

Надежность подземного хранения водорода совместно с метаном в терригенных геологических формациях

О.П. Абрамова, Д.С. Филиппова*, Е.А. Сафарова**

Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва

E-mail: *filippovads@ipng.ru, **safarovaelisaveta@gmail.com

Аннотация. Рассмотрены основные природные источники водорода и сопутствующих газов – диоксида углерода и сероводорода – для хранения водорода совместно с метаном в геологических формациях. Показана роль основных гидрохимических и микробиологических процессов, вызывающих риски утечек и потерь водорода за счет активизации физико-химических и микробиологических реакций, влияющих на деформационные изменения в окружающем геологическом пространстве подземных резервуаров.

Ключевые слова: водород, метан, подземные хранилища газа, конденсационные воды, ацетогенез, метаногенез, терригенные отложения.

Для цитирования: Абрамова О.П., Филиппова Д.С., Сафарова Е.А. Надежность подземного хранения водорода совместно с метаном в терригенных геологических формациях // Актуальные проблемы нефти и газа. 2020. Вып. 4(31). С. 62–76. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2020-31.art8>

Введение

В последние годы большое внимание уделяется изучению возможности использования водорода как экологически чистого и высокоэффективного энергоносителя. Возникают вопросы, связанные с его хранением. Предлагаются варианты совместного хранения водорода с метаном в отработанных нефтегазовых месторождениях или в подземных хранилищах метана в терригенных отложениях. Однако физико-химические свойства водорода и метана значительно отличаются по многим параметрам, а их совместное накопление может активизировать микробиологические и абиотические процессы с последующими негативными явлениями [1–3].

Водород, нагнетаемый в подземные хранилища газа (ПХГ), участвует в абиотических реакциях, приводящих к коррозии и разрушению материалов и пород,

потребляется микроорганизмами, что влияет на геохимические параметры пластовых систем, приводит к его потерям. Ниже рассмотрены процессы трансформации геологической среды под влиянием гидрогеохимических и микробиологических факторов при совместном хранении водорода и метана в подземных условиях.

В подземных хранилищах, созданных в истощенных нефтегазовых месторождениях, помимо закаченных объемов CH_4 и H_2 могут сохраниться и другие газы, например, двуокись углерода или сероводород, генерированные во вмещающей толще или мигрировавшие из подстилающих отложений по зонам трещин, геодинамических растяжений, литологическим окнам. С недоучетом этих факторов связан риск ошибочной интерпретации баланса метана и водорода в пластовой системе подземного хранилища газа.

Природные источники водорода и сопутствующих газов – диоксида углерода и сероводорода – в истощенных нефтегазовых месторождениях как потенциальных подземных резервуарах для хранения газообразного водорода с метаном

Водород (H_2), будучи самым распространенным химическим элементом на планете, является не только компонентом водорастворенных газов нефтегазоносных бассейнов, но и выполняет исключительную геохимическую роль, определяя кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные свойства флюидонасыщенных систем [4–6]. В целом, концентрации свободного водорода в осадочных породах невелики: они фиксируются от следовых значений до первых процентов от общей массы свободных и растворенных газов; в подземных водах нефтегазовых

месторождений содержание водорода примерно такое же (табл. 1). Повышенные концентрации водорода могут возникать под мощными и надежными флюидоупорами (из-за снижения скорости диффузии), при значительной доле пород с высококонцентрированным органическим веществом в разрезе отложений; в отдельных случаях повышенное содержание водорода может быть зафиксировано вдоль разломов.

Стоит отметить, что структуры, упомянутые в табл. 1, могут рассматриваться как природные объекты совместного нахождения метана и водорода, а поэтому служить основой для изучения термобарических, микробиологических и физико-химических условий совместного нахождения в природных условиях водорода с метаном (и продуктами их взаимодействия).

Таблица 1

Некоторые сведения о содержании водорода в газах нефтегазопромысловых объектов [6–8]

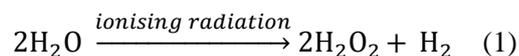
Объекты наблюдения (в том числе месторождения, находящиеся в длительной эксплуатации)	Глубина, м	Газовые компоненты (% от общего объема растворенных газов)		
		H_2	CO_2	CH_4
1	2	3	4	5
Тимано-Печорский бассейн				
Усинское	3086–3095	3,6	0,60	76,40
Волго-Уральский бассейн				
Ромашкинское	4700–5099	3,07	2,16	11,02
Мухановское	2208–2223	12,20	1,30	47,4
Мухановское	2113–2138	14,20	0,60	11,4
Ромашкинское	1832–1960	8,30	10,0	73,6
Припятский бассейн				
Осташковичское	2835–2855	16,44	0,25	67,64
Давыдовское	3490–3500	37,74	нет данных	29,08
Азово-Кубанский и Терско-Каспийский бассейны				
Карабулак-Ачалукское	2355–2350	0,40	0,9	90,78
Величаевско-Колодезное	3160–3640	10,90	10,0	70,95
Расшеватское	2870–2860	0,90	2,50	93,30

