

# A felszín alatti hidrogéntárolás kőzetalkotó ásványokra gyakorolt hatása a Pannon-medencében

Gelencsér Orsolya<sup>1,2,3\*</sup>, Tóth Péter<sup>3</sup>, Németh Tibor<sup>4,5</sup>, Szabó-Krausz Zsuzsanna<sup>2</sup>, Falus György<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar, Környezettudományi Doktori Iskola, Budapest, Magyarország

<sup>2</sup>Eötvös Loránd Tudományegyetem, Földrajz- és Földtudományi Intézet, Litoszféra Fluidum Kutató Laboratórium (LRG), Budapest, Magyarország

<sup>3</sup>O&GD Central Kft., Budapest, Magyarország

<sup>4</sup>Pécsi Tudományegyetem, Földtani és Meteorológiai Tanszék, Pécs, Magyarország

<sup>5</sup>Eötvös Loránd Tudományegyetem, Ásványtani Tanszék, Budapest, Magyarország

<sup>6</sup>Szabályozott Tevékenységek Felügyeleti Hatósága, Budapest, Magyarország

\*Levelező szerző, e-mail: gecso@staff.elte.hu

Beérkezett: 2023. december 1.; elfogadva: 2024. január 16.; online megjelent: 2024. május 7.

## Összefoglalás

Az energiaigény és a megújuló energiaforrásokból származó kínálat között fennálló szezonális eltérés áthidalható a hidrogéngáz bevezetésével az energiaellátásba. A nagy léptékű energiatárolás hidrogén formájában a felszín alatti térben lehetséges. Azonban a kőzet pórusterében az injektált hidrogén hatására végbemenő reakciók nemcsak a ki-termelendő hidrogén mennyiségét és minőségét csökkentik, de a kőzet hosszabb távú állékonyságát is ronthatják. A Kárpát-Pannon régióban jelentős mennyiségben található porózus kőzetek, amelyek hidrogéntárolásra is alkalmasak lehetnek. Ugyanakkor, ezek a kőzetek változatos ásványos összetételük miatt reakcióba léphetnek a hidrogénnel. Vizsgálatunk célja, hogy megismerjük a kőzetalkotó ásványok viselkedését porúsvíz és hidrogén jelenlétében, amely elengedhetetlen a rezervoár tárolási potenciáljának felméréséhez.

**Kulcsszavak:** felszín alatti hidrogéntárolás, pórustér, geokémia, geokémiai modellezés

## Effect of subsurface hydrogen storage on rock-forming minerals in the Pannonian Basin

Orsolya Gelencsér<sup>1,2,3</sup>, Péter Tóth<sup>3</sup>, Tibor Németh<sup>4,5</sup>, Zsuzsanna Szabó-Krausz<sup>2</sup>, György Falus<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Doctoral School of Environmental Sciences, Eötvös Loránd University, Budapest, Hungary

<sup>2</sup>Lithosphere Fluid Research Lab, Institute of Geography and Earth Sciences, Eötvös Loránd University, Budapest, Hungary

<sup>3</sup>O&GD Central Ltd., Budapest, Hungary

<sup>4</sup>Department of Geology and Meteorology, University of Pécs, Pécs, Hungary

<sup>5</sup>Department of Mineralogy, Eötvös Loránd University, Budapest, Hungary

<sup>6</sup>Supervisory Authority for Regulatory Affairs, Budapest, Hungary

## Summary

One of the key substances in the modern-day energy transition is hydrogen, which can be utilized as an energy storage chemical substance. To store hydrogen on the scales required for global hydrogen economy, porous geological formations should be considered. However, geochemical challenges associated with hydrogen storage in sedimentary formations are still not well understood. Mineral dissolution and precipitation, as a result of hydrogen injection

into the rocks not only can decrease the quality and the quantity of the stored hydrogen but may have an impact on the rock integrity as well. The Carpathian Pannonian region is rich in porous rocks, which could serve as hydrogen storage sites. However, many of them show various mineralogical compositions, which could behave differently under high hydrogen partial pressure. The main objective of our study is to predict geochemical reactions among rock-forming minerals, pore water and hydrogen. For this purpose, we apply analytical techniques and geochemical modeling.

The subject of this research is the Late Miocene Szolnok Sandstone Formation located in the Pannonian Basin, Carpathian-Pannonian Region. In the future this Formation can play a significant role in hydrogen storage, due to its favorable reservoir geological and petrophysical characteristics.

X-ray diffraction analyses were carried out, polished and thin sections were prepared for petrographic and geochemical analyses. The collected data were used in the PHREEQC modeling environment. In the first stage, equilibrium batch models were made to assess the potential long-term impacts of hydrogen on the reservoir rock and the effect of the geological environment. The modeling results of the project showed that hydrogen almost does not react with silicates (e.g., quartz). Possible hydrogen loss can occur due to redox reactions. Pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) can react with hydrogen producing hydrogen sulfide ( $\text{H}_2\text{S}$ ) and since petrography has revealed that the studied sandstones have pyrite as accessory mineral.

**Keywords:** underground hydrogen storage, pore space, geochemistry, geochemical modeling

## Előszó

A Gelencsér Orsolya KDP-ösztöndíjas elsőszerzőségével megjelenő tudományos publikáció talán az első a hidrogéntárolás témakörben. A jelenleg is zajló energetikai átmenet új igényeket támaszt a szakemberek és a tudósok elé. A felszín alatti hidrogéntárolás ígéretes lehetőség a nagy léptékű, szezonális energia tárolására. Orsolya kutatásában a hidrogén kőzetekre gyakorolt hatását vizsgálja. Bár a felszín alatti tárolás nem új keletű dolog, a hidrogén tárolása még csak tanulmányok szintjén valósult meg. Jelenleg a nemzetközi szinten rendelkezésre álló hidrogéntároláshoz kapcsolódó geokémiai ismeretanyag világosan mutatja, hogy a hidrogén viselkedéséről nagy nyomás és hőmérsékleti körülmények között még keveset tudunk, azaz rengeteg tennivaló van a föld- és környezettudományi szakemberek számára is. Jelen kutatómunka ennek egyik leglényegesebb részével foglalkozik, a geokémiai modellezéssel. Orsolya kutatásának egy másik fontos része a modellek validálása, amely kísérletek útján porózus kőzetalkotó ásványokkal történik. Tisztelettel ajánlom mindenki figyelmébe a kutatást, különösen a földtudományok iránt érdeklődőknek.

