Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем нефти и газа Российской академии наук
(ИПНГ РАН)

На правах рукописи

САФАРОВА ЕЛИСАВЕТА АЛЕКСАНДРОВНА

ВЫЯВЛЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ГЕОЛОГО-ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕСЧАНЫХ ПОРОД-КОЛЛЕКТОРОВ ПРИ ПОДЗЕМНОМ ХРАНЕНИИ МЕТАНО-ВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

Специальность 1.6.11 – Геология, поиски, разведка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
доктор геолого-минералогических наук
Абукова Л.А.

Москва – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ ... 3
ГЛАВА 1. ПОДЗЕМНОЕ ХРАНЕНИЕ МЕТАНО-ВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ: АНАЛИЗ НАУЧНОГО ЗАДЕЛА И МЕХАНИЗМОВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ПЕСЧАНЫХ ПОРОД-КОЛЛЕКТОРОВ ... 14
1.1. Анализ степени изученности процессов, сопровождающих хранение водорода совместно с метаном в геологических формациях ... 14
1.1.1. Общие предпосылки и мировые тенденции подземного хранения МВС ... 14
1.1.2. Обоснование выбора песчаных пород-коллекторов для хранения МВС ... 16
1.1.3. Сопутствующие абиотические и биотические реакции ... 20
1.2. Библиометрический анализ научных исследований по вопросу подземного хранения водорода, в том числе совместно с метаном ... 30
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАБОТ ... 36
2.1. Геолого-физическая характеристика Касимовского ПХГ ... 36
2.2. Методика проведения исследований ... 40
2.3. Разработанный комплекс исследований по оценке преобразования песчаников при закачке МВС ... 51
ГЛАВА 3. ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ВЫЯВЛЕНИЯ ЗОН ФОРМИРОВАНИЯ БЛАГОПРИЯТНЫХ ГЕОЛОГО-ТЕКТОНИЧЕСКИХ ОБСТАНОВОК ДЛЯ ХРАНЕНИЯ МВС (НА ПРИМЕРЕ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ МОСКОВСКОЙ СИНЕКЛИЗЫ) ... 58
3.1. Палеоклиматические и гидрогеологические условия формирования отложений нижнещигровского горизонта позднего девона ... 59
3.2. Микробиологические критерии выявления зон формирования благоприятных обстановок для хранения МВС ... 71
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ВОДОНАСЫЩЕННОСТИ ПОРОД НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ ПЕСЧАНИКОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ ЗАКАЧКИ МВС ... 81
4.1. Оценка физико-механических характеристик песчаников при хранении МВС ... 81
4.2. Реконструкция условий осадконакопления для уточнения литолого-гидрохимических критериев исследуемых образцов песчаников ... 97
ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ЗАКАЧКИ МВС НА ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ПОРИСТОГО ПРОСТРАНСТВА ПЕСЧАНИКОВ С ЕСТЕСТВЕННОЙ ВЛАЖНОСТЬЮ ... 105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ... 119
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ ... 122
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ... 124
СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА ... 160
СПИСОК ТАБЛИЦ ... 162

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы обусловлена необходимостью создания отечественных низкоуглеродных технологий производства, хранения и транспортировки водорода, что предусмотрено Энергетической стратегией Российской Федерации на период до 2050 г. В настоящее время водород (H_2) рассматривается в качестве нового стратегического энергетического источника и энергоносителя, поскольку он обладает высокой энергоемкостью и может быть преобразован в другие формы энергии без выброса парниковых газов в атмосферу. При крупнотоннажном производстве водорода ключевым технологическим вызовом становится обеспечение его надежного и экологически безопасного хранения. В этом плане одним из наиболее целесообразных решений является закачка водорода в виде метано-водородной смеси (МВС) в геологические формации. Эффективность функционирования систем подземного хранения МВС в большей мере обуславливается преобразованием геолого-физических характеристик пород-коллекторов. Размещение МВС в геологической среде инициирует комплекс физико-химических и микробиологических процессов (коррозию, диффузию газа, геохимические реакции и минеральные трансформации вмещающих пород). Высокие концентрации H_2 также увеличивают риски охрупчивания металлоконструкций.

Востребованность анализа влияния подземного хранения МВС на геологическую среду и инженерные сооружения напрямую связана с оценкой безопасности и целостности существующей газотранспортной инфраструктуры, созданной для углеводородных газов, при ее адаптации для водородсодержащих смесей. Результаты анализа технологических ограничений и экономической эффективности подземного хранения водорода, отраженные в ряде отечественных разработок (Аксютин и др., 2017; Голунов, 2021; Лурье, 2021), показали допустимый диапазон объемной доли H_2 порядка 10-30 об. %. Такой подход позволит использовать действующую газовую инфраструктуру без ее капитальной реконструкции. Перепрофилирование существующих подземных хранилищ

углеводородных газов направлено на снижение затрат на обустройство новых объектов подземного хранения.

Выявление закономерностей гидродинамического, геохимического и геомеханического влияния метано-водородных смесей на параметры геологических среды является критически важным аспектом и выходит за рамки прикладной задачи организации подземных хранилищ газа. При анализе условий подземного хранения водорода совместно необходимо также учитывать гидрохимические и микробиологические процессы, протекающие в геологической среде. Выполнение комплекса исследований, необходимых для оценки потенциальной возможности подземного хранения МВС, требует создания экспериментальных моделей с использованием реальных образцов горных пород, пластовых вод и флюидов в заданных термобарических условиях, характерных для продуктивных горизонтов хранилищ.

Цель исследования – разработка научно-методических решений по обоснованию механизмов и факторов влияния метано-водородных смесей на геолого-физические характеристики песчаных пород-коллекторов.

Основные задачи:

1. Обоснование выбора одного из действующих подземных хранилищ природного газа, созданного в водоносном горизонте, в качестве объекта исследований для оценки потенциальной возможности хранения МВС.
2. Реконструкция условий формирования литолого-петрофизических свойств продуктивного горизонта для прогноза направленности преобразования пород-коллекторов при закачке МВС.
3. Детализация палеоклиматических и гидрогеологических условий изучаемого объекта на основе анализа петрохимических модулей геологической среды и их изменений при воздействии МВС.
4. Сравнительная оценка влияния естественного водонасыщения песчаных пород-коллекторов на преобразование их геолого-физических характеристик при закачке МВС.

5. Анализ изменений геолого-физических характеристик пласта-коллектора, обусловленных жизнедеятельностью нативного микробного сообщества, при закачке МВС.

6. Формирование и апробация комплекса экспериментальных исследований для оценки влияния закачки МВС на упругие и фильтрационно-емкостные свойства (ФЕС) песчаников.

7. Установление закономерностей и механизмов трансформации минеральной матрицы пород-коллекторов под воздействием МВС.

8. Обоснование литолого-петрофизических, гидрогеологических и микробиологических критериев выбора действующих подземных хранилищ природного газа в водоносных горизонтах, пригодных для перепрофилирования под хранение МВС.

Объекты исследования – кварцевые песчаники и пробы пластовых вод Касимовского подземного хранилища природного газа (метана) в водоносном горизонте (нижнещигровский горизонт D_3sc), метано-водородные смеси.

Фактический материал. Экспериментальные исследования проведены на керновом материале из пласта-коллектора Касимовского ПХГ. Объектами гидрохимических и микробиологических исследований послужили пробы пластовой воды, отобранные в период 2021-2023 гг. из скважин на территории Касимовского ПХГ. Для формулировки теоретических выводов использованы опубликованные результаты изучения процессов, характерных геологической среде хранения водорода, а также индуцированных в ней физико-химических, геомеханических и микробиологических эффектов.

Методы исследования: анализ и обобщение литературных и фондовых материалов по технологиям подземного геологического хранения газа, лабораторные методы исследования керна (компьютерная томография (КТ), инфракрасная спектроскопия (ИК), рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), количественный рентгенодифракционный анализ (КРДА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), определение абсолютной газопроницаемости по газу, открытой пористости

методом жидкостенасыщения, плотности породы методом гидростатического взвешивания, ультразвуковое сканирование (УЗ)); газовая хроматография, геохимический анализ пластовой воды, секвенирование 16S гена рРНК, расчет степени насыщения пластовых вод и др.

Степень достоверности результатов проведенных исследований обеспечивается использованием представительного объема фактического геологического материала, высокоточных методов исследования, современных программных комплексов и сертифицированного лабораторного оборудования. Результаты экспериментальных работ в полном объеме отражены в табличных и графических приложениях.

Научная новизна исследований:

1. Впервые для выбора геологических объектов подземного хранения МВС сформирована и применена методика реконструкции геологической среды, основанная на комплексном анализе литофациальных и палеоклиматических условий осадконакопления, гидрогеохимического режима и состава нативного микробного сообщества.

2. Впервые экспериментально установлено, что образование галита и биогенного пирита при закачке МВС в песчаники с естественной влажностью сопровождается снижением упругих характеристик пород-коллекторов.

3. Впервые применительно к условиям подземного хранения метано-водородных смесей в водоносных горизонтах выявлены механизмы преобразования минерального состава и порового пространства песчаников, а также установлены закономерности изменения их фильтрационно-емкостных свойств. Показано, что вторичное минералоообразование сопровождается изменением гранулометрического состава пород и смещением распределения порового объема в область меньших размеров пор.

4. Установлена роль метаболической активности нативного микробного сообщества в преобразовании геолого-физических характеристик песчаных пород-коллекторов при закачке МВС. Показано, что активизация сульфатредуцирующих бактерий и образование биогенного пирита наряду с литолого-петрофизическими

особенностями пород и ионным составом пластового флюида определяют характер изменения ФЕС песчаников.

5. Определена зависимость направленности изменений литолого-петрофизических характеристик песчаных пород-коллекторов при закачке МВС от исходного водонасыщения.

6. Разработан и апробирован экспериментальный комплекс, включающий оригинальную лабораторную установку и методику исследования изменений геолого-физических характеристик песчаных пород-коллекторов при закачке МВС в заданных термобарических условиях.

Защищаемые положения:

1. Совокупность геолого-геохимических, палеоклиматических, гидрогеологических и микробиологических критериев оценки преобразования песчаных пород-коллекторов подземных хранилищ природного газа в водоносных горизонтах при закачке метано-водородных смесей. Наиболее информативными из них являются осадконакопление в условиях мелководного шельфа, аридный климат в период формирования отложений, малая концентрация сульфат-ионов в пластовых водах с рассольной минерализацией, низкая представительность сульфатредуцирующих микроорганизмов в составе нативного микробного сообщества.

2. Комплекс экспериментальных исследований, направленный на выявление закономерностей преобразования пород-коллекторов при хранении метано-водородных смесей. Предлагаемая автором конфигурация экспериментального комплекса (рентгеновская микротомография, ядерный магнитный резонанс, лабораторные измерения пористости и проницаемости) обеспечивает достоверность, подтверждаемость и информативность петрофизического анализа пород-коллекторов, выявляет разнонаправленные изменения фильтрационно-емкостных характеристик пород и устанавливает их связь с преобразованием пустотного пространства.

3. Научное обоснование целесообразности организации на объектах подземного хранения метано-водородных смесей геолого-промыслового

мониторинга устойчивости продуктивного горизонта с использованием методов геофизического, микробиологического и геохимического контроля преобразований пород-коллекторов. Это позволит детализировать экспериментально установленные особенности изменения геолого-физических характеристик песчаников с естественной влажностью (галито-, пиритообразование, миграцию тонкодисперсных частиц с кольматацией порового пространства и др.) после выдержки в метано-водородных смесях.

Соответствие паспорту научной специальности 1.6.11 «Геология, поиски, разведка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений» (геолого-минералогические науки):

Позиция паспорта специальности ВАК 1.6.11	Тематический раздел диссертации
Направление 3. «Геолого-промысловая характеристика месторождений нефти и газа»: – геологическое обеспечение разработки нефтяных и газовых месторождений – закономерности и неопределенности петрофизических свойств пород-коллекторов и их влияние на эффективность разработки	**ГЛАВА 2**. «Характеристика объекта исследований и методика экспериментальных работ» *по части обоснования выбора действующего ПХГ в водоносном горизонте в качестве объекта исследования и разработки лабораторной установки и методики анализа воздействия МВС на геолого-физические характеристики песчаных пород-коллекторов при заданных термобарических параметрах.* **ГЛАВА 3**. «Гидрогеологические и микробиологические критерии выявления зон формирования благоприятных геолого-тектонических обстановок для хранения МВС (на примере центральной части Московской синеклизы)» *по части обоснования возможности использования геологической среды действующих ПХГ для хранения МВС и выявления критериев оценки пригодности пластов-коллекторов.* **ГЛАВА 4.** «Влияние водонасыщенности пород на физико-химические свойства образцов песчаников в результате закачки МВС» *по части количественной оценки преобразования физико-химических свойств песчаных пород-коллекторов в зависимости от их водонасыщения.* **ГЛАВА 5.** «Влияние закачки МВС на преобразование пористого пространства песчаников с естественной влажностью» *по части выявления закономерностей преобразования порового пространства песчаников, обусловленных взаимовлиянием литологической, гидрогеохимической и микробиологической составляющих подземных резервуаров.*

Теоретическая значимость исследований определяется совокупностью полученных результатов, доказывающих безопасность длительного хранения МВС в геологических терригенных формациях. В методическом плане важным

результатом является впервые сформированный комплекс исследований, как основа дальнейшего развития экспериментального моделирования процессов, сопутствующих хранению метана совместно с водородом.

Практическая значимость исследований. Разработанный и апробированный автором экспериментальный комплекс по оценке степени преобразования геолого-физических характеристик терригенных коллекторов при закачке МВС позволяет прогнозировать изменения свойств пород различного литологического состава с учетом степени их водонасыщения. Полученные результаты указывают на реальную возможность использования песчаных пород-коллекторов для хранения МВС под контролем гидрохимических и микробиологических факторов. Доказательство вторичной роли барического фактора по сравнению с гидрохимическим и микробиологическим воздействием может быть использовано при проектировании оптимальных технологических режимов циклической закачки и отбора МВС.

Ценность научных работ соискателя ученой степени состоит в том, что (1) на основе экспериментального моделирования детализированы научно-методические позиции оценки преобразования упругих свойств терригенного коллектора при закачке МВС; (2) установлены закономерности изменения литолого-петрофизических характеристик песчаников при закачке МВС; (3) выявлены условия распределения петрохимических модулей в песчаниках (нижнещигровский горизонт D_3sc) центральной части Московской синеклизы Восточно-Европейской платформы, которые отражают палеоклиматические условия седиментации и выветривания в областях сноса, а также постседиментационные преобразования пород под влиянием гидрогеологической обстановки бассейна осадконакопления; (4) оценена потенциальная возможности активации микробиологической популяции при закачке МВС; (5) разработана и апробирована методика оценки литолого-петрофизических свойств пород-коллекторов при закачке МВС с учетом воздействий гидрохимических и микробиологических факторов.

Апробация работы. Результаты работы вошли в 5 ежегодных отчетов по темам государственных заданий ИПНГ РАН «Научное обоснование оптимальных условий подземного хранения водорода совместно с метаном»; «Научное обоснование влияния гидрохимических и микробиологических процессов на развитие коррозионных явлений при сонахождении водорода и метана в широком диапазоне концентраций в геологических объектах различного типа» и «Геологическое обоснование оптимальных условий природной и индуцированной внутрипластовой генерации водорода и его подземного хранения в истощенных месторождениях УВ и соляных структурах».

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на многих международных и всероссийских научно-практических конференциях, совещаниях, семинарах, в том числе на Петербургском международном газовом форуме 2022-2024 гг., Национальном нефтегазовом форуме «Нефтегаз-2022», 3-ей Международной конференции по развитию систем устойчивого развития (ICSSD 2025) и др.

- Всероссийское совещание по подземным водам востока России с международным участием «Подземная Гидросфера», Иркутск, 2021;
- Международная научно-практическая конференция "Новые идеи в науках о Земле", Москва, 2021, 2023;
- 23-я научно-практическая конференция «ГЕОМОДЕЛЬ 2021», Геленджик, 2021;
- Вторая конференция по нефтегазовым технологиям в холодном климате (OGTech 2021), Москва, 2021;
- IV Ежегодная конференция по газовым проектам «Перспективы газовой отрасли», онлайн, 2021;
- Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Новые технологии – нефтегазовому региону», Тюмень, 2021;
- Национальный нефтегазовый форум «Нефтегаз-2022», Москва, 2022;

- Международная научно-практическая конференция «Решение Европейского союза о декарбонизации. Год спустя», Казань, 2021, 2022;
- Всероссийская научная конференция с международным участием "Фундаментальный базис инновационных технологий нефтяной и газовой промышленности", Москва, 2022;
- X Международная научная конференция молодых ученых «Молодые - Наукам о Земле», Москва, 2022;
- V Международная геолого-геофизическая конференция «ГеоЕвразия-2022. Геологоразведочные технологии - наука и бизнес», Москва, 2022;
- Петербургский международный газовый форум, международная научно-практическая конференция «Подземное хранение газа: надежность и эффективность», Санкт-Петербург, 2022-2024;
- IX международная научно-техническая конференция и выставка «Газотранспортные системы: настоящее и будущее» (ГТС-2023), Казань, 2023;
- III Всероссийская конференция «Физико-технические проблемы добычи, транспорта и переработки органического сырья в условиях холодного климата», Якутск, 2024 - диплом 1 степени;
- Международный форум «Нефть и газ», Москва, 2021-2023, 2025- диплом 2 степени;
- Всероссийская молодежная научная конференция «Актуальные проблемы нефти и газа», 2021-2025;
- Всероссийская конференция «Физика водных растворов», Москва, 2023-2025;
- 3-я Международная конференция по развитию систем устойчивого развития (ICSSD 2025), Ирак, 2025.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 42 научных работах, включающих 21 статью, соответствующую уровням журналов из Белого списка, а также индексируемых в международных базах Web of Science и Scopus, 3 статьи из журналов перечня ВАК РФ, в соавторстве зарегистрирован 1 патент.

Степень разработанности. Проблема преобразования геолого-физических характеристик коллекторов при подземном хранении МВС является междисциплинарной и находится на стыке физики пласта, геохимии, микробиологии и механики горных пород.

Степень ее разработанности для различных компонентов и условий можно охарактеризовать как неравномерную и развивающуюся. По подземному хранению метана накоплен значительный мировой и отечественный опыт, сформировавший надежную теоретическую и практическую базу. Фундаментальные и прикладные аспекты фильтрации, фазовых равновесий, динамики пластового давления и геомеханических свойств песчаников детально исследованы в работах таких ученых, как Лейбензон Л.С., Мирзаджанзаде А.Х., Желтов Ю.П., Басниев. К.С. Важно отметить, что опыт хранения углеводородных газов в водоносных горизонтах не может быть напрямую перенесен на МВС.

По геохимическому взаимодействию водорода с породой и флюидами опубликованы работы Hauge M.Z., Søreide K.I., Pasila B.C., Yekta T., посвященные оценке потенциала восстановления оксидов/гидроксидов железа и сульфатов водородом. Это может влиять на показатели ФЕС вмещающих пород.

Микробиологический аспект взаимодействия H_2 с породами различного литологического состава менее изучен. Между тем, ему посвящен ряд широко цитируемых работ (Heinemann et al., 2018; Thaysen et al., 2021; Wu et al., 2024; Khajooie et al., 2025). В них подчеркивается значимая роль микробиологических факторов в кольматации порового пространства продуктами метаболизма.

Остается открытым вопрос о кинетике этих процессов в реальных пластовых условиях и их количественном влиянии на изменение ФЕС в долго- и среднесрочной перспективе, а также роли циклического изменения пластового давления на прочностные свойства песчаников.

Личный вклад автора выражен в (1) самостоятельном выполнении полного объема работ по сбору, систематизации, критическому анализу и обработке опубликованных и фондовых материалов; (2) проведении оценки современного состояния изученности проблемы на основе обобщения фондовых материалов и

библиометрического анализа публикаций по исследуемой теме; (3) разработке экспериментального комплекса для физического моделирования закачки МВС в керн при заданных термобарических условиях; (4) проведении цикла экспериментальных исследований, включая пробоподготовку образцов, моделирование взаимодействия с МВС и последующее выявление изменений их геолого-физических характеристик; (5) детализации влияния состава МВС на преобразование петрофизических, в частности упругих и фильтрационно-емкостных свойств исследуемых песчаников; (6) формулировке основных выводов, защищаемых положений и практических рекомендаций по обоснованию возможности использования песчаных пород-коллекторов для подземного хранения МВС.

Объем и структура работы. Общий объем диссертации составляет 162 страницы. Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, содержит 38 рисунков, 12 таблиц. Библиографические ссылки включают 277 наименований.

Благодарности. Автор выражает глубочайшую признательность научному руководителю, д.г.-м.н. Л.А. Абуковой за неоценимую помощь в постановке задач и практические советы при выполнении данной работы.

Искренняя благодарность за совместную работу коллегам лаборатории нефтегазовой геофлюидодинамики, лаборатории фазовых переходов и критических явлений им. Е.Е. Городецкого ИПНГ РАН и лаборатории нефтяной микробиологии ИНМИ РАН, что послужило основой понимания сопряжения микробиологических процессов и минералообразования.

Автор высоко ценит вклад коллег ИПНГ РАН в обсуждении результатов работы, критический взгляд и методические рекомендации. Автор благодарит членов своей семьи за всестороннюю поддержку в период подготовки диссертационной работы.

ГЛАВА 1. ПОДЗЕМНОЕ ХРАНЕНИЕ МЕТАНО-ВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ: АНАЛИЗ НАУЧНОГО ЗАДЕЛА И МЕХАНИЗМОВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ПЕСЧАНЫХ ПОРОД-КОЛЛЕКТОРОВ

1.1. Анализ степени изученности процессов, сопровождающих хранение водорода совместно с метаном в геологических формациях

1.1.1. Общие предпосылки и мировые тенденции подземного хранения МВС

Энергетическая стратегия Российской Федерации на период до 2050 г. определяет вектор трансформации промышленности, который ориентирован на создание и широкое внедрение отечественных низкоуглеродных технологий (Макаров, 2022; Зоидов и др., 2025), в том числе за счет диверсификации углеводородных источников энергии на водородные. Растет признание универсальной роли H_2 как экологически чистого энергетического источника, что важно для решения проблем декарбонизации энергоемких отраслей промышленности (Hanley et al., 2018; McPherson et al., 2018; Griffiths et al., 2021). Тем самым, повышается востребованность в крупномасштабном производстве и хранении водорода, прежде всего в геологических формациях.

Эффективность реализации энергетического потенциала водорода зависит от возможности создания интегрированной инфраструктуры его подземного хранения (Шпильрайн и др., 1984). В этом плане особое место отводится хранению водорода в геологических объектах, включая высокоминерализованные водоносные горизонты и выработанные месторождения углеводородов (Iordache et al., 2014; Simon et al., 2015; Jafari et al., 2016; Lewandowska-Śmierzchalska et al., 2018; Tarkowski, 2019; Gabrielli et al., 2020). Для подземного хранения водорода в геологических формациях предложены различные варианты, включая соляные каверны (Ozarslan et al., 2012; Peng et al., 2020a; Caglayan et al., 2020; Liu et al., 2020; Tarkowski et al., 2022), водоносные горизонты (Luboń et al., 2016; Sainz-Garcia et al.,

2017; Heinemann et al., 2018; Lankof et al., 2020) и истощенные углеводородные резервуары (Amid et al., 2016; Lemieux et al., 2019; Mouli-Castillo et al., 2021).

В мировой практике реализуется целый ряд проектов по хранению водорода в соляных кавернах: HyPSTER во Франции (Le Duigou et al., 2017), Teeside hydrogen storage/Spirit of Scotia Green Hydrogen Production Hub в Великобритании, Kiel H_2 project в Германии, Spindletop hydrogen storage/Clemens Dome/Moss Bluff в США, HYBRIT в Швеции, Fleur-de-lys Green Hydrogen Production Hub в Канаде, China Pingmei Shenma в Китае (Бутов, 2023; Хан и др., 2023; Derrick, 2024) и др. В мае 2025 г. в рамках проекта EUH2STARS на площадке Рубенсдорф в Австрии запущен первый цикл закачки водорода в истощенном газовом пласте.

В реальных производственных условиях практически целесообразной стала закачка в подземные резервуары метано-водородных смесей (Аксютин и др., 2017). Такой подход позволяет, с одной стороны, задействовать существующую сеть магистральных газопроводов и подземных хранилищ газа без дорогостоящей полной реконструкции, а с другой – смягчить риски, прежде всего коррозионные, критичные для чистого водорода, следуя при этом поэтапному росту доли H_2 в газовой смеси и снижение углеродного следа (Аксютин и др., 2018). Метан в МВС выступает важным «буферным» компонентом, смягчающим степень взаимодействия водорода с породой-коллектором и пластовым флюидом.

Важно подчеркнуть, что Российская Федерация обладает уникальным научно-техническим и геологическим потенциалом для реализации проектов ПХВ в различных геологических условиях (Басниев и др., 2008). Адаптация существующей системы ПХГ для метано-водородных смесей требует переосмысления ранее не рассматриваемых геохимических и микробиологических рисков (Pichler, 2013; Hemme et al., 2018; Сафарова и др., 2021b; Diamantakis et al., 2024; Hellerschmied et al., 2024).

Из проведенного анализа следует, что подземное хранение водорода, в том числе совместно с метаном, в песчаных породах-коллекторах является актуальным и быстро развивающимся направлением, но существующий научный задел имеет ряд неопределенностей в понимании влияния МВС на геолого-физические

характеристики пластовых систем (Yekta et al., 2018b; Tarkowski, 2019; Сафарова и др., 2021; Heinemann et al., 2021; Braid et al., 2024). Основные риски связаны с геохимическими превращениями, геомеханической нестабильностью, микробиологическим фактором и возможными диффузионными потерями (Басниев и др., 2008; Abukova et al., 2021a; Сафарова и др., 2022b, 2021c). Для промышленного внедрения подземного хранения МВС необходимо проведение репрезентативного объема экспериментов на реальном керновом материале и создание в будущем численных моделей, учитывающих многофазную фильтрацию, биохимические реакции и механику пласта (Taiwo et al., 2024; Bagchi et al., 2025). Исследования, проведенные в этом направлении, во многом являются стартовыми и направлены большей частью для решения методических задач экспериментального моделирования взаимовлияния гидрогеохимических, микробиологических, геомеханических факторов трансформации геологической среды на объектах хранения МВС.

1.1.2. Обоснование выбора песчаных пород-коллекторов для хранения МВС

В настоящее время большинство исследований в аспекте подземного хранения водорода сосредоточено на анализе конкретных литологических типов (песчаник, сланец и карбонатные породы). Изучение возможных геологических формаций, потенциально пригодных для подземного хранения метано-водородных смесей, показывает, что глубокие водоносные горизонты, сложенные терригенными (песчаными) породами-коллекторами, являются наиболее надежным объектом для размещения в них ПХВ. Ниже приведено обоснование данного вывода, сформированного на основе обобщения ранее высказанных мнений относительного оптимальных условий подземного хранения H_2 и МВС:

1. Водоносные горизонты широко распространены в осадочном чехле, тогда как локализация соляных отложения приурочена к отдельным осадочным бассейнам (Басниев и др., 2008). Указанный фактор снимает географические ограничения на выбор объектов подземного хранения МВС в водоносных

горизонтах и позволяет размещать их в непосредственной близости от центров потребления (Qian et al., 2025).

2. Терригенные формации обладают достаточным эффективным поровым объемом для хранения газа. Высокая пористость и проницаемость песчаных пород-коллекторов обеспечивают необходимую приемистость и производительность скважин при циклической эксплуатации объектов хранения, что критически важно для экономической рентабельности реализации проектов (Казарян и др., 2008; Сафарова и др., 2022c; Jahanbakhsh et al., 2024).

3. Наличие надежного флюидоупора, способного удерживать высокоподвижный и диффузионно-активный водород, является принципиально важным условием подземного хранения МВС (Dincer et al., 2023), т.к. высокое давление закачки, градиенты концентрации H_2 и возможные биохимические реакции способны нарушить целостность покрышки и привести к утечкам хранимого газа (Diamantakis et al., 2024; Song et al., 2025). Минимальная мощность флюидоупора терригенного коллектора должна составлять порядка 30 м, а проницаемость – не более 0.02 мД (Rooijen van et al., 2025)

4. Песчаники, сложенные преимущественно кварцем SiO_2, рассматриваются как потенциально геохимически устойчивые коллекторы для ПХВ, однако их устойчивость в условиях подземного хранения и циклического режима отбора/закачки газа требует дополнительного экспериментального подтверждения (Flesch et al., 2018; Yekta et al., 2018b; Al-Yaseri et al., 2024; Horvath et al., 2026).

5. Применительно к подземному хранению МВС показано, что высокоминерализованные пластовые воды могут служить дополнительным природным ингибитором развития процессов метаногенеза и сульфатредукции (Назина и др., 2021; Ranchou-Peyruse, 2024). Высокое осмотическое давление, недостаток доступных источников углерода и низкая растворимость H_2 в рассолах ограничивают активность и разнообразие бактерий. В этих условиях микробные процессы замедляются, а в отдельных случаях подавляются (Schwab et al., 2023).

Выбор песчаных пород-коллекторов в водоносных горизонтах в качестве объекта настоящего исследования обусловлен необходимостью поиска наиболее надежной структуры с большим объемом хранения и минимальными рисками (Mura et al., 2024; Sadkhan et al., 2024). Именно песчаники рассматриваются в данной работе как наиболее перспективная порода-коллектор для долгосрочного и безопасного хранения МВС. На основании изучения ключевых направлений исследований выделены возможные пути комплексного преобразования песчаных пород-коллекторов при подземном хранении МВС (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Направления исследований по оценке существующих барьеров при выборе потенциальных песчаных пород-коллекторов для подземного хранения водорода с метаном

Направление	Группы исследователей	Достигнутые результаты
Геохимические преобразования	(Truche et al., 2013; Henkel et al., 2014; Berta et al., 2018; Flesch et al., 2018; Truche et al., 2018; Yekta et al., 2018b; Pan et al., 2021; Hassanpouryouzband et al., 2022; Labus et al., 2022; Navaid et al., 2023; Cheng et al., 2025; Clark et al., 2025)	На начальном этапе закачки H_2 растворение порового цемента может локально улучшить ФЕС породы-коллектора. Однако в перспективе доминирующим риском становится осаждение вторичных минералов, приводящее к сужению поровых каналов, миграции глинистых частиц и потенциальной кольматации пор. Данный процесс усугубляется циклическим эксплуатационным режимом ПХГ.
Исследование ФЭС	(Foley et al., 1996; Bordallo et al., 2008; Korb, 2011; Fukutani et al., 2013; Britton, 2017; Yekta et al., 2018a; Taheri et al., 2020; Jha et al., 2021; Ziemiański et al., 2022; Zeng et al., 2023b; Popov et al., 2024; Sadkhan et al., 2024; Tenthorey et al., 2024; Zeng et al., 2024; Bagchi et al., 2025)	Песчаники рассматриваются как более предпочтительный объект хранения, чем карбонаты. При закачке H_2 ФЕС породы изменяются разнонаправленно: растворение порового цемента увеличивает эффективную пористость, а в полимиктовых и глинистых разностях она снижается на 5-15 % вследствие набухания глин. Железо усиливает окислительно-восстановительное взаимодействие H_2 с минералами, вызывая восстановление Fe^{3+} и перестройку пор. Рекомендовано проведение экспериментов на водонасыщенных песчаниках с учетом микробиологического и гидрохимического факторов.

Продолжение таблицы 1.1

Направление	Группы исследователей	Достигнутые результаты
Микробная активность	(Šmigáň et al., 1990; Dinh et al., 2004; Moser et al., 2005; Basso et al., 2009; Youssef et al., 2009; Gohl et al., 2016a; Gregory et al., 2019; Carrier et al., 2020; Abukova et al., 2021b; Dopffel et al., 2021; Hou et al., 2021; Thaysen et al., 2021; Zerva et al., 2021; Nazina et al., 2023; Thaysen et al., 2023; Wu et al., 2024; Al Homoud et al., 2025)	H_2 является донором электронов для микробных процессов и способен стимулировать рост водородокисляющих бактерий, которые могут оказывать влияние на хранение МВС. Рост популяции ведет к образованию CH_4 и сероводорода (H_2S), биопленок, минералообразованию и коррозии металлоконструкций. Температура >70 °C и минерализация пластовых вод >100 г/дм^3 существенно подавляют микробную активность.
Геомеханический аспект	(Peng et al., 2020b; Heinemann et al., 2021; Kumar et al., 2022; Schimmel et al., 2021; Ugarte et al., 2021; Ramesh Kumar et al., 2023; Popov et al., 2024; Tenthorey et al., 2024; Baru et al., 2025; Wen et al., 2025)	Закачка H_2 приводит к реакциям растворения/осаждения, что может способствовать увеличению деформации пласта. Отмечена потеря жесткости песчаников и рост микротрещиноватости. Растворение карбонатного цемента при закачке H_2 может также снизить модуль упругости песчаников, повышая риск сдвиговых деформаций.
Диффузия и растворение водорода	(De Lucia et al., 2015; Mahdi, 2021; Keshavarz et al., 2022; Salina Borello et al., 2024; Song et al., 2024; Kerkache et al., 2025; Khajooie et al., 2025; Peng et al., 2025; Sui et al., 2025; Wang et al., 2026)	Растворимость H_2 в воде растет с увеличением давления и снижается с ростом минерализации. Диффузия H_2 через ненарушенную глинистую или солевую покрышку крайне мала и не представляет угрозы для герметичности хранилища. Риск диффузионных потерь связан с наличием трещиноватости и тектонических нарушений.
Оценка угла смачиваемости	(Hashemi et al., 2021; Jha et al., 2021; Pan et al., 2021; Hassanpouryouzband et al., 2022; Alhamad et al., 2023; Al-Yaseri et al., 2023; Aslannezhad et al., 2023; Zeng et al., 2023b; Peng et al., 2025; Liang et al., 2026)	В условиях ПХВ песчаники остаются преимущественно гидрофильными. Однако с ростом давления и температуры угол смачивания увеличивается. Регенерация зерен, наличие органики и биопленок способствует преобразованию породы локально на газосмачиваемую. Это увеличивает остаточное газонасыщение и снижает коэффициент извлечения газа.

Исследование закономерностей преобразования геолого-физических характеристик песчаных пород-коллекторов при подземном хранении МВС требует комплексного анализа взаимодействий между закачиваемым и пластовым флюидом, вмещающей породой в заданных термобарических условиях с учетом геохимических и микробиологических процессов. Операции по хранению МВС должны основываться на прогнозировании многофазного перемещения флюида в пористых средах. Изучение компонентного состава хранимого газа служит инструментом дополнительного контроля его качества и способом своевременного предотвращения осложнений и аварийных ситуаций на объектах подземного хранения метана и водорода (Šmigáň et al., 1990; Reitenbach et al., 2015; Филиппова и др., 2021; Al Homoud et al., 2025).

