

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2021.1.13>

УДК 622.691.24

Прогноз гидрогеохимических эффектов в глинистых флюидоупорах при подземном хранении водорода с метаном

Л.А. Абукова*, О.П. Абрамова
Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, Россия

Теоретические вопросы совместного подземного хранения водорода с метаном изучены слабо, а практические примеры единичны. Поэтому крайне важен анализ взаимовлияния водород-метановых смесей и вмещающей геологической среды. В статье представлен материал, позволяющий обосновать наиболее значимые гидрохимические процессы, влияющие на трансформацию флюидоупоров. Для этой цели привлечены результаты собственных экспериментов, а также опубликованные данные по исследованию влияния гидрохимических условий на диффузионные потери водорода, его взаимодействие с породообразующими минералами, органическим веществом и поровыми водами. Дана количественная оценка снижения влагонасыщенности опытных образцов глинистых пород и, как следствие, потерь массового содержания минеральных и органических веществ.

Установлено, что циклическая смена термобарических воздействий приводит к изменению окислительно-восстановительных условий в системе «порода ↔ поровые воды» и сопровождается повышением реакционной способности кальция, магния, серы, железа. Рассчитаны индексы насыщенности поровых вод карбонатными и сульфатными солями кальция в условиях их осаждения, растворения и выноса из раствора. Интерпретация экспериментальных данных позволила обосновать наиболее вероятные преобразования в глинистых породах-покрышках, влияющие на их экранирующие возможности. Рекомендовано при проектировании и эксплуатации объектов хранения водород-метановых смесей учитывать многообразие сопутствующих гидрохимических и микробиологических процессов, влияющих на изменение фильтрационных свойств пород-покрышек.

Ключевые слова: глинистые флюидоупоры, поровые воды, подземное хранение, водород-метановые смеси, циклические нагрузки, микроорганизмы, потери водорода, сульфатредукция, окислительно-восстановительные условия

Для цитирования: Абукова Л.А., Абрамова О.П. (2021). Прогноз гидрогеохимических эффектов в глинистых флюидоупорах при подземном хранении водорода с метаном. *Георесурсы*, 23(1), с. 118–126. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2021.1.13>

Введение. В настоящее время широко обсуждаются проблемы подземного хранения водорода совместно с метаном. Высказываются различные предположения о значимости сопутствующих изменений в геологической среде: в одних случаях предполагается геохимическая инертность водород-метановых смесей при хранении в поровых терригенных коллекторах, в других, наоборот, указывается на неизбежность возникновения гидрохимических и микробиологических реакций, влияющих на масштабы диффузионных потерь газа, трансформацию вмещающей геологической среды (Carden, Paterson, 1979; Басниев и др., 2008; Basniev et al., 2010; Reitenbach et al., 2015; Panfilov, 2016; Shi et al., 2020). Вопрос требует дальнейшего анализа, в том числе и с привлечением материалов ранее проведенных исследований. Так, весьма полезны научные изыскания, выполненные для обоснования безопасного захоронения ядерных отходов (Ortiz, et al., 2002; Lassin et al., 2011; Pichler, 2013; Truche et al., 2018; Gaboreau et al., 2020).

Целью настоящих исследований является прогноз гидрохимических процессов в глинистых флюидоупорах при подземном хранении водород-метановых смесей. Для этого привлечены результаты собственных работ

по экспериментальному изучению геохимического состояния системы «порода ↔ поровые воды». Из всего объема экспериментов с глинистыми породами выбраны те испытания, которые проведены под циклическими нагрузками, характерными для эксплуатационных режимов подземных хранилищ газа (ПХГ).

Основная часть. Циклические нагрузки, создаваемые при закачке или отборе газа в ПХГ, могут изменять прочностные характеристики, структуру порового пространства, фильтрационные параметры пород (Кольчицкая, Михайлов, 2000). Высокая скорость диффузии водорода предъявляет повышенные требования к качеству флюидоупоров (Didier, 2012). Преобладание в их литологическом составе низкопроницаемых пород с отсутствием (или минимальным содержанием) карбонатного цемента и без признаков трещиноватости снижает риск утечек водорода (Булатов, 1979; Басниев, 2011). Доказано, что герметичность глинистых флюидоупоров определяется текстурными особенностями глин, емкостью обменного поглощения, присутствием органического вещества (ОВ), степенью гидратации и рядом других факторов (Клубова, 1973; Клубова и др., 1986; Осипов и др., 2001).

Однако редко учитывается, что физико-химические свойства флюидоупоров во многом определяются поровыми водами, поскольку они являются средой, где происходят процессы растворения, выщелачивания, перетолжения солей, развития микробиологических

* Ответственный автор: Лейла Азретовна Абукова
e-mail: director@ipng.ru

© 2021 Коллектив авторов

сообществ, преобразования газового состава (The effects of hydrogen injection..., 2017; Henkel et al., 2014; Словарь по нефтегазовой гидрогеологии, 2015; Mcmahon, 2019; Yekta et al., 2018).

Материалы и методика работ. В экспериментах участвовали породы с разной степенью катагенетической зрелости (аргиллиты и глины). Опытные образцы пород испытывались в режимах переменных циклических воздействий, близких для эксплуатации некоторых ПХГ (Северо-Ставропольское, Кушевское, Глебовское и др.).

Экспериментальные работы включали следующие этапы: выделение поровых вод из образцов пород с фиксацией их объемов на каждом этапе циклических нагрузок; определение максимальной молекулярной гигроскопичности и остаточной влажности; химический анализ испытуемых образцов до и после выделения поровых вод; химический анализ поровых вод после каждой серии испытаний. Методика подобных работ нами была изложена ранее (Абрамова, Абукова, 2015).

Серии экспериментов по выделению поровых вод выполнены в трех регламентирующих интервалах:

I серия P = 5–10 МПа, T = 20–25 °C;

II серия P = 10–15 МПа, T = 25–35 °C;

III серия P = 15–20 МПа, T = 35–40 °C.

Распределение нагрузок по интервалам отражено на рис. 1.

Аргиллиты, участвующие в эксперименте, представлены плотными глинистыми породами, без признаков перекристаллизации; по степени преобразованности могут быть отнесены по классификации (Логвиненко, Орлова, 1987; Осипов и др., 2001) к верхней зоне среднего катагенеза (скв. 10, объединенная проба из 2 интервалов отбора 700–900 м (J_3v), Таловское месторождение газа, Куриловско-Новоузенская зона поднятий, Прикаспийский бассейн). Они перекрывают пласт-коллектор песчаников верхневожского горизонта титонского яруса верхней юры на истощенном Таловском месторождении газа. В составе глинистых минералов преобладает каолинит, с примесью иллита, смектита и хлорита. Как продукт дегидратации глин, аргиллиты почти не показывали подверженности к размоканию, но их пластичность проявлялась

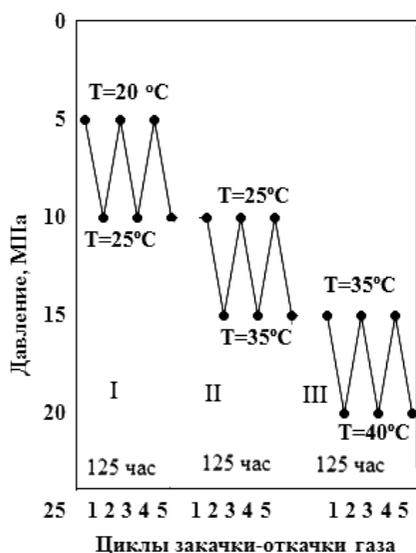


Рис. 1. Схема циклических нагрузок на образцы глинистых пород в I, II, III – первой, второй и третьей сериях экспериментов

после предварительного измельчения и дополнительного увлажнения, что связано, по-видимому, с увеличением удельной площади поверхности присутствующих смешано-слоистых глинистых минералов.

