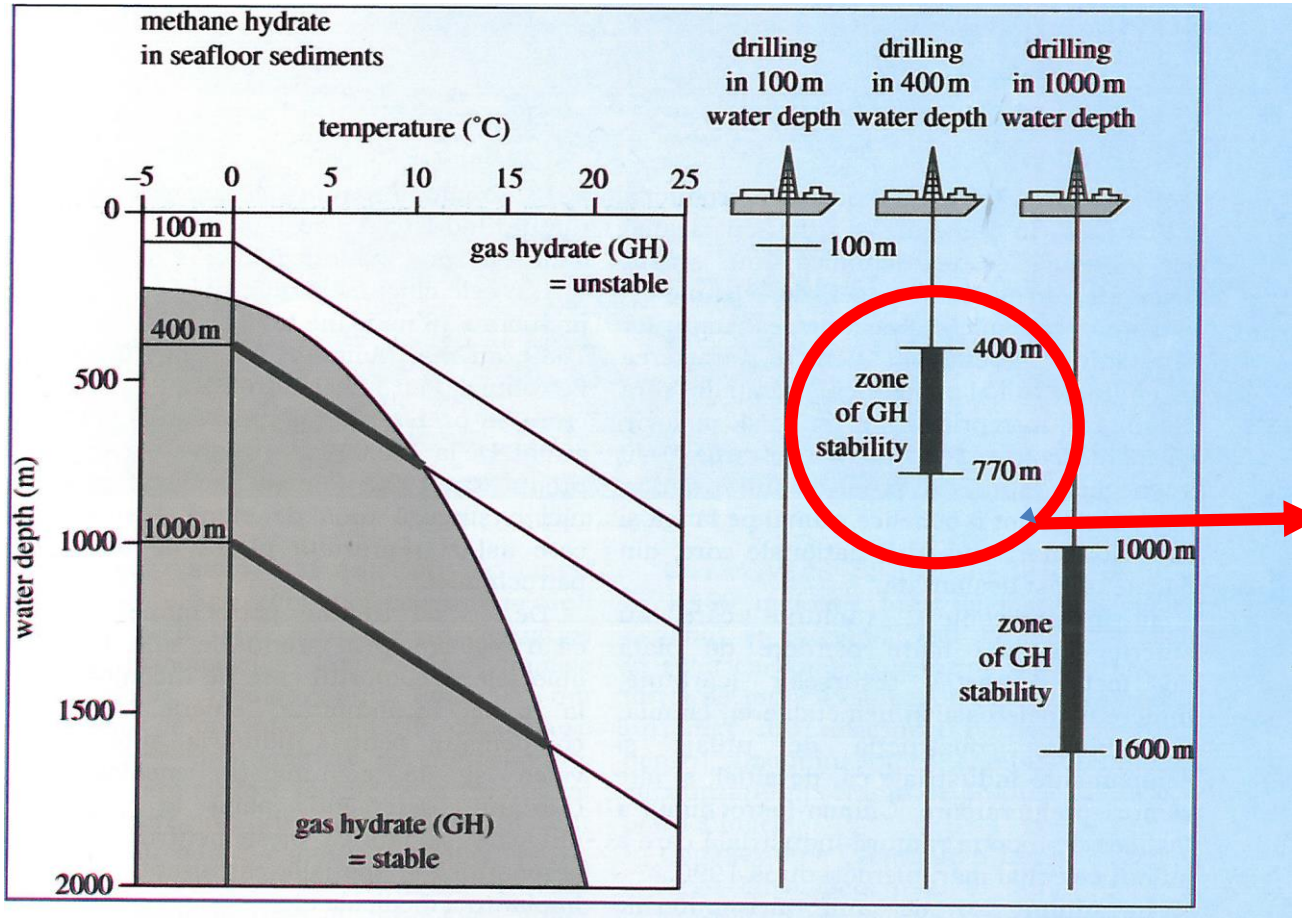
Bibliografie:

1. Sloan, E.D. & Koh, C. (2008). *Methan from Gas Hydrates in the Black Sea*, Energy Resources, Londra, 2014.
2. Lee, H., Seo, Y., Seo, Y.-T.; Moudrakovski, I.L. & Ripmeester, J.A. (2003). *Recovering Methane from Solid Methane Hydrate with Carbon Dioxide*, Angew. Chem. Int.
3. Phale, H.A., Zhu, T.; White, M.D. & McGrail, B.P. (2006). *Simulation study on injection of CO_2 – Microemulsion for Methane Recovery From Gas-Hydrate Reservoirs*. SPE Gas Technology Symposium, Calgary, Alberta, Canada.