В результате анализа существующих исследований процессов, сопровождающих хранение водорода с метаном в песчаных породах-коллекторах, выделены ключевые направления развития методических решений.

1.1.3. Сопутствующие абиотические и биотические реакции

Подземное хранение водорода в геологических формациях ограничено рядом факторов, таких, как: низкая вязкость H_2, его высокая диффузионная подвижность, способность к охрупчиванию металлов (Mohtadi-Bonab et al., 2016; Ohaeri et al., 2018), а также активное участие в биогеохимических реакциях. Также необходимо учитывать способность H_2 вступать в геохимические реакции с углеводородами и его восстановительное влияние на геологическую среду (Левшунова, 1994). Водород может вступать в реакции с органическим веществом (ОВ), снижая его содержание и генерируя метан CH_4 (Davies et al., 2025). Учет содержания и типа ОВ на этапах выбора и последующего мониторинга объектов ПХВ является необходимым условием для минимизации рисков и обеспечения целостности подземных хранилищ водорода и его смесей.

Водород может расходоваться в реакциях метаногенеза, восстановления сульфатов и железа, а также при взаимодействии с карбонатными минералами. Эти

процессы способны изменять состав газа, вызывать образование метана и сероводорода, усиливать коррозию оборудования и преобразовывать фильтрационно-емкостные свойства коллектора и флюидоупора (Strobel et al., 2020; Dopffel et al., 2021; Сафарова и др., 2022a; Schwab et al., 2023; Gelencsér et al., 2023).

Вследствие перечисленных факторов подземное хранение водорода и его смесей сопряжено с более высокими рисками, чем хранение природного газа (Muneer et al., 2020; Heinemann et al., 2021; Al-Yaseri et al., 2024).

Для надежного подземного хранения МВС необходим учет двух основных типов процессов: (1) абиотические реакции, которые относятся к физико-химическим взаимодействиям между породами резервуара и жидкостью; (2) биотические реакции, или микробная активность, оказывающие влияние на объем поступающего в пласт водорода, активацию процессов восстановления сульфата, образования метана и ацетата, сопровождающихся изменением минералогии и проницаемости пород, коррозией стального оборудования (Moradi et al., 2019; Назина и др., 2021; Tarkowski et al., 2022).

Вследствие существенно более низкой плотности и вязкости H_2 по сравнению с метаном, водороду требуется примерно в три раза больший объем хранилища, чем метану, при одинаковом энергетическом потенциале. Фильтрация водорода совместно с метаном характеризуется повышенными числами Рейнольдса и риском возникновения неустойчивых фронтов вытеснения, что может интенсифицировать процессы механического выноса мелкозернистого материала. Особенности физических свойств H_2 по сравнению с углеводородными газами (низкие плотность и вязкость, высокая диффузионная способность, в отличие от метана) могут привести к гравитационной сегрегации водорода относительно пластовой воды и буферного газа, вязкостной неустойчивости фронта вытеснения и латеральному растеканию газа. Это, в свою очередь, может снижать коэффициент извлечения водорода (Mahdi, 2021; Perera, 2023; Song et al., 2025).

Растворимость H_2 в пластовых флюидах изменяет водородный показатель (pH) среды и геохимическое равновесие, активируя окислительно-восстановительные реакции (ОВР) (Lassin et al., 2011; Bo et al., 2021). Искусственное повышение парциального давления H_2, что неизбежно при хранении МВС может вызывать ОВР, поскольку водород действует как восстановитель. Кинетика потенциальных ОВР ограничена из-за высокого энергетического барьера, необходимого для разрыва прочных неполярных связей H–H водорода (Truche et al., 2013; Hassanpouryouzband et al., 2022; Сафарова и др., 2024). Поэтому ряд ОВР невозможен без катализаторов, в частности, бактерий (Heinemann et al., 2021; Navaid et al., 2023; Perera, 2023; Zeng et al., 2023b, 2023c)

Существующие гидродинамические испытания подтверждают, что капиллярная фильтрация доминирует в многофазных системах «H_2-раствор», характерных для ПХВ в высокоминерализованных водоносных горизонтах, что способствует потере H_2 (Braid et al., 2024). Водород способен изменять смачиваемость породы, которая напрямую влияет на капиллярное давление, остаточное водонасыщение и относительные фазовые проницаемости. Таким образом, закачка МВС в пористые среды способствует преобразованию фильтрационно-емкостных свойств коллектора, что требует особого внимания и мониторинга в аспектах стабильности и безопасности хранения (Ganzer et al., 2013; Truche et al., 2013).

При изучении геохимических преобразований пород-коллекторов важно учитывать присутствие жидкой фазы. Опыты на экстрагированных и высушенных образцах не отражают всех возможных путей трансформации породы (Bensing et al., 2022; Popov et al., 2024).

Биопотребление водорода может привести к значительному снижению его концентраций в геологической среде (Varjani et al., 2017; Dopffel et al., 2021). Подземные водоносные горизонты содержат разнообразные нативные микробные сообщества. Водород выступает в качестве донора электронов для микробного дыхания. Влияние микробной активности на эффективность подземного хранения

H_2 связано со следующими основными процессами: метаногенез, ацетогенез, восстановления сульфатов и железа (III) (Dopffel et al., 2021; Wu et al., 2024).

Метаногенез $4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ (1.1)

и сульфатредукция $4H_2 + SO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S + 4H_2O$ (1.2)

приводят к прямым потерям H_2 (Thaysen et al., 2021; Абукова и др., 2021; Schwab et al., 2023; Al Homoud et al., 2025). Содержание водорода в среде способно привести к избыточному питанию микробных сообществ, в частности, метаногенов и сульфатредукторов (Berta et al., 2018). Это важная взаимосвязь, поскольку абиотические реакции, как правило, протекают медленно, но микробные процессы могут действовать как катализаторы, ускоряя эти реакции (Bhadariya et al., 2024). В работе (Malki et al., 2024) отмечено, что потери H_2 при метаногенезе могут достигать 5 % в год. Сульфатредукторы могут использовать H_2 для получения H_2S, который, в свою очередь, изменит геохимическую характеристику пластовой системы (Reitenbach et al., 2015).

Активность метаногенных, ацетогенных и сульфатредуцирующих микроорганизмов зависит от температуры, pH и минерализации пластовых вод (Иванова и др., 2007). В работе (Thaysen et al., 2021) обобщены данные о влиянии температуры на активность и рост популяции метаногенов, гомоацетогенов и сульфатредукторов. Метаногенные археи способны существовать при температурах до 120 °C, сульфатредуцирующие бактерии – до 110 °C. Точное определение вышеуказанных параметров продуктивного пласта имеет важное значение для выбора объекта хранения МВС, так как это способствует снижению микробиологических потерь водорода (Мельник и др., 2026). Метаногены используют H_2 для восстановления CO_2 до CH_4 (1.1), что влечет за собой изменение состава газовой фазы и пластовых вод.

При оценке пригодности пласта для хранения МВС необходимо учитывать возможное снижение содержания H_2 вследствие его микробного потребления. Так, согласно результатам моделирования процесса биогенерации метана в пласте при заданных значениях pH, температуры и солености степень конверсии H_2 в CH_4 достигала 94,2 % за год (Wu et al., 2023; Hellerschmied et al., 2024).

Гидрохимический мониторинг подземных хранилищ метана на территории Московской синеклизы выявил связь пониженных значений pH с распространением вод сульфатно-натриевого и хлоридно-кальциевого типов. На рисунке 1.1 показана обратная зависимость между pH и содержанием органических кислот на Касимовском ПХГ. Такая связь может быть обусловлена, в частности, способностью органических кислот образовывать прочные связи с ионами магния. Одновременное повышение содержания сульфат-ионов и органических кислот предположительно связано с микробиологическими процессами. Влияние органических кислот на скорость растворения кварца при 25 °C показано в работе (Bennett et al., 1988).

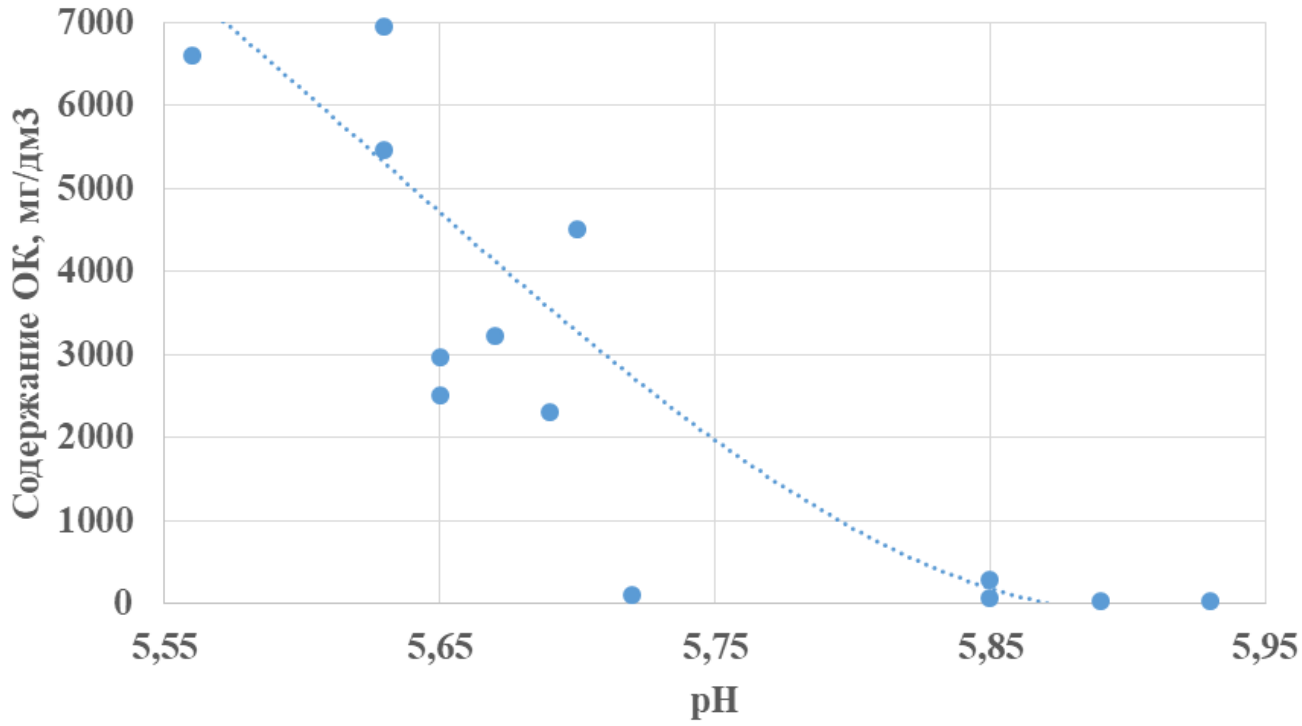


Рисунок 1.1 – Динамика накопления органических кислот от показателя pH среды (Абукова и др., 2023а)

Помимо потребления водорода, микробная активность может приводить к образованию биопленок и закупориванию поровых каналов (биокольматации), что способствует снижению проницаемость коллектора (Youssef et al., 2009; Eddaoui et al., 2021; Сафарова и др., 2023; Wu et al., 2024; Clark et al., 2025). Поэтому при оценке условий хранения МВС необходимо учитывать как риск микробного

потребления H_2, так и возможное ухудшение фильтрационно-емкостных свойств вмещающих пород (Thaysen et al., 2021; Абукова и др., 2021a).

Важным фактором снижения механической прочности пород-коллекторов является их гетерогенность, которая выражена в неоднородности гранулометрического состава и фильтрационно-емкостных свойств, а также в возможных зональных литофациальных изменениях. Циклическая закачка и отбор МВС сопровождаются колебаниями пластового давления и изменением эффективных напряжений в породах-коллекторах, что может приводить к их перераспределению вблизи разломов и зон повышенной трещиноватости (Henkel et al., 2014; Singh et al., 2022; Pu et al., 2025; Nanayakkara et al., 2026).

Сорбция водорода глинистыми минералами может сопровождаться их набуханием и изменением напряженного состояния породы. Выраженность этого эффекта зависит от водонасыщения. Важно отметить, по данным (Braid et al., 2024) в полностью сухих и полностью водонасыщенных глинах такой эффект не наблюдался. Набухание глин способствует закрытию трещин, но одновременно может изменять напряжения вблизи разломов, приближая их к критическому состоянию (Wang et al., 2023).

Карбонатные и сульфатные минералы, а также полевые шпаты и хлориты могут подвергаться растворению при подземном хранении водорода (Reitenbach et al., 2015). Изменение минерального состава и структуры породы-коллектора, в том числе растворение цемента, может ослаблять межзерновые связи и ухудшать механические свойства вмещающих пород.

На основе анализа опубликованных исследований и теоретических представлений о взаимодействии водорода с минералами осадочных пород выделены основные группы потенциально реакционноспособных минералов:

а) Сульфиды железа. Наиболее изученным и критически важным является взаимодействие с пиритом (FeS_2). В экспериментах (Truche et al., 2010), проведенных при температурах 90-180 °C, установлено частичное восстановление пирита до пирротина по механизму сопряженного растворения – осаждения с высвобождением сульфидной серы в раствор. Эти результаты свидетельствуют о

возможности расходования H_2 и образования H_2S при определенных термобарических и гидрохимических условиях.

В работе (Hassanpouryouzband et al., 2022) на песчаниках не выявили существенных изменений состава исследованных флюидов, обусловленных воздействием H_2. Таким образом, результаты, полученные для отдельных минералов, нельзя непосредственно переносить на природные породы без учета условий эксперимента и доступности реакционноспособных фаз.

Образование H_2S ведет к снижению качества хранимого газа и коррозии подземного оборудования (Dinh et al., 2004; Сафарова и др., 2021а). 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 фильтрационно-емкостных свойств (Pichler, 2013). При восстановлении трехвалентного железа проявляется реакционная способность водорода (Caja et al., 2025). Гематит, нередко присутствующий в терригенных песчано-глинистых отложениях в виде тонкодисперсных примесей, может восстанавливаться при воздействии водорода до магнетита (Yekta et al., 2018a) по формуле:

$$3Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2FeO\ Fe_2O_3 + H_2O \quad (1.3)$$

б) Карбонатные минералы (кальцит, доломит) весьма часто присутствуют в терригенных отложениях в виде цементирующего материала. Кальцит способен вступать в реакции с ионами водорода в поровых флюидах, образуя бикарбонатные ионы (Davies et al., 2025; Gelencsér et al., 2023). Снижение величины pH создает благоприятные условия для растворения карбоната кальция:

$$CaCO_3 + H^+ \leftrightharpoons Ca^{2+} + HCO_3^- \quad (1.4)$$

или образованию угольной кислоты:

$$CaCO_3 + 2H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + H_2CO_3 \quad (1.5)$$

Реакция обратима: при удалении CO_2 из раствора и увеличении величины pH возникают процессы, ведущие к осаждению $CaCO_3$. В первом случае следует ожидать улучшения ФЕС, формирования дополнительного пустотного пространства, а во втором – возможности развития вторичной карбонатизации, как следствие, снижения объемного пространства для хранения газа (Zeng et al., 2022; Абукова и др., 2022).

В исследовании (Al-Yaseri et al., 2023) впервые зафиксировано с помощью микро-КТ значительное увеличение зерен кальцита при 5 МПа и 75 °C, что привело к снижению эффективной пористости на 47 %. Данный механизм инициирован диффузией водорода через твердую фазу кальцита, приводящей к его объемному расширению. В статье (Flesch et al., 2018) описано увеличение в песчаниках пористости с 7 до 15 % и проницаемости с 289 до 400 мД из-за растворения карбонатного и ангидритового цемента. В работе (Bo et al., 2021) отмечается снижение содержания водорода на 9,5 % за счет процесса диссоциации водорода, вызванного растворением кальцита.

Повышение pH и осаждение карбоната кальция способствуют растворению доломитов ($CaMg(CO_3)_2$) по формуле (Pichler, 2013; Абукова и др., 2021):

$$2CaMg(CO_3)_2 + SiO_2 \leftrightarrow 2CaCO_3 + 2CO_2 + MgSiO_4 \quad (1.6)$$

В присутствии водорода возможна реакция его взаимодействия с доломитом:

$$5H_2 + MgCa(CO_3)_2 \leftrightarrow CH_4 + Mg^{2+} + 3H_2O + CaCO_3 \quad (1.7)$$

в) Глинистые минералы (каолинит, иллит, смектит, хлорит). Глинистая составляющая песчаников является активным участником геохимических процессов и перераспределения состава основных породообразующих минералов (Лебедев, 1992). Реологические свойства глин изменяются при контакте с МВС, они становятся более хрупкими, что увеличивает анизотропию пор и, вероятно, их проницаемость для H_2 (Lassin et al., 2011). Модельные эксперименты (Hemme, Berk, 2018; Zeng et al., 2023b) показали растворение иллита и осаждение каолинита. Для прогнозирования эффективности извлечения H_2 и его смесей из пласта-коллектора необходимо производить учет объемного содержания глинистых минералов в породах-коллекторах (Song et al., 2025).

г) Алюмосиликаты (в т.ч. полевые шпаты, слюды). Присутствие H_2 может несколько усиливать растворение калиевого полевого шпата, что проявляется в повышенном выносе K^+ и Na^+ и локальном образовании тонкодисперсных алюмосодержащих вторичных фаз (Gelencsér et al., 2024).

Ионы H^+ в этих процессах вытесняют ионы K^+ и Na^+, Ca^{2+}, разрушая кристаллическую структуру алюмосиликатов по формулам (Лебедев, 1992; Юдович и др., 2008; Абрамова и др., 2020):

$$K_2Al_2Si_6O_{16}+2H_2O+CO_2 = H_2Al_2Si_2O_8*H_2O+2K^+ + CO_3^{2-} + 4SiO_2 \quad (1.8)$$

микроклин каолинит (выносится 55 % твердой фазы)

$$Na_2Al_2Si_6O_{16}+2H_2O+CO_2 = H_2Al_2Si_2O_8*H_2O+Na^+ + CO_3^{2-} + 4SiO_2 \quad (1.9)$$

альбит каолинит (выносится 53 % твердой фазы)

д) Силикаты (SiO_4). Кварц, являясь одним из наиболее термодинамически стабильных и распространенных минералов, демонстрирует высокую геохимическую устойчивость при закачке водорода. В отличие от карбонатов, сульфидов и ряда глинистых минералов, кварц не вступает с H_2 в прямые окислительно-восстановительные реакции в условиях подземного хранения. Однако его поведение рассматривается в контексте кинетики растворения и осаждения кремнезема в водной фазе, где водород может влиять на pH системы. Растворимость кремнезема возрастает в щелочной среде, поэтому повышение pH при закачке водорода может усиливать растворение кварца, хотя экспериментально его реакционная способность по отношению к H_2 остается низкой (Hemme, Berk, 2018; Сафарова, 2023; Braid et al., 2024; Horvath et al., 2026). Процесс растворения кварца описывается реакцией, ведущей к образованию ортокремниевой кислоты:

$$SiO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_4 \quad (1.10)$$

В отличие от других силикатных минералов, экспериментальные данные предполагают незначительное изменение мусковита ($KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$) после воздействия водорода. Периодические реакции продемонстрировали увеличение интенсивности пиков рентгеновской дифракции мусковита, что указывает на изменение состава песчаника из-за воздействия водорода (Yekta et al., 2018a). Это

открытие ставит под сомнение представление о том, что силикаты инертны к изменениям, и указывает на необходимость дальнейшего исследования.

е) Сульфаты (SO_4^{2-}). Растворенный в пластовой воде сульфат реагирует с водородом, что приводит к образованию сероводорода и гидроксид-ионов OH^-. Изменение pH, в свою очередь, может спровоцировать растворение или осаждение карбонатных и глинистых минералов. Образование сероводорода, являющегося агрессивным газом, способствует разрушению подземной инфраструктуры газохранилища, а также снижает чистоту хранящегося водорода (Hassanpouryouzband et al., 2022).

ж) Оксиды железа. Водород способен восстанавливать Fe^{3+} до Fe^{2+} посредством реакции, приводящей к трансформации гематита (Fe_2O_3) в магнетит (Fe_3O_4) (Yekta et al., 2018b; Сафарова и др., 2025b):

$$2Fe^{3+} + H_2 \leftrightharpoons 2Fe^{2+} + 2H^+ \quad (1.11)$$

В осадочных породах при пластовых условиях, характерных для ПХВ, такие процессы маловероятны, но могут быть значимы в глубоких горизонтах или при термокаталитических процессах (Braid et al., 2024; Сафарова и др., 2025c). Ключевые факторы влияния водорода на различные минеральные группы песчаников представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Ключевые геохимические реакции минеральной матрицы песчаных коллекторов при закачке МВС и их значение для хранения

Минеральная группа	Примеры	Влияние на ФЕС	Риски для ПХВ
Сульфиды	пирит	снижение проницаемости	генерация H_2S, коррозия, биостимуляция
Карбонаты	кальцит, доломит	увеличение пористости за счет растворения доломитов и перераспределение порового пространства с риском локального снижения пористости из-за переосаждения карбонатов	изменение ФЕС, механическая нестабильность, изменение состава газа
Глинистые минералы	каолинит, иллит, смектит	остаточное улавливание водорода, слабое изменение проницаемости	потери H_2 в покрышках, усталостное разрушение, трещиноватость

Проведенный анализ возможного преобразования породообразующих минералов при закачке МВС показывает, что водород наиболее реакционноспособен по отношению к сульфидам и карбонатным минералам, что приводит к генерации сероводорода, изменению фильтрационно-емкостных свойств пород-коллекторов, а также к трансформации их минеральной матрицы.

Таким образом, внедрение технологий подземного хранения МВС напрямую зависит от закономерностей изменения и степени преобразования геолого-физических характеристик породы-коллектора. Установлено, что риски снижения объемов H_2 преимущественно могут быть связаны с: (1) превращением H_2 в CH_4 и H_2S; (2) химическим взаимодействием H_2 с породообразующими минералами, сопровождающимся изменением фильтрационно-емкостных и геомеханических свойств пород-коллекторов и покрышек; (3) углекислотной и сульфатной коррозией металлических конструкций скважин.

Названные эффекты будут усилены при увеличении влагосодержания газа и доли конденсационных вод, преобладании в резервуаре маломинерализованных вод гидрокарбонатно-натриевого типа с повышенными концентрациями CO_2 и органических кислот, развития специфических микробиологических сообществ.

При выборе ПХГ для хранение МВС рекомендуется отдавать предпочтение резервуарам с песчаными породами-коллекторами с выдержанными флюидоупорами и без признаков современной тектонической дестабилизации (Thaysen et al., 2021; Абрамова и др., 2020; Сафарова и др., 2021, 2022).

1.2. Библиометрический анализ научных исследований по вопросу подземного хранения водорода, в том числе совместно с метаном

Выполненный автором библиометрический анализ по теме «хранение водорода в геологической среде» (на основе базы данных Scopus за последний 30-летний период с применением программы для построения и визуализации библиометрических сетей VOSviewer) позволил выявить структуру научного знания по исследуемой теме, основные направления исследований, ключевые

исследовательские центры по изучению обозначенной проблематики. Состав формируется как совокупность ряда взаимосвязей основных кластеров исследований.

Так, тематический ландшафт научных публикаций устанавливает сформированные связи между основными объектами исследований. Таких тематических кластеров: "hydrogen storage" (хранение водорода), "carbon dioxide" (диоксид углерода), «aquifers» (водоносные горизонты), «microbial activity» (микробная активность), «rock mechanics» (механика горных пород).

По нарастающему объему научных публикаций можно судить о повышенном интересе исследователей к данной проблематике (рисунок 1.2). Заметный рост числа публикаций наблюдается после 2012 г.

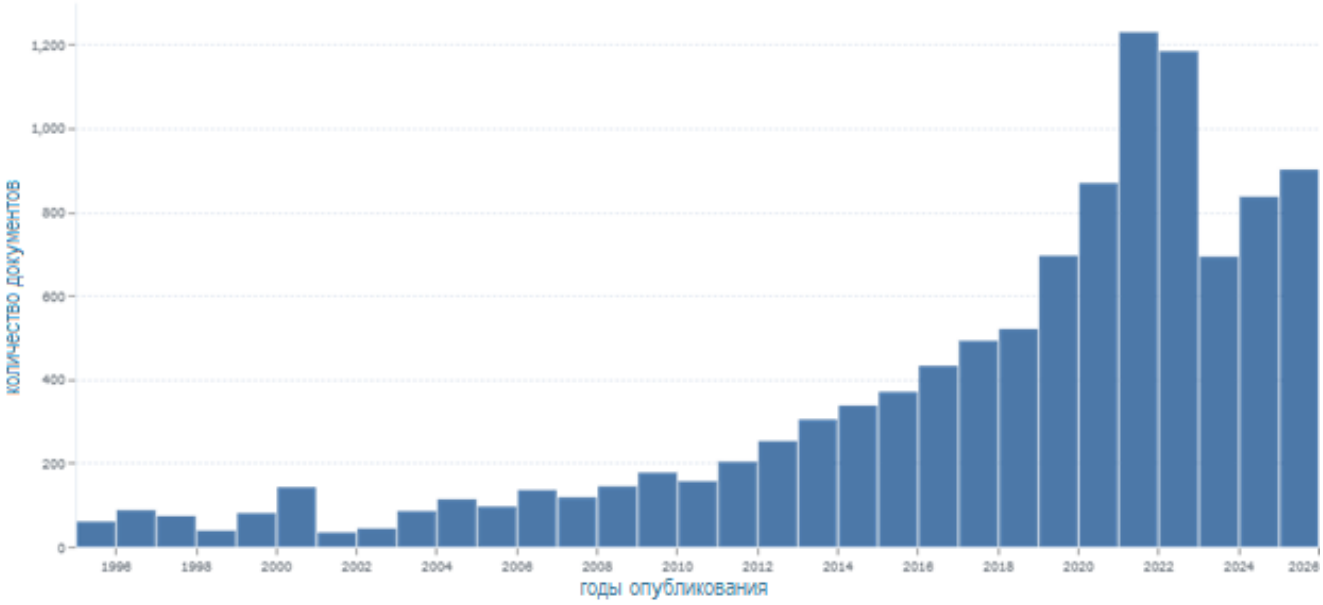


Рисунок 1.2 – Динамика роста мировой публикационной активности по вопросам подземного хранения водорода, в том числе совместно с метаном, за последние 30 лет (по результатам научного аналитического поиска The Lens)

Исследования, проводимые на основе анализа публикаций базы Scopus, показали, что тема ПХВ наиболее активно изучается в США, Китае, Германии, Австралии, Великобритании, Франции и Саудовской Аравии. При этом установлены устойчивые научные контакты. Важно, что рост доли работ, сочетающих экспериментальные исследования и численного моделирования. Экспоненциальное наращивание объема публикаций, начиная с 2017 г.: в 1995 г. –

60 работ/год, к 2022 г. – за 1000 работ/год, где лидерами выступают США, Китай и Великобритания. Россия входит в первые 15 стран по объему научных работ в данной тематике (рисунок 1.3).

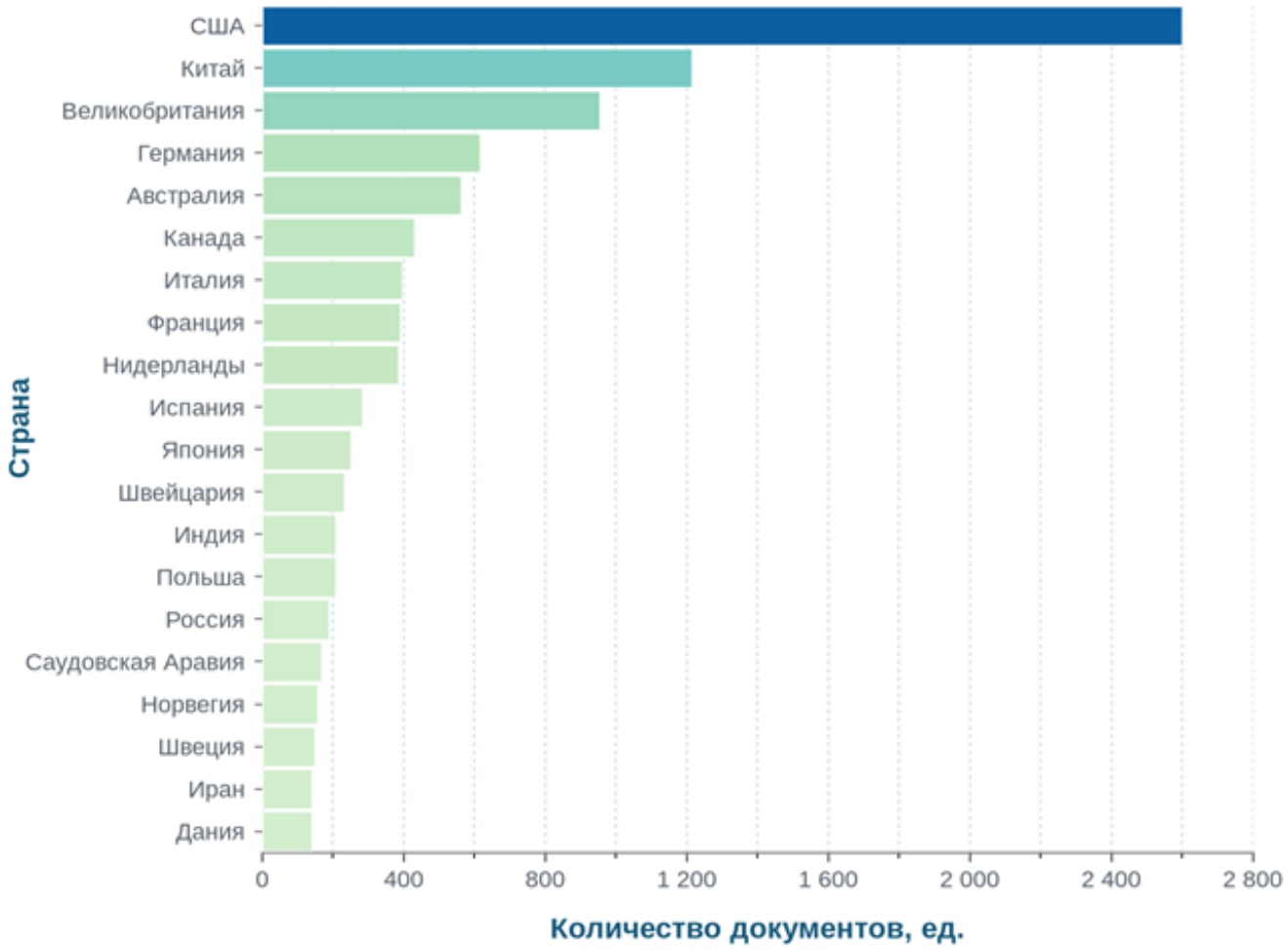


Рисунок 1.3 – Страны-лидеры по объему публикаций по тематике подземного хранения водорода (по результатам научного аналитического поиска The Lens)

В аспекте «хранения водорода в геологической среде» результаты библиометрического анализа указывают на изученность конкретных типов геологических структур, к которым относятся: «aquifers» (водоносные горизонты), «salt deposits» (отложения соли), «hydrocarbon reservoir» (истощенные месторождения).

Кластер «хранение водорода» обусловлен технологиями, позволяющими аккумулировать водород, который может быть использован как чистый источник энергии. Кластер "механика горных пород" объединяет понятия, относящиеся к физической среде закачки газов в горные породы и поведению этих пород под

нагрузкой. Интерпретация полученных тематических кластеров появляется внутри состава прямых и опосредованных связей, позволяет выделить несколько важных в аспекте обсуждаемой темы трендов научного анализа.

На рисунке 1.4 представлена кластерная карта различных ключевых слов, связанных с вопросами подземного хранения водорода. Термины «porosity» (пористость) и «permeability» (проницаемость) связаны с исследованиями фильтрационно-емкостных свойств и механической целостности пород.

Термин «Cyclic loading» (циклическое нагружение) связан с изучением воздействия повторяющихся циклов закачки и отбора газа на устойчивость пород-коллекторов, в первую очередь, в околоскважинной зоне.

Кластер «aquifers» (водоносные горизонты) объединяет направления гидрохимии («hydrochemistry»), условий солености («salinity») и факторов растворения («dissolution»). Микробиологический аспект представлен терминами «microbial activity» (микробная активность), «methane» (метан) и «hydrogen sulfide» (сероводород). Отдельно выделен термин «hydration» (гидратация).

Термины «risk assessment» (оценка рисков) и «monitoring» (мониторинг) связаны с вопросами безопасности подземного хранения водорода. Связями с кластером «carbon dioxide» (диоксид углерода) показано пересечение тематики хранения H_2 и CO_2.

Результаты библиометрического анализа указывают на значительное внимание научных исследований вопросам оценки возможности долгосрочного подземного хранения H_2, изменению геолого-физических характеристик пород и микробиологическим процессам (Hawez et al., 2026). Выделенные направления охватывают геохимию, микробиологию, многофазную фильтрацию и геомеханику.

Для настоящей работы наиболее значимо пересечение исследований фильтрационно-емкостных и механических свойств пород с изучением взаимодействий в системе «порода – вода – газ» и активности нативных микробных сообществ. Вместе с тем совместное влияние биотических и абиотических факторов на терригенные породы-коллекторы при циклическом воздействии МВС остается недостаточно изученным.

