

**A KLATRÁTOK JELENTŐSÉGE A KARSZTOSODÁS FOLYAMA-
TÁBAN
GONDOLATOK A METÁNHIDRÁTOK ANALÓGIÁJÁRA**

**THE IMPORTANCE OF CLATHRATES IN THE KARST
PROCESSES
THOUGHTS ON THE ANALOGY OF METHANE HYDRATES**

UNGER ZOLTÁN – DEÁK GYÖRGY

ELTE-SEK-Földtudományi- és Földrajzi Intézet, Földrajz Tanszék

unger.zoltan@sek.elte.hu

Abstract: The clathrates are generally known as methane hydrates and are results of the thermodynamic processes, when a guest molecule is trapped in the frozen ice cage. In the case of the methane hydrates the methane as a non-polar molecule is trapped by the frozen ice in deep sea environment. The cages are formed by several polar water molecules with hydrogen bond forming three type of clathrates (sI; sII and sH). These are also formed and documented in the permafrost zone. The guest molecules are not only methane in clathrates, but several other molecules like CO₂ and SO₄²⁻. In the case of glacio-karsts when the ice melts, these guest molecules may generate a more aggressive water. These acid waters can be responsible in the for the intensive karstic processes, in forming the caves.

Keywords: clathrates; guest molecules, permafrost, karstic processes

Bevezetés

A latin *clathratus* szó jelentése „ketrecbe zárt”, és az elnevezés a jég-metán anyag-kombináció szerkezetére utal, ahol a jégkristályok által formált apró ketrecek ejtik csapdába a vendég molekulákat (SOLAN 2003). Leggyakoribb vendégmolekulák a metán, etán, propán, izobután, n-bután, nitrogén, széndioxid, kénhidrogén (MAHAJAN *et al.* 2007). Azaz, a klatrát-hidrátok olyan kristályos zárványvegyületek, melyek egy háromdimenziós hidrogénkötésű víz gazdamolekulából és egy vagy több vendég molekulából állnak, az egyik körülveszi a másikat egy ketrecszerű rácsban (NAGY 2013). Köztudott, hogy a permafroszt térségben, még ma is jelentős CH₄ mennyiség fordul elő metánhidrát formájában.

A vendég molekulák közt nemcsak metánt találunk, de ott vannak a zömmel a vízben oldódó, vagy diszperz formában található molekulák, és ionok. Ilyenek többek közt a CO₂, SO₄²⁻.

Felmerül a kérdés, hogy a jégkorszakban a tágabb Kárpát-medencei térség permafroszt, valamint részleges és ismétlődően befagyó jégvilágában vajon milyen vendégmolekulákat találunk a jégbe zárva?

Véleményünk szerint a CO_2 és SO_4^{2-} ionok is becsapdázódhattak a felszíni jégbe, akárcsak a metán a tengerekben. A jég olvadék vizei szabaddá tették a becsapdázódott molekulákat, amelyek az olvadék vizeket sokkal savasabbá tette és így agresszívabb karsztosodást eredményezhetett.

A karsztos jelenségek kialakulásánál az oldóképességhez öt tényező járul hozzá. Ezek az alábbiak:

- nagy mennyiségű olvadék víz;
- ennek az olvadék víznek a nyomása;
- alacsony vízhőmérséklet (ekkor nőhet a CO_2 , SO_4^{2-} koncentráció);
- a víz áramlási sebessége (gyorsabb áramlás növekvő beoldódás);
- a jég szigetelő hatása, amely alacsonyan tartja a víz hőmérsékletét.