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
Западно-Сибирский бассейн				
Мулымьинское	1515–1528	1,43	7,07	86,56
Ватинское	2783–2786	9,34	1,69	60,14
Иркутский бассейн				
Братское	3414–3430	2,28	2,29	80,99
Среднеботуобинское	1912–1920	1,11	0,53	77,05
Лено-Вилуйский бассейн				
Средневилуйское	2994–3018	4,30	0,80	91,20
Пробы бурового раствора ряда скважин Нижнего Поволжья				
Соколовогорская, скв. 33	1000	23,30	нет данных	нет данных
Багаевская, скв.12	1600	22,20	нет данных	нет данных
Радионовская, скв.31	1350	14,70	нет данных	нет данных
Урицкая, скв. 12	1500	15,43	нет данных	нет данных
Жирновская, скв. 39	1050	49,13	нет данных	нет данных
Коробковская, скв. 21	1780	11,20	нет данных	нет данных

Взгляды на генезис водорода различны. Например, в низах осадочного чехла Западной Сибири, в складчатом комплексе и в породах фундамента водород может иметь абиогенное происхождение. В водах докембрийских отложений на отдельных структурных площадях содержание водорода резко повышается: 22,6% (Перегибинская) и 32,0% (Урманская); в юрской водонапорной толще нередко достигает 20,0% (Сибирская, Перегибинская, Алешкинская, Сургутская, Большереченская, Орловская площади) [7 и др.]. Из абиогенных источников генерации водорода названы ультрамафитовые породы, которые подверглись серпентинизации, в большей мере это касается офиолитов в пределах складчатых поясов. Но эти районы, как правило, лежат за пределами углеводородных провинций [9]. Поэтому, наиболее важным в этой генетической группе следует считать процесс радиолитизации, который представляет собой диссоциацию молекул

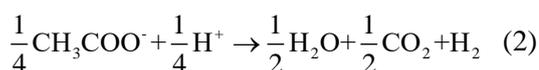
воды под воздействием ионизирующего излучения и является основой одной из технологий получения водорода (1):



При этом не исключено, что природа водорода, обнаруживаемого в месторождениях, связана с радиолитизацией под контролем радиоактивного распада калия (там, где есть эвапоритовые отложения, особенно пласты, обогащенные калием) [10, 11].

Важно подчеркнуть, что бактериальная генерация водорода не уступает по масштабам его абиогенному синтезу. В осадках значительные концентрации водорода не фиксируются из-за его высокой подвижности, а также потребления различными микроорганизмами в анаэробных условиях – сульфат-редуцирующими и метанообразующими, а в аэробных – представителями автотрофных водородных бактерий [4, 9, 12].

Микроорганизмы способны продуцировать водород путем ферментации соединений азота и ряда других элементов, анаэробного окисления углерода в присутствии воды и растворенных в ней органических кислот (ОК) по формуле (2):



Сопутствующими процессами взаимодействия водорода с метаном в присутствии бактерий нередко являются сероводород и углекислый газ.

Углекислый газ (CO_2), также, как и водород, весьма реакционноспособен, вступает в целый ряд геохимических превращений, за счет чего оценка его баланса для отдельных локальных структур затруднена. CO_2 имеет три основных генетических источника (органический, термokatалитический, abiогенный), на значимость которых общего взгляда не существует. По мнению Э.М. Галимова, диоксид углерода, образованный биохимическим путем, достигает 90% от общего количества этого газа на Земле [13]. Наблюдаемые масштабы генерации углекислого газа в земной коре колоссальны. Есть примеры, когда газ, растворенный в подземных водах, полностью состоит из CO_2 . Так, в районе Кавказских Минеральных Вод растворенные газы пластовых вод мезозойских отложений почти на 100% состоят из углекислоты при газонасыщенности до $16000\text{--}23000 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ [7]. В Шаимском районе Западной Сибири также выявлены воды с преобладанием в составе водорастворенных газов диоксида углерода до 96% при газонасыщенности вод, достигающей $18000 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ [13]. В большинстве случаев содержание углекислого газа в составе

водорастворенного комплекса пластовых вод носит подчиненный характер.

Сероводород (H_2S) является побочным продуктом разложения органических веществ вод и пород в природных и техногенных условиях. Основными генетическими источниками H_2S являются взаимодействие водорода с сероорганическими соединениями рассеянных или водорастворенных органических веществ и нефтей, а также сульфатредукционные процессы и abiогенный синтез. Как правило, увеличение доли этого газа в общем газовом балансе подземных вод происходит в карбонатных и сульфатосодержащих бассейнах [14]. Так, в Канаде залежи сероводородных газов приурочены к карбонатным породам, переслаивающимся с ангидритами; содержание H_2S изменяется от 5 до 52%. В США на месторождениях Примексиканской впадины залежи приурочены к верхнеюрским известнякам; концентрации H_2S достигают 80–97%. Для всех зон сероводородсодержащих газов (как свободных, так и растворенных) характерна приуроченность к карбонатно-эвапоритовым нефтегазовым формациям [15]. Выявлена зависимость и от фазового состояния УВ. Так, к зонам распространения газовых и газоконденсатных залежей с относительно низким конденсатным фактором (не более $100 \text{ см}^3/\text{м}^3$) приурочены малосернистые газы (сероводорода менее 1%). В зонах газонефтяных, газоконденсатных и нефтегазоконденсатных залежей с высоким конденсатным фактором ($200\text{--}300 \text{ см}^3/\text{м}^3$ и более) в газах содержание сероводорода – более 1% [14].