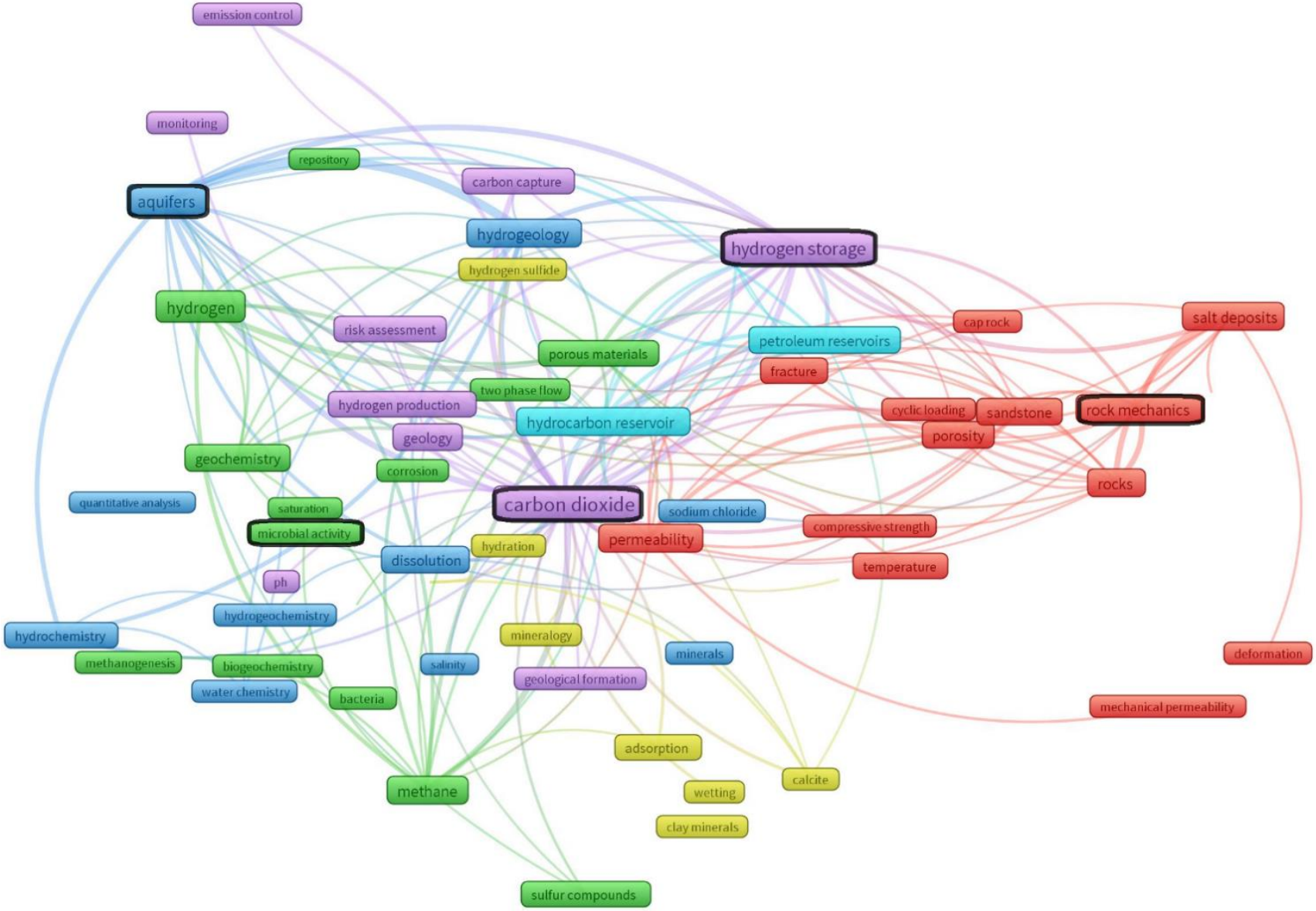


Рисунок 1.4 – Тематический ландшафт ключевого терминологического сочетания «подземное хранение водорода» (на основе базы данных Scopus за период 30 лет; VOSviewer)

Это определяет необходимость проведения длительных экспериментов на керновом материале в заданных пластовых условиях изучаемого объекта. Водонасыщение исследуемых пород позволяет учитывать процессы, не выраженные при анализе сухих образцов, и оценивать их вклад в преобразование состава, структуры и свойств пород-коллекторов при хранении МВС.

Выводы

- Установлено, терригенными продуктивные горизонты, расположенные в водоносных горизонтах, являются приоритетным объектом для подземных хранилищ метано-водородных смесей благодаря сочетанию высоких показателей фильтрационно-емкостных свойств вмещающих пород и относительной химической инертности кварцевой матрицы. Вместе с тем, поведение глинистых и карбонатных минералов при контакте с водородсодержащими газами остается слабоизученным.
- Систематизированы основные абиотические и биотические процессы, сопутствующие хранению метано-водородных смесей. Показано, что ряд абиотических реакций способствует изменению фильтрационно-емкостных свойств пород и их геомеханической нестабильности, в то время как биотические процессы – к прямым потерям газа и кольматации порового пространства.
- Результаты библиометрического анализа научных исследований по вопросу подземного хранения водорода указывают на тренд экспоненциального роста интереса к изучаемой проблематике, а также междисциплинарный характер работ и формирование устойчивых тематических кластеров.
- Выявлена необходимость дополнения существующих исследований анализом влияния микробиологических факторов на породы-коллекторы в условиях воздействия метано-водородных смесей.

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАБОТ

2.1. Геолого-физическая характеристика Касимовского ПХГ

В тектоническом отношении Касимовское ПХГ расположено в центральной части Волго-Уральской антеклизы, на южном склоне Токмовского свода, в пределах Окско-Цнинского вала Восточно-Европейской платформы. Изучаемая асимметричная антиклинальная структура разделена на две части: северную – Окско-Клязьминскую и южную – Окско-Цнинскую, расположенную над Пачелмским авлакогеном. Основная структура осложнена разделенными седловинами кулисообразными антиклиналями протяженностью 12-40 км. Формирование Окско-Цнинского вала происходило в позднем палеозое, в герцинскую эпоху складчатости, с последующей активизацией в мезозое и продолжением развития на неотектоническом этапе. Разрез осадочного чехла в районе Касимовского ПХГ типичен для центральных районов Волго-Уральской нефтегазоносной провинции.

Касимовское ПХГ представляет собой крупный действующий объект хранения природного газа с развитой системой эксплуатационных и наблюдательных скважин. Хранилище создано в водоносном песчаном пласте-коллекторе с высокими фильтрационно-емкостными свойствами.

Объектом хранения газа на Касимовском поднятии служит верхняя часть песчаной пачки нижнещигровского горизонта верхнего девона (D_3sc), залегающая на глубине 760–820 м. Ловушка приурочена к пологому брахиантиклинальному поднятию, осложняющему склон Токмовского свода (рисунок 2.1). Формирование структуры связано с унаследованными движениями блоков докембрийского фундамента. Покрышку образуют залегающие выше по разрезу глинистые толщи тульского, бобриковского и верейского горизонтов, представленные плотными аргиллитами и глинами. Отличительной особенностью Касимовского ПХГ является отсутствие над покрышкой терригенных отложений, которые возможно

использовать в качестве контрольных горизонтов для наблюдения за ее герметичностью.

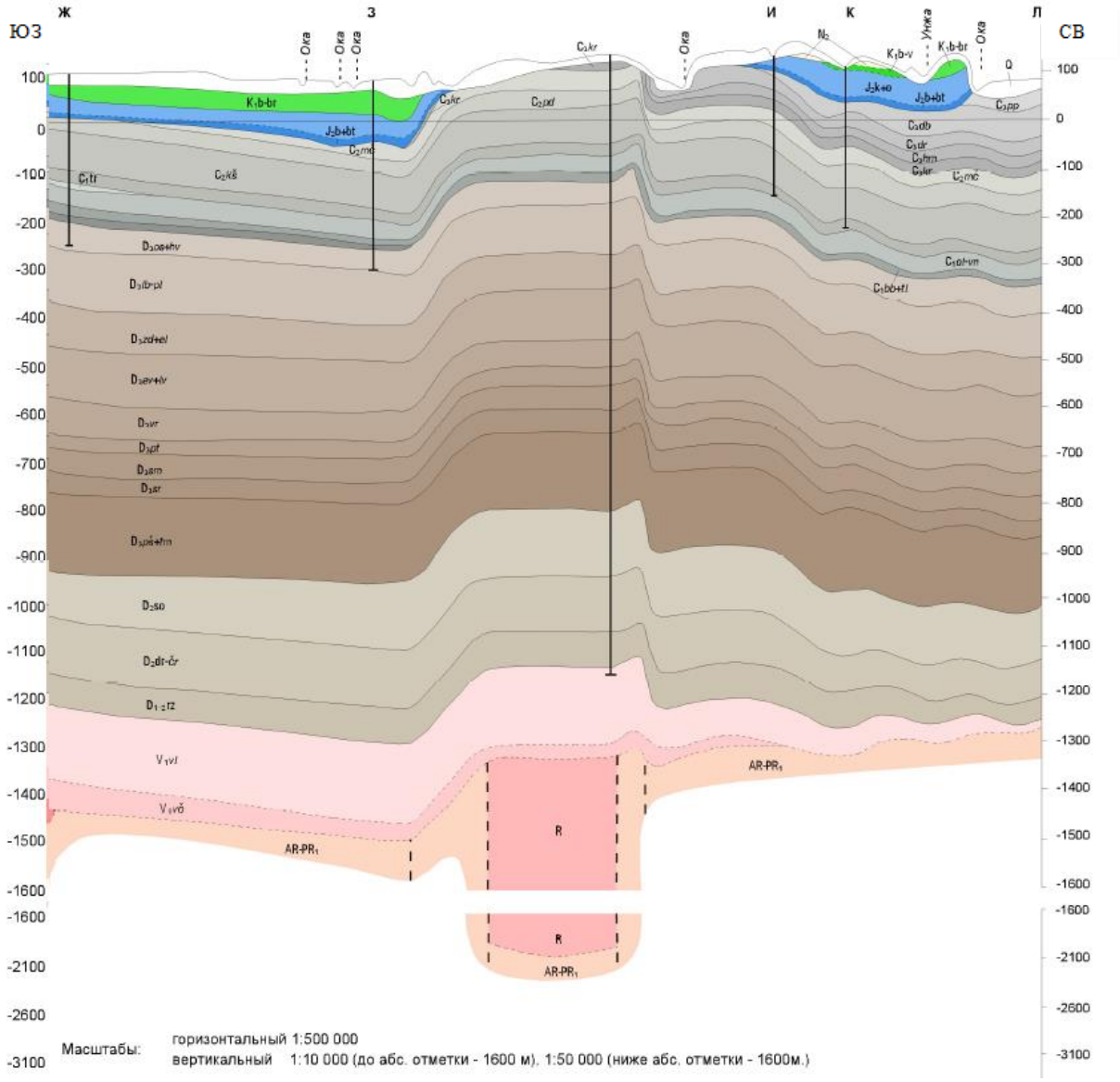


Рисунок 2.1 – Геологический разрез дочетвертичных отложений по линии Ж-Л Московской синеклизы (Рязанская обл., (И) – в районе Касимовского ПХГ) (Дашевский, 1998)

Пласт-коллектор Касимовского ПХГ сложен песчаниками и алевролитами с прослоями глин и перекрыт глинистыми отложениями мощностью 21-44,4 м. Тип коллектора – поровый, эффективная пористость составляет 15-25 %, проницаемость изменяется по площади и разрезу от сотен до тысяч мД в зависимости от гранулометрического состава, сортировки и содержания глинистых минералов в породе. Нижнещигровский горизонт имеет неоднородное строение (рисунок 2.2).

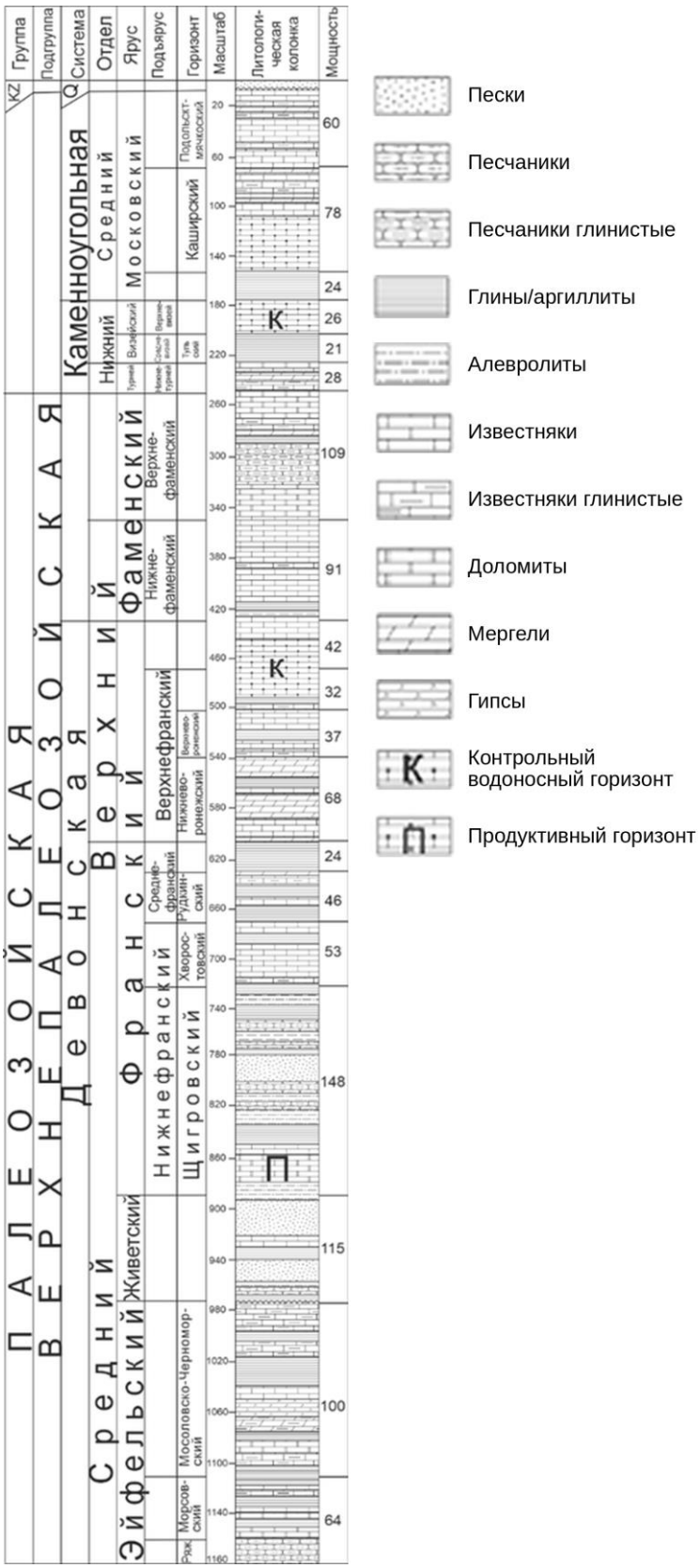


Рисунок 2.2 – Литолого-стратиграфический разрез Касимовского ПХГ (Зубарев, 1998) с дополнениями

Песчаные пласты разделены глинистыми прослоями, образующими локальные экраны. Продуктивная толща расчленена на несколько литологически

обособленных, но гидродинамически связанных пластов, общая мощность которых достигает 300 м. Выше залегают глинисто-карбонатные породы хворостянского, семилукско-алатырского и нижне-верхневоронежского возраста общей мощностью до 250 м, образующие резервную покрышку над объектом хранения. Пластовые вод продуктивного горизонта с минерализацией около 150 г/дм^3 относятся к зоне застойного водообмена.

В работе (Anisimova et al., 2007) утверждается, что в центральной части Московской синеклизы эманации гелия, водорода и радона тяготеют к линеаментам, часть которых совпадает с крупными зонами разломов фундамента. Это указывает на аномальную проницаемость таких зон по сравнению с окружающими территориями. Отсутствие гелиевых аномалий в районе Касимовского ПХГ может рассматриваться как косвенный признак тектонической стабильности территории и сохранности экранирующих свойств перекрывающих толщ (Anisimova et al., 2007; Shakirov et al., 2016).

Схема приповерхностного поля гелия в пределах центральной части Московской синеклизы (рисунок 2.3) иллюстрирует проявление активных, проводящих разрывных нарушений, на основании которой сделан вывод о повышенной активизации разломов в юго-восточной зоне изучаемой области. Ряд аномалий протягивается от указанной зоны к северо-западу, вдоль границ Пачелмского авлакогена. Далее высокие концентрации гелия практически исчезают и возникают вновь к западу от границ исследуемой территории Московской синеклизы. Часть аномалий на юго-западе и юге территории связана, по-видимому, с разломами Воронежской антеклизы.

При обосновании выбора Касимовского ПХГ учитывалось отсутствие в этой зоне выраженных приповерхностных гелиевых аномалий. Этот признак рассматривается как дополнительный, наряду с геологическими, геофизическими и гидрогеологическими характеристиками объекта (Яницкий, 1979).

Концентрации гелия в районе Касимовского ПХГ в основном не превышают значений 0-20*10^{-5} мл/л, а более высокие значения носят локальный характер и не образуют протяженных аномальных зон. Этот показатель можно рассматривать как

косвенный благоприятный признак отсутствия явных современных каналов разгрузки глубинных флюидов, что согласуется с представлением о достаточной герметичности перекрывающих толщ и тектонической стабильности исследуемой территории.

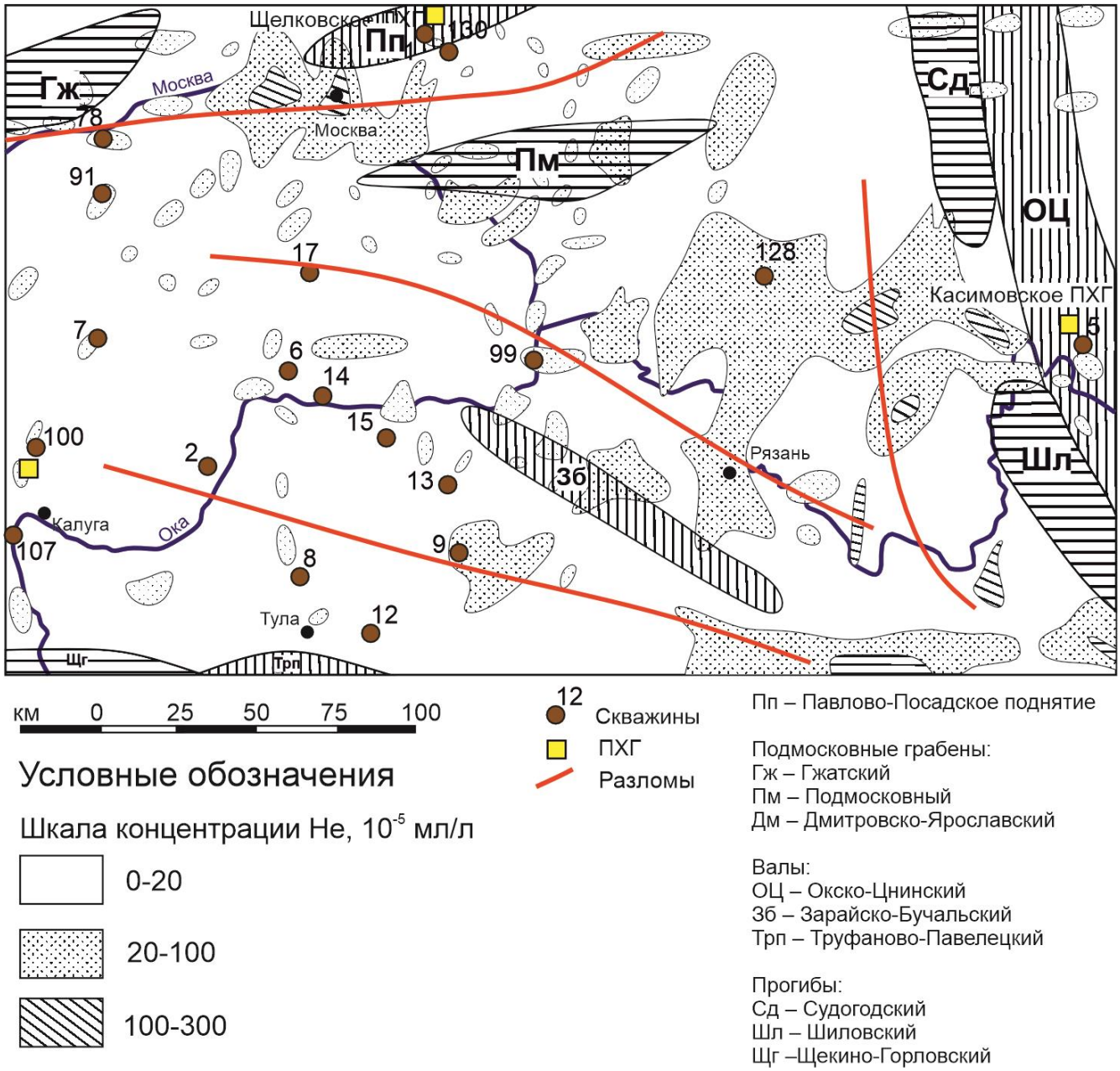


Рисунок 2.3 – Схема приповерхностного поля гелия (Шапошников и др., 1999) с дополнениями

Выбор объекта исследования базировался в соответствии с общим критериями потенциального ПХВ: (I) наличие порового терригенного коллектора с улучшенными показателями ФЕС; (II) достаточная мощность продуктивного горизонта; (III) структурная замкнутость ловушки; (IV) оптимальная глубина

залегания продуктивного горизонта; (V) наличие выдержанного флюидоупора; (VI) отсутствие признаков активных тектонических несогласий; (VII) высокая минерализация пластовых вод; (VIII) геомеханическая устойчивость пород-коллекторов к циклическим отбору/закачке природного газа; (IX) наличие контрольных водоносных горизонтов для установления возможной миграции МВС; (X) технологическое обустройство и апробированная длительной эксплуатацией инфраструктура подземного хранения природного газа.

2.2. Методика проведения исследований

Для оценки степени преобразования геолого-физических характеристик песчаников при взаимодействии с метано-водородными смесями были проведены экспериментальные работы на керновом материале Касимовского ПХГ, отобранном из пласта-коллектора щигровского горизонта. Необходимо было установить направленность и степень минеральных превращений в песчаниках при закачке МВС, как в экстрагированных образцов 10х30 мм (рисунок 2.4), так и в керне с естественной влажностью 30х30 мм (рисунок 2.5), содержащемся в состоянии, близкому к максимальной молекулярной влагоемкости.



Рисунок 2.4 – Фотографии экстрагированных образцов керна (Сафарова, 2024b)



Рисунок 2.5 – Фотографии образцов песчаников с естественной влажностью (Сафарова и др., 2025а)

Исследуемые образцы представлены среднезернистыми песчаниками с высокими значениями пористости и проницаемости и относятся к III классу коллекторов по А.А. Ханину. По данным анализов КТ и СЭМ песчаники характеризуются однородным строением, хорошей сортировкой обломочного материала и межзерновым типом пустотного пространства.

Образцы подвергались длительной выдержке в автоклавах (рабочее давление 8 МПа, температура 24 °С), разработанных автором настоящего диссертационного исследования, в течение 2,5 месяцев с закаченной метано-водородной смесью (20 %-H_2, 80 %-CH_4). Эксперименты проводились для оценки воздействия МВС на

песчаник при термобарических параметрах, характерных для пластовых условий Касимовского ПХГ (рисунок 2.6).

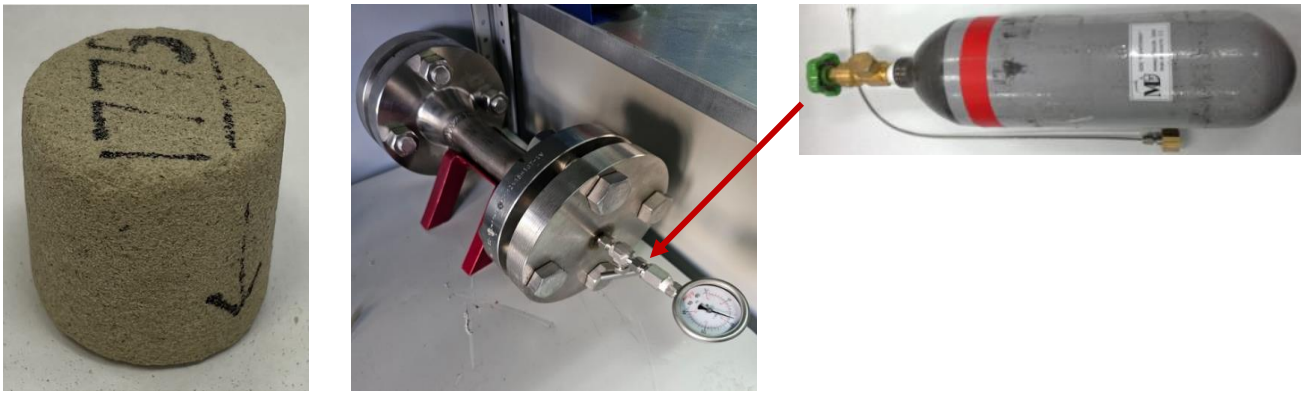
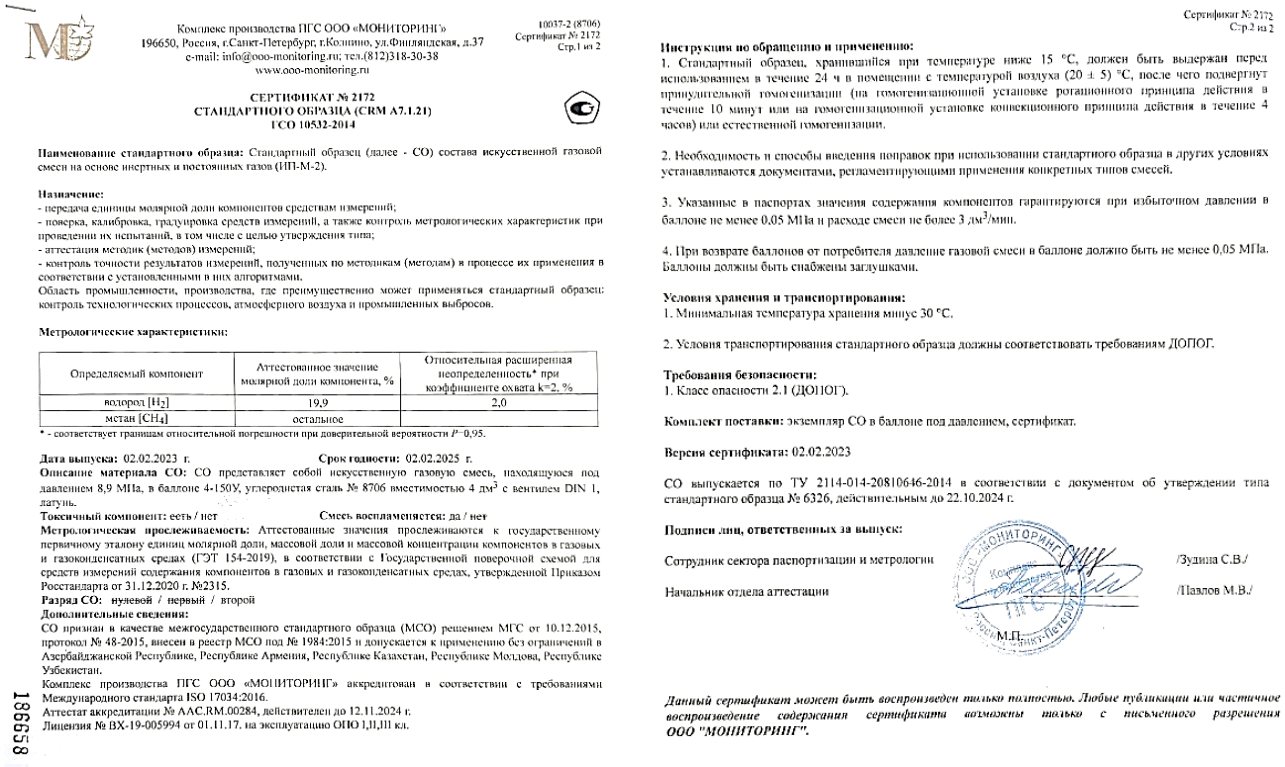


Рисунок 2.6 – Нагнетание метано-водородной смеси в автоклав с образцами керна на экспериментальной установке авторской разработки

Аттестованная метано-водородная смесь для исследований была изготовлена по установленной спецификации (изготовитель ООО «Мониторинг») в соотношении метана к водороду 0.8/0.2 м.д. Сопровождающая документация и физико-химические свойства МВС приведены на рисунках 2.7 -2.8.



Комплекс производства ПГС ООО «МОНИТОРИНГ»
196650, Россия, г.Санкт-Петербург, г.Колпино, ул.Финляндская, д.37
e-mail: info@ooo-monitoring.ru; тел.(812)318-30-38
www.ooo-monitoring.ru

10037-2 (8706)
Сертификат № 2172
Стр.1 из 2

СЕРТИФИКАТ № 2172
СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА (CRM A7.1.21)
ГСО 10532-2014

Наименование стандартного образца: Стандартный образец (далее - СО) состава искусственной газовой смеси на основе инертных и постоянных газов (ИП-М-2).

Назначение:
- передача единицы молярной доли компонентов средствам измерений;
- поверка, калибровка, градуировка средств измерений, а также контроль метрологических характеристик при проведении их испытаний, в том числе с целью утверждения типа;
- аттестация методик (методов) измерений;
- контроль точности результатов измерений, полученных по методикам (методам) в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами.

Область промышленности, производства, где преимущественно может применяться стандартный образец: контроль технологических процессов, атмосферного воздуха и промышленных выбросов.

Метрологические характеристики:

Определяемый компонент	Аттестованное значение молярной доли компонента, %	Относительная расширенная неопределенность* при коэффициенте охвата k=2, %
водород [H_2]	19,9	2,0
метан [CH_4]	остальное	

* - соответствует границам относительной погрешности при доверительной вероятности P=0,95.

Дата выпуска: 02.02.2023 г. **Срок годности:** 02.02.2025 г.
Описание материала СО: СО представляет собой искусственную газовую смесь, находящуюся под давлением 8,9 МПа, в баллоне 4-150У, углеродистая сталь № 8706 вместимостью 4 дм^3 с вентилем DIN 1, латунь.
Токсичный компонент: есть / нет **Смесь воспламеняется:** да / нет
Метрологическая прослеживаемость: Аттестованные значения прослеживаются к государственному первичному эталону единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах (ГЭТ 154-2019), в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, утвержденной Приказом Росстандарта от 31.12.2020 г. №2315.
Разряд СО: нулевой / первый / второй
Дополнительные сведения:
СО признан в качестве межгосударственного стандартного образца (МСО) решением МГС от 10.12.2015, протокол № 48-2015, внесен в реестр МСО под № 1984:2015 и допускается к применению без ограничений в Азербайджанской Республике, Республике Армения, Республике Казахстан, Республике Молдова, Республике Узбекистан.
Комплекс производства ПГС ООО «МОНИТОРИНГ» аккредитован в соответствии с требованиями Международного стандарта ISO 17034:2016.
Аттестат аккредитации № AAC.RM.00284, действителен до 12.11.2024 г.
Лицензия № ВХ-19-005994 от 01.11.17. на эксплуатацию ОПО I,II,III кл.

1886958

Сертификат № 2172
Стр.2 из 2

Инструкции по обращению и применению:
1. Стандартный образец, хранившийся при температуре ниже 15 °С, должен быть выдержан перед использованием в течение 24 ч в помещении с температурой воздуха (20 ± 5) °С, после чего подвергнут принудительной гомогенизации (на гомогенизационной установке ротационного принципа действия в течение 10 минут или на гомогенизационной установке конвекционного принципа действия в течение 4 часов) или естественной гомогенизации.

2. Необходимость и способы введения поправок при использовании стандартного образца в других условиях устанавливаются документами, регламентирующими применения конкретных типов смесей.

3. Указанные в паспортах значения содержания компонентов гарантируются при избыточном давлении в баллоне не менее 0,05 МПа и расходе смеси не более 3 дм^3/мин.

4. При возврате баллонов от потребителя давление газовой смеси в баллоне должно быть не менее 0,05 МПа. Баллоны должны быть снабжены заглушками.

Условия хранения и транспортирования:
1. Минимальная температура хранения минус 30 °С.

2. Условия транспортирования стандартного образца должны соответствовать требованиям ДОПОГ.

Требования безопасности:
1. Класс опасности 2.1 (ДОПОГ).

Комплект поставки: экземпляр СО в баллоне под давлением, сертификат.

Версия сертификата: 02.02.2023

СО выпускается по ТУ 2114-014-20810646-2014 в соответствии с документом об утверждении типа стандартного образца № 6326, действительным до 22.10.2024 г.

Подписи лиц, ответственных за выпуск:

Сотрудник сектора паспортизации и метрологии /Зудина С.В./

Начальник отдела аттестации /Павлов М.В./

М.П.

Данный сертификат может быть воспроизведен только полностью. Любые публикации или частичное воспроизведение содержания сертификата возможны только с письменного разрешения ООО "МОНИТОРИНГ".

Рисунок 2.7 – Паспорт метано-водородной смеси ООО «Мониторинг»

На фазовой диаграмме, рассчитанной с помощью программы REFPROP, NIST (USA) показано, что свойства МВС в области исследований 0 °C ≤ T ≤ 100 °C, P ≤ 10 МПа не проявляют аномалий и близки к свойствам идеального газа.

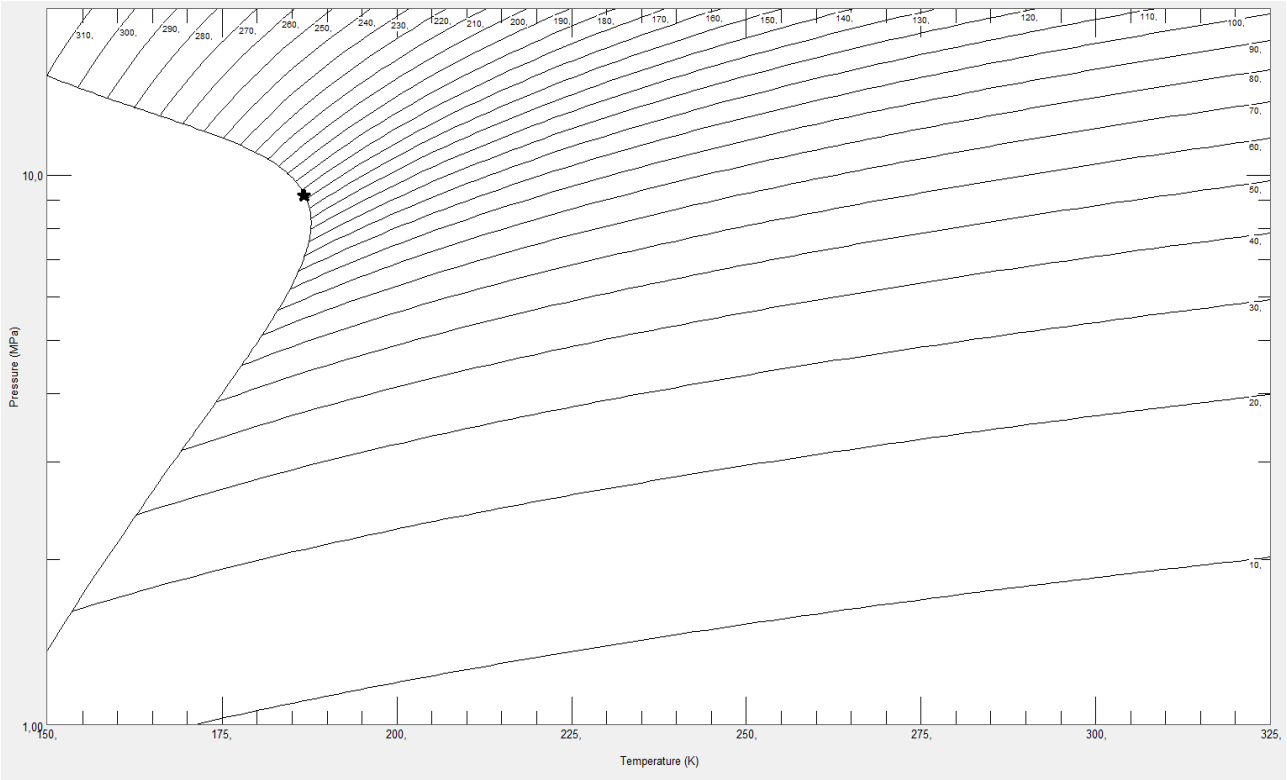


Рисунок 2.8 – Расчет фазовой диаграммы МВС (REFPROP, NIST (USA))

Молярная масса: 13,237 кг/кмоль

Критические параметры: $T_{кр}$ = 192,27 K = -80,88 °C,

$P_{кр}$ = 9,2251 МПа, $\rho_{кр}$ = 144,2 кг/м^3

Методика исследований базируется на лабораторном моделировании хранения водорода совместно с метаном и применении комплекса аналитических методов для оценки изменений петрофизических свойств песчаников, наличия органических кислот в пробах пластовых вод и высокопроизводительного секвенирования микробного сообщества и др.