Опытные образцы глин для экспериментов представлены преимущественно гидрослюдисто-монтмориллонитовым составом с примесью хлорита и каолинита; по степени уплотнения и проявленным свойствам отвечают по классификации (Логвиненко, Орлова, 1987; Осипов и др., 2001) нижней зоне раннего катагенеза (скв. СГ-12000, объединенная проба из 3-х интервалов отбора от 1196,2 до 1277,5 м (N_1^3), Западно-Кубанский бассейн).

Интерпретация полученных результатов. Химический состав¹ опытных образцов и содержание органического углерода² представлены в табл. 1.

Из таблицы видно, что после проведения I серии экспериментов содержание большинства породообразующих окислов в образцах аргиллитов изменяются незначительно за исключением CaO, MgO, Fe₂O₃ и SO₃. Наибольший вынос почти всех минеральных элементов и органических веществ ($C_{орг}$) отмечается при максимальных нагрузках (III серия экспериментов).

В образцах глин не удалось выполнить анализ изменения массы слагающих компонентов после I-й и, частично, II серии экспериментов. Глины так же, как и аргиллиты, теряют больше минеральных и органических компонентов, особенно CaO, Fe₂O₃, SO₃, а также $C_{орг}$ под максимальными физическими нагрузками (III серия экспериментов).

Логично считать, что потери минеральных и органических компонентов в составе опытных образцов пород связаны с их частичным растворением и выносом в поровые воды. В наших опытах при начальных, причем одинаковых, термобарических воздействиях на образцы большая часть объема поровых вод выделялась из аргиллитов. С опытными образцами глин наблюдается несколько иная картина: выделение поровых вод происходило в меньшем объеме, причем весьма равномерно по мере увеличения давления и температуры.

Как видно из рисунка 2, объемы поровых вод, перешедших в свободное состояние, зависят от приложенных термобарических нагрузок (рис. 2 а, б, в). Максимальные объемы выделенных вод из аргиллитов составили 29,9 мл, из глин – 24,0 мл. При этом влажность в аргиллитах уменьшилась до 7,00%, а в глинах – до 8,24% (рис. 2 г), что можно считать положительным явлением для сохранения изоляционных свойств глинистых пород. Об этом можно судить по количеству остаточной влаги, которая не снизилась меньше величины общей гигроскопичности аргиллитов (3–5%) и глин (5–8%), т.е. из микропорового пространства не были удалены адсорбционно-связанные воды, препятствующие свободному массопереносу, и как следствие, сохраняющие герметичность покрышек (Осипов и др., 2001).

Обратим внимание и на различия в активности эвакуации поровых вод: из образцов аргиллитов водоотдача происходит быстрее, чем из образцов глин. Возможно, это связано с развитием в аргиллитах микротрещиноватости, причем нельзя исключить также влияние геохимических трансформаций системы «порода – поровая вода».

¹Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Объекты исследования (№ образца)	Содержание, мас. %									
	C _{орг.}	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃
№ 7 – Аргиллиты (до начала экспериментов)	7,7	0,52	0,91	11,41	48,69	4,53	2,41	8,98	0,251	4,12
№ 7А-I (после I серии экспериментов)	*н.д.	0,49	0,72	11,42	48,70	4,42	2,39	8,77	0,241	3,94
№ 7А-II (после II серии экспериментов)	7,42	0,49	0,68	11,38	48,47	3,91	2,39	8,72	0,182	3,14
№ 7А-III (после II серии экспериментов)	7,26	0,40	0,64	11,35	47,98	3,70	2,2	7,61	0,151	2,78
7Г – Глины (до начала экспериментов)	0,85	1,88	1,26	15,69	58,11	1,58	2,67	1,65	0,058	4,47
7Г-II (после I серии экспериментов)	0,77	н.д.*	н.д.	15,58	н.д.	1,41	н.д.	1,46	н.д.	3,14
7Г-III (после III серии экспериментов)	0,71	1,79	1,06	15,44	57,88	1,16	2,39	1,26	0,023	2,83

Табл. 1. Содержание некоторых породообразующих окислов и органических веществ (C_{орг.}) в образцах аргиллитов и глин после проведения экспериментов. *н.д. – нет данных.

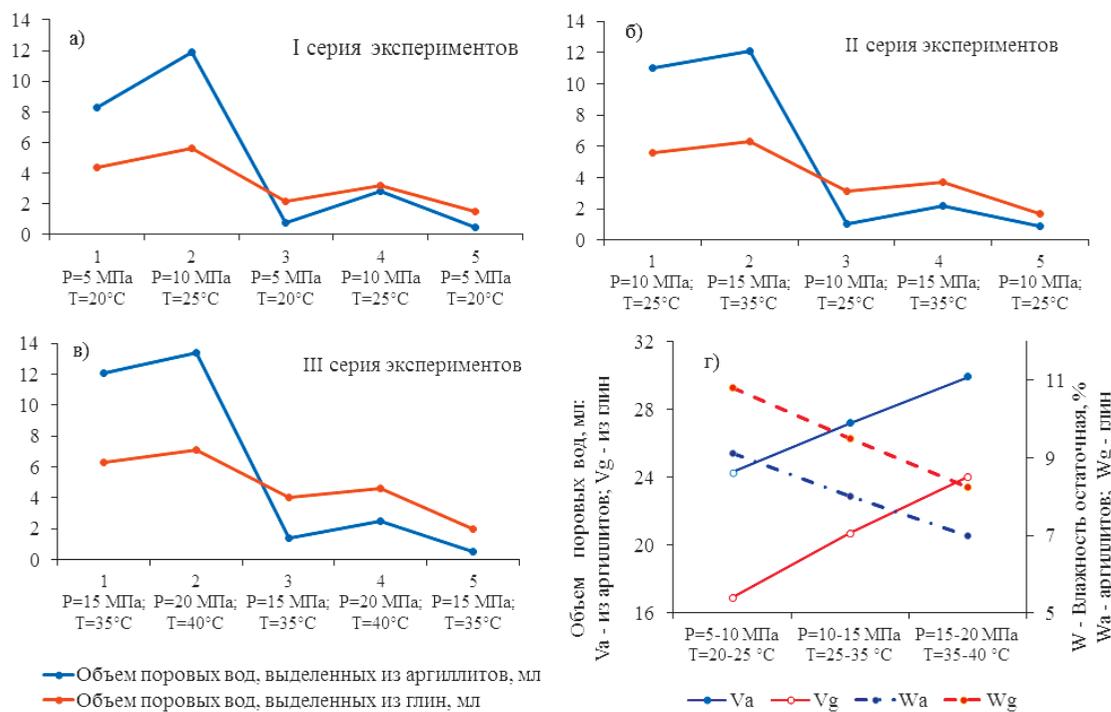


Рис. 2. Изменение (а, б, в) объемов поровых вод, выделенных из аргиллитов и глин, (г) влажности пород под циклическим термобарическими воздействиями

По результатам ранее выполненных работ известно, что при эксплуатации ПХГ, особенно в периоды закачки газа, рост порового давления приводит к уменьшению пористости и проницаемости пород, повышению их деформируемости (Голодковская и др., 2008; Калиниченко, 2009). Полученные нами результаты позволяют выявить в этих процессах роль поровых вод, в частности, показать, что за счет более быстрой скорости эвакуации поровой воды, пониженного уровня остаточной влажности в аргиллитах могут создаваться условия снижения прочности, развития микротрещиноватости, что неблагоприятно для сохранения целостности пород-покрышек. Вполне естественно, что геохимические изменения в образцах испытываемых пород влекут за собой трансформацию состава поровых вод (табл. 2).