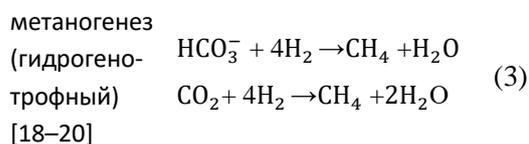
Образующийся сероводород является чрезвычайно реакционно-способным веществом; он может находиться в растворенном виде в водной или углеводородной фазе, в газообразном виде или взаимодействовать с тяжелыми металлами, образуя сульфиды.

Сероводород представляет серьезную проблему для газовой индустрии вследствие своей токсичности, коррозионной активности, способности к образованию нерастворимых осадков сульфида железа, вызывает образование стабильных водонефтяных эмульсий. Он токсичен для человека и представляет опасность для окружающей среды.

Гидрохимические и микробиологические процессы, вызывающие потери водорода и возникновение коррозионных эффектов

Реакционные взаимодействия между минералами горных пород, органическими веществами и газами в подземных условиях происходят под контролем микробных сообществ и обусловлены фундаментальной ролью водорода как мощного источника энергии для микробиологических сообществ, инициирующих метаногенез, ацетогенез, сульфат- и железо(III)редукцию [16, 17].

Реакции, приводящие к потере водорода, достаточно разнообразны, часть из них идет с участием гидрокарбонат-иона воды. Так, в результате метаногенеза реализуется реакция превращения водорода в метан с участием гидрокарбонат-иона (и/или диоксида углерода) формуле (3):



Указанные реакции метаногенеза хорошо известны. В.П. Исаев эти процессы называет «антагонизмом метана и водорода» [17], отчетливо проявляющимся на месторождениях УВ, особенно на газо(нефте)водяных контактах. Приведем

некоторые примеры. В приконтурных водах Ярактинского месторождения (Восточная Сибирь) газонефтяная залежь приурочена к песчаному пласту, приконтурные воды месторождения характеризуются повышенными напорами по сравнению с газовой частью залежи (больше на 2–3 МПа) и температурой (больше на 3–5 °С). Предполагается, что одна из причин повышенных давлений и температур – интенсивная флюидогенерация в результате деятельности микрофлоры. Как следствие, углекислый газ образует в перекрывающих отложениях вокруг месторождения четкую кольцевую аномалию с максимумом концентраций в зоне водонефтяного контакта, где окисление УВ идет активно, концентрация CO₂ здесь на порядок выше, чем над скоплениями нефти и газа. По водороду в вышележащих отложениях фиксируется отрицательная аномалия с минимумом концентраций над газовой частью залежи. Такая взаимосвязь в распределении метана и водорода часто фиксируется на многих нефтегазовых месторождениях. Инъекции водорода в резервуар, где в пластовых или конденсационных водах преобладающим анионом является гидрокарбонат-ион, приводят к повышению двух видов рисков: а) снижению объемов хранимого водорода; б) развитию углекислотной коррозии.

Более сложные реакции, связанные с потерями водорода и генерированием метана, формируются при участии ОК, находящихся в конденсационных и пластовых водах. Органические кислоты в конденсационных и пластовых водах месторождений УВ обнаружены в различных качественных и количественных составах.

Важно, что максимальные их содержания зафиксированы в водах газоконденсатных и нефтяных месторождений (табл. 2), что

объясняется генетическим единством органического вещества, свободных и водорастворенных углеводородов.

Таблица 2

Содержание органических кислот в водах нефтяных (приконтурных), газовых и газоконденсатных месторождений [21]

Органические кислоты	Воды нефтяных месторождений	Воды газоконденсатных месторождений	Воды газовых месторождений
ОК жирные летучие с водяным паром	<u>6–3500*</u> 510	<u>93–2175</u> 959	<u>20–117</u> 44
ОК высокомолекулярные	<u>0,05–0,72</u> 0,20	<u>0,05–0,21</u> 0,10	0,05

*приконтурные воды

Механизм попадания органических кислот в конденсационные и пластовые воды сложен и реализуется в несколько этапов, в каждом из которых весьма значимую роль играет микробиологический фактор.

Так, на первом этапе, вследствие дезинтеграции клеточных структур разобьются углеводы, белки и жиры. Липидная составляющая органической массы осадочных отложений в результате ацидогенеза превращается в жирные кислоты – высшие (твердые, хорошо растворимые в спирте и эфире) и низшие (летучие); в основе

этого механизма лежит гидролиз. Таким образом, формируется совокупность более простых органических кислот алифатического ряда.