*Falus György*  
Főosztályvezető

Szabályozott Tevékenységek Felügyeleti Hatósága  
Budapest, Magyarország

A világ energiaforrásainak döntő részét jelenleg még a fosszilis energiahordozók adják. A környezetbarát technológiákra való átállás egyik sarokpontja lehet a hidrogén feltételezhető térnyerése az energiaellátásban. Ez az EU által 2020-ban, illetve Magyarországon 2021-ben elfogadott Hidrogén Stratégia alapján a hidrogén előállításával, tárolásával és szállításával érhető el. A hidrogéngáz eddigi ismereteink szerint a felszín alatt hosszú távon tárolható és a meglévő gázvezetéseken keresztül szállít-

ható, mellyel végső soron zöldebbé tehető a kitermelt földgáz is.

Gelencsér Orsolya PhD-hallgató a Kooperatív Doktori Programban végzett tevékenységével a hidrogén tárolásának földtani feltételeit vizsgálja. Az O&GD Central Kft. olyan kimerült vagy a közeljövőben kimerülő földgáztelepekkel rendelkezik, amelyek alkalmasak lehetnek a hidrogén hosszú távú tárolására. Orsolya a cég érdekességébe tartozó Öcsöd környéki fúrások által feltárt rezervoár kőzetek földtani vizsgálatát végzi laboratóriumi kísérletek és geokémiai modellezés segítségével. A vállalat érdeklődésének fókuszában a tárolókőzet és a besajtolandó nagy nyomású hidrogén kölcsönhatásának megértése áll. Az ásványok oldódása és kiválása komoly kockázatot jelenthet a besajtott hidrogén visszanyerhetőségét tekintve. Így elengedhetetlen a földtani képződmények alapos vizsgálata, hogy megbizonyosodjunk a tárolás műszaki biztonságáról és gazdaságosságáról.

*Tóth Péter*  
Szenior Termelési Geológus  
O&GD Central Kft.  
Budapest, Magyarország

## 1. Bevezetés

A megújuló energiaforrások (pl. nap, szél) által termelt villamos energia hosszú idejű (hónapokban, években számolható) tárolása, akár TWh léptékben is technikailag kivitelezhető – hidrogéngáz előállításával és geológiai képződményekben való tárolásával. Nemzetközi szervezetek mellett számos, fejlett ország, sőt cég is kialakította már a saját hidrogén stratégiáját, amely a hidrogénalapú energiaellátásra való átállás főbb lépéseit jelöli ki. A hidrogén felszín alatti tárolása az alternatívák közül (pl. szivattyús-tározós erőmű, akkumulátorok) – kapacitás és időtáv tekintetében – a legköltséghatékonyabb megoldás

(Lehner–Tichler–Koppe 2014). A nagy mennyiségű hidrogén tárolására a hosszú távú megoldást főként a leművelt szénhidrogénmezők homokkő tárolói jelenthetik (Lord–Kobos–Bornes 2014; Amid–Mignard–Wilkinson 2016; Feldmann et al. 2016). Ezek mellett a Kárpát-Pannon régióban az Erdélyi-medence sóközetei hordozhatnak még jelentős potenciált (Gelencsér et al. 2024). A hidrogén jelenlétében az említett geológiai tárolókban (pl. homokkő pórusaiban vagy sóközet határfelületén) lejátszódó fizikai és kémiai folyamatok megértése az ipar szempontjából is rendkívül fontos, mert elképzelhető, hogy e reakciók hatására a tárolóból kiszivároghat a beszajtott hidrogén, vagy annak kőzetalkotóival reakcióba lépve megkötődhet, így rontva az energiatárolás gazdaságosságát (Carden & Paterson 1979; Foh et al. 1979). A hidrogén felszín alatti viselkedéséről megalapozott ismeretanyag még kevésbé lelhető fel, és csak az elmúlt évtizedben kezdtek teret nyerni komolyabb H<sub>2</sub>-tárolást vizsgáló kutatások (Amid–Mignard–Wilkinson 2016; Tarkowski 2017). Kísérletekkel – és azokkal összhangban – futtatott numerikus geokémiai és reaktív transzport modellezésével fény deríthető arra, hogy hidrogén hatására a kőzet ásványai milyen érzékenyen viselkednek és melyek lehetnek a tárolás szempontjából a legkritikusabb tényezők (Bauer 2017; Yekta–Pichavant–Audigane 2018).

Hazánk a Kárpát-Pannon régió központjában, a Pannon-medencében található, amely számos, gazdaságilag előnyös természeti erőforrást rejt magában. Térségünkben az egyik legelterjedtebb rezervoár kőzet a késő-miocén korú (9–5 Ma év) homokkő (Szolnoki Homokkő Formáció), amely a Pannon-medence geológiai értelemben vett fiatal üledékeinek nagy jelentőséggel bíró tároló kőzete. Ennek a kőzetnek földrajzi elterjedése, ezzel együtt gazdasági jelentősége (mint olaj- és gáztároló kőzet) is tekintélyes (pl. Király et al. 2010). Keletkezése a Pannon-medence feltöltődéséhez köthető, miután a térséget uraló ósóceán, a Paratethys a lokális geodinamikai események következtében elzáródott a világtengertől. A medencébe nagy mennyiségben rakódott le a környező hegységekből lepusztult kőzetanyag, több km vastag üledékréteget alkotva változatos kőzettípusokkal (Magyar et al. 2013). E kőzetek rétegsorában jól követhető az üledékes környezet változása, amely finomabb és durvább szemcseméretű kőzetek (agyag/aleurolit és homokkő) együttes jelenlétét eredményezte (Sztanó et al. 2013). Szerencsés esetben egy kis permeabilitású, nagy agyagásvány tartalmú kőzet fedi le, amelynek következtében a gázok migrációja a felszín felé korlátozottá válik. A jelen tanulmányban egy aktív szénhidrogénipari szereplővel, az O&GD Central Kft.-vel (OGD) együttműködve, Szolnoki Formációba sorolható kőzeten végezzük a kutatásokat, amely a jövőben potenciális hidrogéntároló kőzet lehet. A Pannon-medence-szerte megtalálható kőzet azonban, korábbi kutatások alapján változatosságot mutat ásványos összetételben (Juhász–

Thamóné Bozsó 2006; Berta et al. 2012; Király et al. 2017).

Ahhoz, hogy a felszín alatti hidrogéntárolást sikeresen átültethessük a gyakorlatba, számos kérdés megválaszolása várat magára, úgymint szociális, gazdasági, technikai és nem utolsósorban a geológiai kockázatok (Heinemann et al. 2021). A kőzet-víz-gáz kölcsönhatások vizsgálata a szénhidrogén-kutatás és földgáztárolás során kisebb szerepet játszik a hidrogéntárolásnál, tekintettel arra, hogy a metán (CH<sub>4</sub>) inert gázként viselkedik a tárolókőzetben. Az elmúlt 20 évben teret nyerő szén-dioxid (CO<sub>2</sub>)-tárolásra irányuló kutatásokban már jóval kiterjedtebben foglalkoznak a kőzetek pórusterében zajló kölcsönhatásokkal (Szabó et al. 2016; Snæbjörnsdóttir et al. 2020), azonban az ebből nyert eredményeket csak korlátozottan lehet alkalmazni a hidrogéntárolásra, mert a CO<sub>2</sub> viselkedése rezervoár környezetben lényegesen különbözik a hidrogéntól (Lysy–Erslund–Fernø 2022).