I. Применение компьютерной рентгеновской микротомографии (μкт) для изучения строения, состава и свойств пород-коллекторов

Одной из важнейших задач при изучении строения, состава и свойств горных пород является исследование микроструктур порового пространства образцов керна с высокой разрешающей способностью. Современные математические

модели порового пространства пород содержат значительное число допущений и приближений, что фактически переводит их в разряд схем. Качественно новый уровень исследования пород-коллекторов требует современного подхода к созданию их моделей.

Микротомографические исследования проводили на рентгеновском микротомографе SkyScan-1172. Для реконструкции изображений использовали программу NRecon, для анализа и трехмерной визуализации – CTAn, CTVox и CTVol. Электронно-микроскопические исследования выполняли на растровом (сканирующем) электронном микроскопе «Jeol JSM-6480LV», оснащенном комбинированной системой рентгеноспектрального микроанализа. Сбор и обработку данных осуществляли на рабочей станции Dell Precision T5400.

При определении пористости по данным микротомографии учитывали соотношение размеров пор и пространственного разрешения съемки. Если размеры пор сопоставимы с размером вокселя, эффект частичного объема затрудняет сегментацию пустотного пространства и снижает точность оценки пористости. Кроме того, количество пор, размеры которых близки к размеру вокселя или меньше его, не может быть достоверно определено из-за ограничений разрешающей способности метода. Разрешение съемки цилиндрических образцов диаметром 10 мм составило 3 мкм.

II. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)

Анализ породообразующих и примесных элементов в исследуемых пробах выполнялось рентгеноспектральным флуоресцентным методом по методикам, утвержденным Научным советом по аналитическим методам Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья (НСАМ ВИМС). Шифры примененных методик: 439-РС, 313-РС, 309-РС, 308-РС, 244-РС, 243-РС, 212-РС, 205-РС, 81-РС, 80-РС.

При выполнении анализов применялся вакуумный рентгенофлуоресцентный спектрометр последовательного действия (с дисперсией по длине волны), модель Axios Advanced производства компании PANalytical (Нидерланды). Рентгеновская трубка мощностью 4 кВт с родиевым анодом с максимальным напряжением – 60

кВ и анодным током – 160 мА. Количественный анализ выполнен с помощью программного обеспечения SuperQ PANalytical. При калибровке использовались стандартные образцы химического состава силикатных и карбонатных горных пород различного генезиса (53 стандартных образца). Высушенные при 110 °С пробы измельчались на щековой дробилке и кольцевой мельнице до размера менее 0,074 мм и готовились к измерениям в спектрометре.

Для определения содержания породообразующих элементов изготавливали стеклообразные диски. Предварительно прокаленный материал проб смешивали с боратами лития и плавили в золотоплатиновых тиглях при 1200 °С в индукционной печи Philips MiniFuse. Для определения содержания микроэлементов из сухого порошка с добавлением полистирола прессовали таблетки без нагрева. Потери при прокаливании определяли по разности массы проб до и после выдержки в муфельной печи при 975 °С в течение 1 ч. Содержание FeO в пробах находилось ниже предела обнаружения использованного метода, поэтому общее содержание железа представлено в пересчете на Fe_2O_3.

III. Количественный рентгенодифракционный анализ (КРДА)

Рентгенодифракционную съемку проводили на дифрактометре Rigaku Ultima-IV (Япония) с использованием Cu Kα-излучения с никелевым фильтром при напряжении 40 кВ и силе тока 40 мА. Диапазон сканирования составлял от 3 до 65° по 2θ с шагом 0.02°. Использовали фиксированную систему фокусировочных щелей. Для ускорения работы и улучшения качества данных применялся полупроводниковый детектор последнего поколения DTex/Ultra, скорость записи – 3° 2θ/мин. Фазовый минеральный состав идентифицировался в сопоставлении полученных спектров с эталонными из базы PDF-2 в программной среде Jade 6.5 (MDI). Количественный анализ выполнялся с помощью полнопрофильной обработки дифракционных картин от неориентированных препаратов по Ритвельду. Погрешность определения в пределах 2 %.

IV. Литологическое описание петрографических шлифов

Выполнено на поляризационном микроскопе ZEISS с использованием объективов с увеличением, кратным х2,5, х10 и х20. Классификация терригенных

пород выполнена с учетом классификации песчано-алевролитовых пород по Н.В. Шванову (Шванов и др., 1998). Фотографии шлифов сделаны с использованием фотосистемы Axiocam 208 color при увеличениях x2,5 и x10 в параллельных и скрещенных николях. *В силу недостаточной разрешающей способности микроскопических исследований шлифов не представилось возможности оценить эффекты после модельных экспериментов по закачке МВС в изучаемые образцы песчаников. Результаты выведены из массива данных.*

V. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

Проводились с помощью растрового электронного микроскопа (СЭМ) LEO 1450 VP с гарантийным разрешением 5 нм. В основу работы СЭМ положен телевизионный принцип развертки тонкосфокусированного электронного пучка в растр по поверхности образца. В результате взаимодействия электронного пучка с поверхностью образца в нем возникает зона возбуждения, из которой начинается генерация различных сигналов (Гоулдстейн и др., 1984). Для морфологических исследований микростроения образцов горных пород наибольший интерес представляет сигнал вторичных электронов, которые несут информацию о морфологии поверхности исследуемого образца. Энергия вторичных электронов не превышает 50 эВ и пропорциональна углу наклона элементарной площадки, из которой они эмитируются. Собирая и детектируя их по энергиям, можно воссоздать картину расположения элементарной площадки в данной точке в виде пятна определенной яркости на экране, и так как СЭМ имеет большую глубину фокуса, получаемое на экране распределение пятен различной яркости воспринимается глазом в виде полутонового объемного изображения. Увеличение СЭМ определяется соотношением амплитуд развертки пучка электронов по экрану и на образце. Экраны СЭМ оснащены масштабной линейкой, длина которой изменяется в зависимости от увеличения. Используя эту линейку, можно оценить размеры изучаемых структурных элементов.

VI. Определение акустических свойств горных пород

Выполнялось с помощью импульсного динамического метода. Определение скоростей и упругих свойств образцов проводится путем многократного

ультразвукового зондирования образца на комплекте аппаратуры, состоящей из генератора-приемника ультразвуковых сигналов «Olympus 5072 PR» (производство США) и пар датчиков P и S волн «Panametrics» (производство США). Для исследования образцов использовались датчики с собственной частотой колебаний 5 МГц и диаметром 6 мм. В каждом из образцов измерения скоростей упругих волн проводились в трех направлениях: вдоль оси образца, и по двум взаимно ортогональным пересекающимся диаметральным трассам на уровне середины высоты образца. Для каждой из трасс определялись времена пробега продольной волны и поперечных волн, поляризованных перпендикулярно оси образца и параллельно оси образца. Для улучшения точности определения скоростей каждое измерение проводилось 5 раз, результаты осреднялись. На образцах производилось измерение скоростей упругих волн (продольных V_p и поперечных V_s) по методике прямого просвечивания на переменной базе: излучатель и приемник располагались на противоположных гранях образца на одной оси. На основе известных волновых свойств и плотности образцов вычислялись динамические упругие характеристики породы – модуль Юнга ($E_д$), коэффициент Пуассона ($\mu_д$) и модуль сдвига ($G_д$) с помощью следующих зависимостей:

$$Eд = Vs^2 \rho \frac{3Vp^2 - 4Vs^2}{Vp^2 - Vs^2}, \quad (2.1)$$

$$\mu д = \frac{(\frac{Vp^2}{Vs^2} - 2)}{2(\frac{Vp^2}{Vs^2} - 1)}, \quad (2.2)$$

$$Gд = \rho * Vs^2, \quad (2.3)$$

где $E_д$ – динамический модуль Юнга; $\mu_д$ – динамический коэффициент Пуассона; ρ – плотность породы; $G_д$ – динамический модуль сдвига, ГПа; V_p и V_s – скорость продольной и поперечной волны, соответственно.

VII. Инфракрасная спектроскопия (ИК)

Проведена с использованием ИК-спектрометра WQF-530A (BEIJING RAYLEIGH ANALYTICAL INSTRUMENT CORP) с аксессуаром Quest Single Reflection (ATR). Погрешность волнового числа ± 0.01 $см^{-1}$.

VIII. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР)

Импульсная ЯМР-релаксометрия является одним из эффективных методов лабораторных исследований петрофизических характеристик пород-коллекторов. Этот метод позволяет оперативно и без механического воздействия получать качественную и количественную информацию о структуре порового пространства изучаемой геологической среды. Дисперсия спинового эха при повторяющихся измерениях не более 0,2 %. Результатом исследований ЯМР в поле постоянных магнитов является спектр распределения сигнала по временам поперечной релаксации в интервале от единиц до тысяч миллисекунд.

В рамках настоящего исследования анализы выполнены на ЯМР-релаксометре Bruker Minispec mq10. Температура в измерительной области релаксометра поддерживалась при 40 °C, поэтому, для корректного проведения эксперимента, образцы нагревались в термостате при температуре 40 °C в течение двух часов, после чего помещались в измерительную область прибора в специальной стеклянной капсуле. Для получения спектров распределения T2 использовалась стандартная программа CONTIN_ILT, предоставляемая разработчиком прибора. Рассматривая характер изменения во времени амплитуды сигнала ЯМР, можно сопоставить размеры пор различных образцов (рисунок 2.9).

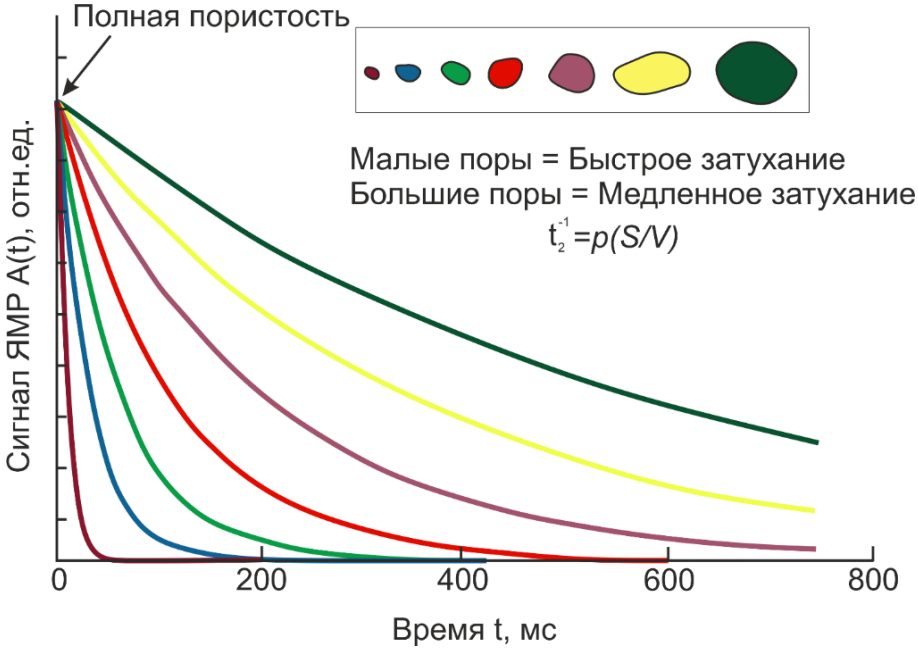


Рисунок 2.9 – ЯМР-сигнал от пор разного размера (Сафарова и др., 2025d; Джафаров и др., 2002; Safarova et al., 2025)

Чем медленнее затухание сигнала, тем больше размер пор. Для того, чтобы оценить общий тренд сигнала, проводилось его усреднение. Таким образом, возможно примерно сопоставить размер пор до и после выдержки в МВС.

IX. Определение абсолютной газопроницаемости по газу

Измерение абсолютной газопроницаемости проводилось на установке Дарсиметр на правильных цилиндрических образцах керна методом нестационарной фильтрации с линейным направлением потока газа. Система измерения соответствует ГОСТ 26450.2-85 «Породы горные. Метод определения коэффициента абсолютной газопроницаемости при стационарной и нестационарной фильтрации».

X. Определение плотности породы методом гидростатического взвешивания

Выполнялись с использованием весов AND DX-1200 (Япония). Точность ± 0,01 г. Весы снабжены встроенной гирей, не требуя частой калибровки.

XI. Определение открытой пористости методом жидкостенасыщения (метод Преображенского)

Цилиндрический образец керна взвешивался и определялась масса (m_1). Затем образец под вакуумом насыщался водой с минерализацией 20 г/дм^3, далее освобождался от избытка жидкости путем обкатывания на стекле, после чего взвешивался на воздухе (m_2). Объем пор $V_п$ образца рассчитывался как разность масс насыщенного и сухого образцов на плотность воды ($\rho_в$):

$$V_п = (m_2 - m_1)/\rho_в \quad (2.4)$$

Далее насыщенный образец гидростатически взвешивался в воде (m_3). Объем образца породы рассчитывался как разность масс насыщенного образца на воздухе и в воде на плотность воды ($\rho_в$): $V_o = (m_2 - m_3)/\rho_в$ (2.5)

Величина открытой пористости:

$$К_п = V_п/V^o = \{(m_2 - m_1)/\rho_в\}/\{(m_2 - m_3)/ \rho_в \} = (m_2 - m_1)/(m_2 - m_3) \quad (2.6)$$

XII. Газовая хроматография

Летучие кислоты, низшие спирты и кетоны в пробах пластовых вод проанализированы на газовом хроматографе «ShimadzuGC 2010 Plus» (Япония) с

колонкой ZebronZB-FFAP (30 м × 0.32 мм × 0.25 мкм). Анализ проводился с программированием температуры на колонке от 40 до 150 °С со скоростью изменения 10 °С/мин. Температура испарителя и детектора составляла 250 °С. В качестве газа-носителя использовался гелий, который подавался со скоростью 34 мл/мин.

XIII. Получение данных о составе микробных сообществ методом высокопроизводительного секвенирования по гену 16s рибосомальной РНК

Молекулярно-генетическое профилирование микробных сообществ по гену 16S рибосомальной РНК (рРНК) проводилось в двух повторностях. Для первичной оценки состава микробных сообществ использовался участок гена 16S рРНК, соответствующий V4 гипервариабельному участку длиной 250 пн. Библиотеки V4 участка гена 16S рРНК для высокопроизводительного секвенирования на системе Illumina MiSeq готовились по схеме двустадийной ПЦР, описанной в статье (Gohl et al., 2016b). В результате инкубирования образцов при различных температурах выполнено выделение дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) микробных сообществ накопительных культур, и получены данные о составе микробиоты методом высокопроизводительного секвенирования по гену 16s рРНК.

2.3. Разработанный комплекс исследований по оценке преобразования песчаников при закачке МВС

Задачей исследования является анализ степени преобразования геолого-физических характеристик песчаников при заданных термобарических нагрузках. В рамках диссертационной работы разработан научно-методический комплекс экспериментальных исследований горных пород при закачке МВС и оценки сопутствующих процессов, которая охватывает подготовку образцов, создание и настройку оборудования, проведение экспериментов и последующий анализ (рисунок 2.10).

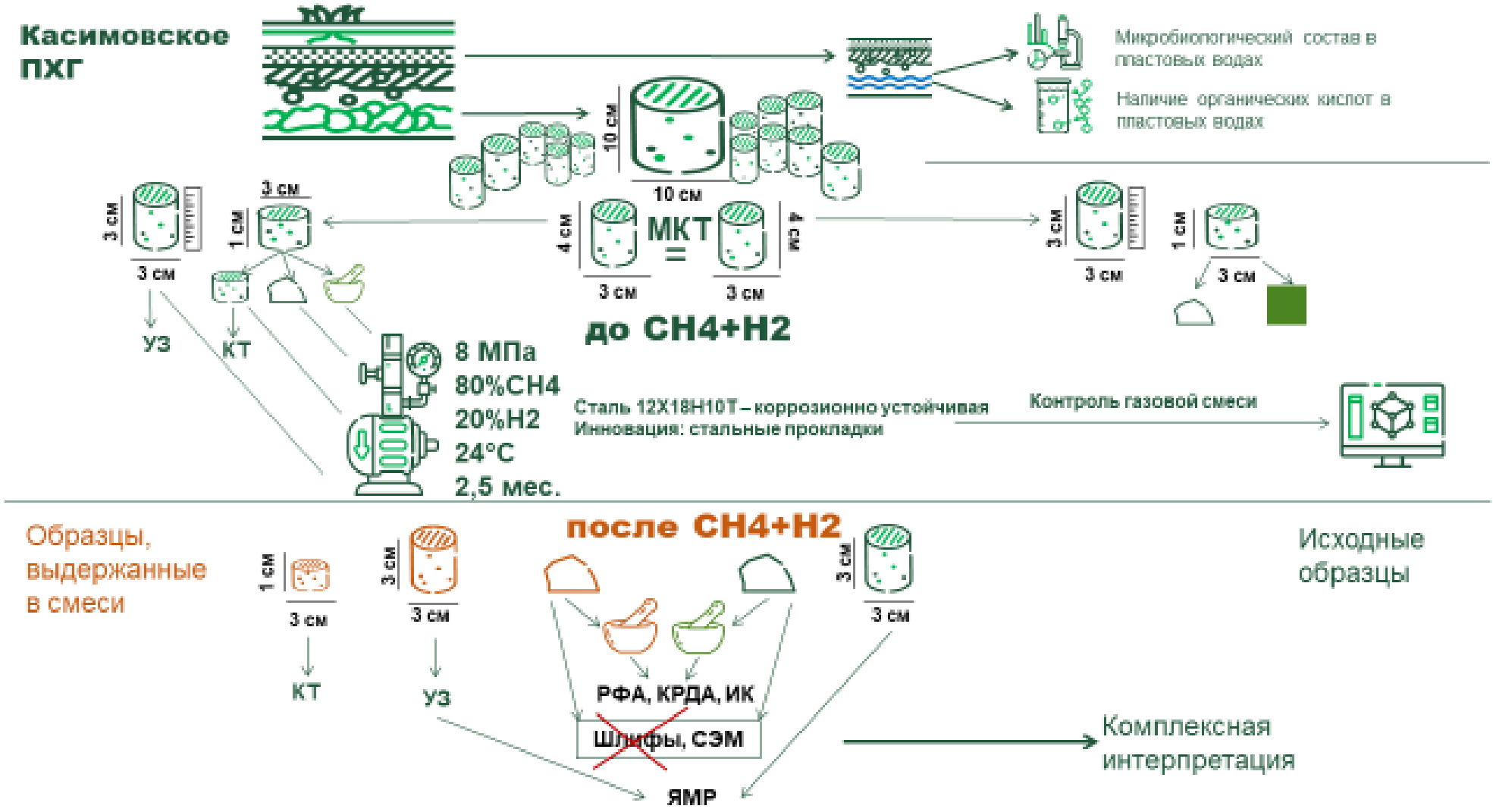


Рисунок 2.10 – Разработанный и примененный в настоящей работе методический комплекс экспериментальных исследований горных пород при закачке МВС

Термобарические характеристики в экспериментальной системе должны соответствовать условиям предполагаемого объекта подземного хранения МВС. Моделирование следует производить в трехфазной системе «порода – вода – газ».

Твердая фаза может быть представлена природными песками и образцами керна исследуемого пласта. Жидкой фазе соответствуют пластовые воды продуктивного горизонта. Газовая фаза должна соответствовать предполагаемому составу газа при хранении (в настоящих экспериментах представлена МВС).

Комплекс исследований направлен на выявление закономерностей преобразования пород-коллекторов при хранении метано-водородных смесей. (фильтрационно-емкостных и механических свойств, минерального состава и гранулометрических показателей) после воздействия МВС. Полученные результаты составляют экспериментальную основу защищаемых положений диссертации.

Ниже представлены основные этапы и стадии проводимых экспериментальных работ при воздействии МВС на породу-коллектор.

Подготовка образцов керна:

- Взвешивание образцов.
- Подбор пар образцов-близнецов по данным макро-КТ и петрофизических измерений. Это необходимо для сопоставления характеристик пород до/после воздействия МВС при применении разрушающих методов исследования.
- Распиливание цилиндрических образцов диаметром 30 мм и высотой 40 мм на две части высотой 10 и 30 мм. * Примечание: следует производить выборку образцов керна в «сохраненном» (с естественной влажностью) состоянии, отобранному по ГОСТ 21153.0-75.
- Выбуривание алмазным инструментом цилиндрических образцов 10*10 мм для микро-КТ из участков керна, однородных по данным макро-КТ.
- Подготовка порошковых проб для литохимического анализа из фрагментов керна, оставшихся после выбуривания. Требуемый объем пробы (10 г) необходимо измельчить в дробильной установке.

- Подготовка порошковых проб для рентгенодифракционного анализа до/после выдержки в МВС. Производится растирание проб в агатовой ступке и размещение порошка в кювете без прессования с контролем ровности поверхности.
- Изготовление петрографических шлифов и подготовка сколов для СЭМ из оставшихся фрагментов образцов керна.

Отбор и подготовка проб пластовых вод:

- Полевой отбор пластовой воды из интервала перфорации скважины погружной наливной желонкой в объеме не менее 3 л. При наличии технической возможности следует производить отбор из наблюдательных скважин, оборудованных насосной системой. Транспортировку и хранение проб пластовых вод производить при температуре + 4 °С.
- Концентрирование клеточного материала вакуумной фильтрацией. Производится пропускание 1,5-2 л пластовой воды через фильтр с размером пор 0,22 мкм на установке, включающей вакуумный насос, приемную колбу и фильтровальную воронку с держателем. Полученный на фильтре материал предназначен для последующих микробиологических исследований.

Исследования до выдержки в МВС:

- Микро-КТ цилиндрических образцов 10*10 мм.
- Исследование элементного и минерального состава, а также микроструктуры пород методами РФА, КРДА и СЭМ.
- Следует сохранить часть исходной порошковой пробы до завершения эксперимента для сравнительного исследования методом ИК-спектроскопии. Анализ исходных проб и после выдержки в МВС рекомендовано производить в одной аналитической серии при единой настройке прибора.
- Ультразвуковое сканирование образцов диаметром и высотой 30 мм. Следует сохранить исходные образцы «близнецов» для последующего сопоставления с образцами после выдержки в МВС методом ЯМР.
- Анализ состава микробного сообщества пластовых вод методом высокопроизводительного секвенирования гена 16S рРНК с последующей биоинформатической обработкой полученных последовательностей.

- Определение органических кислот в пробах пластовых вод методом газовой хроматографии.

Подготовка установки и выдержка образцов в МВС:

- Подготовка экспериментальной установки, вакуумирование и проверка герметичности.
- Продувка автоклава аргоном с контролем давления по манометру.
- Заполнение сосуда аттестованной метано-водородной смесью с установкой заданных значений давления и температуры. В настоящем исследовании давление составляло 8 МПа, температура – 24 °С.
- Отбор исходной пробы газовой смеси для контроля компонентного состава методом газовой хроматографии.
- Выдержка образцов в течение 2,5 месяца при заданных термобарических условиях с контролем давления по манометру.
- Снижение давления до атмосферного, разгерметизация сосуда и извлечение образцов. * Примечание: эксперименты могут проводиться при стандартных условиях или при повышенных температурах (40-80 °С) с использованием термостатирующего шкафа или обогреваемой рубашки кернодержателя.

Исследования после выдержки в МВС

- Повторное взвешивание образцов керна.
- Повторная микро-КТ цилиндрических образцов 10*10 мм.
- Повторный анализ образцов керна методами РФА, КРДА и СЭМ.
- Сравнительный анализ исходных порошковых проб и проб после выдержки в МВС методом ИК-спектроскопии.
- Повторное УЗ-сканирование образцов диаметром и высотой 30 мм.
- Сравнительный анализ исходных образцов «близнецов» и образцов после выдержки в МВС методом ЯМР.
- Определение открытой пористости методом жидкостенасыщения образцов-близнецов.
- Определение абсолютной газопроницаемости о образцов-близнецов.

Интерпретация результатов

- Совместная интерпретация результатов исследований до/после выдержки в МВС (оценка изменений состава пород, структуры пустотного пространства, фильтрационно-емкостных и упругих характеристик).

Меры безопасности

Водород является взрывоопасным газом. Все работы необходимо производить в хорошо вентилируемом помещении с использованием искробезопасного оборудования и газовых детекторов. Регулярно проверяется герметичность всех соединений установки с использованием мыльного раствора или газовых течеискателей. Все оборудование заземляется для предотвращения накопления статического электричества.

Ценность методики обусловлена интеграцией модельных экспериментов с современными аналитическими методами, учитывающими степень водонасыщения породы, что обеспечивает всестороннюю характеристику изменений в образцах песчаника до/ после воздействия МВС.

Выводы

Обоснован выбор Касимовского ПХГ в качестве возможного научно-технологического полигона исследований потенциального преобразования геолого-физических характеристик песчаников пласта-коллектора при воздействии метано-водородных смесей. Выбор обусловлен следующими характеристиками:

- Касимовское ПХГ представляет собой крупный действующий объект, созданный в водоносном горизонте, сложенном песчаниками, перекрытыми относительно выдержанной покрышкой;
- Расположение связано с пассивной зоной глубинных флюидных потоков и рассматривается как относительно стабильная в геохимическом и тектоническом отношении.
- Является репрезентативным объектом для оценки изменений минералогических и петрофизических свойств песчаников при воздействии МВС.

Пласт-коллектор нижнещигровского горизонта отличается высокими ФЕС и насыщен высокоминерализованными пластовыми водами. Высокая геолого-промысловая изученность объекта и доступность кернового материала позволяют сопоставить экспериментальные данные с фактическими пластовыми условиями.

Технически и методически обоснован комплекс экспериментальных исследований, позволяющий проводить анализ минерального состава, петрофизических особенностей и упругих характеристик песчаников, а также состава и свойств пластового флюида в результате закачки МВС. Данный комплекс исследования адаптирован для моделирования реальных пластовых условий за счет возможности варьирования температуры, давления, минерализации рассола и состава газовой смеси, что повышает достоверность экстраполяции лабораторных данных на другие возможные объекты ПХВ.

Результаты, полученные с применением разработанного экспериментального комплекса, составили основу ***2-ого защищаемого положения***. Учет термобарических условий подземного хранения МВС позволил сгруппировать механизмы преобразования песчаников Касимовского ПХГ на: механические – перераспределение тонкодисперсных частиц с последующей кольматацией порового пространства; физико-химические – вторичное галитообразование, формирующееся вследствие гидрохимических процессов, и пиритообразование микробиологического происхождения.

Установлено, что изменение ФЕС и упругих характеристик пород определяется сопряженным влиянием этих механизмов. Взаимодействие МВС с пластовой водой и минеральной составляющей породы инициирует гидрохимические и микробиологические процессы, продукты которых совместно с перераспределенными тонкодисперсными частицами преобразуют геолого-физические характеристики песчаников пласта-коллектора.

ГЛАВА 3. ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ВЫЯВЛЕНИЯ ЗОН ФОРМИРОВАНИЯ БЛАГОПРИЯТНЫХ ГЕОЛОГО-ТЕКТОНИЧЕСКИХ ОБСТАНОВОК ДЛЯ ХРАНЕНИЯ МВС (НА ПРИМЕРЕ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ МОСКОВСКОЙ СИНЕКЛИЗЫ)

Выбор геологических структур для долгосрочного хранения метано-водородных смесей требует анализа влияния H_2 на систему «порода – вода – микроорганизмы». Водород, в отличие от метана, является более реакционноспособным и биологически активным компонентом. Следовательно, породообразующие минералы и пластовые воды становятся активными участниками процессов, сопутствующих закачке МВС в пласт. Вещественный состав горных пород, гидрохимический состав и микробиологический консорциум пластовых вод обусловлены условиями седиментогенеза, диагенеза и катагенеза вмещающих отложений, включая палеоклимат, гидродинамический режим и степень изоляции горизонта (Крайнов и др., 2012; Абукова и др., 2021, 2023а; Дымочкина и др., 2023).

Для детализации направленности преобразования геолого-физических характеристик песчаных пород-коллекторов при подземном хранении МВС, следует оценить палеоклиматические и гидрогеологические условия формирования отложений пласта-коллектора, а также представительность нативного микробного сообщества в пределах исследуемого района – центральной части Московской синеклизы.

Гидрохимическая характеристика водоносных горизонтов определяется совокупностью процессов, протекавших на протяжении геологических эпох. Понимание гидрогеологических и палеоклиматических условий позволяет реконструировать обстановку осадконакопления, пути миграции флюидов, зоны разгрузки подземных вод, а также влияние их минерализации на состав вмещающей породы и ее фильтрационно-емкостные свойства (Якобсон, 1973).

Микробиологические процессы могут изменять компонентный состав газовых смесей и участвовать в минералообразовании. Связанные с ними

потребление водорода и преобразование пород-коллекторов могут снижать эффективность хранения и изменять геолого-физические характеристики пластовой системы.

1.1. Палеоклиматические и гидрогеологические условия формирования отложений нижнещигровского горизонта позднего девона

Исследуемый объект – кварцевые песчаники пласта-коллектора Касимовского ПХГ, приуроченного к песчаной пачке нижнещигровского горизонта верхнего девона (франский ярус) на глубинах 760–820 м. Подземное хранилище расположено в пределах Московского гидрогеологического бассейна (Зайцев и др., 1972). Пластовые воды относятся к хлоридно-кальциевому типу по классификации В.А. Сулина и характеризуются минерализацией около 150 г/дм^3.

Нижнещигровский водоносный комплекс гидравлически изолирован от вышележащих горизонтов выдержанными глинистыми пачками хворостянского, семилукско-алатырского и нижне-верхневоронежского возраста. Нижним водоупором служат глинистые отложения старооскольского горизонта.

В рамках решения задачи выявления зон, благоприятных для хранения МВС, выбор Касимовского ПХГ в качестве ключевого объекта изучения обусловлен сочетанием гидрохимических, геолого-тектонических и фильтрационно-емкостных свойств пласта-коллектора, которые уже доказали свою эффективность для локализации природного газа. Однако, при переходе к метано-водородным смесям, характеризующимся повышенной химической активностью, низкой вязкостью и высокой диффузионной способностью, комплекс исследований условий формирования эксплуатационного горизонта должен быть расширен прежде всего за счет факторов, определяющих среду осадконакопления.

Формирование вмещающих отложений центральной части Московской синеклизы в раннещигровское время (франский ярус позднего девона) происходило в условиях трансгрессии морского бассейна, что является ключевым фактором, предопределившим преобладание терригенной седиментации

(Андреева и др., 2000). Характер отложений свидетельствует о сложной борьбе моря и суши в эту эпоху. В позднем девоне отмечается развитие тектонических движений широтного направления, обусловивших опускание значительных площадей центральной части синеклизы (Пистрак, 1950).

К началу раннефранского времени амплитуда погружения Московской синеклизы увеличилась в несколько раз и достигла 330 м, а средняя скорость погружения возросла в 3,5-4 раза. Области наибольшего погружения сместились на север и восток Московской синеклизы. В центральной части синеклизы, севернее Пачелмского авлакогена, сформировалась обширная изометричная область погружения. Осадконакопление при этом происходило в обширных лагунах на крайне мелководном шельфе. Дифференцированные движения отдельных частей фундамента в течение девона определяли строение и фации осадочного чехла. Колебания относительного уровня моря были обусловлены дифференцированными движениями Воронежской антеклизы и Токмовского свода, а также вертикальными колебаниями Восточно-Европейского кратона в целом (Alekseev et al., 1996; Андреева и др., 2000; Артюшков и др., 2022).

В пределах исследуемой зоны Московской синеклизы в раннещигровское время обстановка осадконакопления соответствовала мелководному внутриконтинентальному морскому бассейну, который засолонялся из-за затрудненного водообмена с открытым морем во время поднятий суши (Гатовский и др., 2011; Тихомиров, 1967). Возможно, это предопределило формирование первичных рыхлосвязанных вод с соленостью, существенно превышающей нормальную морскую. Последующая длительная метаморфизация этих растворов в закрытой системе привела к образованию современных высокоминерализованных рассолов. Важно отметить, что к наступлению раннещигровского времени данная территория находилась в условиях трансгрессии моря (рисунок 3.1).

Мелководно- и прибрежноморские условия осадконакопления с аккумулированием песчано-глинистых отложений с редкой фауной сохранялись до конца раннефранского времени, после чего началась обширная морская

трансгрессия. Сформировавшийся морской бассейн был мелким теплым с нормальной соленостью вод (Кузьмин и др., 2015).