Наиболее распространенные в водах нефтяных и газовых месторождений из низших органических кислот – муравьиная, уксусная, масляная – представляют интерес как смешивающиеся в воде во всех соотношениях [19]. В различных бассейнах летучие органические кислоты обнаруживаются в широких интервалах значений (табл. 3).

Таблица 3

Содержание органических кислот в подземных водах нефтегазовых месторождений [18, 19]

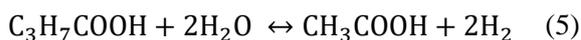
Нефтегазовые бассейны	Типы подземных вод	Геологический возраст	Глубина залегания пород, м	T, °C	Минерализация, г/дм ³	Жирные кислоты, летучие с паром
Азово-Кубанский	Приконтурные	N; P; K ₁ ; I ₃	750–2854	13–63	2,4–42,0	<u>15,0–3500,0</u> 524
	Законтурные	N; P; K ₁	123–2763	12–53	7,8–54,3	<u>201–909</u> 484
	Непродуктивных горизонтов	N	1678–2156	34–63	2,1–98,7	<u>51–183</u> 81,6
	Газоконденсатных месторождений	N; P; K ₁ ; T	1148–3612	46–52	2,9–47,5	<u>93–2175</u> 959
Западно-Сибирский	Приконтурные	K ₁	1960–2168	нет данных	19,8–24,4	<u>96–570</u> 270
	Законтурные	K ₁	2110–2114	45	16	<u>0,0–15,0</u> 10,5
	Непродуктивных горизонтов	K; I	944–2800	27–66	0,6–5,6	<u>0,6–115,2</u> 57,9
	Приконтурные	K ₁	1360–1361	70–74	1,0–2,1	<u>0,1–6,0</u> 3,0

Второй этап – ацетогенез – преобразование летучих органических кислот в уксусную (и муравьиную) с выделением водорода, углекислоты и воды; причем и здесь в результате гидролиза и под действием ацетотрофных бактерий осуществляются по формулам (4, 5) следующие реакции:

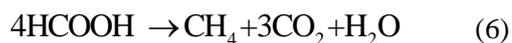
Переход пропановой (пропионовой) кислоты в этановую (уксусную)



Переход бутановой (масляной) кислоты в этановую (уксусную)



Третий этап – метаногенез – реализуется по двум направлениям. Первый из них – литотрофный – идет так, как показано в предыдущих реакциях. Второй происходит под контролем ацетотрофов по формуле (6):



Четвертый этап – декарбоксилирование – связан с отщеплением карбоксильной группы от карбоновой кислоты с выделением двуокиси углерод по формуле (7):



Таким образом, процесс бактериальной переработки жирных кислот до летучих органических (уксусной и муравьиной) связан с активным и постоянным выделением CO_2 в массовом количестве до 22–26%. Образование водорода

вследствие литотрофного метаногенеза оценивается только в 2–5% [20]. Однако такие оценки могут быть признаны как самые общие. Очевидно, что на каждом конкретном промышленном объекте соотношения объемов продуктов литогенеза, метаногенеза, ацетогенеза будут иметь различные значения.

В этом плане интерес представляет анализ промышленной гидрохимической информации на конкретном объекте хранения метана – Северо-Ставропольском ПХГ, где был выполнен определенный объем микробиологических исследований [22, 23]. Воды подземного хранилища характеризуются низкой минерализацией, гидрокарбонатно-натриевым типом, нейтрально или слабощелочной средой. Интерес представляет высокое содержание не только гидрокарбонат-иона, но и летучих органических кислот (табл. 4).

Как видно из приведенных данных, воды заселены разнообразной анаэробной микрофлорой. Даже в условиях, когда в ПХГ водород не закачивался, новообразованные (за счет микробиологических процессов) CO_2 и H_2 , вступая во взаимодействие, формировали достаточно значимые объемы метана (до 50,5%) и ацетата (45,5%).

Кроме того, определены сульфатредуцирующие бактерии разных метаболических типов, окисляющие монокарбоновые кислоты. Таким образом, за счет закачки газа, внесения определенной доли свежих конденсационных вод, их возможного предварительного обогащения аэробными бактериями в водах Северо-Ставропольского ПХГ возникают процессы метаногенеза, ацетогенеза и сульфат-редукции [24].