## 2. Anyag és módszerek

### 2.1. Anyag

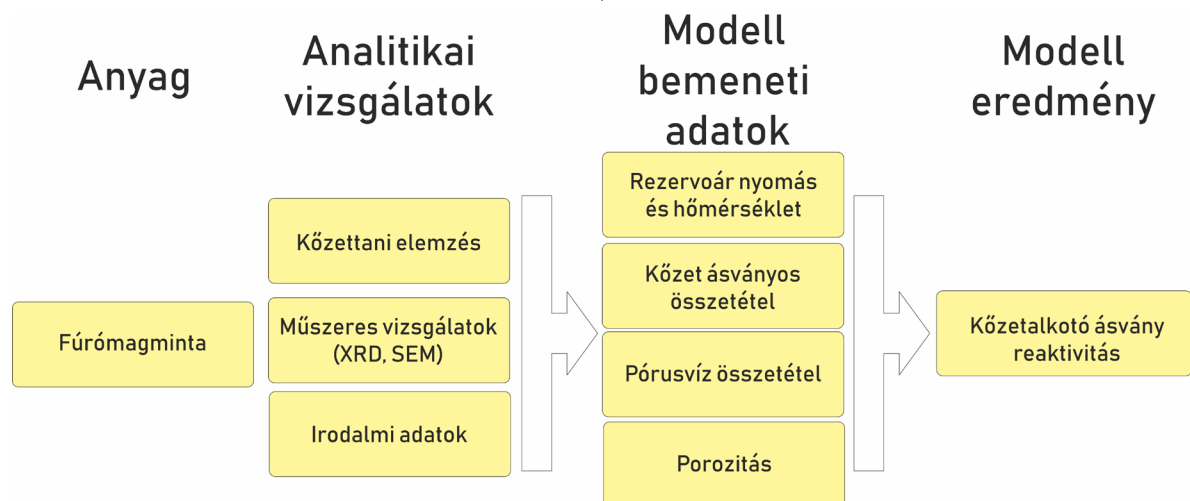
A vizsgálat tárgya az Öcsöd-1 fúrásból származó fúromag minta, amelyet az O&GD Central Kft. biztosított. A kőzet 2105 m mélységből származik. A fúromagból kőzettani vékonycsiszolatok készültek Buehler IsoMet Low Speed precíziós vágógéppel. A minták a vágást követően szilíciumkarbid csiszolóporral, majd gyémánttárcsán lettek csiszolva, végül polírozókorongon 1 μm-es finomságú Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pasztával lettek polírozva, rendszeresen ellenőrizve a kőzetfelület minőségét sztereo- és polarizációs mikroszkóp alatt. A minta-előkészítés Budapesten, az Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE) Litoszféra Fluidum Kutató Laboratóriumában (LRG) történt.

### 2.2. Polarizációs mikroszkópia

A csiszolatok petrográfiai vizsgálata egy NIKON DS-Fi1 digitális kamerával felszerelt NIKON Eclipse LV100 POL típusú kőzettani polarizációs mikroszkóp segítségével a Litoszféra Fluidum Kutató Laboratóriumában (ELTE) készült.

### 2.3. Röntgen pordiffrakció (XRPD)

Az ásványos összetétel meghatározásához röntgen pordiffrakciós mérést alkalmaztunk, amely az Eötvös Loránd Tudományegyetem Ásványtani Tanszékének Siemens D5000 röntgen diffraktométerével történt, 45 kV feszültséggel, 35 mA csőárammal, grafit monokromátort és Cu K $\alpha$  gerjesztő sugárzást alkalmazva. Az ásványok mennyiségi meghatározása Rietveld teljes profil illesztéses módszerrel történt.



1. ábra | A kutatásban alkalmazott geokémiai modellezés elvi ábrája

#### 2.4. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM-EDX)

A pontos ásványtani és szöveti információk megismerésének érdekében a kőzettani csiszolatokat pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatnak vetettük alá. A mérések az ELTE TTK Központi Kutató és Ipari Kapcsolatok Centrumában (KKIC) egy Hitachi TM4000Plus típusú pásztázó elektronmikroszkóppal készültek, amely Oxford AZtec One 30 mm<sup>2</sup> SDD EDS detektorral rendelkezik. A mérések során 15 kV gyorsító feszültséget és 200 pA sugáráramot alkalmaztunk.

#### 2.5. Geokémiai modellezés

A kőzetalkotó ásványok reaktivitásának vizsgálatához geokémiai modellezést alkalmaztunk, *Phreeqc*® szoftvercsomaggal (Parkhurst–Appelo 2013). A *Phreeqc* batch vagy 1D reaktív transzport modellek futtatására alkalmas

vízeltett közegben. A programot széles körben alkalmazzák nemzetközi szinten például a CO<sub>2</sub>-tárolás (Gundogan–Mackay–Todd 2011) és a geotermia (pl. Markó–Mádl–Szőnyi–Brehme 2021) problémaköre mellett újabban a hidrogéntároláshoz kapcsolódó modellszámításokhoz is (pl. Hemme–van Berk 2018).

A tanulmányban egyensúlyi (termodinamikus) modellezést alkalmaztunk. Az egyensúlyi modellezés során az eredmény a kémiai egyensúly elérését mutatja, míg a kinetikus modellek alkalmazásakor a reakciók időbeliségét vizsgálhatjuk. A modellezés lépéseit az 1. ábra foglalja össze. A kémiai reakciók adatbázisban vannak összegeve, amely tartalmazza a különböző ásványok, oldatban lévő molekulák és gázok termodinamikus paramétereit. A kutatásban az egyik leggyakrabban használt adatbázist, a *phreeqc.dat*-ot használtuk Gelencsér és munkatársai alapján módosítva (Gelencsér et al. 2023).