A klatrátok

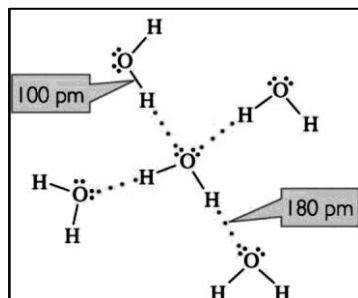
A klatrátok olyan kristályos vegyületek, amelyek szerkezetéből adódóan egy ketrecet képeznek és ebbe a megfagyáskor egy vendég molekulát képesek csapdázni (NAGY 2013). A leggyakrabban emlegetett klatrát – részben helytelenül – a környezetvédők által rettegett metán hidrát, amelyből az óceánok és tengerek aljzati üledékeiben nagyobb mennyiség áll rendelkezésre, mint az eddigi összes ismert szénhidrogén vagyon. A kockázat abban rejlik, hogy a globális felmelegedéssel ezek java része a légkörbe kerülhet tovább fokozva a felmelegedés ütemét. Sőt a permafroszt zóna térségében is jelentős a felhalmozódás, ahol a tartós alacsony hőmérséklet időszakos emelkedésével természetes úton számos metán kitörés történt, és történik napjainkban is.

E metán klatrátok – mert ez a helyes kifejezés – számos olajipari cég kutatási homlokterébe került, de a mai napig nincs publikus információ, hogy ipari méretű termelés folya ezekből az üledékekből. Még „égő-jégnek” is szokták nevezni e metán klatrátokat, ugyanis ha meggyújtják vörös lánggal ég (NEMES 2015).

A metán klatrátok nem ismeretlenek a gáztermelő szakemberek előtt, ugyanis hűvösebb hőmérsékleti viszonyok között, főleg télen, számtalanszor találkozunk vezeték elfagyásokkal, és metanolos kezeléssel hamarosan újra indulhat a metántermelés. Sőt még a szeparátorokba is megjelenhet a metán klatrát, amit el kell távolítani a működés folytatásához. Ebből is látszik, hogy a klatrátok kialakulása a termodinamikai körülmények alakulásától

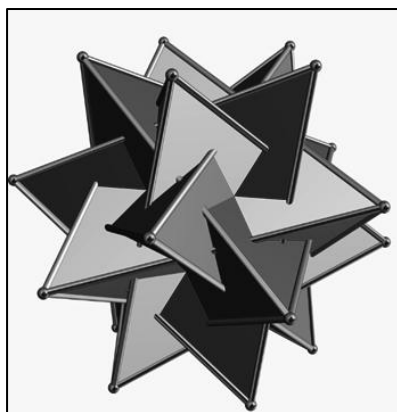
függ, azaz ahol kedvező p és T körülmények között, érvényesül a Gay-Lussac (azaz Amontons) izochor törvénye.

Hidrátok esetében a víz molekulák hidrogénkötéssel kapcsolódnak egymáshoz, a víz molekulák 180pm-re helyezkednek el egymástól és más molekulák jelenlétében gyűrűvé záródó szerkezetet képezhetnek (1. ábra).



1. ábra: a hidrogénkötés, ahol a H hidak 180pm-el kötik össze a víz molekulákat
 Fig.1. the hydrogen bonds, where the H bridges link the water molecules with a distance of 180pm

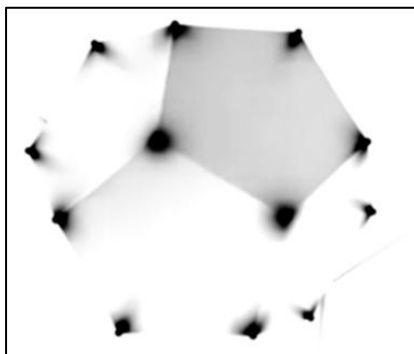
Ha egy metán tetraéder molekula megjelenik a rendszerben, akkor ennek a hidrogén molekulái a víz oxigén molekuláival egy gyenge van der Waals kölcsönhatásba kerülnek. Ezt Debye féle indukált polarizációnak nevezik. Már a legegyszerűbb metán-víz szerkezetben, a metán molekulában is szabad belső forgás van (SUNRAM *et al*, 1994.).



2. ábra: A metán tetraéder forgásában a négy szélső helyzet, a csúcsok egy-egy pentagont rajzolnak ki és együtt egy dodekaédert.
 Fig. 2. The four extreme position of the methane tetrahedron rotation, which vertices form pentagons and together a dodecahedron.