Таблица 4

**Химический состав проб воды Северо-Ставропольского ПХГ,
отобранных на этапе закачки газа [22]**

№ скважины, пробы	рН	Минерализация, г/дм ³	Содержание отдельных компонентов					Содержание жирных кислот				
			SO ₄ ²⁻	ΣHCO ₃ ⁺ CO ₃ ²⁻	NH ₄	Fe _{общ}	ΣH ₂ S, HS ⁻ , S ²⁻	формат	ацетат	пропионат	бутират	изо-бутират
Нижний продуктивный горизонт: наблюдательные скважины (80–163) и система очистки и подготовки газа												
80	7,1	1,4	33	619	7,7	50	2	0	80	10	10	0
163	7,5	4,5	130	1528	14	10	2	0	3	0	0	0
ГКС	5,8	1,3	773	5	16	500	2	25	1290	10	0	0
••ГРП-2	6,3	0,8	10	23	н.д.	50	20	26	220	215	10	0
Верхний продуктивный горизонт: наблюдательные скважины (22–116) и система очистки и подготовки газа												
22	9,3	23,3	1	485	33,2	10	15	0	3	0	0	0
143	8,2	6,1	11	2651	12, 5	25	2	0	390	496	15	15
115	7,7	3,8	4	1222	52	10	2	0	3	0	0	0
802	8,1	7,9	24	1470	19,6	10	15	6	96	30	0	0
147	7,4	2,1	38	597	н.д.	25	н.д.	0	30	0	0	0
134	7,1	2,3	32	1099	37,3	2000	2	0	5	0	0	0
116	6,3	24,2	5	156	33,8	10	18,5	0	3	0	0	0
ДКС-2	5,2	5,5	292	6	н.д.	5000	62	39	14000	150	1000	500
••ГРП-2	5,4	3,5	24	6	78	1000	2	7	1540	20	40	0
••ГРП-12	6,5	0,6	83	27	н.д.	10000	н.д.	6	3300	100	1290	0

Примечания: н.д. – нет данных

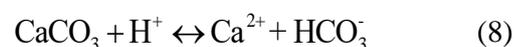
- Минерализация вычислялась по сумме компонентов Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻
- В пробе ГРП-2 нижнего горизонта обнаружен этанол (100мг/л), а в пробах ГРП-2, ГРП-12 верхнего горизонта – метанол (3000 и 1000 мг/л соответственно) [23, 24]

**Гидрохимические процессы,
влияющие на изменение
фильтрационно-емкостных свойств
вмещающих пород**

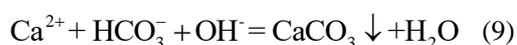
Активная реакционная способность водорода на контакте с вмещающими породами и крышками подземного хранилища может сопровождаться растворением породобразующих минералов или осаждением солей из водного раствора, т.е. вторичным минералообразованием.

В первую очередь это касается карбонатов кальция, которые весьма часто присутствуют в терригенных отложениях в виде цементирующего материала. При

растворении солей органических кислот образуется углекислый газ – CO₂, появляются карбонат- и гидрокарбонатные ионы – CO₃²⁻ и HCO₃⁻. Между ними устанавливается карбонатно-кальциевое равновесие, которое нарушается при изменении давления, температуры и увеличения кислотности водной среды [25, 26], часто – за счет водорастворенных органических кислот. Снижение величины рН создает благоприятные условия для растворения карбоната кальция [25, 26], по формуле (8):



Реакция обратима, при удалении CO_2 из раствора и увеличении величины pH возникают процессы, ведущие к осаждению CaCO_3 из раствора по формуле (9):



В первом случае следует ожидать улучшения фильтрационных свойств, формирования дополнительного пустотного пространства, а во втором – возможности развития процессов вторичной карбонатизации, т.е. снижения объемного пространства для хранения газа.

Еще один процесс с участием водорода при окислительно-восстановительных реакциях описан в работах [27, 28]. Экспериментально было установлена возможность восстановления пирита (FeS_2) водородом в слабощелочных условиях до пирротина (FeS) при парциальном давлении до 30 бар и температуре до 150 °C по формуле (10):



При этом были отмечены изменения текстуры вторичной фазы пирротина на фоне растворения пирита, т.е. восстановительная роль водорода должна рассматриваться как ограничительный параметр. Скорость реакции зависела от ряда факторов, включая температуру, парциальное давление водорода, содержание сероводорода и величину pH. Эти исследования выполнялись для прогнозирования влияния процесса восстановления пирита в условиях захоронения ядерных отходов, но полученные результаты могут быть использованы и для оценки геохимического воздействия водорода как восстановителя при его подземном хранении, так как пирит в виде включений довольно часто встречается в терригенных песчано-глинистых породах.

В условиях подземного хранения газообразного водорода в терригенных отложениях вполне возможны также и другие – абиотические процессы. Даже незначительная доля присутствия, например, водных силикатов железа в литологическом составе вмещающих пород и флюидоупорах подземного хранилища может нарушать равновесное состояние в этой системе. С участием водорода реакции окислительно-восстановительного характера способны привести к изменению состава пород, а дальнейшие процессы растворения и осаждения минеральных солей будут способствовать изменению их емкостно-фильтрационных свойств [29]. Так проявляется реакционная способность водорода при восстановлении трехвалентного железа. Гематит, нередко присутствующий в терригенных песчано-глинистых отложениях в виде тонкодисперсных примесей, может восстанавливаться при воздействии водорода до магнетита [29] по формуле (11):



Контакт водной среды (насыщенной углекислым газом) с алюмосиликатными породами ведет к перераспределению состава основных породообразующих минералов, нарушению равновесия внутри системы, преобразованию первичного состава пород за счет гидролиза алюмосиликатов, процессов наложенного эпигенеза [30].