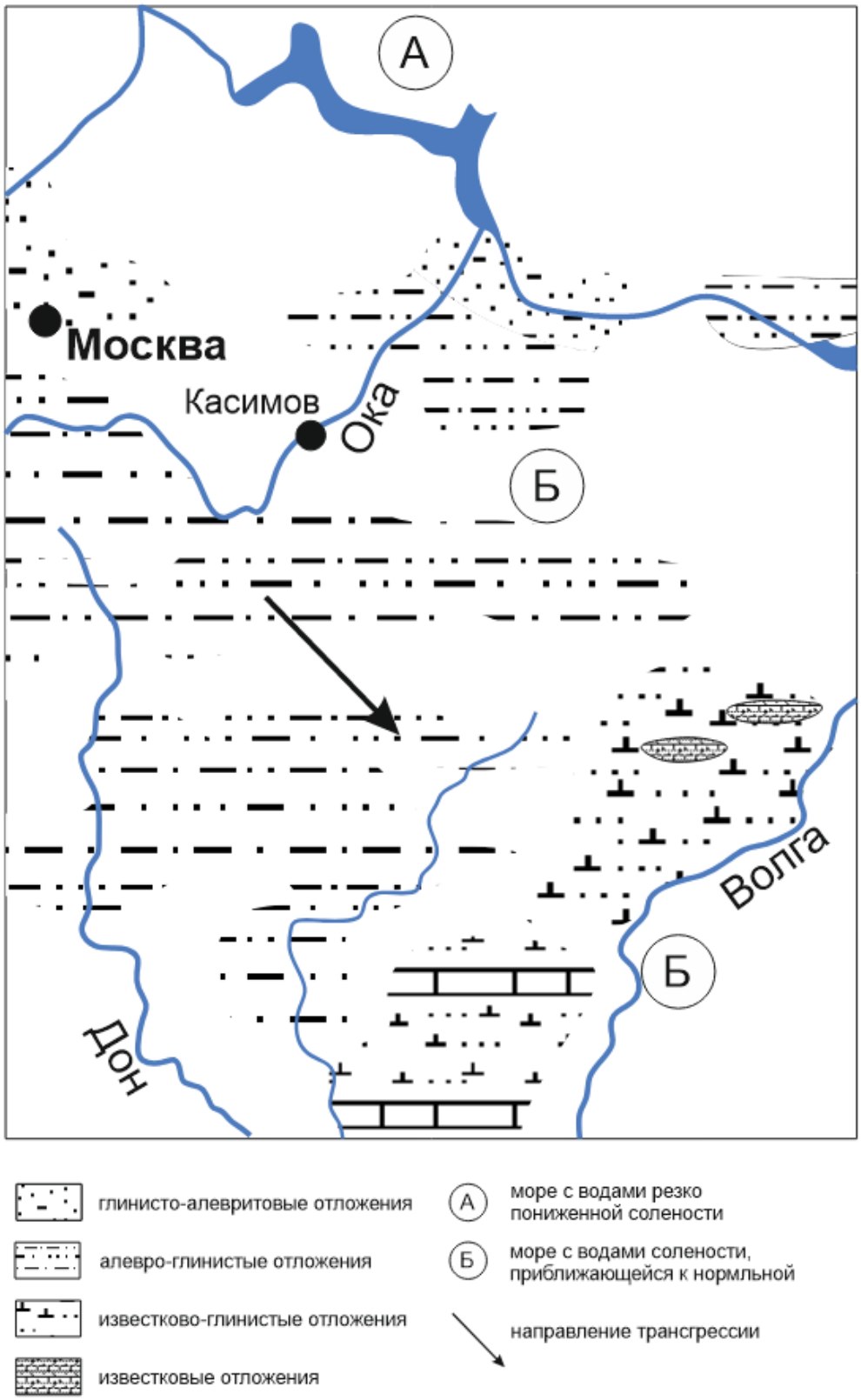
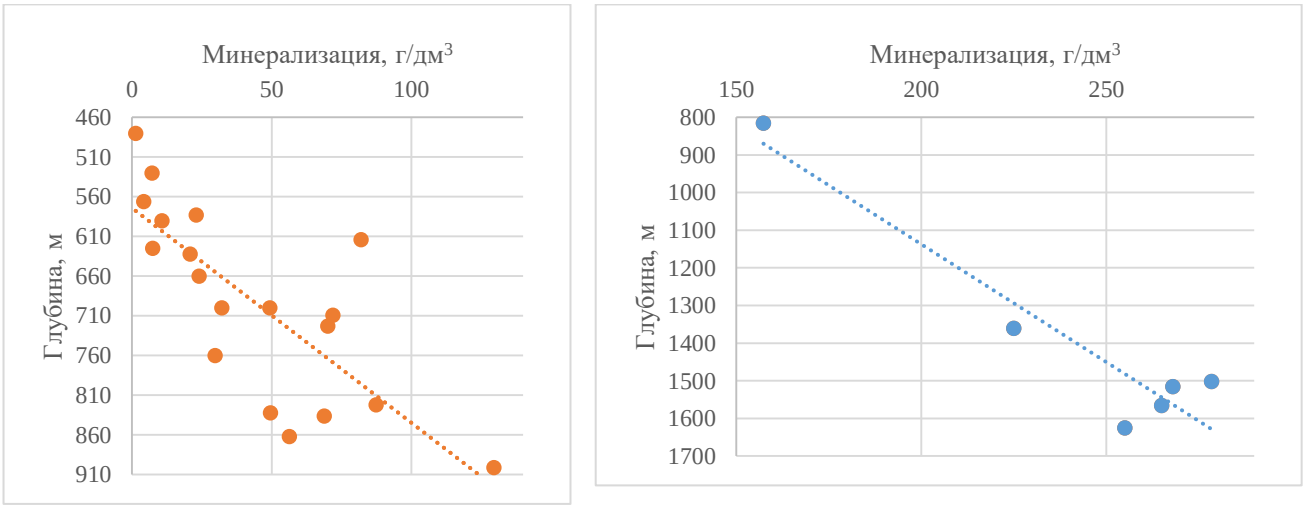


Рисунок 3.1 – Литолого-палеогеографическая схема Русской платформы – нижнещигровский горизонт (Тихомиров, 1967) с дополнениями

К концу щигровского времени (нижний подъярус франского яруса) обстановка осадконакопления соответствовала инундационной стадии (максимальной трансгрессии) развития девонского бассейна, сопровождавшейся расширением морского бассейна и активным осадконакоплением. Лишь на юге по северному склону формировавшейся в тот период Воронежской антеклизы и ее границе с Московской синеклизой выделяется область преимущественно терригенного осадконакопления за счет размыва и переноса обломочного материала с Воронежского кристаллического массива на север (Артюшков и др., 2022). По условиям формирования подземных вод на исследуемой территории выделяются зоны затрудненного (замедленного) и весьма затрудненного (застойного) водообмена (Садыкова, 2022). Воды с минерализацией до 50 г/дм^3 характерны для зон питания подземных вод, расположенных на юге и юго-востоке исследуемой области. Присутствие в водах сульфат-иона обосновано аридным климатом и мелководьем в момент осадконакопления. В центральной и северной частях минерализация возрастает до 200-250 г/дм^3. Наиболее погруженный северо-восточный борт центральной части Московской синеклизы соответствует зоне весьма затрудненного водообмена (рисунок 3.2).



а **б**

Рисунок 3.2 – Распределение минерализации пластовых вод по глубине в зонах (а) замедленного и (б) весьма замедленного водообмена центральной части Московской синеклизы

Состав вод нижнещигровского горизонта в центральной части Московской синеклизы с расчетом генетических коэффициентов приведен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Гидрохимическая характеристика щигровского водоносного комплекса в пределах исследуемого участка Московской синеклизы (Сидоренко и др., 1976; Семененко и др., 1978; Котова, 2012; Застрожнова и др., 2016)

№ скважины	Объект	Глубина отбора, м	Химический состав воды (мг/дм^3, мг-экв*л, %экв)							Тип вод по Сулину	Расчетные коэффициенты				Град. минер. М*100/Н
			Cl'	SO_4''	HCO_3'	Ca''	Mg''	K'+Na''	Общ. минер-я, г/дм^3		rNa/rCl	rSO$_4$/rCl)*100, %	(rCa/rNa)*100, %	rCa/rMg	
98	Урдомская	1502	171200	280	120	27600	5100	73380	278500	ХК	0,66	0,12	43,17	3,28	18,5
			4829,3	5,83	1,97	1377,2	419,6	3190,4	9824,3						
			49,16	0,06	0,02	14,02	4,27	32,47							
94	Рыбинская-1	1360	138200	450	250	19800	3200	62480	225000	ХК	0,70	0,24	36,37	3,75	16,5
			3898,4	9,37	4,1	988	263,3	2716,5	7879,67						
			49,47	0,12	0,05	12,54	3,34	34,47							
60	Даниловская-6	1625	156400	410	210	19700	5318	69070	255000	ХК	0,68	0,19	32,74	2,25	15,7
			4411,8	8,54	3,44	983,2	437,6	3003	8847,58						
			49,86	0,1	0,04	11,11	4,95	33,94							
140	Гаврилов-Ям	1515	164500	380	180	21170	5715	71860	268000	ХК	0,67	0,17	33,82	2,25	17,7
			4640,3	7,91	2,95	1056,6	470,2	3124,35	9302,31						
			49,88	0,09	0,03	11,36	5,05	33,59							
123	Некрасовская 3-Р	1565	162800	350	160	25300	4400	71240	265000	ХК	0,67	0,16	40,76	3,49	16,9
			4592,4	7,29	2,62	1262,5	362	3097,4	9324,21						
			49,25	0,08	0,03	13,54	3,88	33,22							
5	Касимовское ПХГ	815	93289,4	5502,4	42,6	15974,9	2536,6	40027,9	157373,79	ХК	0,66	4,35	45,80	3,82	19,3
			2630,84	114,56	0,6976	797,15	208,6	1740,34	5492,19						
			47,90	2,09	0,01	14,51	3,8	31,69							
161	Щелковское ПХГ	930	75250	3516,4	26,6	12242,4	4076,6	28789,1	123963,91	ХК	0,59	3,45	48,81	1,82	13,3
			2122,71	73,2	0,436	610,96	335,38	1251,7	4394,386						
			48,31	1,67	0,01	13,90	7,63	28,48							
68	Щелково	901	79041,7	1759,2	61	7153,7	2681	38852,1	129548,7	ХК	0,76	1,64	21,13	1,62	14,4
			2229,4	36,63	1	356,97	220,59	1689,22	4533,81						
			49,17	0,81	0,02	7,87	4,87	37,26							
99	Зарайск	822	53269,2	1409,1	98,8	5410	1974,8	25280,2	87442,1	ХК	0,73	1,95	24,56	1,66	10,6
			1502,6	29,34	1,62	269,96	162,47	1099,14	3065,13						
			49,02	0,96	0,05	8,81	5,3	35,86							

Продолжение таблицы 3.1

№ скважины	Объект	Глубина отбора, м	Химический состав воды (мг/дм^3, мг-экв*л, %экв)							Тип вод по Сулину	Расчетные коэффициенты				Град. минер. М*100/Н
			Cl'	SO_4''	HCO_3'	Ca''	Mg''	K'+Na''	Общ. минер-я, г/дм^3		rNa/ rCl	rSO_4/ rCl) *100, %	(rCa/ rNa) *100, %	rCa/ rMg	
128	с. Тростяново	614	31950	511,5	67,1	351	1278,3	18148,8	82000	ХК	0,88	1,18	2,22	0,17	13,4
			901,3	10,65	1,1	17,52	105,17	789,08	1824,82						
			49,39	0,58	0,06	0,96	5,76	43,24							
17	Серпуховская	836	39400	280	2110	4180	1120	19700	68800	ХК	0,77	0,52	24,35	2,26	8,2
			1111,4	5,83	34,58	208,6	92,14	856,52	2309,07						
			48,13	0,25	1,5	9,03	3,99	37,09							
14	Домнинская	832	28320	200	2040	3710	2230	12750	49600	ХК	0,69	0,52	33,39	1,01	6,0
			798,9	4,16	33,43	185,1	183,5	554,35	1759,44						
			45,41	0,24	1,9	10,52	10,43	31,51							
15	Пахомовская	862	32400	230	1740	3810	460	17100	56400	ХК	0,81	0,52	25,57	5,02	6,5
			914	4,79	28,52	190,1	37,84	743,48	1918,73						
			47,64	0,25	1,49	9,91	1,97	38,75							
91	Бутовка	723	40578,1	1737	285,6	2071	26	25359	70056,7	ХК	0,96	3,16	9,37	48,29	9,7
			1144,7	36,16	4,68	103,34	2,14	1102,6	2393,62						
			47,82	1,51	0,20	4,32	0,09	46,06							
6	Велегожская	700	27750	200	2530	2990	1190	14740	49400	ХК	0,82	0,53	23,28	1,52	7,1
			782,8	4,16	41,46	149,2	97,9	640,87	1716,39						
			45,61	0,24	2,42	8,69	5,7	37,34							
78	Дорохово	709	42160	2570	146,4	3876,7	1251,3	21918	71922,4	ХК	0,80	4,50	20,30	1,88	10,1
			1189	53,51	2,4	193,46	102,93	953	2494,3						
			47,67	2,15	0,1	7,76	4,13	38,21							

Продолжение таблицы 3.1

№ скважины	Объект	Глубина отбора, м	Химический состав воды (мг/дм^3, мг-экв*л, %экв)							Тип вод по Сулину	Расчетные коэффициенты				Град. минер. М*100/Н
			Cl'	SO_4''	HCO_3'	Ca''	Mg''	K'+Na''	Общ. минер-я, г/дм^3		rNa/rCl	rSO$_4$/rCl)*100, %	(rCa/rNa)*100, %	rCa/rMg	
27	Кувшиново	583	9968,7	4720,1	189,1	854	518,2	6834	23000	СН	1,06	34,95	14,34	1,00	3,9
			281,2	98,27	3,1	42,61	42,63	297,13	764,94						
			36,76	12,85	0,41	5,57	5,57	38,84							
1	Александринская	625	2430	1930	350	210	70	2260	7400	СН	1,43	58,61	10,67	1,82	1,2
			68,55	40,18	5,74	10,48	5,76	98,26	228,97						
			29,94	17,55	2,51	4,58	2,52	42,91							
2	Алексинская	700	16450	3680	330	1640	690	9410	32200	ХК	0,88	16,51	20,00	1,44	4,6
			464	76,62	5,41	81,84	56,77	409,13	1093,77						
			42,42	7,01	0,49	7,48	5,19	37,41							
7	Воробьевская	660	12550	3520	260	1300	570	7350	24100	ХК	0,90	20,70	20,30	1,38	3,7
			354	73,29	4,26	64,87	46,89	319,57	862,88						
			41,03	8,49	0,49	7,52	5,43	37,04							
13	Ясногорская	760	15650	2930	310	1730	550	8630	29800	ХК	0,85	13,82	23,01	1,91	3,9
			441,5	61	5,08	86,33	45,25	375,22	1014,38						
			43,52	6,01	0,5	8,51	4,46	36,99							
9	Осетровская	632	12360	170	440	1440	440	5950	20800	ХК	0,74	1,02	27,78	1,99	3,3
			348,7	3,54	7,21	71,86	36,2	258,7	726,21						
			48,02	0,49	0,99	9,9	4,98	35,62							
100	Калужское ПХГ	480	721,7	52,01	114,4	4	102,1	338,3	1332,51	ХК	0,72	5,32	1,36	0,02	0,3
			20,36	1,08	1,88	0,2	8,4	14,71	46,63						
			43,67	2,32	4,02	0,43	18,02	31,55							

* Примечание: отдельные анализы признаны некондиционными и исключены из дальнейшей обработки. Красным цветом выделены объекты, наименее пригодные для хранения МВС с гидрохимических позиций, зеленым – наиболее надежные.

По генетической классификации В.А. Сулина пластовые воды относятся в основном к хлоридно-кальциевому (ХК) типу, реже к сульфатно-натриевому (СН). Для вод большинства скважин характерен хлоридный анионный состав. С глубиной содержание хлорид-ионов (Cl^-) растет, а вместе с ним растет и общая минерализация вод. Так проявляется гидрогеохимическая зональность: с глубиной условия становятся все более застойными, а водообмен – затрудненным.

При выборе объекта для закачки и хранения МВС стоит отдавать предпочтение областям с хлоридно-кальциевым типом вод, которые более химически инертны к водороду и в них снижена степень сероводородной активности. Выявленные значения коэффициента $rNa/rCl \leq 0{,}87$ в восточной части исследуемой территории центральной зоны Московской синеклизы подтверждают седиментогенное морское происхождение вод. Значения коэффициента $rNa/rCl \geq 0{,}87$ в юго-западной и западной исследуемой территории указывают на привнос инфильтрационных вод. На западном и юго-западном борте центральной зоны Московской синеклизы в нижнещигровском горизонте в зоне затрудненного водообмена распространены воды сульфатно-натриевого типа (Родионова и др., 1995; Гатовский и др., 2011). Отмечена значительная концентрация сульфатов при высокой минерализации (таблица 3.1). На ПХГ сульфат-ионы привносятся в процессе циклической закачки и отбора газа, вовлекая в движение воды из соседних горизонтов.

Водород в составе метано-водородной смеси может выступать в качестве эффективного донора электронов для анаэробных микробных сообществ пластовых вод. Прежде всего это сульфатредуцирующие бактерии и метаногенные археи (Абрамова и др., 2020; Dopffel et al., 2021). Если в пластовой воде есть сульфат-ион, закачка МВС активизирует микробную сульфатредукцию, приводящую к потерям закачанного водорода и накоплению сероводорода в газовой и водной фазах (Hemme et al., 2018). Возможность протекания этих процессов в подземных хранилищах подтверждается натурными данными. В пластовых водах Северо-Ставропольского ПХГ выявлены сульфатредуцирующие бактерии разных метаболических типов. Закачка газа и поступление

конденсационных вод инициировали процессы метаногенеза, ацетогенеза и сульфатредукции даже в отсутствие закачки водорода (Беленко, 2004; Абрамова и др., 2020). В эксперименте на искусственной модели порового пространства (микрофлюидный чип), насыщенной H_2 при давлении 35 бар и температуре 37 °C, галофильная сульфатредукция превратила в сероводород до 32,9 % водорода (Liu et al., 2023). При лабораторной инкубации рассолов с H_2 из европейских соляных каверн микробное потребление водорода выявлено в 3 из 12 проб.

В работе (Dopffel et al., 2026) отмечено образование H_2S с концентрацией в газовой фазе от 0 до 1840 ppm. Максимальные потери H_2 составили 18,9 % за 450 суток. Образование сероводорода ухудшает качество отбираемого газа и повышает риск коррозии скважинного оборудования. Осаждение сульфидов железа и накопление биопленок в поровом пространстве могут ухудшать фильтрационно-емкостные свойства коллектора (Rickard et al., 2007; Абрамова и др., 2020).

При оценке рисков микробного потребления H_2 необходимо учитывать содержание сульфатов в пластовой воде, высокая концентрация которых ограничивает доступность одного из основных акцепторов электронов для сульфатредуцирующих микроорганизмов, однако не исключает потребления H_2 в ходе метаногенеза и гомоацетогенеза. Расчетный генетический коэффициент rSO_4/rCl *100 % может использоваться для характеристики относительного содержания сульфатов в воде. Вместе с тем его следует рассматривать наряду с абсолютной концентрацией сульфатов. Низкие значения данного показателя указывают на восстановительную геохимическую обстановку, характеризующуюся пассивным проявлением сульфатредуцирующих процессов (Валуконис и др., 1978). Надежным индикатором пригодности структуры для хранения МВС служит совокупность показателей хлоридно-кальциевого типа пластовых вод и низких значений rSO_4/rCl *100 %. Сульфатно-натриевый тип вод, напротив, является барьером для хранения МВС.

Минерализация пластовых вод является самостоятельным критерием, учитываемым при оценке пригодности геологической структуры для хранения МВС. Высокоминерализованные пластовые воды часто приурочены к

глубокозалегающим горизонтам с затрудненным водообменом. Их состав может отражать длительное преобразование вод древних морских бассейнов в ходе диагенеза и катагенеза. Высокая минерализация хлоридных рассолов может ограничивать активность микроорганизмов, включая сульфатредуцирующие бактерии.

С ростом минерализации растворимость метана и водорода в воде снижается, что увеличивает долю свободного газа в порах и, как следствие, повышает эффективность хранения. Низкоминерализованные пластовые воды (≤ 10 г/дм^3) являются неблагоприятным фактором при оценке пригодности геологической структуры для хранения МВС. Присутствие таких вод может свидетельствовать о наличии гидравлической связи данного горизонта с другими водоносными комплексами, находящимися в зоне активного водообмена. Высокая минерализация пластовых вод способствует выпадению солей в призабойной зоне при снижении давления. По-видимому, оптимальными для хранения МВС являются рассолы хлоркальциевого типа с минерализацией от 80 г/дм^3 (рисунок 3.3). Значения градиента минерализации вод нижнещигровского горизонта увеличиваются с глубиной залегания пласта, что отражает условия реальной закрытости структуры в глубокопогруженных участках центральной зоны Московской синеклизы (таблица 3.1). С учетом гидрохимической реконструкции обстановки осадконакопления, а также гидродинамических условий построена схема гидрогеохимической зональности нижнещигровских отложений центральной зоны Московской синеклизы. Показано распределение типов вод, изолинии минерализации, значения rNa/rCl, тектонические нарушения и структуры разного ранга. Предлагается рассматривать как наиболее благоприятную зону для хранения МВС участки с повышенной минерализацией пластовых вод с минимальным содержанием сульфат-ионов. На исследованной территории это соответствует северо-восточному и восточному борту изучаемой области.

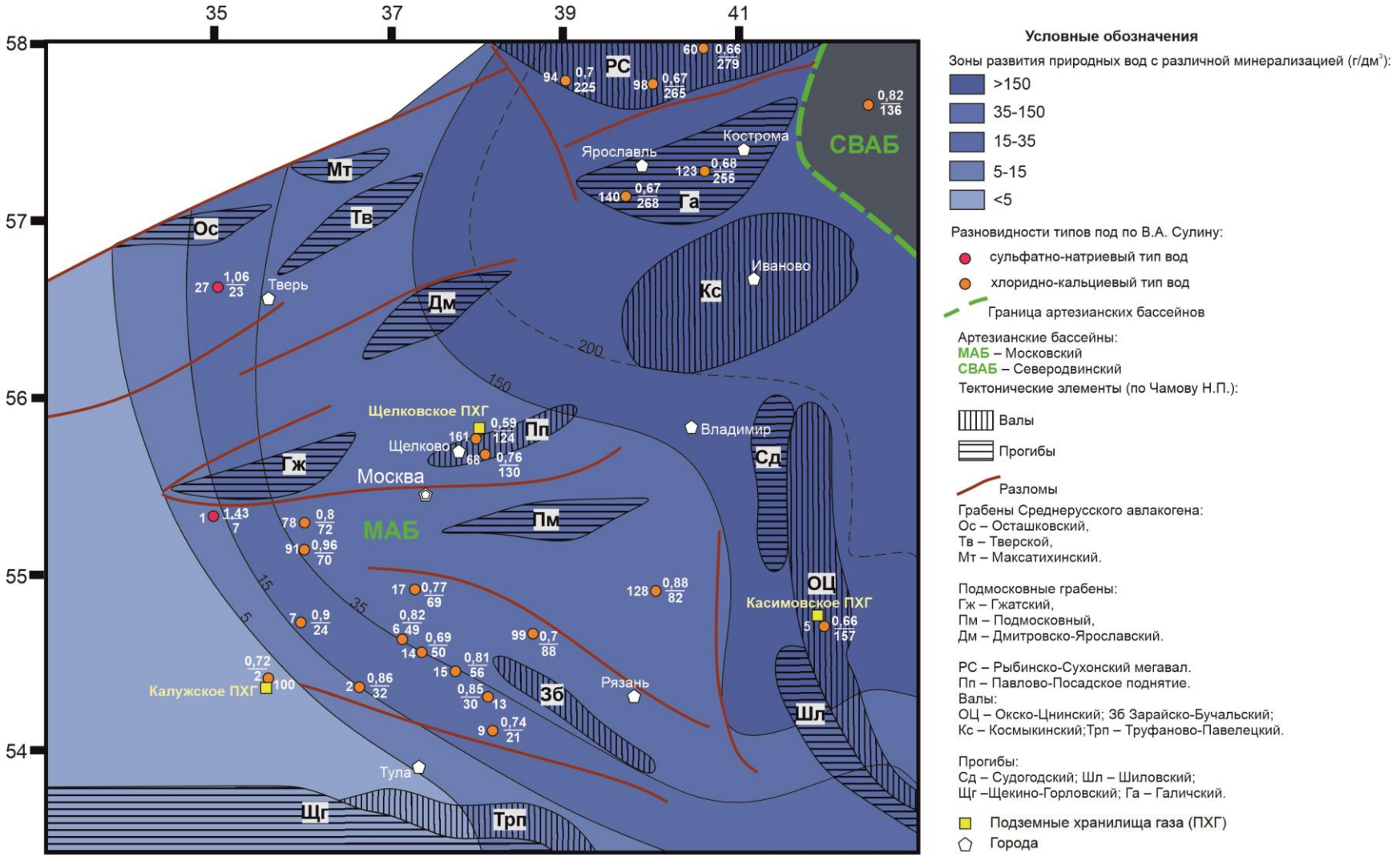


Рисунок 3.3 – Типизация пластовых вод нижнещигровского водоносного горизонта в центральной части Московской синеклизы (схема построена на основе собственных полевых исследований с дополнениями (Яблоков, 1968; Сидоренко и др., 1976; Семененко и др., 1978; Котова, 2012; Кузьмин и др., 2015; Застрожнова и др., 2016; Чамов, 2016; Дымочкина и др., 2023))

Раннещигровское время в центральной зоне Московской синеклизы характеризовалось морской и лагунной седиментацией с периодическим привносом сульфатных и карбонатных компонентов. По результатам гидрогеологических реконструкций, пластовые воды имели ХК и СН состав с повышенными концентрациями Ca^{2+}, SO_4^{2-} и HCO_3^-. Длительная изоляция продуктивного горизонта в зоне замедленного водообмена привела к частичному восстановлению сульфатов, однако унаследованное пересыщение по ангидриту и равновесие по кальциту в значительной степени сохранились. Это создает предпосылку для вторичного минералообразования при техногенном изменении термобарических условий. Для оценки современного гидрогеохимического состояния нижнещигровского горизонта Касимовского ПХГ рассчитаны индексы насыщения пластовых вод относительно ангидрита и кальцита (таблица 3.2). Для проб пластовых вод с pH выше 8,5 и близкими к нулю концентрациями HCO_3^- индекс насыщения по кальциту не рассчитывался из-за возможной погрешности аналитических данных. Результаты расчетов свидетельствуют о возможности осаждения ангидрита, а в отдельных случаях – кальцита. Предложенная методика гидрогеохимического анализа позволяет учитывать риск минеральных образований при оценке пригодности объектов для хранения МВС.

Таблица 3.2 – Прогноз выпадения карбонатных и сульфатных солей из пластовых вод нижнещигровского водоносного горизонта Касимовского ПХГ

№ скв	pH	Минерализация, мг/дм^3	SO_4^{2-}	HCO^-_3	Расчет степени насыщения вод при 10 МПа, 20°С	
					карбонат кальция ($CaCO_3$)	ангидрит ($CaSO_4$)
2	7.20	159 060.30	5 661.10	45.20	0.185	0.801
5	7.08	157 373.79	5 502.39	42.60	-0.006	0.728
17	7.11	157 304.37	5 160.57	61.20	0.211	0.738
20	7.06	152 941.52	5 087.32	29.30	-0.125	0.764
116	7.01	152 685.78	4 721.08	47.90	-0.008	0.686
117	7.13	138 893.68	5 172.78	45.20	0.062	0.690
120	7.05	151 097.02	5 233.82	61.20	0.087	0.675
121	7.18	137 372.07	5 014.07	18.60	-0.386	0.545
123	7.07	153 243.24	4 965.24	21.30	-0.266	0.742
124	7.33	155 704.44	5 429.14	55.90	0.387	0.758
125	8.75	172 820.92	5 246.02	0.00	-	0.802
126	8.79	154 142.11	5 075.11	0.00	-	0.771
128	7.67	159 239.64	5 111.74	53.20	0.696	0.723
129	8.77	155 463.16	4 989.66	0.00	-	0.774
448	7.13	159 039.32	5 087.32	58.50	0.751	0.694

*красным цветом выделены сценарии угрозы выпадения $CaCO_3$, синим-$CaSO_4$

1.2. Микробиологические критерии выявления зон формирования благоприятных обстановок для хранения МВС

Микробиологические процессы в геологических формациях могут изменять компонентный состав хранимых газовых смесей. При хранении МВС особое значение занимают процессы потребления водорода и образования метана. Их интенсивность зависит от состава микробного сообщества, пластовых условий и доступности компонентов, необходимых для метаболизма микробного сообщества. К основным анаэробным процессам потребления H_2 при его подземном хранении относятся гидрогенотрофный метаногенез, гомоацетогенез и сульфатредукция (Youssef et al., 2009).

Одним из путей потребления метана в анаэробных условиях является его окисление, сопряженное с восстановлением сульфата. Этот процесс может осуществляться консорциумами метанотрофных архей и сульфатредуцирующих бактерий и описывается уравнением:

$$CH_4 + SO_4^{2-} \rightarrow HCO_3^- + HS^- + H_2O \quad (3.1),$$

В данной реакции метан служит донором электронов, а сульфат выступает конечным акцептором электронов. Степень протекания процесса зависит от доступности метана и сульфата, температуры и других условий среды. В центральной части Московской синеклизы сульфатно-натриевые воды нижнещигровского горизонта приурочены к юго-западной зоне. Наличие сульфатов в этих водах создает предпосылки для анаэробного окисления метана и последующей сульфатредукции.

При гидрогенотрофном метаногенезе археи восстанавливают диоксид углерода молекулярным водородом с образованием метана:

$$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O,\ \Delta G^{0'} = -131\ кДж/моль \quad (3.2)$$

Развитию метаногенеза способствуют восстановительные условия среды и ограниченная доступность акцепторов электронов, используемых конкурирующими группами микроорганизмов (Molíková et al., 2021; Filippova et al., 2021). Метаногенез сопровождается выделением значительного количество тепла

(Leonzio, 2016), что может рассматриваться как один из возможных факторов повышения температуры, отмеченного при эксплуатации газохранилища Кетцин в Германии (Strobel et al., 2020).

При гомоацетогенезе водород и диоксид углерода используются для образования ацетата:

$4H_2+2CO_2 \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + 2H_2O$, $\Delta G^{0'} = -95$ кДж/моль (3.3)

Использование общих питательных субстратов обусловливает конкуренцию между гидрогенотрофными метаногенами и гомоацетогенами. Соотношение их активности зависит от пластовых условий и состава конкурирующего микробного сообщества. Образующийся ацетат может служить источником углерода и энергии для других микроорганизмов, в том числе сульфатредуцирующих бактерий. При термодинамически благоприятных условиях возможно также его синтрофное окисление с образованием H_2 и CO_2 (Panfilov, 2016).

Сульфатредуцирующие бактерии окисляют молекулярный водород, используя сульфат-ион и H_2, как акцепторы электронов. Образование сероводорода ухудшает качество газа и повышает риск микробиологически обусловленной коррозии оборудования (Gu, 2019; Thaysen et al., 2021; Anusha et al., 2023):

$4H_2 + SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HS^- + 4H_2O$, $\Delta G^{0'} = -152{,}2$ кДж/моль (3.4)

Сульфатредукция приводит к потреблению хранимого водорода и образованию растворенных сульфидов, соотношение H_2S и HS^- зависит от pH среды (Hemme et al., 2018).

Приведенные значения $\Delta G^{0'}$ характеризуют реакции в стандартных биохимических условиях. В пластовой системе энергетическая выгодность процессов зависит от температуры, давления и представительности нативного микробного сообщества.

Активность метаногенов, гомоацетогенов и сульфатредукторов определяется сочетанием температуры, минерализации, pH и доступности питательных веществ. Существенное значение имеют также свойства пород, состав пластовых флюидов и возможность переноса питательных субстратов в поровом пространстве. Температурные пределы различаются между группами и отдельными видами

микроорганизмов. Для некоторых метаногенных архей экспериментально установлена возможность роста при температуре до 120 °С.

В работе (Thaysen et al., 2021) обобщены данные о влиянии пластовых условий на метаногенные, гомоацетогенные и сульфатредуцирующие микроорганизмы. Представленные диапазоны предельных значений установленных параметров характеризуют изученные виды и штаммы, а также служат ориентиром при оценке условий жизнедеятельности соответствующих групп бактерий (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Оптимальные и критические диапазоны условий окружающей среды для микробного метаболизма на ПХГ (Heinemann et al., 2021; Zeng et al., 2023c)

тип процесса	температура, °С		pH			минерализация, г/дм^3	
	оптим.	макс.	оптим.	миним.	макс.	оптим.	макс.
метаногенез	30-40	122	6,0-7,5	4,5	9,0	<60	200
ацетогенез	20-30	72	6,0-7,5	3,6	10,7	<40	300
сульфатредукция	20-30	113	6,0-7,5	0,8	11,5	<100	240

Минерализация пластовых вод оказывает существенное влияние на активность и состав нативного микробного сообщества. Высокоминерализованные рассолы с содержанием солей более 200-300 г/дм^3 создают экстремальные осмотические условия, требующие специфических адаптаций микроорганизмов, где их метаболическая активность, как правило, снижается по сравнению с оптимальными условиями. Подземные воды, особенно в зоне застойного водообмена, часто характеризуются условиями с крайне низкими концентрациями биогенных элементов – органического углерода, азота и фосфора. Однако анаэробные бактерии способны существовать при низких концентрациях питательного субстрата в замедленном метаболизме.

Окислительно-восстановительные условия определяют, какие типы микробного метаболизма возможны в пласте. Микроорганизмы последовательно используют акцепторы электронов в порядке убывания энергетического выхода реакций (Froelich et al., 1979; Сафарова, 2023). Поэтому в восстановительной обстановке глубоких горизонтов, при отсутствии кислорода и нитратов, преобладают сульфатредукция и метаногенез (Thaysen et al., 2021).

Закачка МВС в пласт изменяет его окислительно-восстановительный баланс и стимулирует развитие гидрогенотрофных микроорганизмов. От того, какие группы микроорганизмов участвуют в процессе, зависит, в какую сторону изменится pH пластовой воды. Гидрогенотрофный метаногенез идет с потреблением H^+ и HCO^{3-}, что приводит к повышению pH (Dopffel et al., 2021; Wu et al., 2024). В случае же ацетогенов производится значительное количество ацетата, который при накоплении может привести к снижению pH, потенциально вызывая эффект «кислотного сбоя»(Ramió-Pujol et al., 2015; Wu et al., 2024).