Ha elképzeljük a metán tetraéder forgásában a négy szélső helyzetet (2.ábra), akkor a csúcsok egy-egy pentagont rajzolnak ki és ezek együtt egy

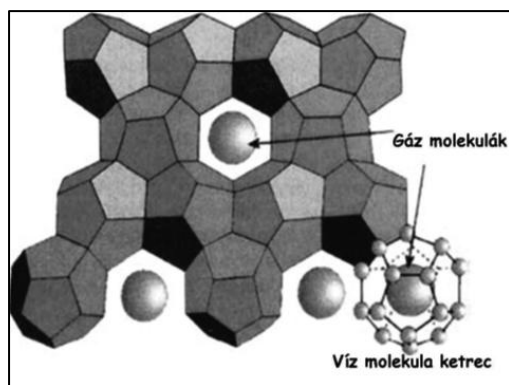
dodekaédert (3.ábra). Ennek csúcsai a víz oxigén molekulái és ezekkel kerül gyenge indukált polarizációs kölcsönhatásba a bezárt metán hidrogénje. Ez az állapot rögzül a befagyással, ugyanis a dodekaéder az a szabályos poliéder, amelynek a térfogata a legnagyobb és az él hossza a legkisebb, 66,5%-ban tölti ki a dodekaéder köré írt gömb térfogatát.



3. ábra: A dodekaéder csúcsai a víz oxigén molekulái és ezekkel kerül gyenge indukált polarizációs kölcsönhatásba a bezárt metán hidrogénje.

Fig. 3. The vertices of the dodecahedron represent the oxygen of the water molecules, which creates an induced polarisation (Debye effect) with the hydrogen of the methane.

A klatrátok típusai

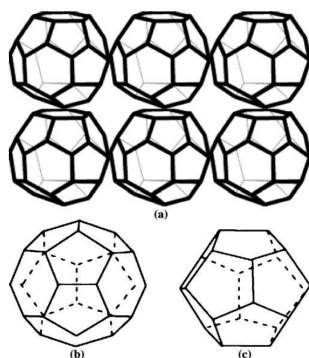


4. ábra: Az sI. típusú klatrát szerkezete
Fig. 4. The structure of the sI. type of the clathrates

A klatrátok a szerkezetüket illetően három csoportba sorolhatók, attól függően milyen szerkezetet alkotnak. Két köbös szerkezetet (sI. és sII.) és egy hexagonális szerkezetet (sH.) ismerünk (Nagy 2013).

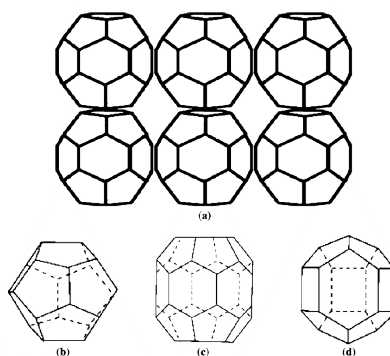
Az **sI**. típusú klatrát (4. ábra) 46 víz- és 8 vendégmolekulából (5,8 Å átmérőig) áll, 2 kicsi- és 6 közepes méretű üreggel. Az elemi térrácsot 2 db dodekaéder és 6 tetrakaidodekaéder alkotja.

Az **sII**. típusú klatrát (5. ábra) (a) 136 víz- és 24 vendégmolekulából (6,9 Å átmérőig) áll, 16 kicsi- és 8 nagy méretű üreggel. Az elemi térrácsot 16 db dodekaéder (c) és 8 hexakaidodekaéder (b) alkotja.



sII gáz hidrát kristályos szerkezete: (a) általános, (b) hexakaidodekaéder, (c) és dodekaéder

5. ábra: Az sII. típusú klatrát szerkezete
Fig. 5. The structure of the sII. type of the clathrates