Так, поровые воды аргиллитов и глин отличаются по своему составу и по-разному реагируют на прилагаемые

нагрузки, имитирующие циклы закачек и отборов газа на ПХГ. При невысоких значениях давления и температуры (I серия экспериментов) изменение массового содержания ионов в поровых водах аргиллитов незначительно, величина pH равна 6,12, что соответствует слабой окислительной обстановке. Во II и далее в III серии экспериментов постепенно увеличились pH (до 8,75), минерализация (с 51,24 до 56,66 г/дм³) за счет Cl⁻, (Na⁺+K⁺), Ca²⁺, но снизилось содержание SO₄²⁻, Mg²⁺, (HCO₃⁻+CO₃²⁻) (табл. 2, пробы №8А). Поровые воды хлоридно-кальциевого типа достаточно метаморфизованы (rNa⁺/rCl⁻ = 0,69–0,73), и по своему составу сохранили геохимический облик вод изолированных морских водоемов лагунного типа в верхнеюрское время (Федорова и др., 2016). Вместе с минеральными компонентами в поровые воды поступали органические вещества (табл. 2, пробы №7А).

№ пробы поровой воды	Минерализация, г/дм ³	pH	Химический состав поровых вод, мг/дм ³ / ммоль/ дм ³							C _{орг} , мг/дм ³	rNa/rCl Тип воды по В.Сулину
			Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻ +CO ₃ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	Fe ²⁺		
7 А (I)	51,24	6,12	28996,10	1950,25	2399,30	2712,90	2200,73	12976,89	0,063	10,00	<u>0,69</u>
			817,94	40,60	39,32	145,35	198,22	564,21			ХК
7 А (II)	54,62	6,50	31748,30	1350,00	1700,0	3100,10	1785,10	14940,0	0,170	19,10	<u>0,73</u>
			895,58	28,11	27,86	154,71	146,89	649,57			ХК
7 А (III)	56,66	8,75	34390,60	510,00	690,00	3410,68	1400,0	16256,00	0,368	38,30	<u>0,73</u>
			970,12	10,62	11,31	170,19	115,20	706,78			ХК
8 Г (I)	5,11	7,12	2336,25	620,00	410,89	160,00	220,00	1360,00	0,056	0,40	<u>0,90</u>
			65,90	12,91	6,73	7,98	18,10	59,13			ХМ
8 Г (II)	9,66	7,25	5150,01	610,00	400,00	220,00	280,90	2995,00	0,180	0,66	<u>0,90</u>
			145,28	12,70	6,56	10,98	23,11	130,22			ХМ
8 Г (III)	10,47	8,10	6200,00	210,00	109,00	260,10	315,50	3300,00	0,249	0,85	<u>0,82</u>
			174,89	6,04	1,79	12,98	25,96	143,48			ХК

Табл. 2. Химический состав (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова) и содержание органического углерода (C_{орг}) (Аналитический Центр контроля качества воды ЗАО «РОСА», г. Москва) в поровых водах, выделенных из образцов аргиллитов (7А) и глин (8Г) в I, II и III сериях экспериментов.

Поровые воды из образцов глин характеризуются гораздо меньшей минерализацией, что согласуется с условиями формирования миоцен-плиоценовых отложений в опресненном изолированном бассейне (Микерина, Фадеева, 2013). Они менее метаморфизованы ($rNa^+/rCl^- = 0,82-0,92$), в I и II сериях экспериментов сохраняют хлоридно-магнийский тип и нейтральную реакцию среды (pH = 7,12–7,25); только в III серии экспериментов величина pH возрастает до 8,10, и тип вод изменяется на хлоридно-кальциевый. С нарастанием нагрузок в поровых водах глин также повышается содержание органических веществ (C_{орг}) от 0,40 до 0,85 мг/дм³ и увеличивается минерализация (от 5,11 до 10,47 г/дм³) за счет хлор-иона и всех солеобразующих катионов, в том числе магния. Снижение концентраций анионов отмечено только для сульфат- и гидрокарбонат-ионов.

Для оценки геохимического равновесия в системе «порода ↔ поровые воды» вычислены индексы насыщения поровых вод карбонатными и сульфатными солями кальция (табл. 3) через коэффициенты активности ионов Дебая-Хюккеля (Гаррелс, Крайст, 1968; Кашавцев, Мищенко, 2004; Lassin et al., 2011; Абрамова и др., 2011).

Индекс насыщения ($SI = \log Q/K$) определяется как логарифм отношения произведения молярных концентраций солеобразующих анионов и катионов (Q) к константе равновесного состояния реакции (K), вычисляемой с учетом изменений температуры, давления и табулированных эмпирических коэффициентов. Значения индекса, приближенные к нулю, свидетельствуют о геохимическом равновесии. По опыту предшествующих работ (Абукова и др., 2017) можно считать, что для вод с минерализацией более 5 г/дм³ величина индекса в интервале от -0,5 до +0,5 свидетельствуют о несущественных отклонениях в состоянии геохимического равновесия.

Насыщенность поровых вод глинистых пород карбонатом кальция (SI_{CaCO_3}) оказалась близкой к равновесному состоянию для всех трех серий экспериментов, т.е. в

достаточно широком интервале температур и давлений.

В аргиллитах при невысоких нагрузках (I и II серии экспериментов) так же, как и в глинах, значимых геохимических изменений не фиксируется. Однако в ходе III серии экспериментов, когда удаляется большой объем воды и влажность снижается до 7,0%, индекс насыщения (SI_{CaCO_3}) возрастает с 0,53 до 1,82. В химическом составе поровых вод уменьшается содержание гидрокарбонат-ионов от 2,4 г/дм³ до 0,69 г/дм³ (табл. 2, 3), в щелочную сторону сдвигается величина pH от 6,12 до 8,75. Такие изменения в составе поровых вод ведут к выпадению кальцита:



В поровых водах аргиллитов уменьшается содержание магния, поэтому нельзя исключить и реакцию дедоломитизации (Кулешов, 1986):



Выше шла речь о геохимическом взаимодействии между поровыми водами и породами. В случае формирования тройной системы «порода ↔ поровые воды ↔ газ» геохимическая ситуация может стать еще более неоднозначной. При подземном хранении метана геохимические эффекты от его контакта с поровыми водами глинистых флюидоупоров несущественны, что подтверждается длительной геологической историей существования газовых месторождений. Но в случае размещения в подземных резервуарах водород-метановой смеси ситуация может резко усложниться. Так, из-за разницы в плотностях метана и водорода последний будет концентрироваться непосредственно под флюидоупорами, образуя с ними и поровыми водами достаточно большую площадь контакта. Присутствие кислородсодержащих минералов в глинах обуславливает наличие на их поверхности отрицательного заряда, что определяет ориентацию дипольных молекул поровой воды в ближайшем к глине адсорбционном слое (Дерягин и др., 1989). Поровые воды, адсорбируясь на поверхности зерен тонкодисперсных глинистых частиц, образуют двойной электрический слой, преграждающий

Режимы нагрузок	Wa, %	pH	Аргиллиты (обр. 7А)		Wg, %	pH	Глины (образец 8Г)	
			SI _{CaCO3}	SI _{CaSO4}			SI _{CaCO3}	SI _{CaSO4}
I P=5-10 МПа T=20-25 °С	9,12	6,12	0,23	-0,46	10,81	7,12	-0,09	-1,61
			0,26	-0,48			-0,11	-1,63
			0,27	-0,51			-0,13	-1,68
			0,29	-0,54			-0,14	-1,71
II P=10-15 МПа T=25-30 °С	8,01	6,50	0,50	-0,48	9,50	7,25	0,00	-1,51
			0,53	-0,50			-0,01	-1,53
			0,54	-0,59			-0,03	-1,65
			0,58	-0,61			-0,04	-1,68
III P=15-20 МПа T=30-35 °С	7,00	8,75	1,76	-0,83	8,24	8,10	0,31	-1,74
			1,78	-0,86			0,32	-1,76
			1,80	-0,89			0,34	-1,81
			1,82	-0,91			0,36	-1,83

Табл. 3. Индексы насыщения поровых вод карбонатами и сульфатами кальция после I, II, и III серии экспериментов. Wa, Wg – влажность остаточная аргиллитов и глин.