Реальный сдвиг pH в пласте определяется буферной емкостью пластовой воды, прежде всего ее карбонатной системы. Подщелачивание при метаногенезе и сульфатредукции повышает пересыщение вод по кальциту и тем самым увеличивает вероятность выпадения карбонатов (таблица 3.2). Следовательно, микробное подщелачивание пластовых вод следует рассматривать как дополнительный фактор, сдвигающий карбонатное равновесие в сторону выпадения кальцита. Это особенно важно для нижнещигровского горизонта Касимовского ПХГ, так как пластовые воды данного объекта уже находятся в состоянии, близком к равновесию по кальциту.

Взаимодействие метано-водородных смесей с микробными сообществами подземных резервуаров может приводить к различным сценариям трансформации газового состава. Первый сценарий предполагает преимущественное окисление водорода различными группами водородокисляющих микроорганизмов, что приведет к снижению концентрации водорода в газовой смеси и обогащению ее метаном (Gregory et al., 2019; Thaysen et al., 2021). Второй сценарий связан с гидрогенотрофным метаногенезом, при котором водород и диоксид углерода конвертируются в метан, что также приводит к изменению соотношения H_2/CH_4 в пользу метана (Hellerschmied et al., 2024). Третий сценарий предполагает параллельное окисление как водорода, так и метана в анаэробных условиях, что может приводить к существенным потерям обоих компонентов газовой смеси (Knittel et al., 2009).

В рамках настоящей работы методом газовой хроматографии определялось содержание летучих жирных кислот и низших спиртов в пробах пластовых вод нижнещигровского горизонта Касимовского ПХГ (таблица 3.4). Низкое содержание спиртов ограничивает один из путей поступления легкоусвояемых доноров электронов, однако значительное содержание ацетата (91 мг/дм^3) и других летучих жирных кислот (ЛЖК) (40,5 мг/дм^3) создает органическую основу для метаболизма сульфатредуцирующих и метаногенных микроорганизмов (Филиппова и др., 2021а). ЛЖК считаются основными донорами электронов для сульфатредукторов в пластовых водах нефтегазовых месторождений (Callbeck et al., 2013; Chen et al., 2017).

Ацетат обычно преобладает среди органических анионов пластовых вод (Evamy et al., 1978; Nazina et al., 2021). Поэтому активизация микробной деятельности возможна либо при опреснении пластовых вод, например конденсационными водами, либо при поступлении водорода.

Таблица 3.4 – Результаты газовой хроматографии проб пластовых вод скв. 5, отобранных на Касимовском ПХГ в 2020 г.

Глубина отбора проб, м	Минерализация, г/дм^3	pH	Метанол, мг/дм^3	Σ (С3-С4 *спиртов*), мг/дм^3	Ацетат, мг/дм^3	Σ (С3-С5 ЛЖК), мг/дм^3
815	157,00	7,03	0,7	13,0	91,07	40,5

В рамках настоящей работы выполнено выделение ДНК микробных сообществ накопительных культур, и получены данные о составе микроорганихмов методом высокопроизводительного секвенирования по гену 16S рРНК. В результате в пластовой воде идентифицированы группы бактерий, подтверждающие наличие микробного сообщества морского происхождения. Доминирующие группы микроорганизмов представлены таксонами протеобактериями, активно принимающими участие в цикле серы, в основном сероокисляющими, а также предпочитающими местообитания с повышенной концентрацией NaCl. Так, наиболее представленные группы относятся к морским микроорганизмам (семейство Paracoccaceae и Thioalkalispiraceae).

Таксономический анализ исходной пробы воды выявил группы сульфатредуцирующих бактерий семейств Desulfocapsaceae и Desulfosarcinaceae. Это согласуется со способностью представителей семейства Thioalkalispiraceae к оскислению соединений серы (рисунок 3.4).

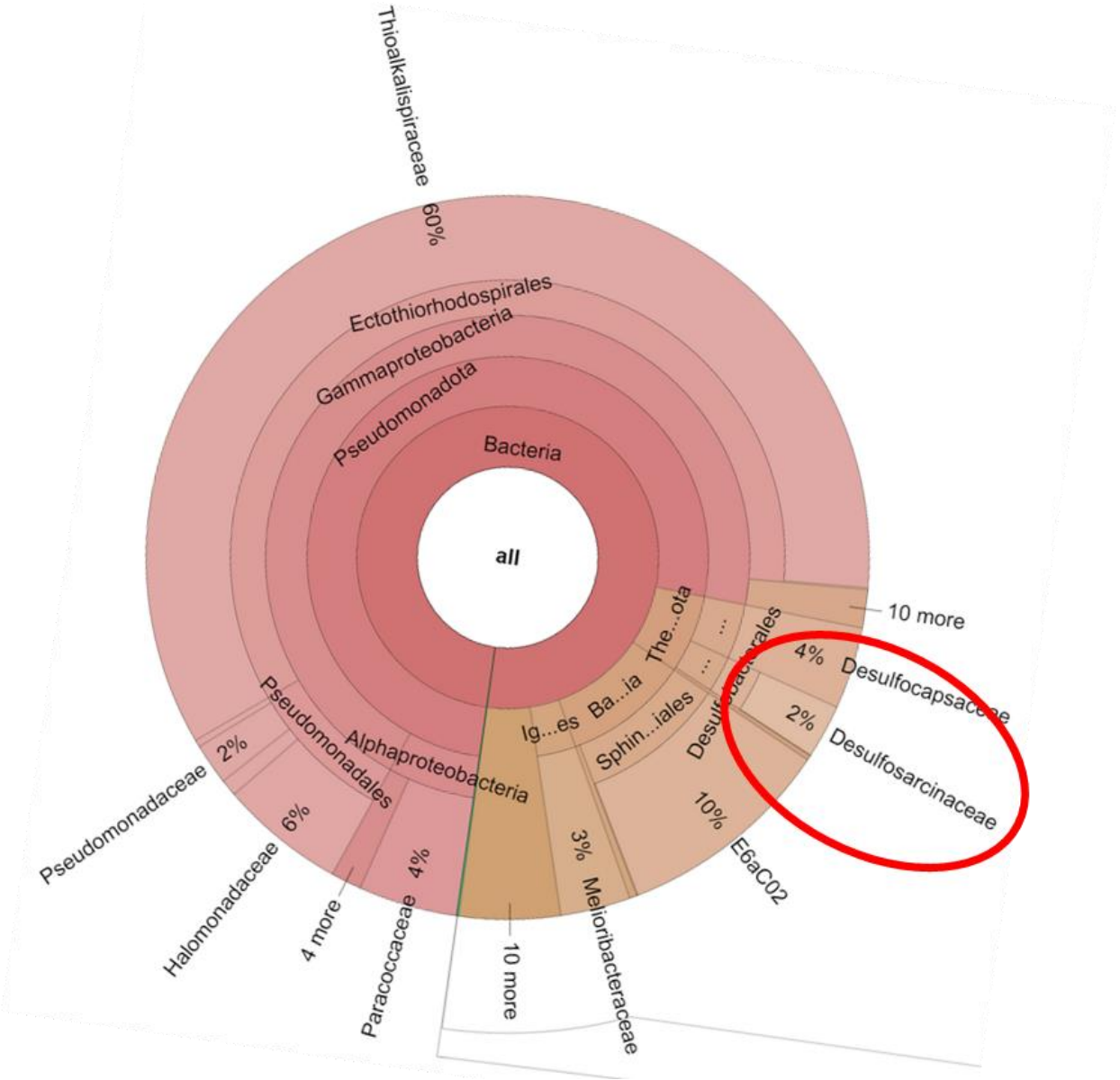


Рисунок 3.4 – Круговые диаграммы Krona, демонстрирующие таксономический состав микробных сообществ. Сульфатредуцирующие группы выделены красным

Пласты, сформировавшиеся в восстановительной обстановке застойных морских бассейнов, изначально обогащены органическим веществом и аутигенным пиритом сингенетического и раннедиагенетического происхождения. Процесс сульфатредукции активизируется именно потому, что сульфаты были «законсервированы» в коллекторе. Ее интенсивность определяется прежде всего

количеством реакционноспособного органического вещества и доступностью железа (Berner, 1984; Wilkin et al., 1996). Образующийся в результате сероводород связывает железо, что приводит к образованию сначала метастабильного моносульфида железа FeS, а затем, в присутствии дополнительной серы или H_2S – пирита FeS_2 (Rickard et al., 2007; Абрамова и др., 2020).

В образцах керна с естественной влажностью после эксперимента обнаружены характерные фрамбоидальные глобулы пирита (рисунок 3.5), которые не фиксировались в образцах до эксперимента и в соответствие с мнением (Habicht et al., 2002) являются прямым маркером его микробного происхождения. Образование фрамбоидального пирита свидетельствует о краткосрочности реакции микробиологической среды на изменение компонентного состава газа. Таким образом, в ходе диссертационного исследования установлено, что при взаимодействии МВС с породой в результате биохимических процессов образуется пирит в виде специфических фрамбоидальных агрегатов микронного размера.

Генерируемый бактериями сульфид связывался с двухвалентным железом (Fe^{2+}), адсорбированным на силанол-активированной поверхности обломочных зерен, с образованием пирита. Рост фрамбоидальных агрегатов непосредственно в зонах межзерновых контактов в сочетании с кристаллизацией галита (NaCl) создал локальное расклинивающее давление, что привело к разуплотнению скелета породы и снижению ее упругих свойств (Godts et al., 2023).

Важным диагностическим признаком генезиса новообразованного пирита в образцах песчаника с естественной влажностью является его фрамбоидальная морфология. Фрамбоиды представляют собой сфероидальные агрегаты, сложенные субмикронными кристаллами кубического FeS_2. Согласно устоявшимся представлениям седиментологии (Wilkin et al., 1997; Rickard, 2019), формирование фрамбоидального пирита в низкотемпературных (< 80 °C) условиях является прямым индикатором активности сульфатредуцирующих бактерий. Водонасыщение, наличие сульфатов и органического вещества способствует метаболической активности сульфатредуцирующих микроорганизмов.

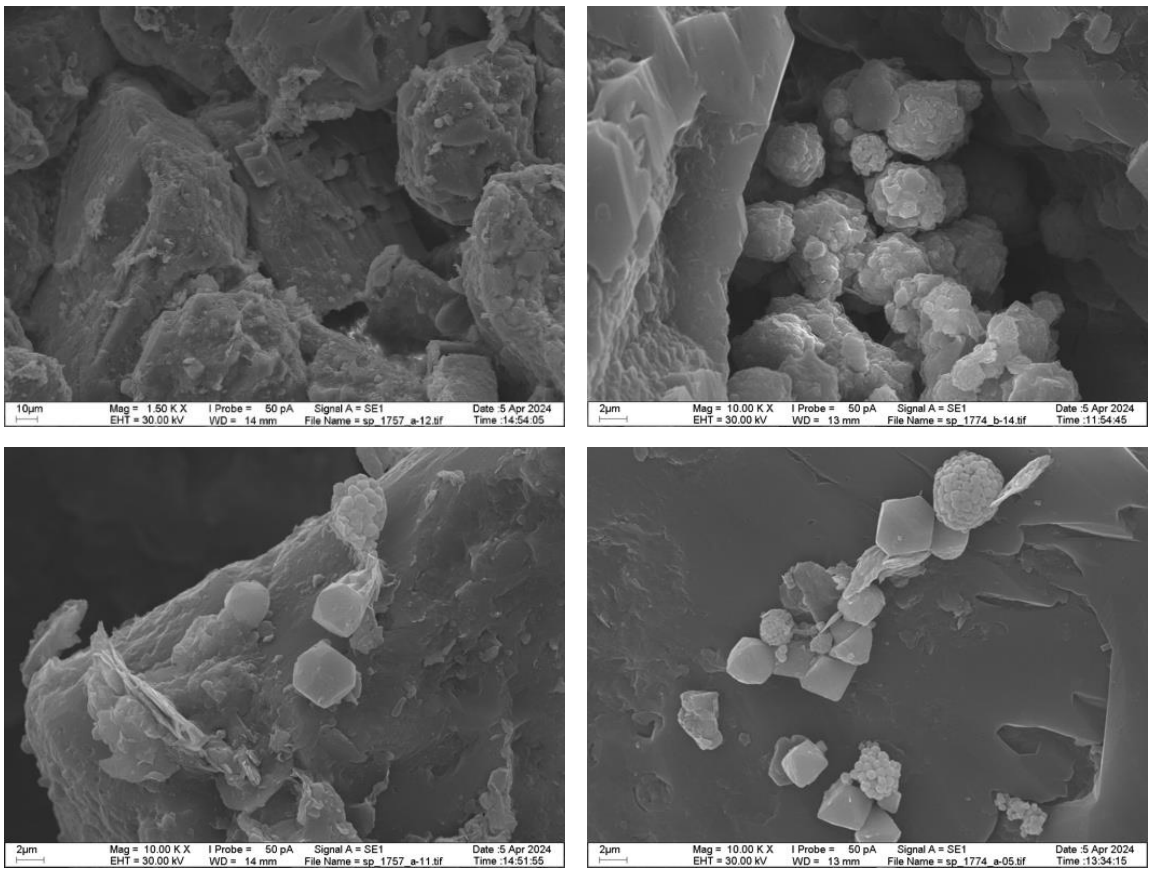


Рисунок 3.5 – Фрамбоидальные глобулы пирита, образовавшиеся в образцах песчаника с естественной влажностью после закачки МВС

Образование пирита после выдержки песчаников в МВС в краткосрочном интервале времени подчеркивает возможность микробного восстановления сульфатов и последующего взаимодействия образующихся сульфидов с железом в результате активации микробиологической популяции.

По данным палеоклиматических реконструкций, аридные условия в раннещигровское временя могли способствовать накоплению соединений Fe^{3+} в глинисто-карбонатном цементе пород. При контакте с МВС возможно восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+}, а при наличии активных сульфатредуцирующих микроорганизмов и доступных сульфатов это способствует образованию H_2S. Взаимодействие растворенных сульфидов с Fe^{2+} может приводить к осаждению сульфидов железа и последующему формированию аутигенного фрамбоидального пирита. Накопление вторичных минералов в поровых каналах может ухудшать ФЕС пласта-коллектора. Данный механизм является важным фактором риска при хранении МВС.

При литофациальном анализе следует учитывать условия накопления и последующего преобразования сульфатных и железосодержащих минералов. Для оценки риска нарастания процессов сульфатредукции важно определять не только исходное содержание сульфатов в отложениях, но и их современную доступность.

Оценка пригодности геологических структур для хранения МВС должна включать изучение состава и активности нативных микробных сообществ, определение доступных питательных субстратов и оценку возможных изменений вмещающих пород и флюидов. К необходимым направлениям исследований относятся экспериментальная оценка и моделирование кинетики микробных процессов в пластовых условиях, а также разработка методов мониторинга микробной активности при эксплуатации подземного хранилища МВС. Высокая минерализация пластовых вод и низкая доступность сульфатов могут ограничивать отдельные процессы потребления водорода. Обоснованный выбор участков для хранения МВС требует совместной интерпретации геологических, геохимических и микробиологических данных.

Выводы

Комплекс геолого-геохимических, палеоклиматических, гидрогеологических и микробиологических критериев выбора потенциального объекта подземного хранения МВС служит основой зонирования изучаемой территории по степени пригодности.

При оценке риска изменения состава закачиваемой смеси и свойств пласта-коллектора предлагается учитывать совокупность следующих признаков:

- низкая представительность сульфатредуцирующих микроорганизмов в составе нативного микробного сообщества;
- высокоминерализованные пластовые воды хлоридно-кальциевого типа с минерализацией $\geq$ 80 г/дм^3 как возможный фактор ограничения микробной активности. При этом важно учитывать риск галитообразования в околоскважинной зоне;

- малая концентрация сульфат-ионов в пластовых водах и значения отношения $rSO_4/rCl \cdot 100\ \% \leq 5\ \%$ как признаки потенциального ограничения сульфатредукции;
- низкое содержание доступных спиртов и органических кислот, способных поддерживать микробные процессы;
- преимущественно кварцевый состав пород-коллекторов, низкое содержание тонкодисперсных частиц и потенциально реакционноспособных минералов, включая карбонаты, сульфаты и сульфиды. При оценке возможных преобразований пород необходимо также учитывать их исходное водонасыщение;

В пластовых водах Касимовского ПХГ выявлены представители семейств сульфатредуцирующих микроорганизмов Desulfocapsaceae и Desulfosarcinaceae. Их присутствие указывает на необходимость оценки риска сульфатредукции при закачке МВС.

Апробация установленных критериев на примере Касимовского ПХГ позволила выделить факторы, потенциально ограничивающие микробную активность и указывающие на относительную устойчивость пород-коллекторов. К ним относятся осадконакопление в условиях мелководного шельфа, аридный климат в период формирования отложений, малая концентрация сульфат-ионов в пластовых водах с рассольной минерализацией, низкая представительность сульфатредуцирующих микроорганизмов в составе нативного микробного сообщества. Это позволяет рассматривать объект потенциально пригодным для хранения МВС с учетом мониторинга геохимической стабильности и геомеханической устойчивости пород-коллекторов.

Таким образом, совместная интерпретация гидрогеологических, литолого-петрофизических и микробиологических данных позволяет выделять зоны с различным потенциальным риском потери водорода, образования сероводорода и изменения фильтрационно-емкостных свойств пород-коллекторов. Это открывает возможность зонирования центральной части Московской синеклизы и составляет основу ***1-ого защищаемого положения.***

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ВОДОНАСЫЩЕННОСТИ ПОРОД НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ ПЕСЧАНИКОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ ЗАКАЧКИ МВС

4.1. Оценка физико-механических характеристик песчаников при хранении МВС

Водород обладает высокой способностью мигрировать в пористой среде и вступать в реакции с породообразующими минералами. В случае хранения МВС в песчаниках, минералогические превращения могут изменить пористую структуру породы, ее устойчивость, а также повлиять на герметичность и емкостной потенциал резервуара. Фактически, окислительно-восстановительные реакции, вызванные закачкой МВС, оказывают прямое влияние на песчаник и направленность реакций растворения/осаждения минералов (Truche et al., 2013; Reitenbach et al., 2015), что, в свою очередь, обусловливает преобразование фильтрационно-емкостных характеристик пород-коллекторов.

Изучение физико-механических характеристик песчаников опирается на данные, полученные ранее в работе (Popov et al., 2024), в которой оценивалось влияние водорода на фильтрационно-емкостные свойства и химический состав пород. В эксперименте давление водорода поддерживалось в интервале 0,6-0,7 МПа, длительность воздействия составляла 7 суток. Существенным обстоятельством является то, что испытания проводились на экстрагированных образцах. В результате водородной обработки пористость песчаников сократилась на 4,6 %, а проницаемость на – 7,9 % относительно исходных значений. Химический состав пород претерпел лишь незначительные изменения. По мнению авторов эксперимента, уменьшение значений пористости и проницаемости связано с потерей структурной целостности порового пространства вследствие снижения механической прочности породы при воздействии водорода. Осталось не ясным влияние времени эксперимента и фактора давления и водонасыщения на возможные результаты. Исследователи подчеркивали необходимость проведения

испытаний с большей продолжительностью воздействия и при заданных термобарических параметрах.

В развитие представлений о трансформации упругих свойств песчаников в настоящем диссертационном исследовании были проведены эксперименты при заданных термобарических условиях для проверки возможности минеральных превращений в присутствии водорода в газовой фазе как для экстрагированных образцов песчаников, так и для образцов с естественной влажностью. Исследование направлено на оценку воздействия водорода на физико-механические характеристики песчаника в условиях естественного хранения водорода совместно с метаном.

Результаты определения скоростей упругих волн показали два противоположных тренда изменения упругих характеристик песчаников (таблица 4.1). В экстрагированных образцах после контакта с МВС скорость распространения продольных волн V_p выросла в среднем на 7 %, скорость распространения поперечных волн V_s – на 8 %, что указывает на уплотнение породы вследствие усиления прочности межзерновых контактов (Сафарова, 2024b). В керне с естественной влажностью действует система «вода – микроорганизмы», в результате влияния которой в породе снизились значения упругих характеристик, где скорость продольных волн V_p после контакта с МВС снизилась в среднем на 8 %, скорость поперечных волн V_s – на 13 % (Сафарова, 2024a) Таким образом, первый тренд (рост V_p и V_s) отражает упрочнение минерального скелета сухой породы. Второй тренд (снижение скоростей, причем V_s падает сильнее V_p) отражает разуплотнение скелета и ослабление межзерновых контактов при участии рыхлосвязанной воды и микробиологических процессов. Примечательно, что целостность ряда образцов керна с естественной влажностью была нарушена. Экспериментально показано, что водонасыщение песчаных коллекторов является определяющим фактором, влияющим на снижение упругих характеристик песчаников. Образцы с естественной влажностью 1758, 1775, 1780, 1781, 1783 и 1789 растрескались после выдержки в МВС, что не позволило проводить дальнейшие испытания.

Сравнение компонентного состава газа в эксперименте до и после свидетельствует о снижении объемной доли водорода с 20 до 13 % (Сафарова, 2025a), что может быть связано с превращением H_2 в CH_4 и H_2S вследствие микробной активности (Thaysen et al., 2021; Hellerschmied et al., 2024) и геохимическим взаимодействием H_2 с породообразующими минералами и рыхлосвязанной водой (Hemme et al., 2018; Абукова и др., 2023b).

Таблица 4.1 – Результаты расчетов упругих характеристик песчаников экстрагированных и с естественной влажностью до/после воздействия МВС

№ обр.	до воздействия МВС						после воздействия МВС					
	V_p, км/с	V_s, км/с	ρ, г/см^3	$E_д$, ГПа	$\mu_д$, д.е.	$G_д$, ГПа	V_p, км/с	V_s, км/с	ρ, г/см^3	$E_д$, ГПа	$\mu_д$, д.е.	$G_д$, ГПа
экстрагированный												
355-2	1,62	0,96	2,52	5,71	0,229	2,32	1,74	1,02	2,62	6,75	0,238	2,73
358-1	2,45	1,58	2,5	14,28	0,144	6,24	2,57	1,69	2.63	16,81	0,119	7,51
361	2,18	1,43	2,52	11,57	0,122	5,15	2,40	1,56	2.6	14,35	0,134	6,33
с естественной влажностью												
1757	1,81	1,15	2,59	7,96	0,162	3,43	1,55	0,95	2,57	5,56	0,199	2,32
1758	1,89	1,25	2,58	8,96	0,111	4,03						
1774	1,83	1,12	2,51	7,56	0,201	3,15	1,62	0,91	2,45	5,15	0,269	2,03
1775	1,14	0,74	2,47	3,07	0,136	1,35						
1780	1,28	0,85	2,54	4,06	0,106	1,84						
1781	2,28	1,40	2,55	11,97	0,197	5,00						
1783	1,07	0,67	2,53	2,67	0,178	1,14						
1784	1,21	0,7	2,56	3,13	0,248	1,25	1,17	0,66	2,52	2,78	0,267	1,10
1789	1,35	0,88	2,55	4,47	0,131	1,97						
1790	1,79	1,20	2,45	7,70	0,092	3,53	1,75	1,16	2,37	7,07	0,108	3,19

На акустические скорости горных пород влияют различные факторы, включая тип горной породы, минеральный состав, текстура и структура, а также размер и форма зерен, плотность, пористость, анизотропия, водонасыщение, давление, температура, степень выветрелости и микротрещиноватости (Thiyagarajan et al., 2025).

При закачке МВС под давлением экстрагированный песчаник испытывает механическое воздействие. В отсутствие рыхлосвязанной воды и микроорганизмов изменения его свойств определяются физическими процессами (Si et al., 2016). После выдержки в МВС под давлением 8 МПа динамические модули Юнга $E_д$ и

сдвига $G_д$ выросли у всех экстрагированных образцов в среднем на 20 %, а плотность ρ − на 3-5 %. Рост жесткости объясняется закрытием части микротрещин и пор, а также переупаковкой зерен с увеличением площади межзерновых контактов (Ahrens et al., 2018; Zhou et al., 2025). Необратимость этих изменений связана с разрушением зерен на контактах и уплотнением глинистого цемента. Небольшой разброс $\mu_д$ между образцами отражает различия в исходной трещиноватости и распределении глинистого материала.

Химический вклад в изменение упругих свойств экстрагированных образцов весьма мал. В отсутствие рыхлосвязанной воды ионный перенос невозможен, поэтому карбонатный цемент не растворяется и остается инертным по отношению к МВС. Следовательно, рост упругих характеристик экстрагированного песчаника целиком обусловлен механическим фактором. Закачка МВС действует как фактор давления, уплотняющий минеральный каркас, а улучшение упругих свойств носит кажущийся характер, и отражает закрытие микротрещин и переупаковку зерен, а не упрочнение цемента (Добрынин и др., 2004).

В отличие от экстрагированного песчаника, у всех исследованных образцов с естественной влажностью упругие характеристики после воздействия МВС снизились вследствие ослабления межзерновых контактов. Из таблицы 4.1 следует, что динамический модуль Юнга $E_д$ экстрагированного образца керна после воздействия МВС увеличивается (в среднем на 20 %), а у керна с естественной влажностью уменьшается (в среднем на 20 %).

Значения коэффициента Пуассона $\mu_д$ керна с естественной влажностью выросли во всех образцах (рисунок 4.2), что обусловлено потерей сдвиговой жесткости.

В песчаниках с естественной влажностью вода присутствует в виде пленок на поверхности зерен и в мелких порах, удерживаемая капиллярными силами. Адсорбированная вода снижает поверхностную энергию кварца и цемента (эффект Ребиндера) и способствует росту микротрещин (Baud et al., 2000).

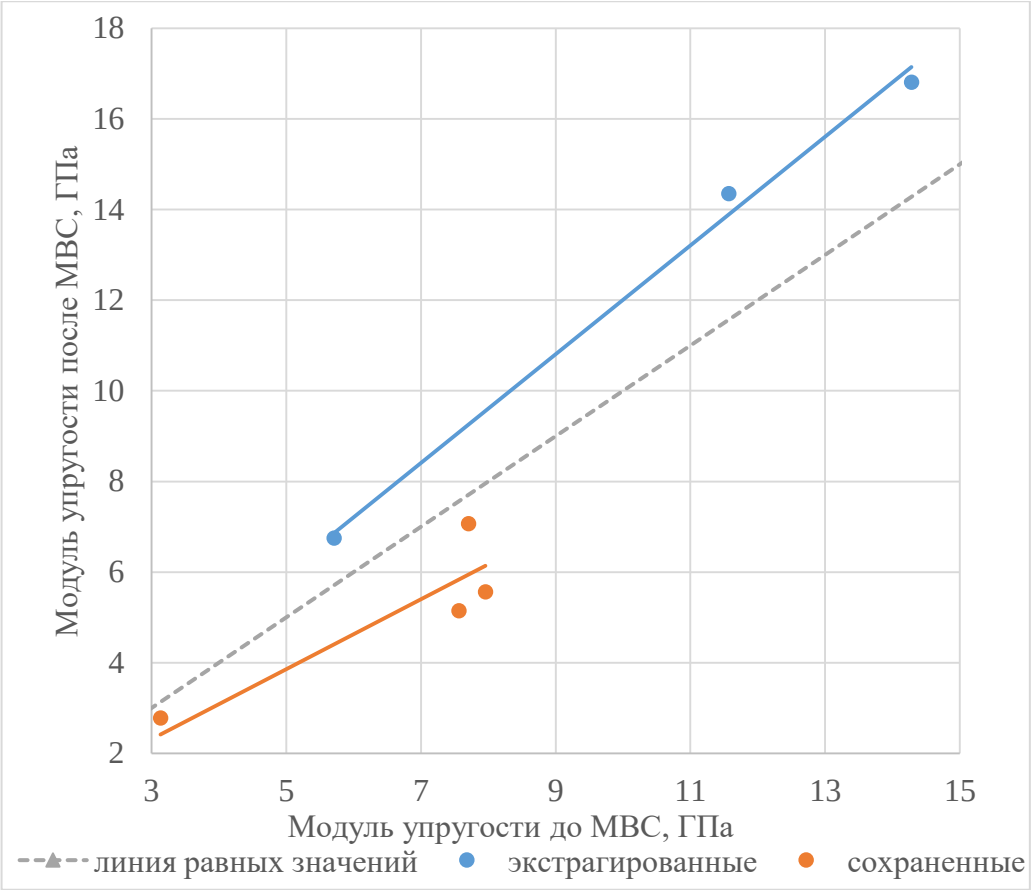


Рисунок 4.1 – Соотношение значений модулей упругости до/после выдержки в МВС

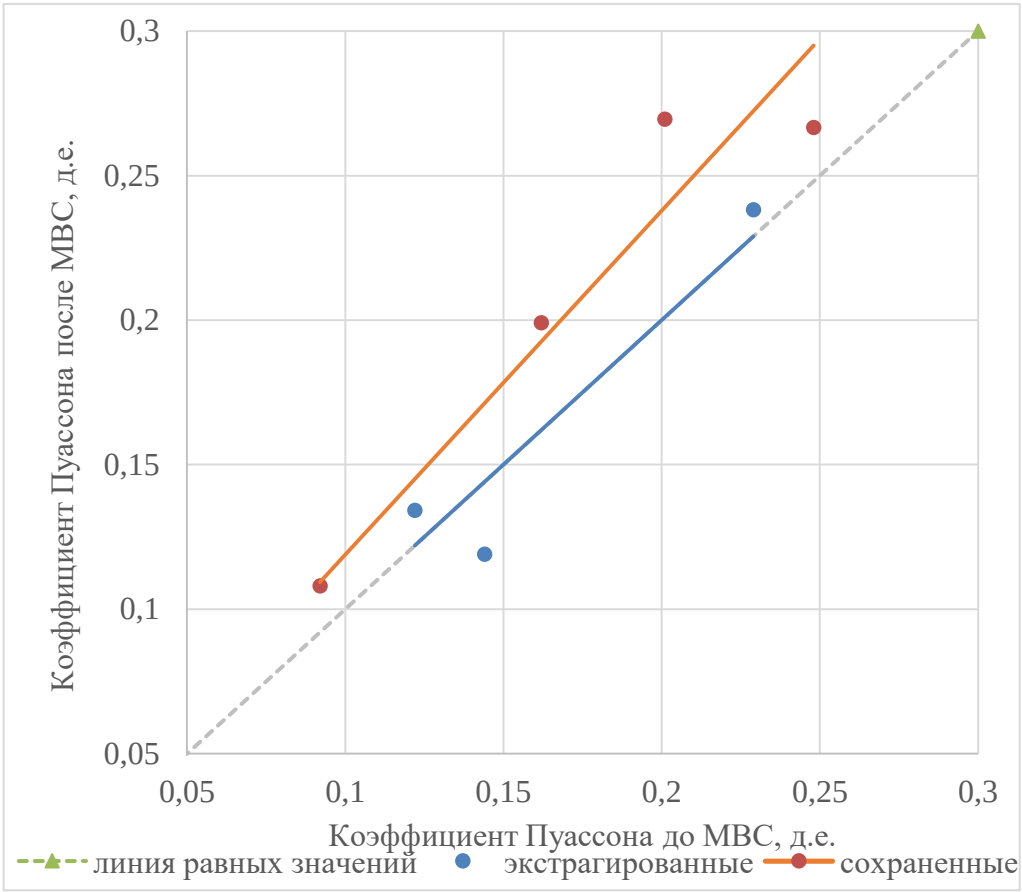


Рисунок 4.2 – Соотношение значений коэффициента Пуассона до/после выдержки в МВС

Дополнительный вклад вносит микробиологической активность. Продукты метаболизма могут частично растворять карбонатный цемент, а биопленки, заполняющие поры, снижают жесткость породы. Скорость поперечных волн снизилась сильнее, чем продольных, поэтому коэффициент Пуассона $\mu_д$ вырос, что указывает на преимущественное снижение сдвиговой жесткости вследствие ослабления структурных связей на межзерновых контактах.

При закачке газа в частично заполненное водой поровое пространство давление распределяется неравномерно. Возникающие локальные градиенты порового давления могут приводить к микрорастрескиванию породы. Снижение плотности в среднем на 2 % согласуется с разуплотнением структуры за счет раскрытия микротрещин и/или частичного вытеснения рыхлосвязанной воды газом. Полученные результаты позволяют предположить, что в водонасыщенных пластах-коллекторах закачка МВС может приводить к снижению упругих и прочностных характеристик песчаников, степень которого в пластовых условиях будет зависеть от горного давления, которое ограничивает раскрытие трещин.

Модуль сдвига $G_д$ экстрагированного керна после воздействия МВС увеличился в среднем на 20 %, а у керна с естественной влажностью уменьшился в среднем на 22 % (рисунок 4.3). Снижение $G_д$ в образцах с естественной влажностью связано с ослаблением минерального каркаса песчаников, где рыхлосвязанная вода и продукты микробного метаболизма снижают структурные связи на межзерновых контактах.

Кроме того, водород может служить донором электронов для железоредуцирующих микроорганизмов. Восстановление трехвалентного железа Fe^{3+} в оксидах железа FeO и глинистом цементе ведет к дополнительному ослаблению контактов между зернами кварца. Стоит отметить, что абиотическое восстановление этих минералов водородом при низких температурах кинетически затруднено.