A modellek pontosságát a jól meghatározott bemenő adatok (input) adják úgy, mint ásványos összetétel,

1. táblázat | A geokémiai modellezéshez használt kőzetösszetétel számításához szükséges értékek. A modell bemeneti mennyiségek ( $c_{\text{ásv}}$  (mol/kg víz)) az ásványokra vonatkozóan az utolsó oszlopban szerepelnek.  $v/v\%$  a kőzet és víz térfogat%-os megoszlása,  $m/m\%$  az adott ásvány tömegszázalékos megoszlása a kőzetben,  $\rho$  az ásvány sűrűsége,  $M_{\text{ásv}}$  az adott ásvány moláris tömege

Ásványnév	$v/v\%$	Normált $m/m\%$	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho$ hozzájárulás	$M$ (g/mol)	$c_{\text{ásv}}$ (mol/kg víz)
Albit	10,00	10,00	2,62	0,26	262	4,17
Kaolinit	2,30	2,30	2,60	0,06	258	0,97
Kalcit	12,50	12,50	2,71	0,34	100	13,65
Klorit	4,20	4,20	2,65	0,11	554	0,83
Dolomit	0,30	0,30	2,85	0,01	184	0,18
Illit	8,00	8,00	2,75	0,22	384	2,28
Fe-dolomit	12,50	12,50	3,10	0,39	206	6,63
Kvarc	49,20	49,20	2,65	1,29	60	89,55
Pirit	1,00	1,00	4,84	0,05	120	0,91

kőzetporozitás, kőzet-víz arány, pórusvíz kémiai összetétele, rezervoár nyomás és hőmérséklet. A bemenő kőzetparamétereket az öcsödi minták kőzettani és geokémiai vizsgálatából nyertük (1. táblázat). A program mol/kg vízben fejezi ki az ásványos összetételt, így ezt az értéket az egyes ásványok kőzetben elfoglalt v/v%-os összetételét, sűrűségét, moláris tömegét, valamint a kőzet porozitását figyelembe véve az alábbi egyenlet segítségével számoltuk (1):

$$c_{\text{ásv}} = \left( \frac{\left( \left( \frac{v}{v} \%_{\text{kőz}} \right) * \left( \frac{\delta_{\text{kőz}}}{\delta_{\text{víz}}} \right) * \frac{m}{m} \%_{\text{ásv}} \right)}{M_{\text{ásv}}} \right) * \frac{1000}{\left( \frac{v}{v} \%_{\text{víz}} * 10 \right)}, \quad (1)$$

ahol  $c_{\text{ásv}}$  az adott ásvány mennyisége mol/kg víz alakban kifejezve, v/v% a kőzet és víz térfogat%-os megoszlása (telített pórusretet feltételezve), m/m% az adott ásvány tömegszázalékos megoszlása a kőzetben,  $M_{\text{ásv}}$  pedig az adott ásvány moláris tömege.

A folyadék fázis meghatározásához, az öcsödi rezervoár pórusvíz paramétereinek is megfeleltethető oldatösszetételt vettük számításba a modell bemeneti adataként (Szabó et al. 2018). Az üledékes kőzetekhez figyelembe vehető ionok a következők:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  és  $\text{SiO}_2$ .

### 3. Vizsgálati eredmények

#### 3.1. Polarizációs mikroszkópia

A vizsgált potenciális rezervoár kőzetek a mikroszkópos vizsgálatok során törmelékes (detritális) szemcséként közepesen koptatott monokristályos és polikristályos kvarc, csillám, K-földpát és plagioklász különíthető el a kőze-

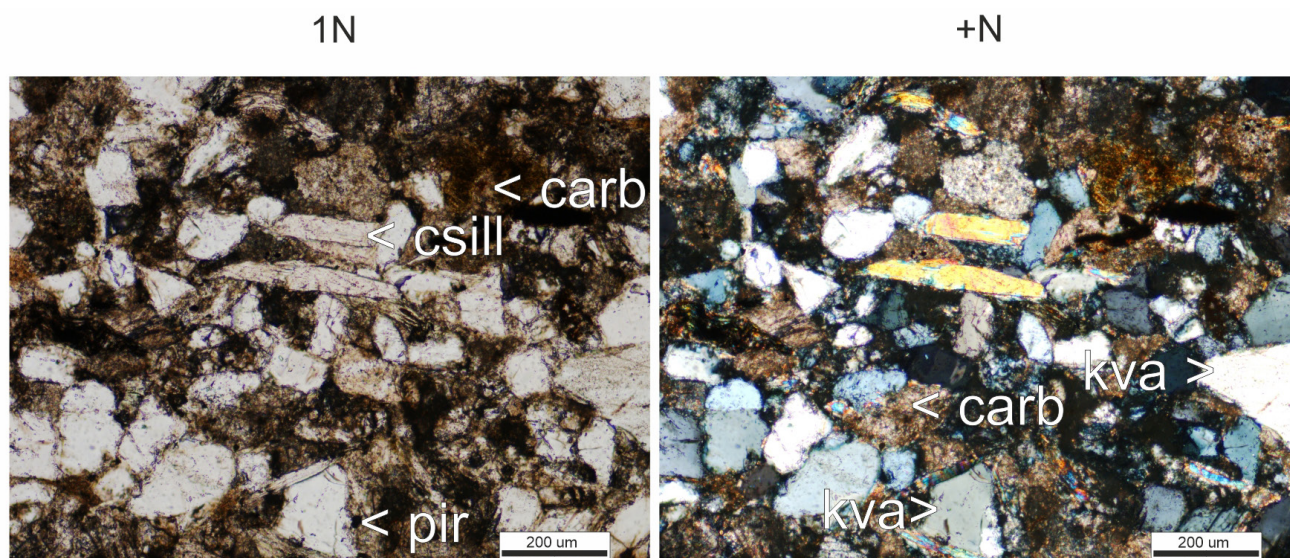
2. táblázat | A geokémiai modellezéshez használt bemeneti oldat paraméterei

Paraméter	Érték
nyomás (bar)	273
hőmérséklet (°C)	135
pH	8,3
pe	-4
ionerősség (mol/kgW)	0,5569
Na <sup>+</sup> (mg/l)	10300
K <sup>+</sup> (mg/l)	1530
Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	51
Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	79
Fe <sup>2+/3+</sup> (mg/l)	0,23
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	16 900
NH <sup>4+</sup> (mg/l)	184
HCO <sup>3-</sup> (mg/l)	1958
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	1592
Oldott SiO <sub>2</sub> (mg/l)	148
Al <sup>3+</sup> (mg/l)	0,05

tekben, valamint kőzettörmelékként dolomit és azonos mennyiségben mikrites mészkőtörmelék (2. ábra). Ezenfelül minden homokkő minta tartalmaz kvarcit törmeléket. A csillámok a rétegzéssel párhuzamos irányítotttságot mutatnak, meghajlásuk a legtöbb mintában megfigyelhető.