свободное проникновение жидкостей и газов в микропористую среду (Левшунова, 1994; Королев, 1996). Обращенные во внешнюю среду отрицательные заряды диполей молекул поровых вод (адсорбционного слоя) способны притягивать силами электростатического взаимодействия положительно заряженные ионы водорода. Это приводит к проявлению ряда специфических реакций. Например, реакция дедоломитизации может идти уже по иной, чем это было показано выше, схеме (Machel, Mountjoy, 1986; Pichler, 2013) и вести к убыли хранимого в резервуаре водорода:



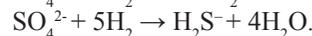
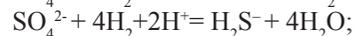
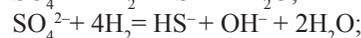
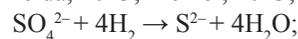
Реакция предполагает образование карбонатного цемента (при осаждении карбоната кальция), частичное растворение магнезия и его осаждение в тальке, чем обеспечивается снижение проницаемости пород флюидопоров. Но повышение объема талька (за счет поглощения магнезия) может быть связано с определенным риском возникновения микротрещиноватости, т.е. отрицательным влиянием на изоляционные свойства пород-покрышек.

В подземных хранилищах водород-метановых смесей могут возникать и другие процессы, особенно с участием микробактерий. Нижеследующие наблюдения позволяют рассмотреть влияние микробиологических процессов на изменение геохимических условий в системе «порода ↔ поровые воды ↔ газ».

Анализ комплексного изучения опытных образцов пород показал, что поровые воды аргиллитов и, особенно, глин недонасыщены сульфатами кальция (индекс насыщения $SI_{\text{SO}_4} \ll 0,5$), хотя вынос серы из пород довольно заметен. В аргиллитах начальное содержание SO_3 (4,53 мас. %) почти в 3 раза больше, чем в глинах (1,58 мас. %). По мере увеличения внешних нагрузок (III серия экспериментов) содержание триоксида серы в образцах аргиллитов уменьшилось до 3,70 мас. % и в глинах – до 1,16 мас. %. При этом не происходит компенсирование потерь серы в породе увеличением их концентраций в поровых водах. Напротив, отмечается снижение SO_4^{2-} от 1,95 до 0,51 г/дм³ в соленых поровых водах аргиллитов и от 0,62 до 0,29 г/дм³ в маломинерализованных поровых водах глин (табл. 2). Произведение концентраций SO_4^{2-} и Ca^{2+} не превысило предел молярной растворимости таких сульфатсодержащих минералов как гипс, ангидрит, бассанит, т.е. их выпадение из раствора не предвидится. Сложившаяся

геохимическая ситуация, вероятнее всего, связана с проявлением сульфатредукции. Недонасыщенность поровых вод аргиллитов и глин сульфатами не исключает их восстановления сульфатредуцирующими микроорганизмами до S, HS⁻ и H₂S.

В исследованных образцах глин и поровых вод начальное низкое содержание серосодержащих компонентов не вызывает опасений в отношении генерации сероводорода за счет сульфатредукции. Но при дополнительном поступлении водорода даже при его низком парциальном давлении (0,1 МПа) может происходить активное восстановление сульфатов по разным сценариям (Panfilov Gravier, Fillacier, 2006; Panfilov, 2010; Назина и др, 2008; Truche, Jodin-Caumon, Lerouge et al., 2013; Bernardez, Ramos, Almeida, 2013; Pichler, 2013; Hagemann et al., 2015):



Растворение восстановленных форм серы в поровых водах способно вызвать сероводородную коррозию металлических конструкций на ПХГ, кольматацию порового пространства, осаждение сульфидов металлов (Барсук и др., 2018).

В испытуемых глинах повышено содержание окиси железа (4,47 мас. %), а после воздействия приложенных нагрузок оно снизилось до 2,83 мас. %. Подобный характер изменения оксидов железа отмечен и в аргиллитах, где начальное содержание Fe₂O₃ составило 4,12 мас. %, а после экспериментов снизилось до 2,78 мас. %. В поровых водах, выделенных из обеих групп испытуемых образцов пород, количественное содержание ионов двухвалентного железа (Fe²⁺) после I серии экспериментов не превышало 0,063 мг/дм³, а в ходе II и III серий экспериментов оно возросло в поровых водах глин до 0,249 мг/дм³ и заметно повысилось до 0,368 мг/дм³ в поровых водах аргиллитов (табл. 2). В процессе экспериментов исследуемые породы теряют Fe₂O₃; а в поровых водах незначительно, но повышается содержание ионов Fe²⁺ (рис. 3). Частично эти ионы привнесены в поровые воды за счет растворения окиси железа как результат жизнедеятельности железоредуцирующих бактерий.

Доказано, что присутствие оксидов железа в породах и сульфат-ионов в водной фазе может активизировать

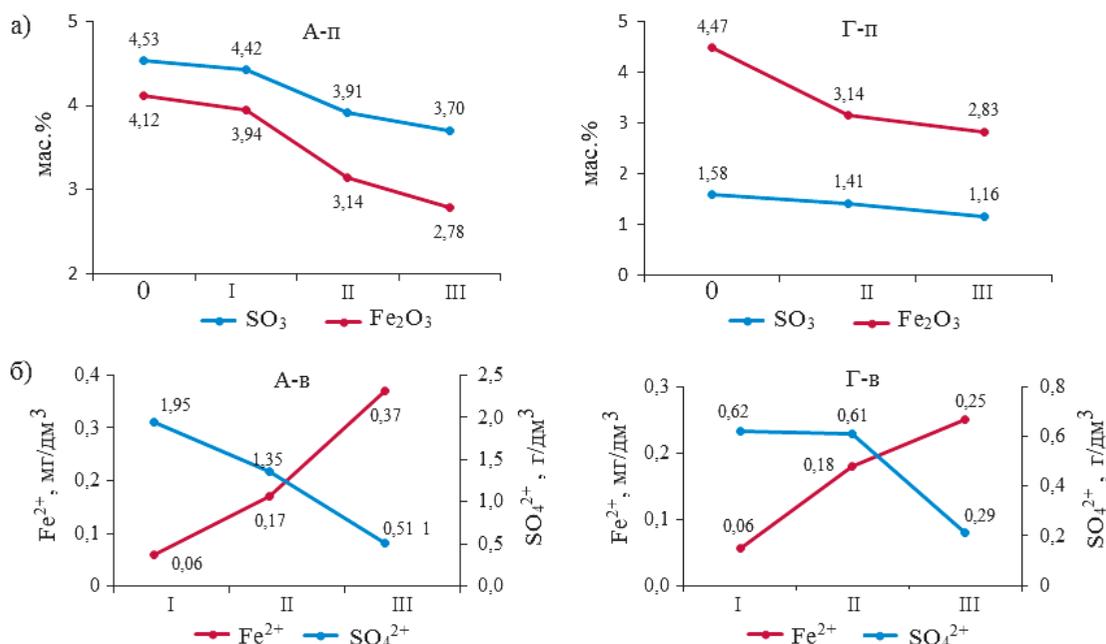


Рис. 3. Снижение содержания: а) SO₃ и Fe₂O₃ в образцах аргиллитов (А-п) и глин (Г-п); б) Fe²⁺ и SO₄²⁻ в поровых водах аргиллитов (А-в) и глин (Г-в). 0 – начальное содержание компонентов; I, II, III – первая, вторая и третья серии экспериментов.