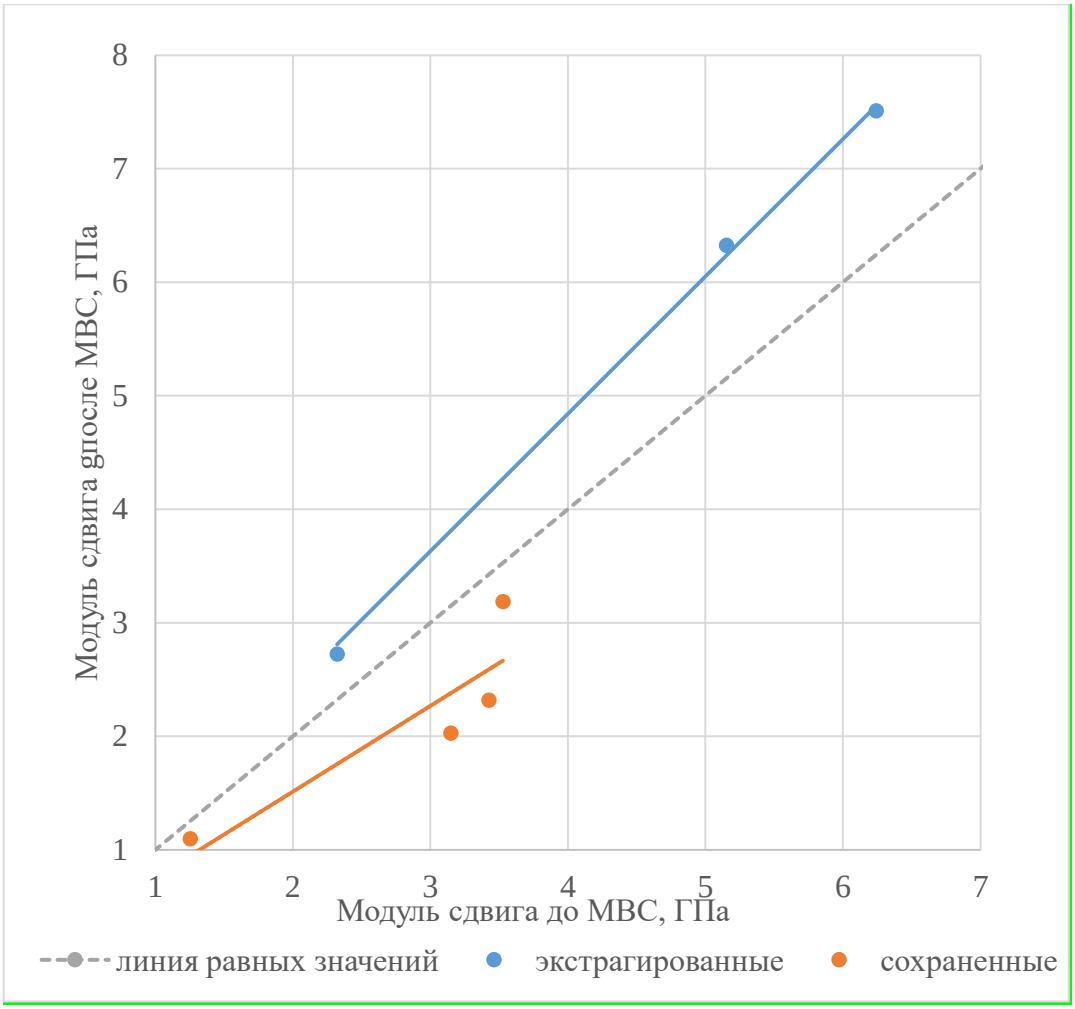


Рисунок 4.3 – Соотношение значений модулей сдвига до/после выдержки в МВС

В экстрагированных образцах песчаников под воздействием МВС преобладает процесс уплотнения породы. Разрушение зерен способствует их переупаковке, поэтому структурный каркас песчаников становится плотнее и жестче. Это согласуется с экспериментальными данными, полученными в работе (Popov et al., 2024), где также наблюдалось снижение пористости и проницаемости, росли плотность и модуль Юнга, а коэффициент Пуассона практически не менялся. Таким образом, в отсутствие воды воздействие МВС приводит к физико-механическому уплотнению породы, что повышает ее жесткость, но снижает пористость и, вероятно, фильтрационный потенциал

В случае образцов песчаника с естественной влажностью на породу оказывает воздействие комплекс "вода + пищевой субстрат (ОК) + бактерии". В условиях, приближенных к пластовым, ведущую роль, по-видимому, имеет биохимическое

воздействие, приводящее к разупрочнению песчаников и снижению их упругих характеристик.

Для песчаников с естественной влажностью на основании их упругих характеристик после выдержки в МВС выполнен расчет распределения средних напряжений с учетом геометрии перфорационных каналов и граничных условий призабойной зоны. Показано, что под воздействием МВС максимальное изменение средних напряжений в сторону увеличения достигает 21 %, причем наиболее нагруженные участки локализуются в верхней и нижней частях перфорационных каналов. Это указывает на то, что в указанных зонах после МВС будет происходить наиболее интенсивное уплотнение породы, вплоть до локального разрушения при превышении пределов прочности (Попов и др., 2026)

В условиях, когда содержание воды в породах околоскважинной зоны близко к остаточному, интенсивность окислительно-восстановительных и микробиологических процессов при контакте с МВС существенно снижается. Это подтверждается результатами исследований экстрагированных образцов, в которых изменения упругих свойств имели механическую природу. В этих условиях МВС не является основным фактором химического разрушения песчаников, и ее вклад в пескование и деградацию призабойной зоны следует рассматривать преимущественно через гидродинамические и механические эффекты (уплотнение каркаса, циклические изменения эффективных напряжений и вынос частиц газовым потоком).

Исключение составляет выпадение солей при испарении остаточной воды в сухой газ. Рост минерализации рассола до насыщения по галиту и капиллярный подток рассола к зоне испарения приводят к локальному накоплению галита в порах. В результате снижаются пористость, проницаемость и приемистость скважины (Miri et al., 2016). Поэтому при циклической эксплуатации, когда осушение призабойной зоны чередуется с ее увлажнением, физико-химические процессы растворения и осаждения солей необходимо учитывать наряду с механическими.

По результатам лабораторных исследований получены ИК-спектры порошковых проб экстрагированных и с естественной влажностью образцов песчаников до и после воздействия МВС (рисунок 4.4-4.5).

Область 900–1200 $см^{-1}$ соответствует асимметричным валентным колебаниям связей Si–O–Si кремнекислородных тетраэдров [SiO_4] кварца, то есть оптическим фононам кристаллической решетки (Сафарова, 2024а). Дублет 780–800 $см^{-1}$ отвечает симметричным валентным колебаниям Si–O, полосы около 695, 515 и 460 $см^{-1}$ – деформационным колебаниям Si–O (Saikia et al., 2008). После воздействия МВС в области 1500–2000 $см^{-1}$ возросло поглощение и появились новые линии.

В экстрагированных образцах после воздействия МВС полоса поглощения 1053 $см^{-1}$ сместилась к 1046 $см^{-1}$, а плечо 1188 $см^{-1}$ – к 1196 $см^{-1}$. Смещение низкочастотной компоненты может быть связано с образованием водородных связей на поверхности зерен и в дефектах структуры (Milekhin et al., 1999). Смещение высокочастотного плеча в область больших волновых чисел может указывать на повышение упорядоченности кремнекислородного каркаса. Данные изменения следует рассматривать как качественный признак взаимодействия водорода с поверхностью кварца, а не как доказательство перестройки кристаллической решетки.

При температуре эксперимента (24 °C) молекулярный водород не реагирует с бездефектной решеткой кварца. При низких температурах возможно лишь насыщение водородом оборванных связей на уже существующих точечных дефектах с образованием силанольных и гидридных групп (Messina et al., 2007).

Концентрация таких дефектов в природном кварце мала. Этот процесс может проявляться в ИК-спектрах, но не способен существенно изменить упругие модули породы, которые определяются состоянием межзерновых контактов и микротрещин. Восстановление кварца водородом до кремния при условиях эксперимента термодинамически невозможно ($\Delta G° \approx +382$ кДж/моль, константа равновесия порядка 10^{-67}). Абиотическое восстановление Fe^{3+} водородом

установлено лишь при 90-120 °C (Didier et al., 2012), при 24 °C его вклад будет пренебрежимо мал.

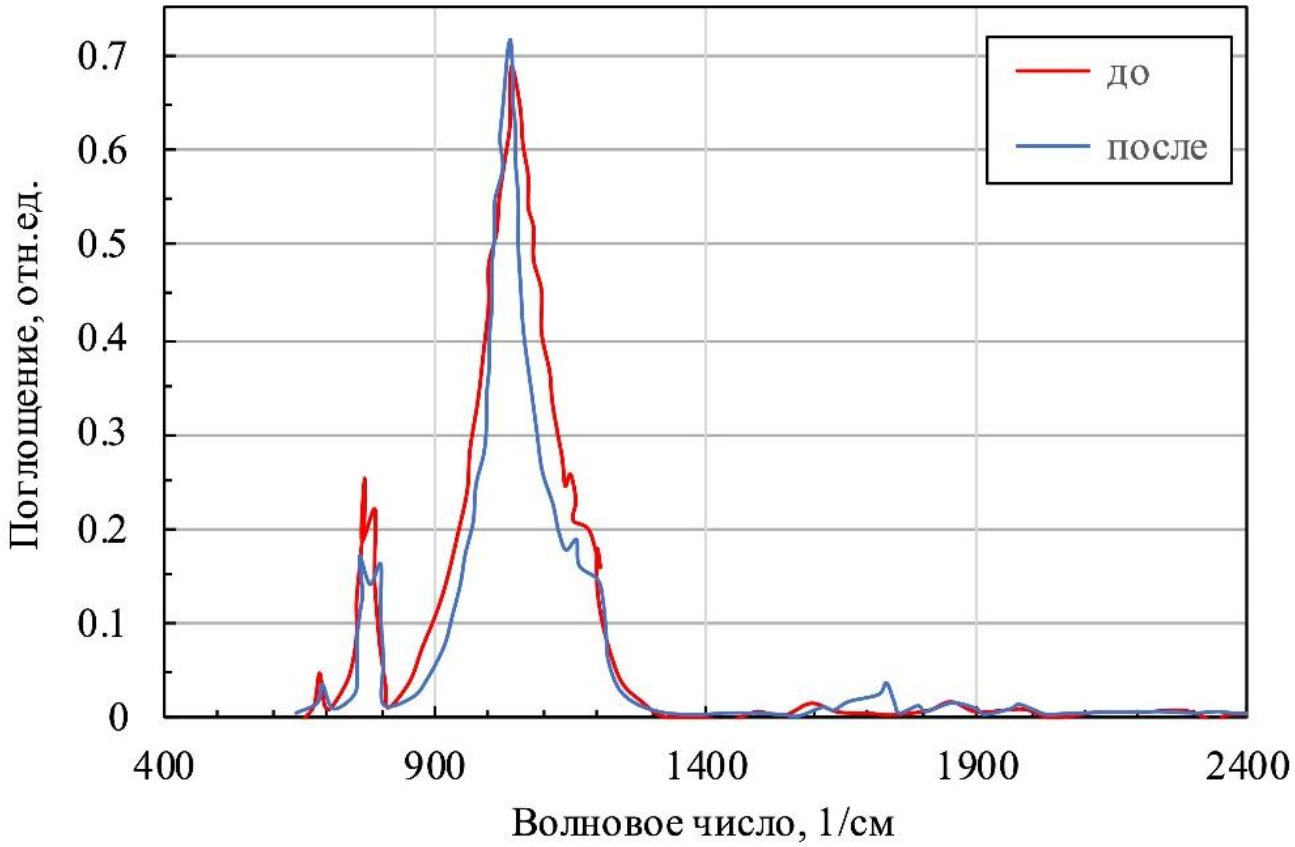


Рисунок 4.4 – Результаты ИК-спектроскопии экстрагированного песчаника

Следовательно, рост упругих модулей экстрагированных образцов обусловлен главным образом механическим уплотнением минерального каркаса. Не исключено, что адсорбция водорода на поверхности зерен, прежде всего на глинистом материале (Didier et al., 2012), дополнительно снижает поверхностную энергию и прочность межзерновых контактов (адсорбционное понижение прочности, эффект Ребиндера). Это может облегчать проскальзывание и переупаковку зерен под давлением. В результате увеличивается площадь межзерновых контактов, растут плотность и динамические модули при практически неизменном коэффициенте Пуассона. Такой тренд согласуется с результатами (Попов и др., 2020; Popov et al., 2024).

Опыты на экстрагированном керне позволяют оценить влияние давления газа в отсутствие воды, но не учитывают микробиологические и гидрохимические

процессы. Поэтому на следующем этапе изучен керн с естественной влажностью, близкой к пластовой.

В работе (Абукова и др., 2021а) при изучении воздействия внешних термобарических нагрузок на глинистые породы допускается реакция оксида кремния с водородом с образованием кремния и воды:

$$2H_2 + SiO_2 = Si + 2H_2O \quad (4.1)$$

Однако при условиях настоящего эксперимента (24 °С, 8 МПа) эта реакция термодинамически невозможна, поэтому изменения ИК-спектров образцов с естественной влажностью рассматриваются без ее привлечения.

В ИК-спектрах образцов с естественной влажностью после воздействия МВС снизилась оптическая плотность как в области фононного поглощения кварца (800–1200 $см^{-1}$), так и в полосе деформационных колебаний (500–800 $см^{-1}$) (рисунок 4.5). Снижение относительной интенсивности полосы около 800 $см^{-1}$ может указывать на уменьшение степени кристалличности кремнезема (Saikia et al., 2008). Равномерное снижение поглощения по всем полосам кварца может также отражать уменьшение доли кварца в анализируемой пробе вследствие ее разбавления галитом, который не поглощает в среднем ИК-диапазоне (рисунок 4.6). Наряду с ослаблением межзерновых контактов эти изменения согласуются со снижением упругих характеристик образцов с естественной влажностью.

В диапазоне спектральной области 900-1200 $см^{-1}$ наблюдается широкая полоса поглощения, которая может быть обусловлена колебаниями связей Si-O-Si кремнекислородного каркаса.

Химическое взаимодействие кварца с рыхлосвязанной водой выражается в образовании концевых силанольных групп по реакциям:

$$Si^+ + H - O - H \leftrightarrow Si - OH^- + H^+ \quad (4.2)$$

$$Si - O + H - O - H \leftrightarrow Si - OH + OH^- \quad (4.3)$$

Силанольные группы ведут себя как слабые кислоты, при pH выше точки нулевого заряда кварца они частично депротонируются (Tang et al., 2021), что приводит к подкислению рыхлосвязанной воды у поверхности кварца.

Поверхность кварца приобретает отрицательный заряд и адсорбирует катионы Fe^{2+} и Na^{+} из раствора (Yang et al., 2006):

$$Si - OH \leftrightarrow Si - O^{-} + H^{+} \quad (4.4)$$

В щелочной среде гидролиз силоксановых связей ускоряется, и часть кремнезема может переходить в раствор. Чем более щелочная среда, тем больше гидроксильных ионов доступно для реакции со связями кремнекислородного каркаса:

$$Si - O - Si + OH^{-} \leftrightarrow Si - O^{-} + Si - OH^{-} \quad (4.5)$$

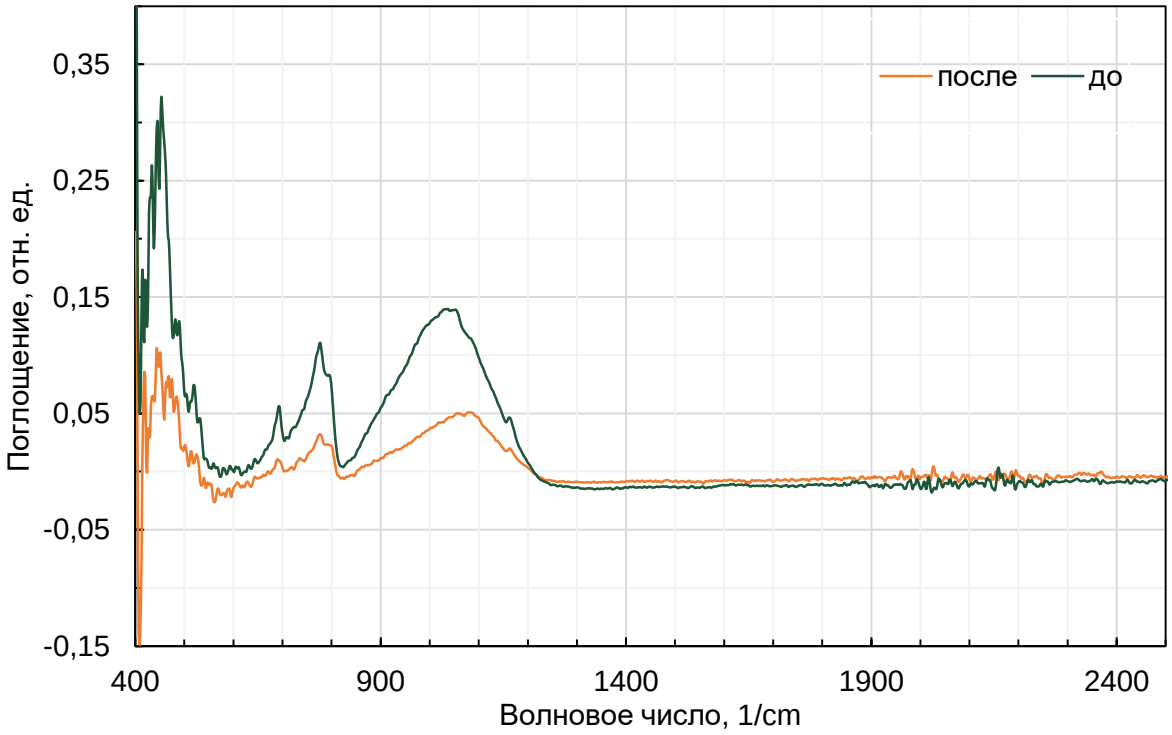


Рисунок 4.5 – Результаты ИК-спектроскопии образца песчаника с естественной влажностью

Образующиеся силанольные группы далее депротонируются по реакции, как указано в уравнении 4.4.

Измерения скоростей продольных и поперечных волн позволяют сделать вывод об изменении физических свойств образцов. В керне с естественной влажностью снижение упругих характеристик согласуется с гидрохимическими и микробиологическими процессами на межзерновых контактах. По данным (Liu et al., 2022), хранение водорода приводило к уменьшению размеров частиц, что

авторы связывают с диффузией H_2, обладающего высокой восстановительной активностью, и образованием новых химических соединений.

В экстрагированных образцах сопротивление росту трещин определяется прежде всего прочностью связи Si–O. В образцах с естественной влажностью поверхность обломочных зерен кварца гидратируется с образованием силанольных групп (Si–OH) в результате гидролиза поверхностных силоксановых мостиков (Si–O–Si). Скорость коррозионного растрескивания под напряжением при этом возрастает с увеличением концентрации OH^- в рыхлосвязанной воде (Atkinson, 1984).

В отличие от электронейтральной дегидратированной силоксановой поверхности (Si–O–Si), гидратированная поверхность кварца в образцах с естественной влажностью заряжена отрицательно за счет депротонирования силанольных групп (реакция 4.4), что обеспечивает высокую адсорбционную способность по отношению к катионам Fe^{2+} и Na^+. В экстрагированном керне водная фаза отсутствует, поэтому гидратации поверхности и электростатического взаимодействия с катионами раствора не происходит.

В образцах песчаников с естественной влажностью водород инициирует геохимические процессы, принципиально отличающиеся от процессов в экстрагированном керне.

Сероводород связывает двухвалентное железо с образованием FeS и далее пирита FeS_2 в поровом пространстве (Rickard et al., 2007). Одновременно испарение рыхлосвязанной воды в сухую газовую фазу приводит к ее концентрированию и выпадению галита (NaCl). После эксперимента в образцах керна с естественной влажностью отмечаются многочисленные участки развития пойкилитового цемента, представленного галитом (рисунок 4.6).

Растворимость кварца при 24 °C невелика (порядка 10 мг/дм^3 SiO_2) (Rimstidt, 1997), поэтому растворение затрагивает прежде всего напряженные межзерновые контакты. Гидролиз связей Si–O–Si облегчает их докритический рост (коррозионное растрескивание под напряжением) (Atkinson, 1984) и снижает прочность водонасыщенного песчаника по сравнению с сухим (Baud et al., 2000).

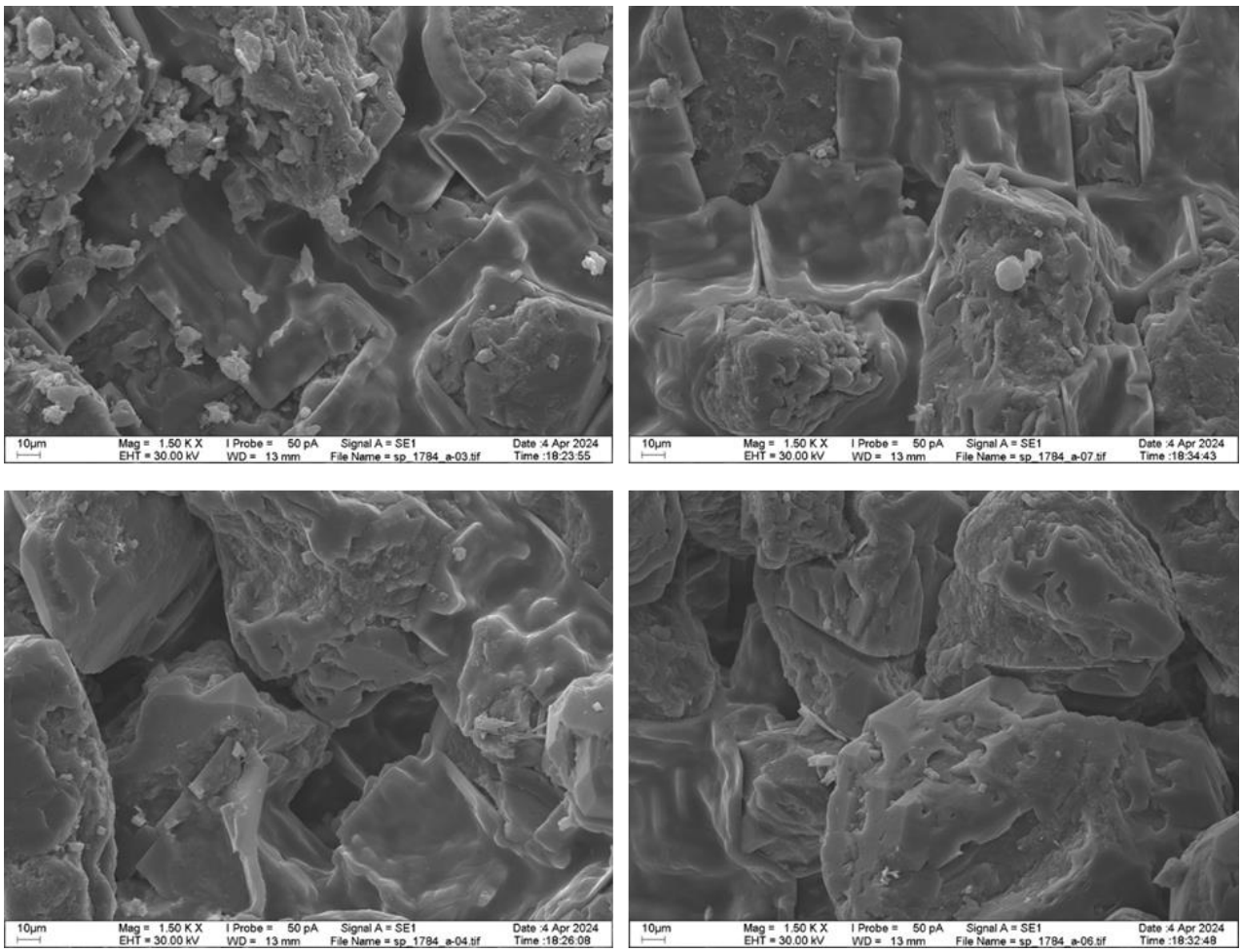


Рисунок 4.6 – Развитие пойкилитового цемента, представленного галитом после закачки МВС

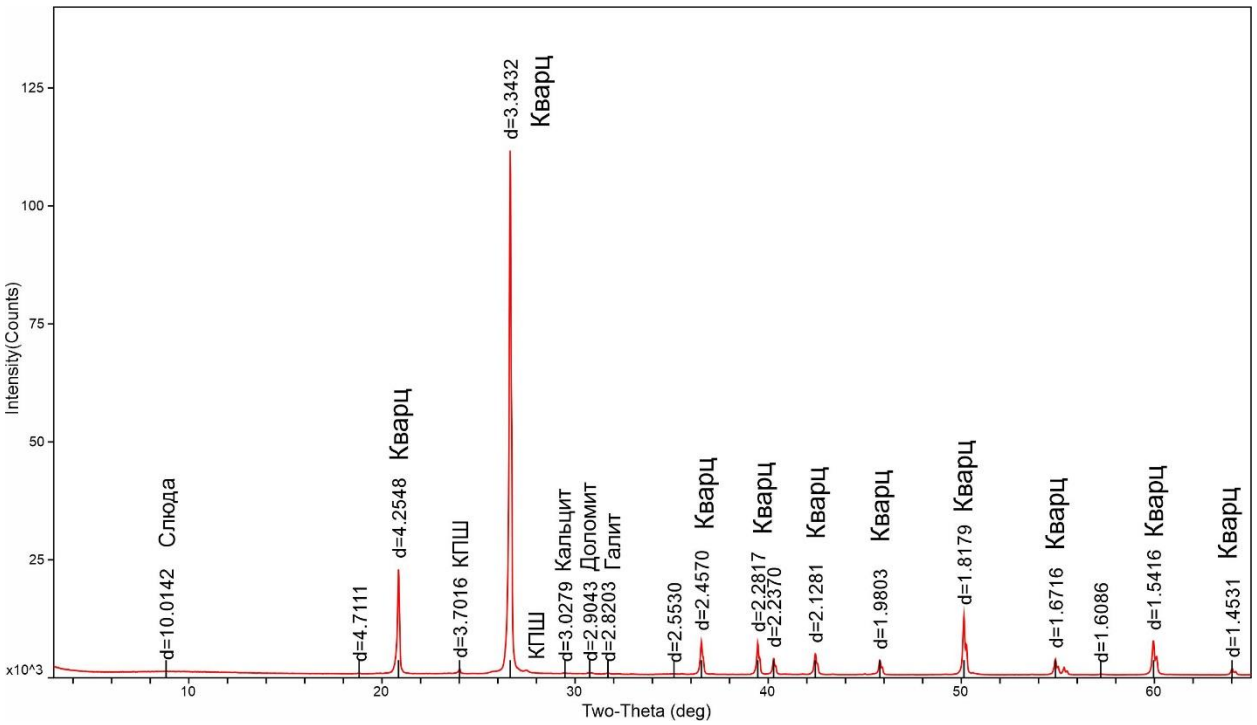
Возникшие изменения в ИК-спектре в фононной области свидетельствуют об изменении состава атомов в кристаллической решетке кремния. Такими являются атомы водорода, которые связываются с атомами кислорода, замещая атомы Si в цепочке Si-O-Si, благодаря более высокой энергии связи H-O (109 ккал/моль), чем Si-O (106 ккал/моль), или образуя химическую связь с кислородом, присутствующим в природных кристаллах кремния в объеме и на поверхности. Химическое связывание атомов водорода с атомами кислорода, кремния, или примесям других атомов, заполнение дефектов структуры, краевых и винтовых дислокаций изменяют упругие характеристики твердого образца, которые проявляются как в ИК-спектрах, так и в скоростях продольных и поперечных колебаний образцов песчаника. Рост кристаллов галита в замкнутом поровом объеме создает давление кристаллизации, которое может превышать прочность цемента на разрыв (Scherer, 1999). Это может сопровождаться образованием

микротрещин, ослаблением связей между обломочными зернами, разуплотнением структурного каркаса и снижением упругих характеристик породы. Рыхлосвязанные воды при этом выступают средой протекания химических и микробиологических процессов, способных изменять свойства пород-коллекторов. К возможным механизмам относятся гидролиз силоксановых связей, микробная сульфатредукция и кристаллизация галита. На рисунке 4.7 представлены рентгеновские дифрактограммы исследованного образца песчаника с естественной влажностью до и после выдержки в МВС. После выдержки выявлены дополнительные дифракционные максимумы, соответствующие галиту (Abukova et al., 2024; Абукова и др., 2025b, 2025a; Сафарова, 2025b).

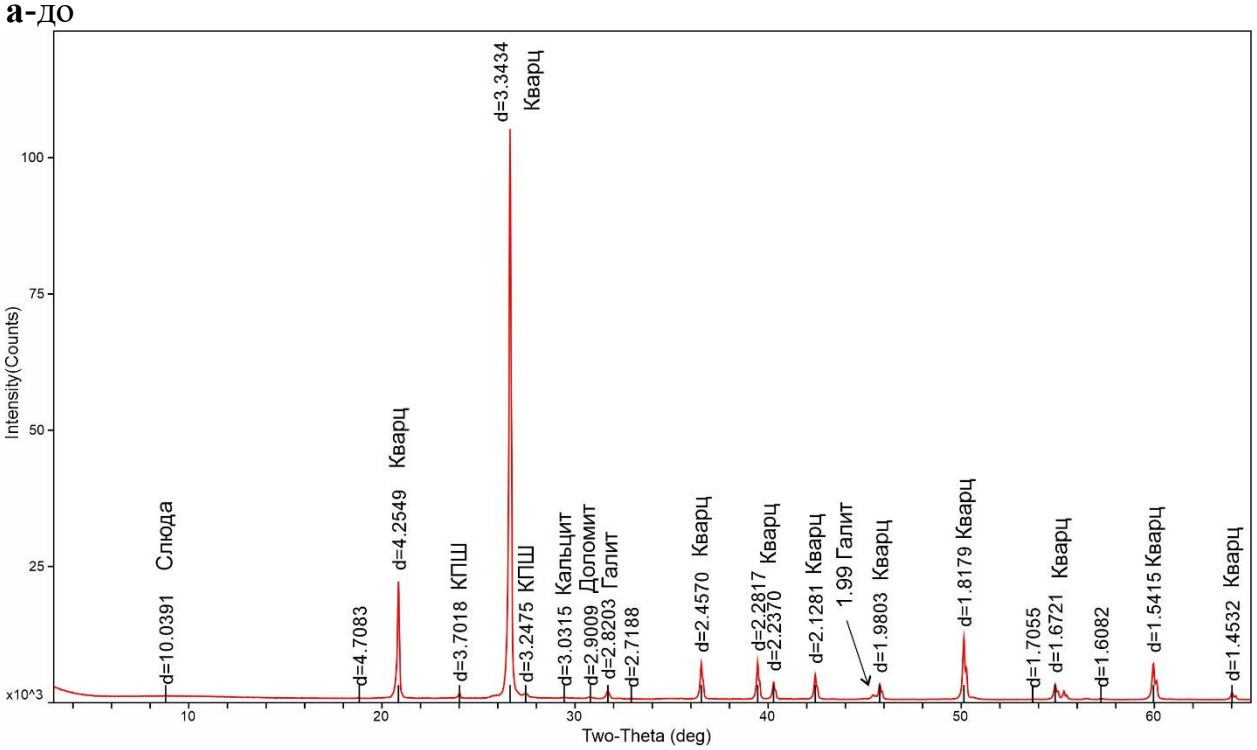
Исходное водонасыщение следует учитывать при интерпретации изменений свойств породы после выдержки в МВС. Одним из возможных механизмов ослабления каркаса песчаника является гидролиз силоксановых связей с образованием силанольных групп и переходом кремния в раствор в форме кремниевой кислоты. Взаимодействие водородосодержащих компонентов с дефектами минеральной структуры породы также может влиять на ее упругие характеристики. Эти изменения установлены как в ИК-спектрах, так и в снижении скоростей распространения упругих волн.

В природных условиях кристаллизация минералов в поровом пространстве может сопровождаться возникновением расклинивающего давления и способствовать образованию микротрещин. Это может приводить к нарушению цементационных связей между обломочными зернами, изменению пористости и снижению упругих характеристик породы. Присутствие рыхлосвязанных вод, их состав и минерализация при этом могут влиять на направленность и интенсивность преобразований пород-коллекторов.

В рамках настоящей диссертационной работы исследованы изменения свойств песчаников после воздействия МВС в заданных термобарических условиях. Разнонаправленные изменения упругих характеристик двух типов керна указывают на существенную роль исходного состояния (водонасыщения) образцов песчаников.



а-до



б-после

Рисунок 4.7 – Рентгеновская дифрактограмма образца песчаника с естественной влажностью (а) до/(б) после выдержки в МВС

В экстрагированных образцах после выдержки в МВС динамические модули Юнга $E_д$ и сдвига $G_д$ возросли в среднем на 20 %, а $\mu_д$ – почти не изменился. Такие изменения могут быть связаны с увеличением жесткости межзерновых контактов. В керне с естественной влажностью, напротив, $E_д$ снизился в среднем на 20 %, $G_д$

– на 22 %, $\mu_д$ возрос на 0,02–0,07 (таблица 4.1). Снижение модулей упругости в песчаниках с естественной влажностью согласуется с ослаблением межзерновых контактов и уменьшением жесткости структурного каркаса породы.

Преобразование песчаников с естественной влажностью может быть связано с растворением кремнезема на контактах зерен и его переотложением в поровом пространстве. Рыхлосвязанные воды создают условия для такого массопереноса, а продукты микробного метаболизма могут ускорять растворение кварца.

Снижение объемной доли H_2 в газовой фазе с 20 до 13% (Сафарова, 2025а) также может быть связано с его микробным потреблением, в том числе при метаногенезе и сульфатредукции.

Полученные результаты указывают на необходимость исследования образцов пород преимущественно естественной влажности. Повышение динамических модулей упругости экстрагированных образцов песчаников невозможно распространять на водонасыщенные породы в пластовых условиях.

Снижение упругих характеристик образцов с естественной влажностью указывает на необходимость учета состава пластовых вод и возможной активности нативного микробного сообщества (Hellerschmied et al., 2024).

Для обоснования проектных решений по ПХВ необходимо исследовать керн с естественной влажностью, учитывать состав пластовых вод и нативной микробиоты, а также оценивать поведение пород при циклическом изменении циклических режимах отбора и закачки МВС.

4.2. Реконструкция условий осадконакопления для уточнения литолого-гидрохимических критериев исследуемых образцов песчаников

Для реконструкции условий осадконакопления и уточнения литолого-гидрохимических критериев исследуемых песчаников нижнещигровского горизонта позднего девона в центральной части Московской синеклизы выполнен анализ расчетных петрохимических модулей (таблица 4.2). Полученные данные

использованы для уточнения генетической типизации песчаников и изучения предпосылок их преобразования при закачке МВС.

Таблица 4.2 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) до/после закачки МВС двух типов образцов: экстрагированный и с естественной влажностью. Содержание основных породообразующих компонентов

№ обр.	Na_2O общ.	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3 общ.	P_2O_5	S общ.	Cl
	значения указаны в %											
экстрагированный												
355-2 до	0,42	0,23	1,89	94,34	0,61	0,38	0,26	0,013	0,51	0,03	0,086	0,23
355-2 после	0,71	0,27	1,9	93,18	0,6	0,45	0,37	0,013	1,07	0,03	0,111	0,23
358-1 до	0,48	0,17	1,98	94,52	0,98	0,32	0,28	0,01	0,56	0,03	0,061	0,26
358-1 после	0,68	0,21	1,98	93,59	0,94	0,36	0,37	0,01	0,99	0,03	0,092	0,26
361 до	0,51	0,11	2,01	94,64	0,73	0,18	0,27	0,011	0,53	0,04	0,234	0,18
361 после	0,69	0,21	2,02	93,57	0,73	0,25	0,36	0,012	1,09	0,04	0,298	0,18
с естественной влажностью												
1757-до	0,42	0,23	1,75	94,88	0,67	0,74	0,26	0,016	0,58	0,03	0,091	0,23
1757-после	1,54	0,27	1,77	92,63	0,64	0,83	0,24	0,015	0,54	0,03	0,086	1,30
1774-до	0,63	0,11	2,21	94,55	1,07	0,08	0,27	0,007	0,42	0,03	0,066	0,41
1774-после	1,49	0,17	2,95	91,92	1,05	0,23	0,26	0,007	0,41	0,03	0,094	1,26
1784-до	0,45	0,14	1,86	94,99	0,70	0,29	0,27	0,010	0,54	0,05	0,319	0,26
1784-после	1,10	0,19	2,06	93,52	0,70	0,37	0,26	0,010	0,51	0,04	0,222	0,93
1789-до	0,85	0,09	2,21	94,78	0,50	0,06	0,39	0,007	0,38	0,02	0,025	0,55
1789-после	1,47	0,11	2,13	93,53	0,47	0,17	0,36	0,007	0,33	0,02	0,039	1,24

На рисунках 4.8-4.9 представлены гистограммы, отражающие преобразование образцов песчаников в результате закачки МВС.