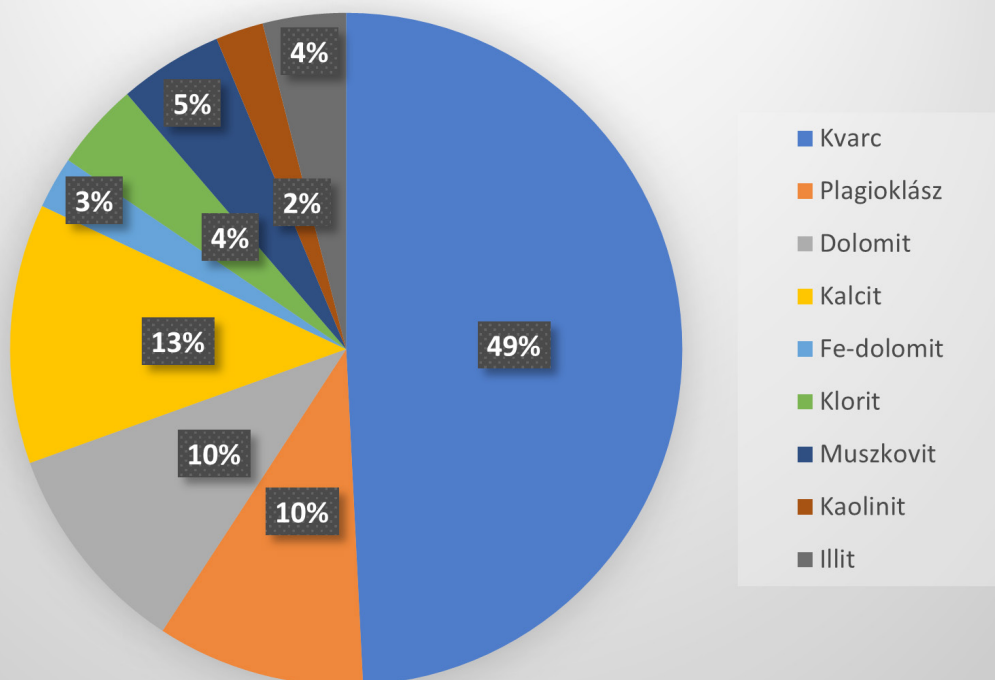
#### 3.2. Röntgen pordiffrakció (XRPD)

A röntgen pordiffrakciós elemzések alapján elmondható, hogy a vizsgált kőzetekben kvarc (SiO<sub>2</sub>) a domináns ásványfázis (49 m/m%), amelyet kalcit (CaCO<sub>3</sub>) és dolomit



2. ábra | Az Öcsöd-1 fúrás kőzeteiből készült csiszolatok általános szöveti képe a főbb ásványfázisokkal: kva: kvarc, carb: karbonát, csill: csillám, pir: pirit (1N: egy nikol; +N: keresztezett nikol)

## Öcsöd-1 XRD adatok

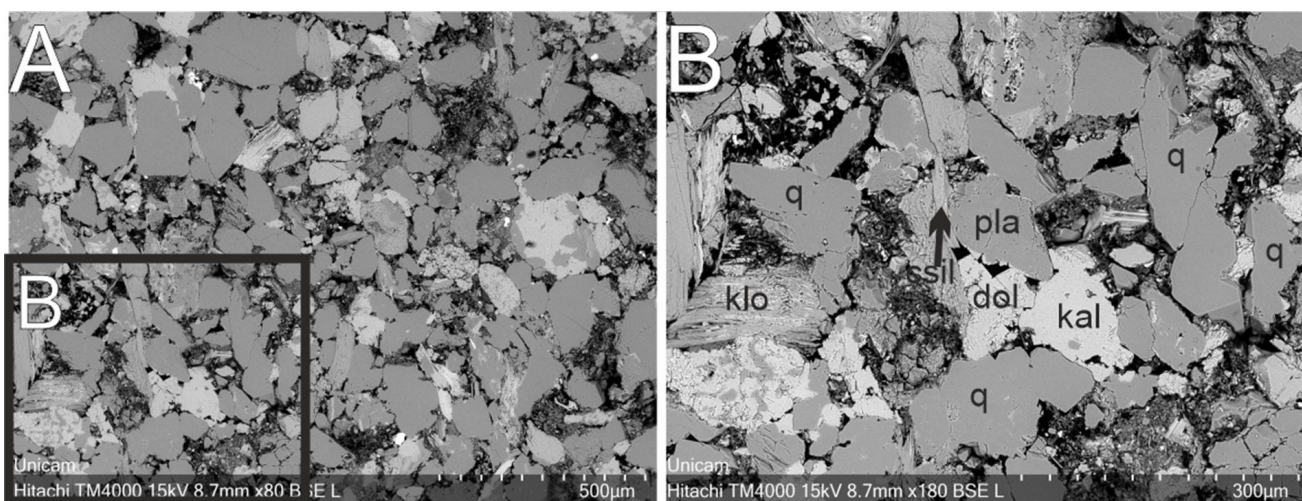


3. ábra | Röntgen porrdiffrakciós elemzések eredményei az Öcsöd-1 fúrás homokkőéből

( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) követ. A vastöbbletet mutató dolomittal kiegészülve a karbonát ásványok összesen 26%-át teszik ki a kőzetnek. A maradékot különféle szilikátásványok, plagioklász (10 m/m%), csillám (5 m/m%) és agyagásványok, úgymint illit (4 m/m%), klorit (4 m/m%), kaolinit (2 m/m%) alkotják (3. ábra).

### 3.3. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM-EDX)

A pásztázó elektronmikroszkópia visszaszórt elektronképek elemzésével ismereteket kaphatunk az ásványok kémiai összetételéről (4. ábra). A pórusteret határoló ásványokat egy világosabb perem veszi körül, amely Fe-ban



4. ábra | Visszaszórt elektron képek az Öcsöd-1 fúrómag homokkő mintáin. A: áttekintő kép. B: kinagyított részlet A-ból, amelyen a pórusteret határoló ásványok jobban látszanak. Rövidítések: q: kvarc, pla: plagioklász, dol: dolomit, kal: kalcit, csil: csillám, klo: klorit

gazdagabb összetételt jelent. A SEM képek elemzése alapján elmondható, hogy a kvarc a domináns kőzetalkotó ásvány, amelyet gyakoriságban a karbonátásványok követnek. Utóbbiak gyakran mutatják a fent említett Fe-gazdag ránövekedést a peremükön. A karbonátok cementálják a kőzetet, azonban önálló szemcséként is előfordulnak. A klorit szemcséként jelenik meg, átalakulási termékeként egy korábbi Fe-Mg-szilikát ásványnak. A csillámok a kőzet rétegzése szerint orientáltak.

### 3.4. Geokémiai modellezés

Az egyensúlyi modellezés eredményei azt mutatják, hogy mind a hidrogénnel, mind pedig hidrogén nélkül futtatott modellben a karbonátásványok aránya változik: a kalcit növekszik, míg a Fe-gazdag dolomit csökken. A különbség a hidrogénes és a referencia modell eredményei között a reakció mértékében ismerhető fel. A hidrogénnel futtatott modellben intenzívebb reakciók történnek. Az agyagásványok közül a kaolinit beoldódik, míg az illit kiválik. A pirit csak a hidrogénes modell esetében lép reakcióba, amelynek során pirrhotin keletkezik (5. ábra).