Примером может быть каолинизация калиевого, натриевого и кальциевого полевого шпата. Ионы водорода (H^+) в этих процессах вытесняют ионы калия, натрия, кальция, разрушая кристаллическую структуру алюмосиликатов по формулам (12, 13):

Литература

1. *Panfilov M.* Underground storage of hydrogen: in situ self-organisation and methane generation // *Transport in Porous Media*. 2010. Vol. 85, No. 3. P. 841–865. <https://doi.org/10.1007/s11242-010-9595-7>
2. *Carden P.O., Paterson L.* Physical, chemical and energy aspects of underground hydrogen storage // *International Journal of Hydrogen Energy*. 1979. Vol. 4, No. 6. P. 559–569. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(79\)90083-1](https://doi.org/10.1016/0360-3199(79)90083-1)
3. *Pichler M.* Assessment of hydrogen–rock interactions during geological storage of CH₄–H₂ mixtures: Master's thesis. Leoben: Montanuniversität, 2013. 97 p.
4. *Молчанов В.И.* Генерация водорода в литогенезе. Новосибирск: Наука, 1981. 142 с.
5. *Никаноров А.М.* Гидрохимия. Л.: Гидрометеиздат, 1989. 351 с.
6. *Драйвер Дж.* Геохимия природных вод / Пер. с англ. Л.Н. Барабанова, Г.А. Соломина. М.: Мир. 1985. 440 с.
7. Воды нефтяных и газовых месторождений СССР: Справочник / Под ред. Л.М. Зорькина. М.: Недра, 1989. 382 с.
8. *Корценштейн В.Н.* Водорастворенные газы нефтегазоносных бассейнов. М.: Наука, 1981. 128 с.
9. *Gregory S., Barnett M., Field L., Milodowski A.* Subsurface microbial hydrogen cycling: natural occurrence and implications for industry // *Microorganisms*. 2019. Vol. 7, No. 2. P. 53. <https://doi.org/10.3390/microorganisms7020053>
10. *Сметанников А.Ф.* Об образовании водорода при радиолизе кристаллизационной воды карналлита и возможные следствия этого явления // *Геохимия*. 2011. № 9. С. 971–980.
11. *Sleep N.H., Meibom A., Fridriksson Th., Coleman R.G.* et al. H₂-rich fluids from serpentinization: geochemical and biotic implications // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2004. Vol. 101, No. 35. P. 12818–12823. <https://doi.org/10.1073/pnas.0405289101>
12. *Vovk I.F.* Radiolytic salt enrichment and brines in the crystalline basement of the East European Platform // *Saline water and gases in crystalline rocks: GAC Special Paper No. 33* / Ed. by P. Fritz, S.K. Frapre. Ottawa: Geological Association of Canada, 1987. P. 197–210.
13. *Галимов Э.М.* Проблемы геохимии углерода // *Геохимия*. 1988. № 2. С. 258–279.
14. Условия раздельного формирования зон нефтегазоаккумуляции в земной коре: Сб. ст. В 2 ч. / Под ред. С.П. Максимова. Тюмень: ЗапСибНИИГНИ, 1979. 324 с.
15. *Панкина Р.Г., Мехтиева В.А., Гуреева С.М., Шкутник Е.Н.* Генезис CO₂ в нефтяных попутных газах (по изотопному составу углерода) // *Геология нефти и газа*. 1978. № 2. С. 38–43.
16. *Schwartz E., Fritsch J., Friedrich B.* H₂-metabolizing prokaryotes // *The Prokaryotes* / Ed. by E. Rosenberg, E.F. DeLong, S. Lory, E. Stackebrandt, F. Thompson. Berlin; Heidelberg: Springer, 2013. P. 119–199. https://doi.org/10.1007/978-3-642-30141-4_65
17. *Исаев В.П., Костюченкова Е.П., Павленко В.В.* Структура ореолов рассеяния газов над залежами углеводородов // *Геология нефти и газа*. 1985. № 12. С. 44–51.
18. *Гусев М.В., Минеева Л.А.* Микробиология: Учебник. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 376 с.