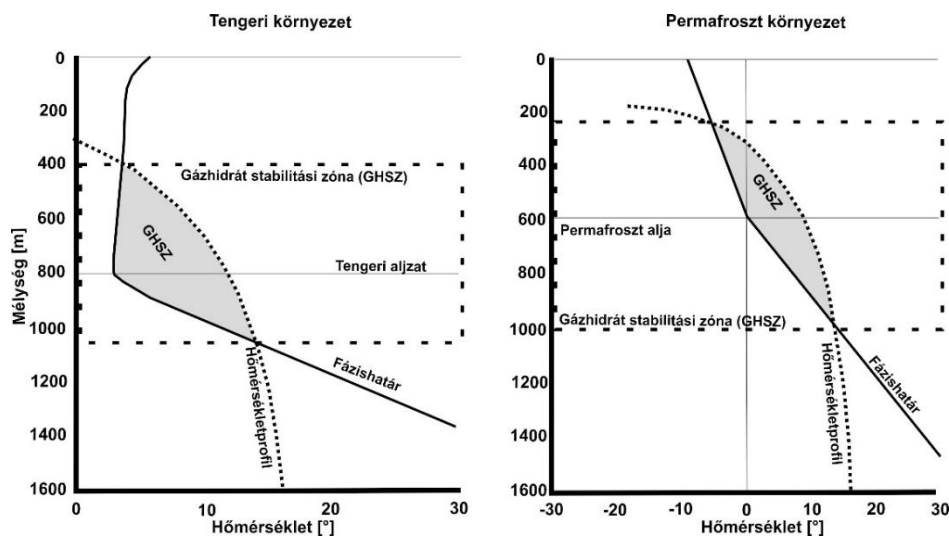
sH szerkezet: a, általános; b, ötszögű dodekaéder; c, ikozahedrális; d, szabálytalan dodekaéder

6. ábra: Az sH. típusú klatrát szerkezete
Fig. 6. The structure of the sH. type of the clathrates

Az **sH**. – hexagonális szerkezetű - klatrát (6. ábra) (a) 34 víz- és 6 vendég-molekulából áll. Az elemi térrácsot 3 db dodekaéder (b), 2 szabálytalan dodekaéder (d) és 1 db ikozahedrális (c) alkotja.

A klatrátok képződési környezete

Területi megoszlásuk alapján két geológiai környezetben fordulnak elő a metán-klatrátok: Mélytengeri környezetben és permafroszt területeken. Rüppel (2011) diagramja (7.ábra) a gázhidrát-stabilitást mutatja az óceáni üledékekben, illetve a permafroszt területen. Mindkét esetben a folytonos görbe fázis határt-, a szaggatott vonal a hőmérséklet profilt mutatja és a GHSZ a görbék által határolt terület jelenti gázhidrát stabilitási zónát. A 7A. ábrán látható, hogy a tengeri környezet esetében kb. 1100 m-es mélység nyúlik a GHSZ, 800 m mélyen van a tengerfenék. Elméletben, ez alatt is stabilak a gázhidrátok azaz a legfelső kb. 200-300 m-es tengeraljzati üledékekben (ahol a geotermikus gradiens görbe metszi a fázishatár görbét). A gázhidrát-tartalmú üledékek alatt szabad gáz is előfordulhat, ami beépülhet a GHSZ-ba. Az üledék geotermikus gradiensétől és az óceán hőmérsékletétől függően, a gázhidrát stabilitási zóna kb. 300-500 m vastag a kontinentális peremeken, és több mint 1000 m vastag is lehet a mélytengeri üledékekben.