## 4. Vizsgálati eredmények értékelése

### 4.1. Analitikai vizsgálatok eredményei

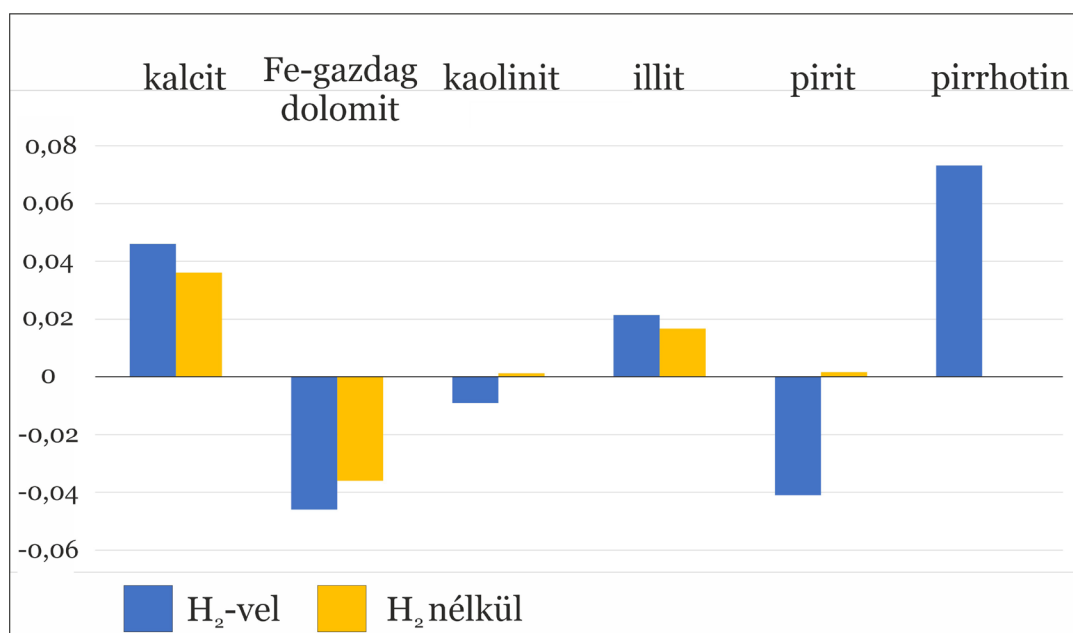
A petrográfia, röntgen diffrakció és SEM elemzések összhangban vannak egymással. Ugyanakkor az adatok felhívják a figyelmet arra, hogy a Szolnoki Formáció (homokkő) ásványos összetétele eltérhet a medence különböző területein. Vélhetően a különböző lepusztulási

területből adódóan az ásványszemcsék leülepedésének időbeli eltolódása miatt is (Magyar et al. 2013). A fő behordási irányok a Pannon-medencében a Dunántúlon ÉNy-Ny-ról, az Alföldön részben ÉNy-ról, másrészt ÉK-ról jelölhető ki (pl. Jubász 1994). A Kisalföldön, Mihályi és Répcelak környékén ugyanebbe a formációba sorolható kőzetben a plagioklászok szinte hiányoznak, és jóval több Fe-gazdag karbonát (pl. sziderit,  $\text{FeCO}_3$ ) található a kőzetben (Király et al. 2017; Cseresznyés et al. 2021). Szolnok környéki (Zagyvarékas) fúrásban a plagioklász és klorit mennyisége kisebb a jelen tanulmányban vizsgált, azonos mélységből származó mintához képest (Sendula–Forray 2014).

Fontos a pórusterkitöltő ásványok kémiai vizsgálata, mivel a hidrogén elsősorban ezekkel az ásványokkal léphet interakcióba a tárolás során. Az Fe-tartalmú ásványok (pl. sziderit  $\text{FeCO}_3$ ) érzékenyek a redox viszonyok változására, ezért reakciójuk várható. Ennek megfelelően a hidrogéntárolásra kiképezendő rezervoároknak javasolt a kőzet alapos ásványi és szöveti (XRD és SEM) vizsgálata. Az öcsödi mintákban a legjelentősebb cementfázist a karbonátok alkotják, amelyek közül főként kalcit és dolomit és Fe-gazdag dolomit azonosítható. Bár utóbbi a legkisebb mennyiségű, jellemzően törmelékes dolomitok szegélyén jelenik meg továbbnövekedésként a Mátyás és Matter (1997) által leírtakhoz hasonlóan.

### 4.2. Modellezés eredményei

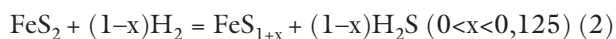
A modellezést korábbi tapasztalatok alapján (Gelencsér et al. 2023) módosítottuk, és így elmondható, hogy a hidrogént tartalmazó modell alig tér el a referenciamodelltől. A hidrogénnel a fő kőzetalkotó ásványokra (kvarc,



5. ábra

Az Öcsöd-1 fúrás kőzetalkotó ásványainak, valamint a hidrogénbesajtolás hatására lehetséges új ásványfázis reaktivitása. Az y tengelyen a pozitív értékek az eredeti kőzetben lévő ásvány koncentrációjának növekedését (ásványkiválás), a negatív oldal a csökkenését jelzi (ásvány oldódás)

karbonátok, földpátok) gyakorolt hatása csekély. Az egyetlen szignifikáns esemény a pirit ( $\text{FeS}_2$ ) reakcióba lépése. Utóbbi egy redox szenzitív szulfidásvány, amelynek reaktivitását hidrogén jelenlétében korábbi kísérletek bizonyították (Truche et al. 2010, 2013). A kutatásunk tárgyát is képező homokkőben gyakori járulékos ásvány (kevesebb mint 1 m/m%-ban jelen lévő) a pirit. Ismeretes, hogy a hidrogén könnyen reakcióba lép vegyérték-váltó elemeket tartalmazó ásványokkal, így a pirittel is. Típusos reakció hidrogén jelenlétében a pirit pirrotinná ( $\text{FeS}_x$ ) alakulása (2), miközben kénhidrogén ( $\text{H}_2\text{S}$ ) képződik (Truche et al. 2013).