19. *Schink B., Thiemann V., Laue H., Friedrich M.* Desulfotignum phosphitoxidans sp. nov., a new marine sulfate reducer that oxidizes phosphite to phosphate // Archives of Microbiology. 2002. Vol. 177, No. 5. P. 381–391. <https://doi.org/10.1007/s00203-002-0402-x>
20. *Cord-Ruwisch R., Seitz H.-J., Conrad R.* The capacity of hydrogenotrophic anaerobic bacteria to compete for traces of hydrogen depends on the redox potential of the terminal electron acceptor // Archives of Microbiology. 1988. Vol. 149, No. 4. P. 350–357. <https://doi.org/10.1007/BF00411655>
21. *Швец В.М.* Органические вещества подземных вод. М.: Недра, 1973. 191 с.
22. *Иванова А.Е., Борзенков И.А., Тарасов А.Л., Милехина Е.И., Беляев С.С.* Микробиологические исследования на объектах подземного газового хранилища в процессе закачки газа // Микробиология. 2007. Т. 76, № 4. С. 515–523.
23. *Тарасов А.Л., Борзенков И.А., Беляев С.С.* Исследование трофических связей анаэробных микроорганизмов из подземного хранилища газов в процессе утилизации метанола // Микробиология. 2011. Т. 80, № 2. С. 192–199.
24. *Беленко С.В.* Совершенствование геолого-промыслового контроля эксплуатации ПХГ при водонапорном режиме: на примере Северо-Ставропольского ПХГ в зеленой свите: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Ставрополь: Сев.-Кавказ. гос. ун-т, 2004. 26 с.
25. *Абукова Л.А., Иванова А.В., Исаева Г.Ю.* Технология автоматизированного выбора метода изучения минерального солеотложения в пластовых и скважинных условиях // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2002. № 5. С. 90–94.
26. *Делия С.В., Абукова Л.А., Абрамова О.П., Анисимов Л.А.* и др. Экспериментальное и численное моделирование взаимодействия пластовых и технических вод при разработке месторождения им. Ю. Корчагина // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2012. № 10. С. 34–41.
27. *Ganser C., Eng B.* Neues Energiespeicherkonzept für erneuerbare Energien in Form von Lageenergiespeicherung // Techniken zur Energiewende: Studentische Fachkonferenz im Masterstudiengang Elektrische Systeme. Konstanz: Hochschule Konstanz, 2013. S. 70–76.
28. *Truche L., Jodin-Caumon M.C., Lerouge C., Berger G.* et al. 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. 2013. Vol. 351. P. 217–228. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.05.025>
29. *Yekta A.E., Pichavant M., Audigane P.* Evaluation of geochemical reactivity of hydrogen in sandstone: application to geological storage // Applied Geochemistry. 2018. Vol. 95. P. 182–194. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.05.021>
30. *Лебедев Б.А.* Геохимия эпигенетических процессов в осадочных бассейнах. Л.: Недра, 1992. 239 с.

Reliability of underground storage of hydrogen together with methane in terrigenous geological formations

O.P. Abramova, D.S. Filippova*, E.A. Safarova**

Oil and Gas Research Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow

E-mail: *filippovads@ipng.ru, **safarovaelisaveta@gmail.com

Abstract. The main natural sources of hydrogen and associated gases – carbon dioxide and hydrogen sulfide – for storing hydrogen together with methane in geological formations are examined. The role of the main hydrochemical and microbiological processes that cause risks of leakage and loss of hydrogen due to the activation of physicochemical and microbiological reactions that affect deformation changes in the surrounding geological space of underground reservoirs is shown.

Keywords: hydrogen, methane, underground gas storages, condensation waters, acetogenesis, methanogenesis, terrigenous deposits.

Citation: Abramova O.P., Filippova D.S., Safarova E.A. Reliability of underground storage of hydrogen together with methane in terrigenous geological formations // Actual Problems of Oil and Gas. 2020. Iss. 4(31). P. 62–76. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2020-31.art8> (In Russ.).

References

1. Panfilov M. Underground storage of hydrogen: in situ self-organisation and methane generation // Transport in Porous Media. 2010. Vol. 85, No. 3. P. 841–865. <https://doi.org/10.1007/s11242-010-9595-7>
2. Carden P.O., Paterson L. Physical, chemical and energy aspects of underground hydrogen storage // International Journal of Hydrogen Energy. 1979. Vol. 4, No. 6. P. 559–569. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(79\)90083-1](https://doi.org/10.1016/0360-3199(79)90083-1)
3. Pichler M. Assessment of hydrogen–rock interactions during geological storage of CH₄–H₂ mixtures: Master's thesis. Leoben: Montanuniversität, 2013. 97 p.
4. Molchanov V.I. Hydrogen generation in lithogenesis. Novosibirsk: Nauka, 1981. 142 p. (In Russ.).
5. Nikanorov A.M. Hydrochemistry. Leningrad: Hydrometeoizdat, 1989. 351 p. (In Russ.).
6. Drever J. The geochemistry of natural waters. Englewood Cliffs: Prentice-Hall Inc., 1982. 388 p.
7. Waters of oil and gas fields of the USSR: Reference book / Ed. by L.M. Zorkin. Moscow: Nedra, 1989. 382 p. (In Russ.).
8. Kortsenstein V.N. Dissolved gases of oil and gas basins. Moscow: Nauka, 1981. 128 p. (In Russ.).
9. Gregory S., Barnett M., Field L., Milodowski A. Subsurface microbial hydrogen cycling: natural occurrence and implications for industry // Microorganisms. 2019. Vol. 7, No. 2. P. 53. <https://doi.org/10.3390/microorganisms7020053>
10. Smetannikov A.F. Hydrogen generation during the radiolysis of crystallization water in carnallite and possible consequences of this process // Geochemistry International. 2011. Vol. 49, No. 9. P. 916–924. <https://doi.org/10.1134/s0016702911070081>