деятельность железоредуцирующих бактерий (Назина и др., 1995; Slobodkin et al., 1999). Они так же, как и сульфатредуцирующие микроорганизмы, обеспечивают свое развитие на основе продуктов окисления, рассеянного в породах и растворенного в водах ОВ, в том числе углеводородных компонентов (Иванова и др., 2007). Синергетический эффект сульфат- и железоредуцирующих бактерий повышает химическую реактивность соединений серы, железа, а также других металлов, что может оказать влияние на изменение изоляционных свойств пород в ПХГ, в т.ч. глинистых пород-покрышек.

Выводы

Наши многолетние эксперименты (Абукова и др., 2003; Абрамова, 2007; Абрамова, Абукова, 2015) дают основания предполагать, что глинистые породы, которые не подвергались переменным сжимающим-растягивающим напряжениям, находятся в термобарических условиях незавершенной дегидратации, характеризуются повышенным содержанием органического вещества, обладают более выраженными изоляционными свойствами, чем их аналоги, находящиеся на более зрелых стадиях катагенеза.

Моделирование гидрохимических процессов, влияющих на целостность глинистых флюидопоров выполнено с использованием опытных образцов аргиллитов и глин в трех сериях экспериментов с переменным увеличением давления (5–20 МПа) и температуры (20–40 °С).

Результаты показали, что наибольшие изменения в породах и поровых водах, выделенных из них, происходят при максимальных термобарических воздействиях:

- снижается влагонасыщенность пород, увеличиваются потери массы минеральных и органических компонентов, причем наиболее заметные изменения отмечены в опытных образцах аргиллитов;

- снижается массовое содержание CaO, MgO, Fe₂O₃, SO₃ и C_{орг} в породах, сопровождающееся увеличением содержания ионов кальция (магния), железа и уменьшением содержания ионов серы и гидрокарбонат-ионов;

- смещаются карбонатное и сульфатное равновесия в поровых водах, рассчитанные по индексам насыщения (SI_{CaCO₃} и SI_{CaSO₄}) карбонатными и сульфатными минералами кальция; наибольшие отклонения в сторону выпадения кальцита (SI_{CaCO₃} > 0,50) отмечены в поровых водах аргиллитов; наибольшие отклонения в сторону снижения предела растворимости сульфатных минералов (SI_{CaSO₄} << 1) отмечены в поровых водах глин;

- активизируется деятельность сульфатредуцирующих и железоредуцирующих бактерий за счет находящихся в растворенном состоянии ионов SO₄²⁻ и Fe²⁺, что способствует генерации процессов, связанных с образованием сульфидов железа, восстановлением различных форм серы, убылью водорода и др.

В целом, можно подчеркнуть, что в минеральной матрице пород наиболее заметные изменения происходят с отдельными породообразующими минералами, содержащими кальций, магний, серу и железо.

Полученные результаты экспериментальных исследований, выполненные на опытных образцах аргиллитов и глин, могут служить примером возникновения рисков проявления гидрохимических процессов, влияющих на изоляционные свойства пород-покрышек.

При большом разнообразии геохимических процессов, возникающих при контакте поровых вод глинистых флюидопоров с реакционноспособным водородом (в составе водород-метановых смесей) можно прогнозировать:

- (1) доминирующее проявление процессов кольматации микропустотного пространства флюидопоров вторичными солями кальция и магния, сульфидов металлов (что можно рассматривать как фактор, препятствующий развитию диффузии водорода);

- (2) резкую активизацию сульфат- и железоредуцирующей бактериальной деятельности, как следствие, потерю водорода и развитие коррозионных явлений на инженерном оборудовании.

Высказанные предположения нуждаются в дальнейшем целенаправленном анализе взаимодействия поровых

вод с водород-метановыми смесями на основе репрезентативного объема экспериментальных исследований применительно к конкретным геолого-промышленным условиям перспективных объектов подземного хранения водород-метановых смесей.

Финансирование

Статья написана в рамках выполнения государственного задания (тема «Научное обоснование оптимальных условий подземного хранения водорода совместно с метаном», № АААА-А19-119101690016-9).