### 4.3. A modellezés korlátai

Korábbi tapasztalataink alapján a modellezés folyamata még nem elég robusztus és megbízható, hogy önmagában elég legyen a hidrogéntárolás geokémiai kockázatainak vizsgálatára. Ugyanakkor fontos, hogy a modellek folyamatosan kalibrálva, pontosítva legyenek, mivel az ezekből nyert információ elengedhetetlen a hidrogéntárolók nagyobb léptékű tervezéséhez. A hidrogéntárolást célzó geokémiai modellezés még gyerekcipőben jár (Amid–Mignard–Wilkinson 2016; Hemme–van Berk, 2018; Yekta–Pichavant–Audigane 2018), például a  $\text{CO}_2$ -tárolást vizsgáló modellekkel szemben (Szabó et al. 2019), amelyet jól szemléltet, hogy a hidrogénes modellek rosszul képezik le a hasonló kondíciójú kísérleteket. Ennek egyik oka lehet, hogy a geokémiai modellezéshez használt adatbázisok jelenleg nagymértékű kalcitoldódást mutatnak (Bo et al. 2021; Zeng et al. 2022), amelyet a kísérleti eredmények nem igazolnak (Gelencsér et al. 2023), valamint hogy kevesebb modellezési és kísérleti tapasztalat van a hidrogénnel. Mindazonáltal, önmagukban a kísérletek sem adhatnak egyértelmű választ az ásványok reakciójára, hanem jelenlegi tudásunk szerint a két alapvető módszer (kísérletek és modellezés) együttes alkalmazása tűnik a legjobb megoldásnak.

## 5. Összegzés

A felszín alatti hidrogéntárolás egy új fejezetet nyitott az alkalmazott geokémia területén. A Pannon-medence is jelentős tényező lehet a hidrogén felszín alatti tárolásában, így a potenciális rezervoár kőzetek geokémiai vizsgálata erősen indokolt. Az elmúlt évtizedekben a kőzet–víz–gáz kölcsönhatásokról szerzett kollektív ismeretanyagot a nagy nyomású és hőmérsékletű hidrogén vizsgálatával szükséges bővíteni, hogy annak felszín alatti elhelyezését megoldhassuk. Az erre irányuló nemzetközi kutatások a geokémiai modellezést és kísérleteket használják, amelyek folytatásához elengedhetetlen a színvonalas műszeres háttér, úgymint kristály szerkezeti vizsgálatok és kémiai elemzések. A kutatásunkban rámutattunk arra, hogy az Öcsöd környéki rezervoárkőzet ásványai

nem lépnek reakcióba hidrogénnel annak besajtolását követően, kivéve a kis mennyiségben jelen lévő piritet, amely folyamat vélhetően kezelhető probléma.

## Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönettel tartoznak Keresztes Máriának a XRPD-minta-előkészítésben és a mérésekben nyújtott segítségért, továbbá, Szabó Ábelnek a pásztázó elektronmikroszkópos mérések lehetővé tételéért.

A 971238 számú projekt a Kulturális és Innovációs Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a KDP-2020 pályázati program finanszírozásában valósult meg. A kutatást anyagilag és szakmailag az O&GD Central Kft. támogatta.



## Irodalomjegyzék

- Amid, A., Mignard, D., & Wilkinson, M. (2016) Seasonal storage of hydrogen in a depleted natural gas reservoir. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41. No. 12. pp. 5549–5558. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.036>
- Bauer, S. (2017) *Underground Sun Storage. Final Report*. Vienna, 172 p.
- Berta M., Király C., Lévai G., Falus G., Székely E., Szabó C., Sciarpetti G., & Zilahi-Sebess L. (2012) Szén-dioxid felszín alatti elhelyezése és az azt meghatározó geokémiai folyamatok előzetes vizsgálata pannon üledékes formációkon. *Hungarian Geophys.* Vol. 53. No. 4. pp. 258–266.
- Bo, Z., Zeng, L., Chen, Y., & Xie, Q. (2021) Geochemical reactions-induced hydrogen loss during underground hydrogen storage in sandstone reservoirs. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 46. No. 28. pp. 19998–20009. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.116>
- Carden, P. O., & Paterson, L. (1979) Physical, chemical and energy aspects of underground hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 4. No. 6. pp. 559–569.
- Cseresznyés D., Czuppon G., Király C., Demény A., Györe D., Forray V., Kovács I., Szabó C., & Falus G. (2021) Origin of dawsonite-forming fluids in the Mihályi-Répcelak field (Pannonian Basin) using stable H, C and O isotope compositions: Implication for mineral storage of carbon-dioxide. *Chemical Geology*, Vol. 584. 120536.
- Feldmann F., Hagemann B., Ganzer L., & Panfilov M. (2016) Numerical simulation of hydrodynamic and gas mixing processes in underground hydrogen storages. *Environmental Earth Sciences*, Vol. 75. Article No. 1165.
- Foh, S., Novil, M., Rockar, E., & Randolph, P. (1979) Underground hydrogen storage. Final report. [Salt caverns, excavated caverns, aquifers and depleted fields]. 283 p. <http://www.osti.gov/servlets/purl/6536941-eQcCso/>