7. ábra: A gázhidrátok stabilitási zónája (GHSZ) a tengeri (A)- és a permafroszt (B) környezetben (Rüppel 2011 diagramja alapján)

Fig. 7. The Gas Hydrate Stability Zone (GHSZ) from the marine (A)- and permafrost (B) environment (redrawn after Rüppel 2011)

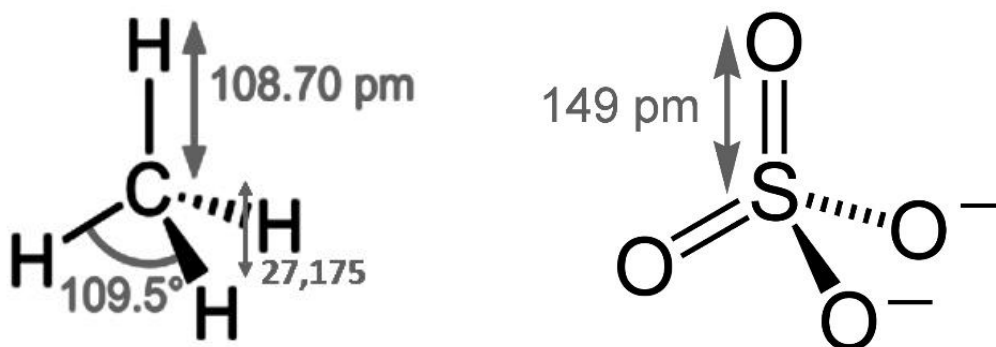
A 7B. ábra: A permafroszt helyzet esetében a geotermikus gradiens a mélység alapján mutatja, hogy a hidrát zóna a permafroszt üledékek felszínétől számítva kiterjedhet több száz méteres mélységig. Számunkra ez

utóbbi 7B ábra fontos, mert a negyedidőszaki eljegesedés során számos mennyiségű és változatos molekula csapdázódhatott.

A klatrátokban csapdázott molekulák

A klatrátok esetében legtöbbit a metánhidrátokról hallani, holott számos egyéb vendégmolekula is helyet kap a „*ketrecekben*”, amelyek a rendszerben benne vannak és főleg a permafrosztos és glaciokasztos jelenségeknél jelentős szerepet kapnak.

A klatrát képződésének egyik feltétele, hogy a vízmolekulák rács-képződése létrejöjjön és a vendég molekulák beleférjenek a méretük és alakjuk alapján a vízmolekularácsok üregeibe. Eddigi tapasztalatok szerint 130pm (~1,3Å) ionrádiusz jelenti e határt. A metán tetraéder molekula épp ekkora méretű (8. ábra), (1,087 Å + 0,27Å = 1,36Å)



8. ábra: A metán és a szulfát molekula mérete
Fig. 8. The methane and sulphate molecule size

A második alapfeltétel, hogy a vendég és a vízmolekula között ne lépjen fel kémiai reakció pl. hidrolízis, továbbá a vendégmolekula hidrogénje ne bontsa meg a víz hidrogén hídjait. E két feltételnek megfelelő molekulák - a metánon kívül - a CO_2 , SO_4^{2-} , N_2 a nemes gázok, és még számos hidrofób molekula.

A legfontosabb a karsztosodás szempontjából a CO_2 , SO_4^{2-} molekulák, amelyek csapdáződása és későbbi disszociáció révén szabaddá válnak és lényegesen befolyásolják a karsztosodás jelenségét, savasabbá-agresszívekké téve az olvadékvizeket.

Néhány irodalmi adat a jegek és az olvadékvizek kémiai összetételéről

VASILCHUK (2006) egy egész sor adatot közöl a cikkében a különböző jeges környezetekből, ahol megadja a jég kémiai összetételét, sőt a megemlíti a klatrátok jelentőségét, amelyek az egykori levegő összetételéről árulkodhatnak. Feltűnő a viszonylag magas SO_4^{2-} tartalom, amely nem a levegőből származhat, hanem az üledékekből, a kőzetekből, esetleg a tengervízzel történő kapcsolatból.

A szerző az Antarktisz térségéből nagy szórású H_2SO_4 tartalmat említ, ami a jelenkori jégből 10-36% és az eljegesedés idejéből 16%-os koncentrációt mutat.