Литература

- Абрамова О.П. (2007). Возможный механизм образования очаговых зон нефтегазоаккумуляции. В сб.: *Нефтегазовая гидрогеология на современном этапе (теоретические проблемы, региональные модели, практические вопросы)*. Москва: ГЕОС, с. 170–191.
- Абрамова О.П., Абукова Л.А. (2015). Глинистые толщи осадочных бассейнов – генераторы нафидо- и рудообразующих флюидов. *Мат. Всеросс. научно-практ. конф.: Черные сланцы: геология, литология, геохимия, значение для нефтегазового комплекса, перспективы использования как альтернативного углеводородного сырья*. Якутск: ИПНГ СО РАН, с. 9–11.
- Абрамова О.П., Абукова Л.А., Попов С.Н. (2011) Проблемы повышения достоверности компьютерных моделей природного и техногенного солеотложения в геологической среде. *Современные проблемы науки и образования*, 4, с. 68. <https://www.scienceeducation.ru/pdf/2011/4/24.pdf>
- Абукова Л.А., Абрамова О.П., Анисимов Л.А., Сианисян Э.С., Воронцова И.В., Исаева Г.Ю. (2017). Геохимия пластовых вод месторождений углеводородов Северного и Среднего Каспия. *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки*, 4-1(196-1), с. 93–103.
- Абукова Л.А., Карцев А.А., Лашкевич В.С., Иванов В.Д. (2003). Механохимия поровых вод глинистых отложений в аспекте генезиса нефти и газа. В сб.: *Генезис нефти и газа*. Москва: ГЕОС, с. 5–7.
- Барсух Н.Е., Хайдина М.П., Хан С.А. (2018). «Зеленый» газ в газотранспортной системе Европы. *Газовая промышленность*, 10, с. 104–109.
- Басниев К.С. (2011). Водород как один из альтернативных источников энергии будущего. В сб.: *Фундаментальные проблемы разработки месторождений нефти и газа*. Москва: ГЕОС, с. 9–10.
- Басниев К.С., Выродова И.В., Бадюк Е.А. (2008). Подземное хранение водорода. *Наука и техника в газовой промышленности*. Санкт-Петербург, 3(34), с. 87–94.
- Булатов Г.Г. (1979). Подземное хранение водорода. *Дисс. канд. техн. н.* Москва: 234 с.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. (1968). Растворы, минералы, равновесия. Москва: Мир, 368 с.
- Голодковская Г.А., Калининченко И.В., Филимонов Ю.Л., Хлопцов В.Г. (2008). Изменение деформационных и емкостно-фильтрационных свойств песчано-алевритовых пород при эксплуатации подземных хранилищ газа. *Вестник Московского Университета, серия 4: геология*, 3, с. 32–40.
- Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Овчаренко Ф.Д. (1989). Вода в дисперсных системах. Москва: Химия, 288 с.
- Иванова А.Е., Борзенков И.А., Тарасов А.Л., Милехина Е.И., Беляев С.С. (2007) Микробиологические исследования на объектах подземного газового хранилища в процессе закачки газа. *Микробиология*, 76(4), с. 515–523.
- Калининченко И.В. (2009) Экспериментальное моделирование изменения деформационных и емкостных свойств пористых коллекторов в связи с эксплуатацией подземных хранилищ газа. *Автореф. дис. канд. геол.-мин. н.* Москва: МГУ, 171 с.
- Кашавцев В.Е., Мищенко И.Т. (2004). Солеобразование при добыче нефти. Москва: Орбита-М, 432 с.
- Клубова Т.Т. (1973). Глинистые минералы и их роль в генезисе, миграции и аккумуляции нефти. Москва: Недра, 255 с.
- Клубова Т.Т., Королев Ю.М., Резникова А.П. и др. (1986). Поровое пространство и органическое вещество коллекторов и покрышек. Москва: Наука, 95 с.
- Кольчицкая Т.Н., Михайлов Н.Н. (2000). Поведение глинистых пород при циклических нагрузках. *Геология нефти и газа*, 2, с. 52–56.
- Королёв В.А. (1996). Связанная вода в горных породах: новые факты и проблемы. *Соросовский образовательный журнал*, 9, с. 79–85.
- Кулешов В.Н. (1986). Изотопный состав и происхождение глубинных карбонатов. *Тр. АН СССР*, 405, 122 с.
- Левшунова С.П. (1994). Водород и его биогеохимическая роль в образовании углеводородных газов в осадочных породах земной коры. *Автореф. дис. докт. геол.-мин. н.* Москва: МГУ, 40 с.
- Логвиненко Н. В., Орлова Л. В. (1987). Образование и изменение осадочных пород на континенте и в океане. Ленинград: Недра, 237 с.
- Микерина Т.Б., Фадеева Н.П. (2013). Цикличность накопления органического вещества в кайнозойских отложениях Азово-Кубанского нефтегазового бассейна. *Вестник Московского Университета, серия 4: геология*, с. 24–34.
- Назина Т.Н., Иванова А.Е., Голубева О.В., Ибатуллин Р.Р., Беляев С.С., Иванов М.В. (1995). Распространение сульфат- и железоредуцирующих бактерий в пластовых водах Ромашкинского нефтяного месторождения. *Микробиология*, 64(2), с. 245–251.
- Назина Т.Н., Павлова Н.К., Фангтиан Ни, Шестакова Н.М., Ивойлов В.С., Циньсян Фенг, Джао Донюн, Прусакова Т.С., Беляев С.С., Иванов М.В. (2008). Регуляция геохимической активности микроорганизмов в нефтяном пласте путем нагнетания водно-воздушной смеси или H₂O₂. *Микробиология*, 77(3), с. 370–379.
- Осипов В.И., Соколов В.Н. Еремеев В.В. (2001). Глинистые покрышки нефтяных и газовых месторождений. Москва: Наука, 114 с.
- Словарь по нефтегазовой гидрогеологии (2015). Составители: Карцев А.А., Абукова Л.А., Абрамова О.П. Москва: ГЕОС, 304 с.
- Федорова Н.Ф., Быстрова И.В., Ермолина А.В. (2016). Особенности формирования отложений осадочного чехла юго-западной части Прикаспийской впадины. *Геология, география и глобальная энергия*, 3(62), с. 33–49. <https://doi.org/10.21672/2077-6322.2016.62.3.033-049>
- Basnier, K.S., Omelchenko, R.J., Adzynova, F.A. (2010). Underground hydrogen storage problems in Russia. *Proc. 18th World Hydrogen Energy Conference – WHEC*.
- Bernardez L. A., Ramos C. L. S., Almeida P. F. (2013). A kinetic study on bacterial sulfate reduction. Article in *Bioprocess and Biosystems Engineering, Bioprocess Biosyst Eng*, 36, pp. 1861–1869. <https://doi.org/10.1007/s00449-013-0960-0>
- Carden, P., Paterson, L. (1979). Physical, chemical and energy aspects of underground hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 4, pp. 559–569. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(79\)90083-1](https://doi.org/10.1016/0360-3199(79)90083-1)
- Didier M. (2012). Etude du transfert réactif de l'hydrogène au sein de l'argilite infecte. Sciences de la Terre. Université de Grenoble. Français.
- The effects of hydrogen injection in natural gas networks for the Dutch underground storages' (2017). Final Report. Commissioned by the ministry of Economic Affairs. Leipzig.
- Gaboreau S., Gailhanou H., Blanc Ph., Vieillard Ph., Made B. (2020). Clay mineral solubility from aqueous equilibrium: Assessment of the measured thermodynamic properties. *Applied Geochemistry*, 113, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104465>
- Hagemann B., Rasoulzadeh M., Panfilov M. et al. (2015). Hydrogenization of underground storage of natural gas. *Comput Geosci*, 20, pp. 595–606. <https://doi.org/10.1007/s10596-015-9515-6>
- Henkel, S., Pudlo, D., Werner, L., Enzmann, F., Reitenbach, V., Albrecht, D., Würdemann, H., Heister, K., Ganzer, L.J., & Gaupp, R. (2014). Mineral Reactions in the Geological Underground Induced by H₂ and CO₂ Injections. *Energy Procedia*, 63, pp. 8026–8035. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.839>
- Lassin, A., Dymitrowska, M., & Azaroual, M. (2011). Hydrogen solubility in pore water of partially saturated argillites: Application to Callovo-Oxfordian clayrock in the context of a nuclear waste geological disposal. *Physics and Chemistry of The Earth*, 36, pp. 1721–1728. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2011.07.092>
- Machel H.G., Mountjoy E.W. (1986). Chemistry and Environments of Dolomitization – A Reappraisal. *Earth Science Reviews*, 23(3), pp. 175–222. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(86\)90017-6](https://doi.org/10.1016/0012-8252(86)90017-6)
- McMahon, C.J. (2019). Geological storage of hydrogen: natural analogues, flow cell experiments and mass transport modelling. <http://dx.doi.org/10.7488/era/39>
- Ortiz, L., Volckaert, G., & Mallants, D. (2002). Gas generation and migration in Boom Clay, a potential host rock formation for nuclear waste storage. *Engineering Geology*, 64, pp. 287–296. [https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(01\)00107-7](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(01)00107-7)
- Panfilov M., Gravier G., and Fillacier S. (2006). Underground Storage of H₂ and H₂-CO₂-CH₄ mixtures. *10th European Conference on the Mathematics of Oil Recovery*. Netherlands. <https://doi.org/10.1007/s11242-010-9595-7>
- Panfilov M. (2010). Underground storage of hydrogen: in situ self-organisation and methane generation. *Transp. Porous Media*, 85(3), pp. 841–865. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-362-1.00004-3>
- Panfilov M. (2016). Underground hydrogen storage as an element of energy

cycle. *Compendium of Hydrogen Energy: Hydrogen Storage, Distribution and Infrastructure*, 91. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.201402474>

Pichler M. (2013). Assessment of Hydrogen-Rock Interactions during Geological Storage of CH₄-H₂ Mixtures. Montan Universität Leoben, Leoben. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.20131594>

Reitenbach V., Ganzer L.J., Albrecht D., & Hagemann B. (2015). Influence of added hydrogen on underground gas storage: a review of key issues. *Environmental Earth Sciences*, 73(11), pp. 6927–6937. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4176-2>

Shi, Z., Jessen, K., & Tsotsis, T.T. (2020). Impacts of the subsurface storage of natural gas and hydrogen mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, pp. 8757–8773. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.044>

Slobodkin A.I., Jeanthon C., L'Haridon S., Nazina T., Miroshnichenko M., Bonch-Osmolovskaya E. (1999). Dissimilatory reduction of Fe(III) by thermophilic bacteria and archaea in deep subsurface petroleum reservoirs of Western Siberia. *Current Microbiol.*, 39, pp. 99–102. <https://doi.org/10.1007/s002849900426>

Truche L., Jodin-Caumon, M., 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*, 351, pp. 217–228. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.05.025>

Truche, L., Joubert, G., Dargent, M., Martz, P., Cathelineau, M., Rigaudier, T., & Quirt, D. (2018). Clay minerals trap hydrogen in the Earth's crust: Evidence from the Cigar Lake uranium deposit, Athabasca. *Earth and Planetary Science Letters*, 493. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.04.038>

Yekta A.E., Pichavant M., & Audigane P. (2018). Evaluation of geochemical reactivity of hydrogen in sandstone: Application to geological storage. *Applied Geochemistry*, 95, pp. 182–194. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.05.021>

Сведения об авторах

Лейла Азретовна Абукова – доктор геол.-мин. наук, директор Института проблем нефти и газа РАН