11. *Sleep N.H., Meibom A., Fridriksson Th., Coleman R.G.* et al. H₂-rich fluids from serpentinization: geochemical and biotic implications // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2004. Vol. 101, No. 35. P. 12818–12823. <https://doi.org/10.1073/pnas.0405289101>
12. *Vovk I.F.* Radiolytic salt enrichment and brines in the crystalline basement of the East European Platform // Saline water and gases in crystalline rocks: GAC Special Paper No. 33 / Ed. by P. Fritz, S.K. Frapre. Ottawa: Geological Association of Canada, 1987. P. 197–210.
13. *Galimov E.M.* Carbon geochemistry // Geochemistry International. 1988. Vol. 25, No. 9. P. 94–110.
14. Conditions for the separate formation of oil and gas accumulation zones in the Earth's crust: Collected papers. In 2 parts / Ed. by S.P. Maximov. Tyumen: West-Siberian Oil Geological Research and Development Institute, 1979. 324 p. (In Russ.).
15. *Pankina R.G., Mekhtieva V.A., Gureeva S.M., Shkutnik E.N.* Genesis of CO₂ in oil-associated gas (relying on the analysis of carbon isotope composition) // Geologiya Nefti i Gaza. 1978. No. 2. P. 38–43. (In Russ.).
16. *Schwartz E., Fritsch J., Friedrich B.* H₂-metabolizing prokaryotes // The Prokaryotes / Ed. by E. Rosenberg, E.F. DeLong, S. Lory, E. Stackebrandt, F. Thompson. Berlin; Heidelberg: Springer, 2013. P. 119–199. https://doi.org/10.1007/978-3-642-30141-4_65
17. *Isaev V.P., Kostyuchenkova E.P., Pavlenko V.V.* Gas diffusion halo structure above hydrocarbon pools // Geologiya Nefti i Gaza. 1985. No. 12. P. 44–51. (In Russ.).
18. *Gusev M.V., Mineeva L.A.* Microbiology: Textbook. Moscow: Moscow State University, 1985. 376 p. (In Russ.).
19. *Schink B., Thiemann V., Laue H., Friedrich M.* Desulfotignum phosphitoxidans sp. nov., a new marine sulfate reducer that oxidizes phosphite to phosphate // Archives of Microbiology. 2002. Vol. 177, No. 5. P. 381–391. <https://doi.org/10.1007/s00203-002-0402-x>
20. *Cord-Ruwisch R., Seitz H.-J., Conrad R.* The capacity of hydrogenotrophic anaerobic bacteria to compete for traces of hydrogen depends on the redox potential of the terminal electron acceptor // Archives of Microbiology. 1988. Vol. 149, No. 4. P. 350–357. <https://doi.org/10.1007/BF00411655>
21. *Shvets V.M.* Organic matter of groundwater. Moscow: Nedra, 1973. 191 p. (In Russ.).
22. *Ivanova A.E., Borzenkov I.A., Tarasov, A.L., Milekhina, E.I., Belyaev S.S.* A microbiological study of an underground gas storage in the process of gas injection // Microbiology. 2007. Vol. 76, No. 4. P. 453–460. <https://doi.org/10.1134/s002626170704011x>
23. *Tarasov A.L., Borzenkov I.A., Belyayev S.S.* Investigation of the trophic relations between anaerobic microorganisms from an underground gas repository during methanol utilization // Microbiology. 2011. Vol. 80, No.2. P. 180–187. <https://doi.org/10.1134/s0026261711020159>
24. *Belenko S.V.* Improvement of geological field control of UGS operation in a water-driven mode: on the example of the North Stavropol UGS facility in a green suite: Synopsis of Ph.D. thesis. Stavropol: North Caucasus State University, 2004. 26 p. (In Russ.).
25. *Abukova L.A., Ivanova A.V., Isaeva G.Yu.* The technology of automated choice of the method of studying mineral scaling in reservoir and borehole conditions // Geology, Geophysics and Development of Oil and Gas Fields. 2002. No. 2. P. 90–94. (In Russ.).
26. *Delya S.V., Abukova L.A., Abramova O.P., Anisimov L.A.* et al. Application of experimental and numerical simulation of formation and technical water interaction while developing Yu. Korchagin

oilfield // *Geology, Geophysics and Development of Oil and Gas Fields*. 2012. No. 10. P. 34–41. (In Russ.).

27. *Ganser C., Eng B.* Neues Energiespeicherkonzept für erneuerbare Energien in Form von Lageenergiespeicherung // *Techniken zur Energiewende: Studentische Fachkonferenz im Masterstudiengang Elektrische Systeme*. Konstanz: Hochschule Konstanz, 2013. S. 70–76.

28. *Truche L., Jodin-Caumon M.C., Lerouge C., Berger G.* et al. 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*. 2013. Vol. 351. P. 217–228. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.05.025>

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

30. *Lebedev B.A.* Geochemistry of epigenetic processes in sedimentary basins. Leningrad: Nedra, 1992. 239 p. (In Russ.).