Chukotka-félszigeten a permafroszt késő pleisztocén jégből 4,9-26,3 mg/l SO_4^{2-} mennyiséget azonosítottak, és ennél lényegesen nagyobb mennyiségű HCO_3^- -ot 7,3-92 mg/l mennyiségben. Nyugat-Szibériában a Yamal-félszigetről és Duvanny (Észak Jakut-föld) térségéből míg a holocén és a mai jég szulfát tartalma 4-11 mg/l között változott, addig a pleisztocén jégekből 0,1-66 mg/l mennyiségét mutattak ki. A HCO_3^- -át mennyiségek változása 7-628 mg/l között változtak. Szintén Nyugat-Szibériai Belyiszigeten és a Gydan-félsziget északi térségében 5-94 mg/kg SO_4^{2-} és 12-24 mg/kg HCO_3^- -ot mértek a holocén jégmintákban.

A McMuro (Új-Zéland) selfről származó jég minták (morénás- és pinnacled ice) szélsőséges értékeket mutatnak, ugyanis a morénás jég 321 mmol/l maximum értéket is elér a 6,54 mmol/l átlaggal szembe a PINACLED ICE-al amely maximuma is alulról közelíti a 2,82 mmol/l értéket (de Mora et al 1994).

VASILCHUK nem tér ki a cikkben arra, hogy ezek közül melyek voltak, vagy lehettek klatrátokba csapdázódva, ugyanakkor ő is joggal feltételezi létezésüket, egy külön alfejezetet szentelve ennek a lehetőségnek.

Diszkusszió, összegzés

A metán klatrátok felfedezése és kutatása ráirányította a figyelmet a permafroszt és glaciokarszt jelenségekre, magyarán a negyedidőszaki eljegesedés során a jégkettrebe ágyazott vendégmolekulákra. A szulfát és széndioxid klatrátokból történő felszabadulása jelentősen megnövelheti az vizek agresszivitását. Gleccsereknél a klatrátok felszabadulása történhet folyamatosan, amikor a jégből olvadékvizek keletkeznek, vagy a gleccserek visszahúzódása során. Előző esetben az agresszivitás növekedés az olvadékvizek útvonalához kapcsolódhat, utóbbi esetben az egykori gleccserek által lefedett teljes területen jelentkezhet.

IRODALOM

- MAKOGON, J.F., HOLDITCH, S.A., MAKOGON, T.Y.* (2007): Natural gas-hydrates — A potential energy source for the 21st Century, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 56, pp. 14–31.
- DE MORA, S.J.; WHITEHEAD, R.F.; GREGORY, M.* (1994): The chemical composition of glacial melt water ponds and streams on the McMurdo Ice Shelf, Antarctica; — *Antarctic Science* 6 (1), pp. 17-27.
- NAGY B.* (2013): A metán-klatrátok általános geológiai, geokémiai és környezetvédelmi jellemzői, — BSc-Szakdolgozat, SZTE-TTK-Ásványtani, Geokémiai és Közvetlen Tsz. 59 p.
- NEMES L.* (2015): Metánhidrát, A jövő ígérete, vagy környezeti katasztrófa, — *Kémiai Panoráma* 2sz. (14sz.), pp. 20-25.
- RUPPEL, C.* (2011): Methane hydrates and the future of natural gas, — Supplementary Paper 4, *The Future of Natural Gas*, MIT Energy Initiative study, 86 p.
- SOLAN, E. D.* (2003): Fundamental Principles and Applications of Natural Gas Hydrates. — *Nature* 426, pp. 353-359.
- SUENRAM, R.D., FRASER, G. T., LOVAS, F. J., KAWASHIMA, Y.* (1994): The microwave spectrum of CH₄-H₂O, — *The Journal of Chemical Physics* 101, pp. 7230-7240; <https://doi.org/10.1063/1.468280>
- YU. K. VASIL'CHUK,* (2006): Chemical Properties of Glacial and Ground Ice, — IN: Types and Properties of Water, [Ed. Martin G. Khublaryan], IN *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*, Developed under the Auspices of the UNESCO, Eolss Publishers, Paris, France, [<http://www.eolss.net>] [Retrieved April 23, 2015]