Россия, 119333, Москва, ул. Губкина, д. 3

e-mail: abukova@ipng.ru

Ольга Петровна Абрамова – канд. геол.-мин. наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем нефти и газа РАН

Россия, 119333, Москва, ул. Губкина, д. 3

Статья поступила в редакцию 17.09.2020;

Принята к публикации 08.12.2020; Опубликована 30.03.2021

IN ENGLISH

Prediction of hydrogeochemical effects in clayey cap rocks during underground storage of hydrogen with methane

L.A. Abukova*, O.P. Abramova

Institute of Oil and Gas Problems of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

*Corresponding author: Leyla A. Abukova, e-mail: director@ipng.ru

Abstract. Theoretical issues of joint underground storage of hydrogen with methane are poorly studied, and practical examples are rare. Therefore, it is extremely important to analyze the mutual influence of hydrogen-methane mixtures and the host geological environment. This article presents material that makes it possible to substantiate the most significant hydrochemical processes that affect the transformation of cap rocks. For this purpose, the results of our own experiments, as well as published data on the study of the influence of hydrochemical conditions on the diffusion loss of hydrogen, its interaction with rock-forming minerals, organic matter, and pore waters were used. A quantitative assessment of the decrease in the moisture saturation of clay-rocks samples and, as a consequence, the loss of the mass content of mineral and organic substances is given. It was found that the cyclic change of thermobaric effects leads to a change in the redox conditions in the system “rock ↔ pore water” and is accompanied by an increase in the reactivity of calcium, magnesium, sulfur, iron. The saturation indices of pore water with carbonate and sulfate calcium salts were calculated under the conditions of their precipitation, dissolution, and removal from solution. The interpretation of the experimental data made it possible to substantiate the most probable transformations in clayey cap rocks, which affect their screening capabilities. It is recommended to take into account, when designing and operating storage facilities for hydrogen-methane mixtures, the variety of accompanying hydrochemical and microbiological processes that affect the change in the filtration properties of cap rocks.

Keywords: clayey caprock, pore waters, hydrogen-methane mixtures, loss of hydrogen, underground storage, redox conditions, cyclic load, sulfate reduction

Recommended citation: Abukova L.A., Abramova O.P. (2021). Prediction of hydrogeochemical effects in clayey cap rock during underground storage of hydrogen with methane. *Georesursy = Georesources*, 23(1), pp. 118–126. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2021.1.13>

Acknowledgments

The article was written within the framework of the state assignment, topic “Scientific substantiation of optimal conditions

for underground storage of hydrogen with methane”, No. АААА-А19-119101690016-9.

References

- Abramova O.P. (2007). Possible mechanism of the formation of oil and gas accumulation zones. *Coll. papers: Oil and gas hydrogeology at the present stage (theoretical problems, regional models, practical issues)*. Moscow: GEOS, pp. 170–191. (In Russ.)
- Abramova O.P., Abukova L.A. (2015). Clay strata of sedimentary basins as generators of naphid and ore-forming fluids. *Proc. All-Russ. Sci.-Pract. Conf.: Black shales: geology, lithology, geochemistry, importance for the oil and gas complex, prospects for use as an alternative hydrocarbon raw material*. Yakutsk: IPNG SO RAN, pp. 9–11. (In Russ.)
- Abramova O.P., Abukova L.A., Popov S.N. (2011). Problems of increasing the reliability of computer models of natural and technogenic salt deposition in the geological environment. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya*, 4, p. 68. (In Russ.)
- Abukova L.A., Abramova O.P., Anisimov L.A., Sianisyan E.S., Vorontsova I.V., Isaeva G.Yu. (2017). Geochemistry of formation waters of hydrocarbon fields in the North and Middle Caspian. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Severo-Kavkazskii region. Seriya: Estestvennye nauki*, 4-1(196-1), pp. 93–103. (In Russ.)
- Abukova L.A., Kartsev A.A., Lashkevich V.S., Ivanov V.D. (2003). Mechanochemistry of pore waters of clay deposits in the aspect of the genesis of oil and gas. *Coll. papers: Genesis of oil and gas*. Moscow: GEOS, pp. 5–7. (In Russ.)
- Barsuk N.E., Khaidina M.P., Khan S.A. (2018). “Green” gas in the gas transmission system of Europe. *Gazovaya promyshlennost' = Gas Industry*, 10, p. 104–109. (In Russ.)
- Basniev K.S. (2011). Hydrogen as one of the alternative energy sources. *Coll. papers: Fundamental problems of development of oil and gas fields*. Moscow: GEOS, pp. 9–10. (In Russ.)
- Basniev K.S., Vyrodova I.V., Badyuk E.A. (2008). Underground hydrogen storage. *Nauka i tekhnika v gazovoi promyshlennosti*, 3(34), pp. 87–94. (In Russ.)
- Basniev, K.S., Omelchenko, R.J., Adzynova, F.A. (2010). Underground hydrogen storage problems in Russia. *Proc. 18th World Hydrogen Energy Conference – WHEC*.
- Bernardez L. A., Ramos C. L. S., Almeida P. F. (2013). A kinetic study on bacterial sulfate reduction. Article in Bioprocess and Biosystems Engineering. *Bioprocess Biosyst Eng*, 36, pp. 1861–1869. <https://doi.org/10.1007/s00449-013-0960-0>