- Gelencsér O., Árvai C., Mika L. T., Breitner D., LeClair D., Szabó C., Falus G., & Szabó-Krausz Z. (2023) Effect of hydrogen on calcite reactivity in sandstone reservoirs: Experimental results compared to geochemical modeling predictions. *Journal of Energy Storage*, Vol. 61. pp. 1–6.
- Gelencsér O., Szakács A., Gál Á., Szabó Á., Dankházi Z. Tóth T., Breitner D., Szabó-Krausz Zs., Szabó Cs., & Falus Gy. (2024) Microstructural study of the Praid Salt Diapir (Transylvanian basin, Romania) and its implication on deformation history and hydrogen storage potential. *Acta Geodaetica et Geophysica*, <https://doi.org/10.1007/s40328-024-00436-z>
- Gundogan, O., Mackay, E., & Todd, A. (2011) Comparison of numerical codes for geochemical modelling of CO<sub>2</sub> storage in target sandstone reservoirs. *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 89. No. 9. pp. 1805–1816. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2010.09.008>
- Heinemann, N., Alcalde, J., Miocic, J. M., Hangx, S. J. T., Kallmeyer, J., Ostertag-Henning, C., Hassanpouryouzband, A., Thaysen, E. M., Strobel, G. J., Schmidt-Hattenberger, C., Edlmann, K., Wilkinson, M., Bentham, M., Stuart Haszeldine, R., Carbonell, R., & Rudloff, A. (2021) Enabling large-scale hydrogen storage in porous media: the scientific challenges. *Energy & Environmental Sciences*, Vol. 14. No. 2. pp. 853–864.
- Hemme C., & van Berk W. (2018) Hydrogeochemical modeling to identify potential risks of underground hydrogen storage in depleted gas fields. *Applied Sciences*, Vol. 8. No. 11. pp. 1–19.
- Juhász G. (1994) Magyarországi neogén medencéreszek pannóniai s.l. üledéksorának összehasonlító elemzése. Comparison of the sedimentary sequences in Late Neogene subbasins in the Pannonian Basin, Hungary. *Földtani Közlemény*, Vol. 124. No. 4. pp. 341–365. [https://epa.oszk.hu/01600/01635/00277/pdf/EPA01635\\_foldtani\\_kozlony\\_1994\\_124\\_3\\_341-365.pdf](https://epa.oszk.hu/01600/01635/00277/pdf/EPA01635_foldtani_kozlony_1994_124_3_341-365.pdf)
- Juhász, G., & Thamóné Bozsó, E. (2006) The mineral composition of the Pannonian s.l. Formations in the Great Hungarian Plain (II). – Tendencies of the changes of the mineral composition of the Pannonian s.l. sands and sandstones and their geological significance (in Hungarian with English abstract). *Földtani Közlemény*, Vol. 136. No. 3. pp. 431–450.
- Király A., Milota K., Magyar I., & Kiss K. (2010) Tight gas exploration in the Pannonian Basin. *Proceedings of the 7th Petroleum Geology Conference*, Vol. 7. pp. 1125–1129.
- Király C., Szabó Z., Szamosfalvi Á., Kónya P., Szabó C., & Falus G. (2017) How much CO<sub>2</sub> is trapped in carbonate minerals of a natural CO<sub>2</sub> occurrence? *Energy Procedia*, Vol. 125. pp. 527–534. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2017.08.180>
- Lehner M., Tichler R., & Koppe M. (2014) *SpringerBriefs in Energy: Power-to-Gas Technology and Business Models*. Springer. <http://www.springer.com/series/8903>
- Lord A. S., Kobos P. H., & Borns D. J. (2014) Geologic storage of hydrogen: Scaling up to meet city transportation demands. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39. No. 28. pp. 15570–15582. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.121>
- Lysy M., Erslund G., & Fernø M. (2022) Pore-scale dynamics for underground porous media hydrogen storage. *Advances in Water Resources*, Vol. 163. 104067
- Magyar I., Radivojević D., Sztanó O., Synak R., Ujszászi K., & Pócsik M. (2013) Progradation of the paleo-Danube shelf margin across the Pannonian Basin during the Late Miocene and Early Pliocene. *Global and Planetary Change*, Vol. 103. pp. 168–173.
- Markó Á., Mádl-Szőnyi J., & Brehme M. (2021) Injection related issues of a doublet system in a sandstone aquifer – A generalized concept to understand and avoid problem sources in geothermal systems. *Geothermics*, Vol. 97. 102234.
- Mátyás J. and Matter A. (1997) Diagenetic Indicators of Meteoric Flow in the Pannonian Basin, Southeast Hungary. In: I. P. Montañez, J. M. Gregg, and K. L. Shelton (eds.) *Basin-Wide Diagenetic Patterns: Integrated Petrologic, Geochemical, and Hydrologic Considerations*. SEPM Society for Sedimentary Geology. pp. 281–296. <https://doi.org/10.2110/pec.97.57.0281>.
- Parkhurst D. L., & Appelo C. A. J. (2013) *Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. Reston, VA: U.S. Geological Survey <http://pubs.er.usgs.gov/publication/tm6A43>
- Sendula E., & Forray V. (2014) *Szolnoki homokkőben CO<sub>2</sub> injektálás hatására lejátszódó kőzet-pórusfluidum kölcsönhatás geokémiai modellezése*. Budapest: Eötvös Loránd Tudományegyetem Földrajz- és Földtudomány Intézet
- Snabjörnsdóttir, S., Sigfússon, B., Marieni, C., Goldberg, D., Gislason, S. R., & Oelkers, E. H. (2020) Carbon dioxide storage through mineral carbonation. *Nature Reviews Earth & Environment*, Vol. 1. No. 2. pp. 90–102.
- Szabó Z., Gál N. E., Kun É., Szócs T., & Falus G. (2018) Accessing effects and signals of leakage from a CO<sub>2</sub> reservoir to a shallow freshwater aquifer by reactive transport modelling. *Environmental Earth Sciences*, Vol. 77. No. 12. Article No. 460.
- Szabó Z., Hegyfalvi C., Freiler-Nagy Á., Udvardi B., Kónya P., Király C., Székely E., & Falus G. (2019) Geochemical reactions of Namontmorillonite in dissolved scCO<sub>2</sub> in relevance of modeling caprock behavior in CO<sub>2</sub> geological storage. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, Vol. 63. No. 2. pp. 318–327.
- Szabó Z., Hellevang H., Király C., Sendula E., Kónya P., Falus G., Török S. & Szabó C. (2016) Experimental-modelling geochemical study of potential CCS caprocks in brine and CO<sub>2</sub>-saturated brine. *Int. J. Greenh. Gas Control*, Vol. 44. pp. 262–275. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.11.027>
- Sztanó O., Szafián P., Magyar I., Horányi A., Bada G., Hughes D. W., Hoyer D. L., & Wallis R. J. (2013) Aggradation and progradation controlled clinothems and deep-water sand delivery model in the Neogene Lake Pannon, Makó Trough, Pannonian Basin, SE Hungary. *Global and Planetary Change*, Vol. 103. pp. 149–167.
- Tarkowski, R. (2017) Perspectives of using the geological subsurface for hydrogen storage in Poland. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42. No. 1. pp. 347–355. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.136>.
- Truche, L., Berger, G., Destrigneville, C., Guillaume, D., & Giffaut, E. (2010) Kinetics of Pyrite to Pyrrhotite Reduction by Hydrogen in Calcite Buffered Solutions between 90 and 180 °C: Implications for Nuclear Waste Disposal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 74. No. 10. pp. 2894–2914. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.02.027>.
- Truche, L., Jodin-Caumon, M. C., Lerouge, C., Berger, G., Mosser-Ruck, R., Giffaut, E., & Michau, N. (2013) Sulphide mineral reactions in clay-rich rock induced by high hydrogen pressure. Application to disturbed or natural settings up to 250 °C and 30 bar. *Chemical Geology*, Vol. 351. No. 5. pp. 217–228.
- Yekta, A. E., Pichavant, M., & Audigane, P. (2018) Evaluation of geochemical reactivity of hydrogen in sandstone: Application to geological storage. *Applied Geochemistry*, Vol. 95. 182–194. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.05.021>
- Zeng, L., Hosseini, M., Keshavarz, A., Iglauer, S., Lu, Y., & Xie, Q. (2022) Hydrogen wettability in carbonate reservoirs: Implication for underground hydrogen storage from geochemical perspective. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 47. No. 60. pp. 25357–25366. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.289>

A cikk a Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) feltételei szerint publikált Open Access közlemény, melynek szellemében a cikk bármilyen médiumban szabadon felhasználható, megosztható és újraközölhető, feltéve, hogy az eredeti szerző és a közlés helye, illetve a CC License linkje és az esetlegesen végrehajtott módosítások feltüntetésre kerülnek. (SID\_1)