(continuare în nr. viitor)

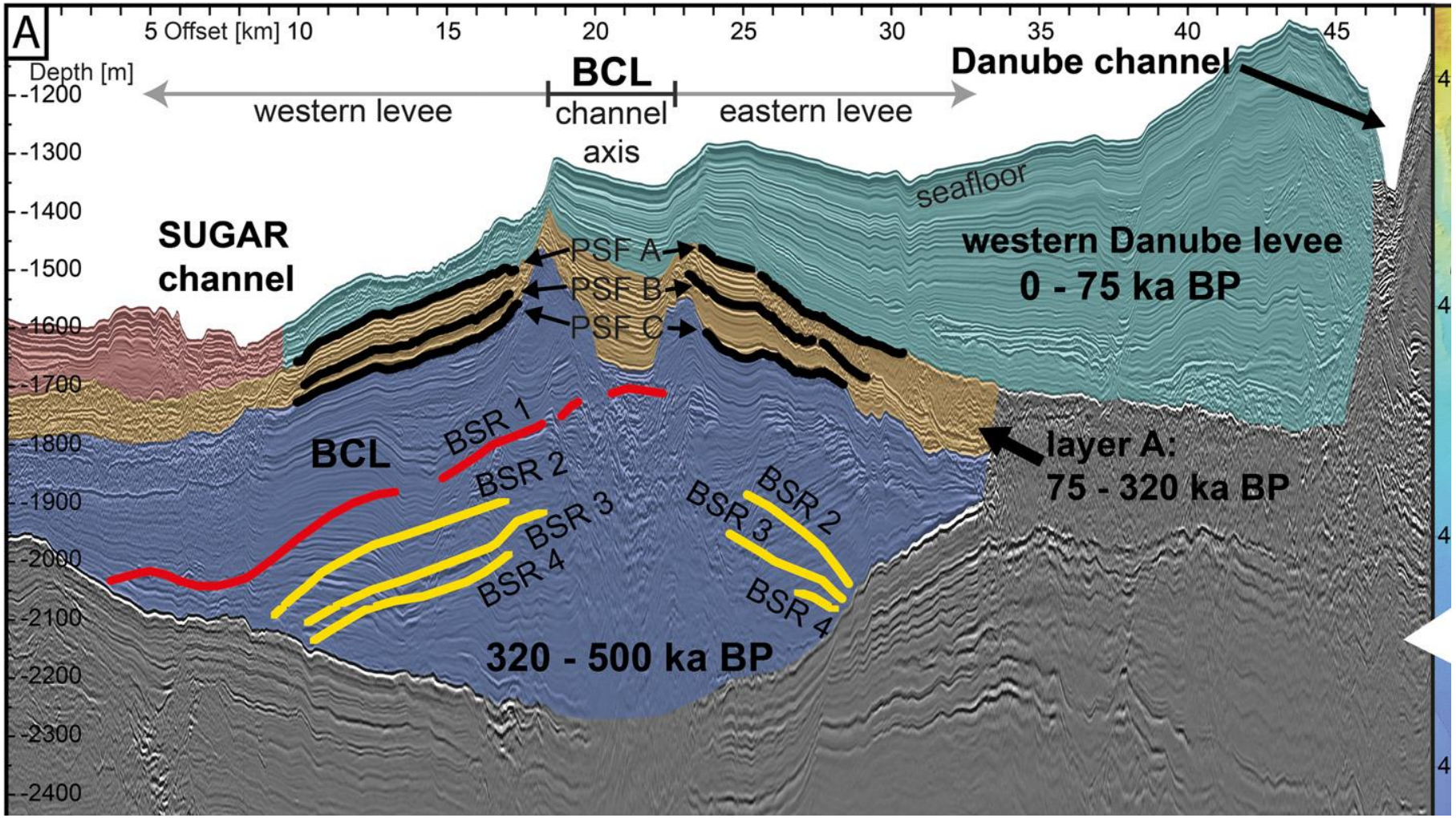
Radu Gh.&Sandu V.(2015) Monitorul de Petrol si Gaze, XIV,nr.2 (156), pp.2-5.

A Fekete-tenger, mint egy analógia az egykori Pannon-medencére



Derecskei árok

A Fekete-tenger, mint egy analógia az egykori Pannon-medencére



Zander et al 2017, Earth and Planetary Science Letters, 462, 15-25, **in I. Vető István előadásából**