- Bulatov G.G. (1979). Underground hydrogen storage. *Dr. engin. sci. diss.* Moscow: 234 p. (In Russ.)
- Carden, P., Paterson, L. (1979). Physical, chemical and energy aspects of underground hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 4, pp. 559–569. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(79\)90083-1](https://doi.org/10.1016/0360-3199(79)90083-1)
- Deryagin B.V., Churaev N.V., Ovcharenko F.D. (1989). Voda v dispersnykh sistemakh (Water in dispersed systems). Moscow: Khimiya, 288 p. (In Russ.)
- Didier M. (2012). Etude du transfert réactif de l'hydrogène au sein de l'argilite intacte. Sciences de la Terre. Université de Grenoble. Français.
- Fedorova N.F., Bystrova I.V., Ermolina A.V. (2016). Features of the formation of sedimentary cover deposits in the southwestern part of the Caspian basin. *Geologiya, geografiya i global'naya energiya = Geology, geography and global energy*, 3(62), pp. 33–49. (In Russ.) <https://doi.org/10.21672/2077-6322.2016.62.3.033-049>
- Gaboreau S., Gailhanou H., Blanc Ph., Vieillard Ph., Made B. (2020). Clay mineral solubility from aqueous equilibrium: Assessment of the measured thermodynamic properties. *Applied Geochemistry*, 113, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104465>
- Garrels R.M., Kraist Ch.L. (1968). Rastvory, mineraly, ravnovesiya [Solutions, minerals, equilibria]. Moscow: Mir, 368 p. (In Russ.)
- Golodkovskaya G.A., Kalinichenko I.V., Filimonov Yu.L., Khloptsov V.G. (2008). Changes of deformational and reservoir properties of arenaceous-argillaceous rocks due to operation of underground gas storage facilities. *Moscow University Geology Bulletin*, 63, pp. 162–170. <https://doi.org/10.3103/S0145875208030046>
- Hagemann B., Rasoulzadeh M., Panfilov M. et al. (2015). Hydrogenization of underground storage of natural gas. *Comput Geosci*, 20, pp. 595–606. (In Russ.) <https://doi.org/10.1007/s10596-015-9515-6>
- Henkel, S., Pudlo, D., Werner, L., Enzmann, F., Reitenbach, V., Albrecht, D., Würdemann, H., Heister, K., Ganzer, L.J., & Gaupp, R. (2014). Mineral Reactions in the Geological Underground Induced by H₂ and CO₂ Injections. *Energy Procedia*, 63, pp. 8026–8035. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.839>
- Ivanova A.E., Borzenkov I.A., Tarasov A.L., Milekhina E.I., Belyaev S.S. (2007) A microbiological study of an underground gas storage in the process of gas injection. *Microbiology*, 76(4), pp. 453–460. <https://doi.org/10.1134/S002626170704011X>
- Kalinichenko I.V. (2009). Experimental modeling of changes in deformation and capacitive properties of porous reservoirs due to the operation of underground gas storage. *Abstract Cand. geol. and min. sci. diss.* Moscow: MSU, 171 p. (In Russ.)
- Kashchavtsev V.E., Mishchenko I.T. (2004). Soleobrazovanie pri dobyche nefi [Salt formation during oil production]. Moscow: Orbita-M, 432 p. (In Russ.)
- Klubova T.T. (1973). Glinistye mineraly i ikh rol' v genezise, migratsii i akumul'yatsii nefi [Clay minerals and their role in the genesis, migration and accumulation of oil]. Moscow: Nedra, 255 p (In Russ.)
- Klubova T.T., Korolev Yu.M., Reznikova A.P. et al. (1986). Porovoe prostranstvo i organicheskoe veshchestvo kollektorov i pokryshek [Pore space and organic matter of collectors and seals]. Moscow: Nauka, 95 p. (In Russ.)
- Kolchitskaya T.N., Mikhailov N.N. (2000). Behavior of clayey rocks under cyclic loads. *Geologiya nefi i gaza = Russian Oil and Gas Geology*, 2, pp. 52–56. (In Russ.)
- Korolev V.A. (1996). Bound water in rocks: new facts and problems. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal*, 9, pp. 79–85. (In Russ.)
- Kuleshov V.N. (1986). Isotopic composition and origin of deep carbonates. *Tr. AN SSSR*, 405, 122 p. (In Russ.)
- Lassin, A., Dymitrowska, M., & Azaroual, M. (2011). Hydrogen solubility in pore water of partially saturated argillites: Application to Callovo-Oxfordian clayrock in the context of a nuclear waste geological disposal. *Physics and Chemistry of The Earth*, 36, pp. 1721–1728. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2011.07.092>
- Levshunova S.P. (1994). Hydrogen and its biogeochemical role in the formation of hydrocarbon gases in sedimentary rocks of the Earth's crust. *Abstract Dr. geol. and min. sci. diss.* Moscow: MSU, 40 p. (In Russ.)
- Logvinenko H. V., Orlova L. V. (1987). Obrazovanie i izmenenie osadochnykh porod na kontinente i v okeane [Accumulation and alteration of sedimentary rocks on continents and in oceans]. Leningrad: Nedra, 237 p. (In Russ.)
- Machel H.G., Mountjoy E.W. (1986). Chemistry and Environments of Dolomitization – A Reappraisal. *Earth Science Reviews*, 23(3), pp. 175–222. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(86\)90017-6](https://doi.org/10.1016/0012-8252(86)90017-6)
- McMahon, C.J. (2019). Geological storage of hydrogen: natural analogues, flow cell experiments and mass transport modelling. <http://dx.doi.org/10.7488/era/39>
- Mikerina T.B., Fadeeva N.P. (2013). The cyclicity of organic-matter accumulation in the Cenozoic deposits of the Azov-Kuban petroleum basin. *Moscow University Geology Bulletin*, 68, pp. 234–241. <https://doi.org/10.3103/S0145875213040054>
- Nazina T.N., Ivanova A.E., Golubeva O.V., Ibatullin R.R., Belyaev S.S., Ivanov M.V. (1995). Occurrence of Sulfate-and Iron-Reducing Bacteria in Stratal Waters of the Romashkinskoe Oil Field. *Mikrobiologiya = Microbiology*, 64(2), pp. 245–251. (In Russ.)
- Nazina T.N., Pavlova N.K., Fangtian Ni, Shestakova N.M., Ivoilov V.S., Tsin'syan Feng, Dzhaio Donyun, Prusakova T.S., Belyaev S.S., Ivanov M.V. (2008). Regulation of geochemical activity of microorganisms in a petroleum reservoir by injection of H₂O₂ or water-air mixture. *Microbiology*, 77. <https://doi.org/10.1134/S0026261708030120>
- Ortiz, L., Volckaert, G., & Mallants, D. (2002). Gas generation and migration in Boom Clay, a potential host rock formation for nuclear waste storage. *Engineering Geology*, 64, pp. 287–296. [https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(01\)00107-7](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(01)00107-7)
- Osipov V.I., Sokolov V.N. Eremeev V.V. (2001). Glinistye pokryshki neftyanykh i gazovykh mestorozhdenii [Clay caps of oil and gas fields]. Moscow: Nauka, 114 p. (In Russ.)
- Panfilov M. (2010). Underground storage of hydrogen: in situ self-organisation and methane generation. *Transp. Porous Media*, 85(3), pp. 841–865. <https://doi.org/10.1007/s11242-010-9595-7>
- Panfilov M. (2016). Underground hydrogen storage as an element of energy cycle. *Compendium of Hydrogen Energy: Hydrogen Storage, Distribution and Infrastructure*, 91. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-362-1.00004-3>
- Panfilov M., Gravier G., and Fillacier S. (2006). Underground Storage of H₂ and H₂-CO₂-CH₄ mixtures. *10th European Conference on the Mathematics of Oil Recovery*. Netherlands. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.201402474>
- Pichler M. (2013). Assessment of Hydrogen-Rock Interactions during Geological Storage of CH₄-H₂ Mixtures. Montan Universität Leoben, Leoben. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.20131594>
- Reitenbach V., Ganzer L.J., Albrecht D., & Hagemann B. (2015). Influence of added hydrogen on underground gas storage: a review of key issues. *Environmental Earth Sciences*, 73(11), pp. 6927–6937.
- Shi, Z., Jessen, K., & Tsotsis, T.T. (2020). Impacts of the subsurface storage of natural gas and hydrogen mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, pp. 8757–8773. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.044>
- Slobodkin A.I., Jeanthon C., L'Haridon S., Nazina T., Miroshnichenko M., Bonch-Osmolovskaya E. (1999). Dissimilatory reduction of Fe(III) by thermophilic bacteria and archaea in deep subsurface petroleum reservoirs of Western Siberia. *Current Microbiol.*, 39, pp. 99–102. <https://doi.org/10.1007/s002849900426>
- Slovar' po neftegazovoi gidrogeologii [Dictionary of Petroleum Hydrogeology] (2015). Compiled by: Kartsev A.A., Abukova L.A., Abramova O.P. Moscow: GEOS, 304 p. (In Russ.)
- The effects of hydrogen injection in natural gas networks for the Dutch underground storages' (2017). Final Report. Commissioned by the ministry of Economic Affairs. Leipzig.
- Truche L., Jodin-Caumon, M., 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*, 351, pp. 217–228. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.05.025>
- Truche, L., Joubert, G., Dargent, M., Martz, P., Cathelineau, M., Rigaudier, T., & Quirt, D. (2018). Clay minerals trap hydrogen in the Earth's crust: Evidence from the Cigar Lake uranium deposit, Athabasca. *Earth and Planetary Science Letters*, 493. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.04.038>
- Yekta A.E., Pichavant M., & Audigane P. (2018). Evaluation of geochemical reactivity of hydrogen in sandstone: Application to geological storage. *Applied Geochemistry*, 95, pp. 182–194. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.05.021>

About the Authors

Leyla A. Abukova – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Director of the Institute of Oil and Gas Problems of the Russian Academy of Sciences

3, Gubkin st., Moscow, 119333, Russian Federation
e-mail: director@ipng.ru

Olga P. Abramova – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Leading Researcher, Institute of Oil and Gas Problems of the Russian Academy of Sciences

3, Gubkin st., Moscow, 119333, Russian Federation

*Manuscript received 17 September 2020;
Accepted 8 December 2020; Published 30 March 2021*