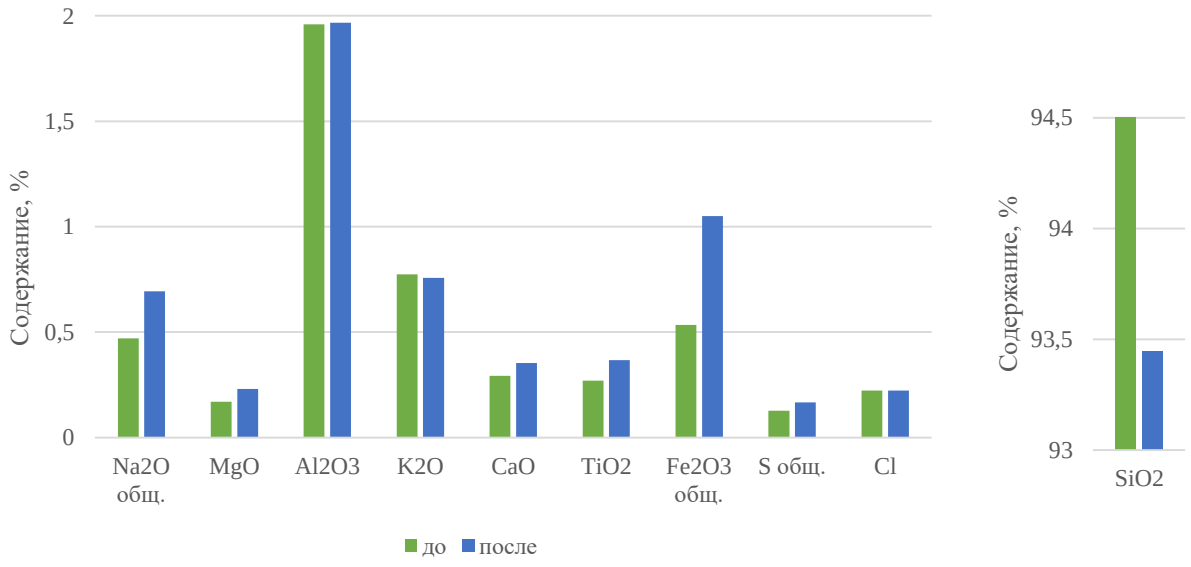


Рисунок 4.8 – Содержание основных породообразующих компонентов в экстрагированных песчаниках до/после закачки МВС

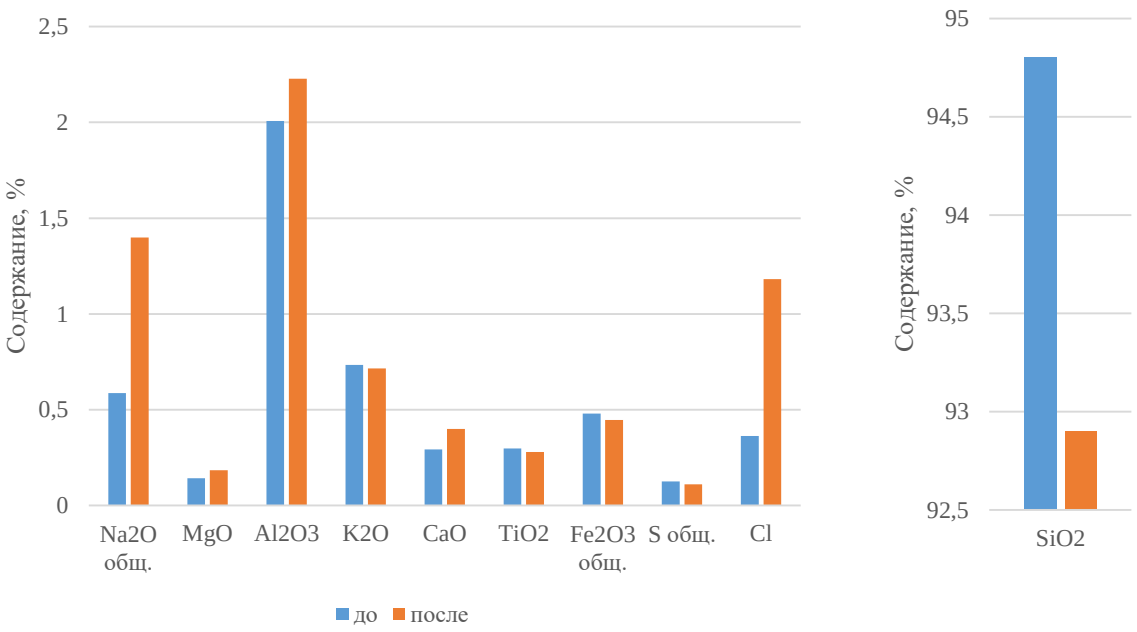


Рисунок 4.9 – Содержание основных породообразующих компонентов в песчаниках с естественной влажностью до/после закачки МВС

Для обработки результатов рентгенофлуоресцентного анализа (таблица 4.2) использовалась классификация, основанная на петрохимических модулях, рассчитанных по методике Я.Э. Юдовича и М.П. Кетрис (Юдович и др., 2008, 2000), и позволяющих оценить степень химической зрелости пород, их устойчивость к гидролизу и выветриванию, а также изменения редокс-условий после закачки МВС (таблица 4.3). Данные модули являются более информативными для установления природы вещества, входящего в состав пород, по сравнению с абсолютными содержаниями компонентов.

Таблица 4.3 – Сопоставление петрохимических модулей до/после закачки МВС двух типов образцов: экстрагированный и с естественной влажностью

МВС	**Гидролизатный ГМ=** (TiO_2+ Al_2O_3+Fe_2O_3 +FeO+MnO) / SiO_2	**Железный ЖМ=** (Fe_2O_3+FeO+MnO)/ (TiO_2+ Al_2O_3)	**Титановый ТМ=** TiO_2 / Al_2O_3	**Натриевый НМ=** NaO / Al_2O_3	**Калиевый КМ=** K_2O / Al_2O_3	**Щелочной ЩМ=** Na_2O / K_2O	**Модуль нормированной щелочности НКМ=** (Na_2O + K_2O) / Al_2O_3
экстрагированный							
до	0.029	0.24	0,14	0.24	0.39	0.61	0.63
после	0.036	0.46	0,19	0.35	0.38	0.95	0.74
с естественной влажностью							
до	0.029	0.22	0,15	0.29	0.37	0.89	0.66
после	0.032	0.19	0,13	0.63	0.32	2.13	0.97

За основу химической классификации осадочных пород Я.Э. Юдовичем и М.П. Кетрис (Юдович и др., 2000) взят гидролизатный модуль ГМ = (Al_2O_3 + TiO_2 + Fe_2O_3 + FeO + MnO) / SiO_2). Он является универсальным для большинства терригенных и кремнистых пород. Чем выше его значение, тем более сильное и глубокое выветривание претерпели исходные породы источников сноса, и чем ниже его значение, тем «чище» осадок от продуктов выветривания, т.е. выше зрелость породы. Гидролизатный модуль (ГМ) показывает степень химической зрелости породы и ее устойчивость к процессам выветривания и гидролиза, по его значениям исследуемые образцы относятся к классу гиперсилитов. Удаленность источников сноса и береговой линии, переработка осадков течениями привели к формированию песчаных тел, сложенных зрелым, хорошо сортированным кварцевым материалом, что характерно для шельфовых песков (Pettijohn et al., 1987). Рост ГМ указывает на увеличение доли щелочных компонентов (K, Na, Ca) по отношению к алюминию и усилению при закачке МВС восстановительных условий среды.

Литохимические модули после воздействия МВС изменились по-разному в экстрагированном керне и в керне с естественной влажностью, что отражает различную природу процессов в образцах двух типов. Условия седиментации и постседиментационные преобразования предопределили необходимость оценки литохимических особенностей пород к техногенному воздействию.

В керне с естественной влажностью наиболее выраженным эффектом является рост натриевого, щелочного и модуля нормированной щелочности, что сопровождается синхронным увеличением содержания хлора. Прирост Na и Cl происходит в мольном отношении, что свидетельствует о кристаллизации галита из рыхлосвязанной воды при ее испарении в газовую фазу. Содержание железа в керне с естественной влажностью сохраняется практически постоянным, а ЖМ снижается незначительно. Это согласуется с перераспределением железа внутри породы без его выноса, в том числе с возможным связыванием Fe^{2+} в сульфиды при участии сульфатредуцирующих бактерий.

В экстрагированных образцах изменения модулей носят иной характер. Содержания Al_2O_3, K_2O и Cl остаются неизменными, а рост гидролизатного и железного модулей определяется увеличением содержаний Fe_2O_3 и TiO_2. Отсутствие прироста хлора указывает на то, что в экстрагированном керне, лишенном рыхлосвязанной воды, процесс галитообразования не развивается. Природа изменений Fe и Ti в экстрагированных образцах требует дальнейшего изучения.

На величину титанового модуля (ТМ) влияют два фактора: содержание титана в материале, поступившем в осадок, и степень механической сортировки осадка, т.е. максимальные значения ТМ характерны для зрелых осадочных пород, таких, как хорошо отсортированные кварцевые песчаники. Высокие значения ТМ будут наблюдаться в прибрежных отложениях, а минимальные – в глубоководных. Вынос титана, зафиксированный в случае образцов песчаников с естественной влажностью, активно происходит в восстановительных условиях.

Показатель интенсивности химического выветривания CIA характеризует соотношение относительно неподвижного алюминия и более подвижных компонентов, содержащих кальций, натрий и калий (Ejeh, 2016). Он рассчитывается по молярным содержаниям оксидов с учетом кальция, связанного только с силикатной составляющей породы.

Интерпретация CIA требует учета исходного состава пород и постседиментационных изменений, включая перераспределение калия (Fedo et al., 1995). Среднее значение CIA исследованных песчаников нижнещигровского горизонта Касимовского ПХГ составляет 52.

Низкий CIA (< 70) указывает на сохранность первичных минералов (полевых шпатов, слюд), которые не подверглись интенсивному разрушению. Это характерно для аридных условий (Nesbitt et al., 1989). Данные CIA потенциально могут предоставить информацию о региональных климатических закономерностях (Wang et al., 2020).

Натриевый (НМ), калиевый (КМ), щелочной (ЩМ) и модуль нормированной щелочности (НКМ) использованы для характеристики состава песчаников и его

изменений после выдержки в МВС. Палеоклиматическую и фациальную интерпретацию этих показателей следует проводить совместно с данными о минеральном составе, строении разреза и постседиментационных преобразованиях. Значения НМ и КМ ≥ 0,1 являются косвенным признаком аридного климата и морской обстановки осадконакопления.

Повышение ЩМ и НКМ после выдержки образцов с естественной влажностью в МВС может отражать увеличение содержания солевых компонентов. Его связь с кристаллизацией галита следует рассматривать с учетом результатов рентгенодифракционного анализа. Рост НКМ служит индикатором засолонения породы (Юдович и др., 2000).

На основе собранных и проанализированных материалов о геологическом строении изучаемой территории составлена схема литофациальной зональности нижнещигровских отложений в пределах южного борта Московской синеклизы (рисунок 4.10). В исследуемой зоне выделены песчано-глинистая фация подводного конуса выноса, песчаная фация отмелей внутрибассейновых поднятий и глинистая фация.

Центральная часть и юго-восточный борт изучаемой области Московской синеклизы могут рассматриваться как участки для дальнейшей оценки пригодности для хранения метано-водородных смесей с учетом их литологических, гидрогеологических, микробиологических и геомеханических характеристик.

Таким образом, изменения петрохимических модулей после выдержки песчаников в метано-водородной смеси характеризуют перераспределение компонентов в исследованных образцах. Рост щелочного модуля в керне с естественной влажностью согласуется с выявленным образованием галита. Такой химический процесс может оказать существенное влияние на структуру песчаников, а также на долговечность и безопасность эксплуатации хранилища при закачке водородсодержащих смесей (Родионова и др., 1995).

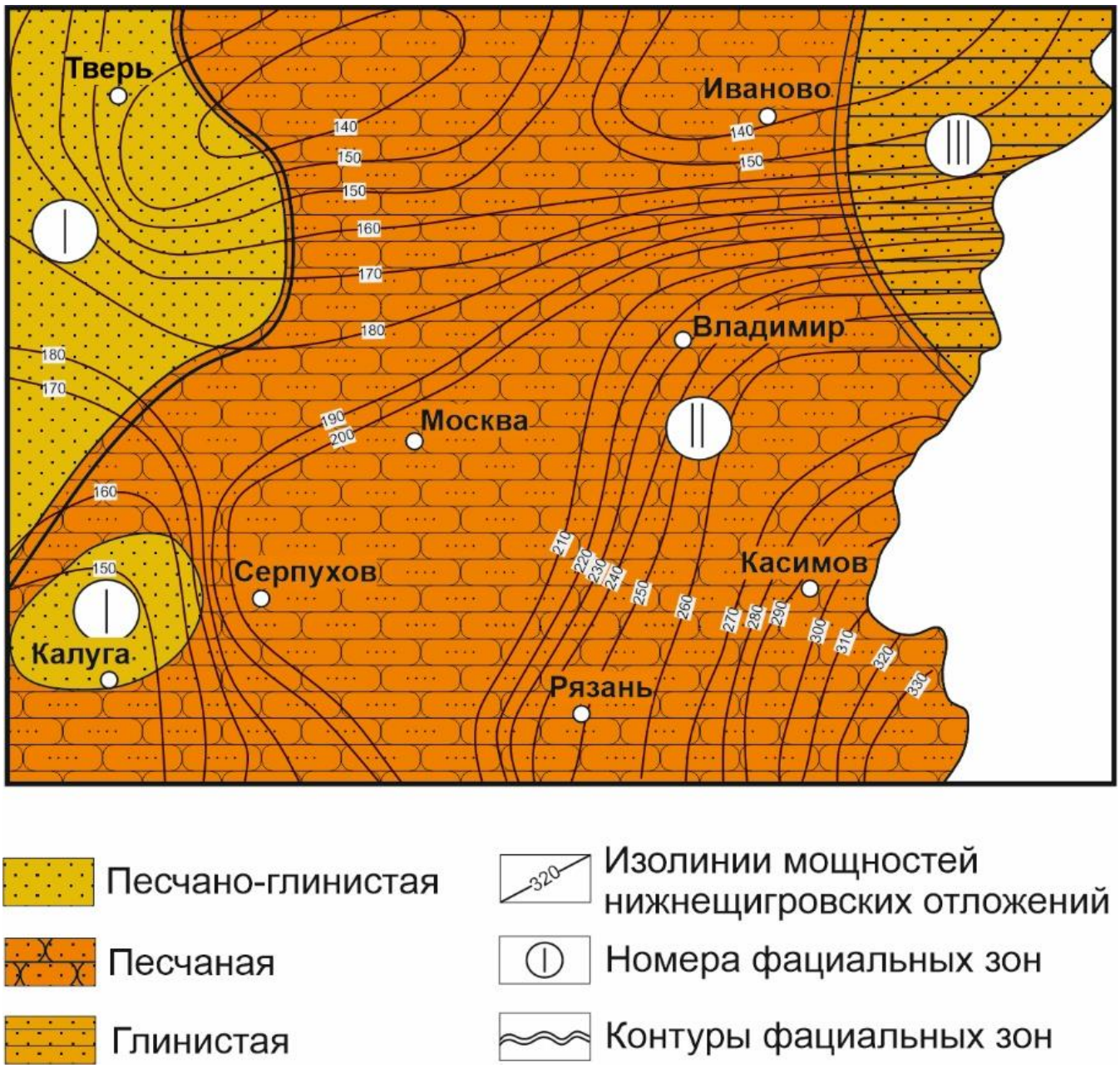


Рисунок 4.10 – Схема литофациальной зональности нижнещигровских отложений в пределах южного борта Московской синеклизы с дополнениями: 1-песчанано-глинистая, 2- песчаная; 3-глинистая (Родионова и др., 1995)

Выводы

Разнонаправленные изменения геолого-физических характеристик экстрагированных песчаников и с естественной влажностью после выдержки в МВС при одинаковых термобарических условиях контролируются исходным

водонасыщением пород, наличием органических компонентов, а также составом и активностью нативного микробного сообщества.

Рост модулей упругости в экстрагированных песчаниках после выдержки в МВС может быть связан с изменением состояния межзерновых контактов и микротрещин. Снижение динамической жесткости песчаников с естественной влажностью на фоне преобразования порового пространства и вторичного минералообразования подтверждается уменьшением значений модулей Юнга и сдвига после выдержки в МВС.

Распределение петрохимических модулей указывает на формирование пород-коллекторов в морских условиях и аридном климате. Рост натриевого, щелочного и натриево-калиевого модулей в песчаниках с естественной влажностью после воздействия МВС в сочетании с повышением содержания Na и Cl согласуется с кристаллизацией галита.

Изменения ИК-спектров в области колебаний кремнекислородного каркаса после выдержки образцов песчаников в МВС свидетельствуют о преобразовании поверхности кварцевых зерен, что связано с гидролизом силоксановых связей (Si–O–Si) и переотложением кремнезема.

Литолого-геохимические особенности пласта-коллектора, унаследованные от палеоклиматических и гидрогеологических условий осадконакопления нижнещигровского горизонта, предопределяют направленность природно-техногенного преобразования коллектора при закачке МВС.

Совместная интерпретация результатов рентгенофазового, литохимического анализа и ИК-спектроскопии, реконструкции условий осадконакопления и лабораторного моделирования позволила установить различия в поведении экстрагированных песчаников и образцов с естественной влажностью. Полученные данные обосновывают необходимость исследования керна с естественной влажностью, состава пластовых вод и нативного микробного сообщества, а также проведения испытаний при циклических нагрузках для прогнозирования степени преобразования пород-коллекторов при хранении МВС. Полученные результаты являются частью обоснования ***1-ого, 2-ого и 3-го защищаемых положений.***

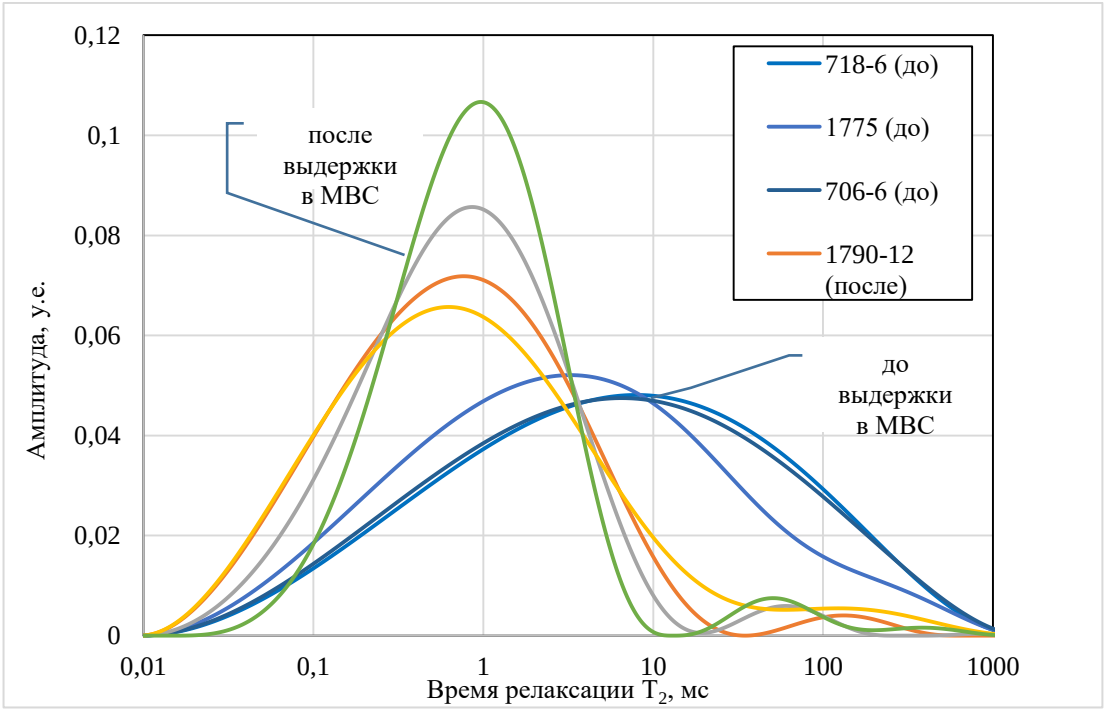
ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ЗАКАЧКИ МВС НА ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ПОРИСТОГО ПРОСТРАНСТВА ПЕСЧАНИКОВ С ЕСТЕСТВЕННОЙ ВЛАЖНОСТЬЮ

В рамках разработки технологий подземного хранения метано-водородных смесей в геологических формациях необходимо оценить степень взаимодействия газа с вмещающими породами. Обоснование возможности закачки МВС в недра сопряжено с необходимостью учета геохимических реакций между водородом и породами-коллекторами и, как следствие, изменения фильтрационно-емкостных (Clark et al., 2025; Сафарова и др., 2026) и механических свойств вмещающей толщи, прежде всего деградацию герметичности покрышек (Смирнова и др., 1969; Zeng et al., 2023c; Абукова и др., 2024).

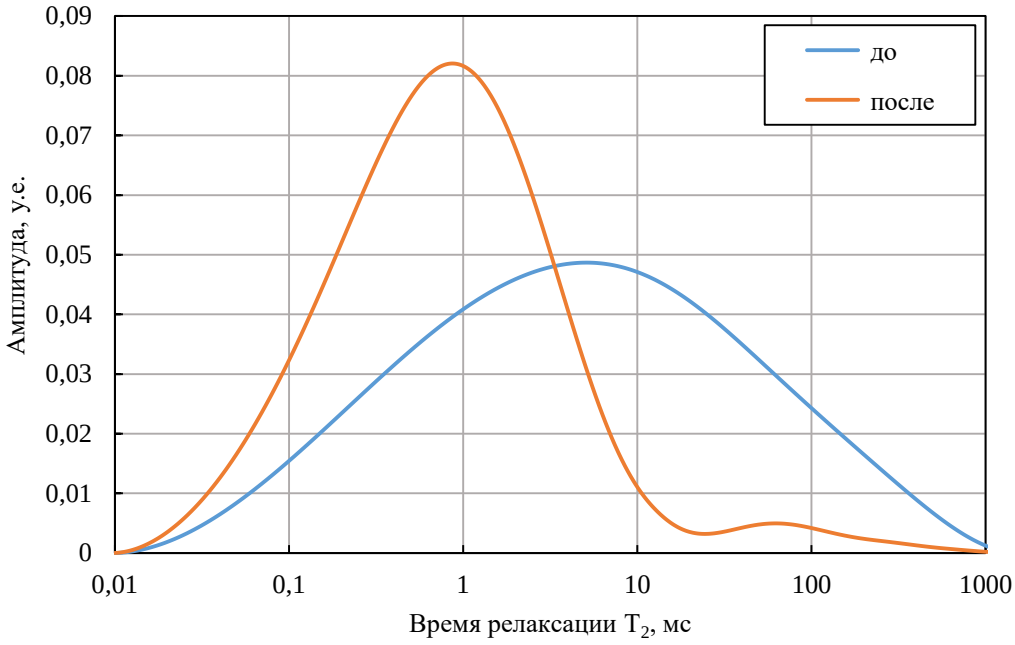
В данной главе изложены результаты экспериментальных исследований преобразования порового пространства песчаников с естественной влажностью при выдержке в метано-водородной смеси в заданных термобарических параметрах, характерных для пластовых условий многих подземных хранилищ газа. Для контроля изменений показателей фильтрационно-емкостных свойств в исследуемой системе использованы методы компьютерной микротомографии, ядерного магнитного резонанса и прямых измерений открытой пористости и абсолютной проницаемости. Весь комплекс аналитических работ проводился для образцов до и после эксперимента. Отличительной особенностью предложенного подхода является применение метода, объединяющего лабораторную рентгеновскую микро-КТ и ЯМР, отдельно применяемые при изучении коллекторов углеводородов, с целью оценки изменений структуры минеральной матрицы песчаников.

На рисунке 5.1 представлены дифференциальные спектры ЯМР до и после выдержки песчаников с естественной влажностью в МВС. Синие сигналы соответствуют исследуемому песчанику до эксперимента, оранжевый, зеленый, серый и красный сигнал – после (рисунок 5.1а). Для удобства оценки трендов изменения спектров ЯМР произведено усреднение кривых для образцов до/после

выдержки в МВС (рисунок 5.1б). Для исходного образца спектр времен релаксации представляет собой широкий асимметричный пик с максимумом T_2=5 мс (ср. амплитуда 0,049 у.е.). Такой вид кривой характерен для песчаников с развитой системой пор и микротрещин (Шумскайте и др., 2016).



а

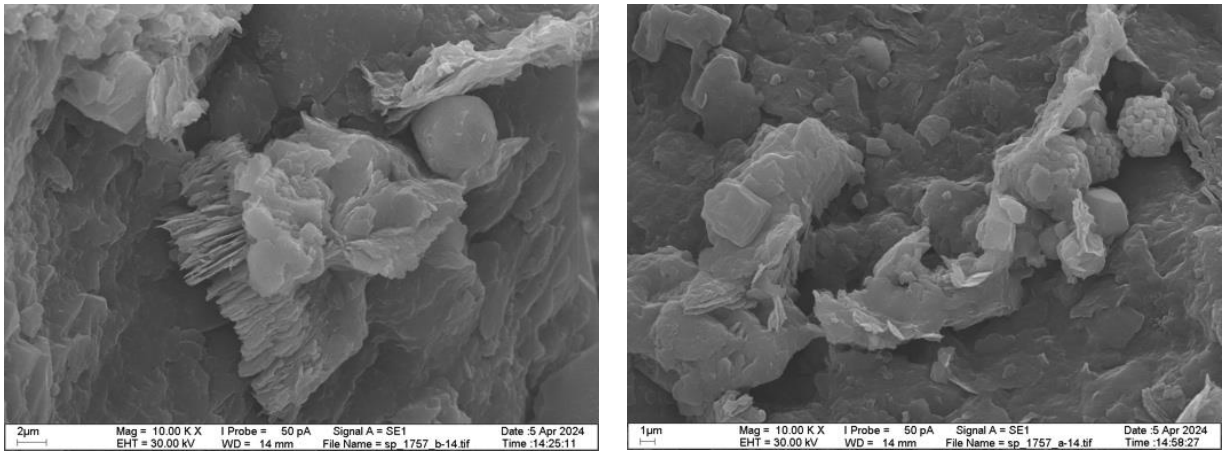


б

Рисунок 5.1 – Спектральное распределение пор по размеру (по времени продольной релаксации T_2), построенное по данным ЯМР: а – для изучаемых образцов до/после выдержки в МВС; б – усредненные значения (Сафарова и др., 2025а; Сафарова, 2026)

После выдержки в МВС максимум спектра смещается до T_2=1 мс (ср. амплитуда 0,085 у.е.). Сдвиг согласуется с перераспределением водной фазы в поровом пространстве, где газ поступает преимущественно в крупные поры (Shi et al., 2026). Это снижает вклад длинновременной компоненты в регистрируемый сигнал. Одновременно возрастает относительный вклад воды, удерживаемой в мелких порах и в виде пленок на поверхности минеральных зерен. В мелких порах отношение площади поверхности к объему выше, поэтому поверхностная релаксация выражена сильнее (Brownstein, 1979; Kleinberg, 1996), что обусловливает смещение максимума распределения T_2 в коротковременную область. В контексте данного исследования этот эффект может быть усилен присутствием в образцах пленочного глинистого тонкочешуйчатого цемента ~1 %, представленного иллит-смешаннослойными минералами (рисунок 5.2).

Известно, что такие минералы обладают развитой удельной поверхностью и специфическими центрами, обеспечивающими дополнительную адсорбцию молекулярного водорода, что фиксируется в виде изменения характеристик ЯМР-релаксации (Edge, 2015; Ziemiański et al., 2022; Wang et al., 2023; Xiao et al., 2024; Clark et al., 2025).



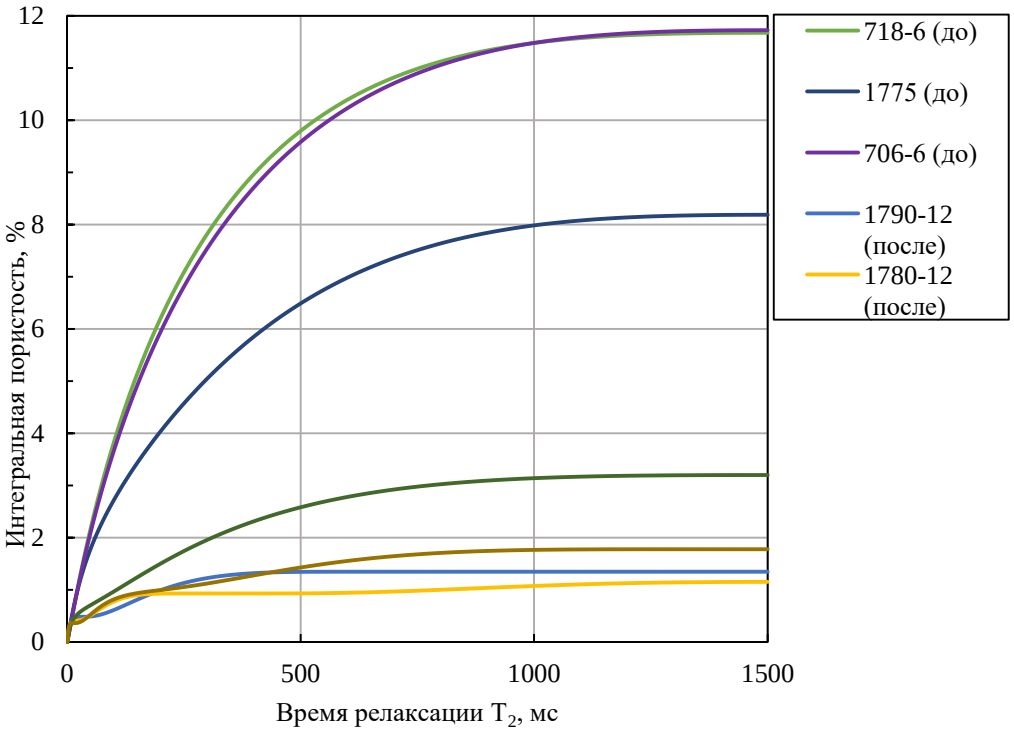
а **б**

Рисунок 5.2 – Изображение СЭМ образца (а) до/ (б) после выдержки в МВС. Иллит-смешанные минералы+(б) фрамбоиды пирита

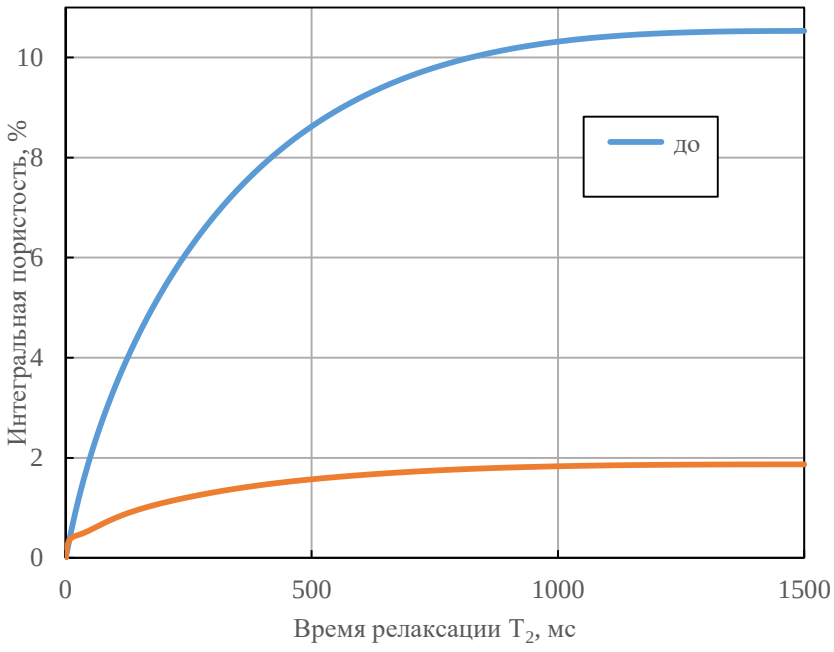
Учитывая, что время релаксации T_2 коррелирует с радиусом пор, сдвиг спектра в короткую область после выдержки в МВС указывает на увеличение объемной доли мелких пор в пустотном пространстве. В результате оценки

характера изменения во времени амплитуды сигнала ЯМР средний размер пор после выдержки стал меньше, удельная поверхность порового пространства возросла.

Интегральный спектр характеризует изменение пористости в зависимости от времени релаксации (рисунок 5.3) и указывает на снижение общей пористости после выдержки песчаников с естественной влажностью в МВС.



а



б

Рисунок 5.3 – Интегральный спектр: а – изучаемых образцов до/после выдержки в МВС; б – усредненные значения

Наблюдаемое выполаживание интегральной кривой в области длинных времен релаксации и стремление амплитуды к нулю свидетельствуют о сокращении доли крупных пор и перераспределении пустотного пространства в сторону микропор или их полной закупорке (Сафарова и др., 2025с). Данный эффект обусловлен комплексным воздействием механической кольматации поровых каналов тонкодисперсными частицами и химической структурной перестройкой минеральной матрицы песчаников, что подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии.

Для подтверждения полученных результатов целесообразно сопоставить данные ЯМР и компьютерной микротомографии. В результате анализа данных микро-КТ для каждого образца до и после эксперимента были построены развертки (серия ортогональных срезов в проекциях XZ, YZ, XY) и выполнена интерпретация срезов микро-КТ в пределах одного увеличенного фрагмента (рисунок 5.4).

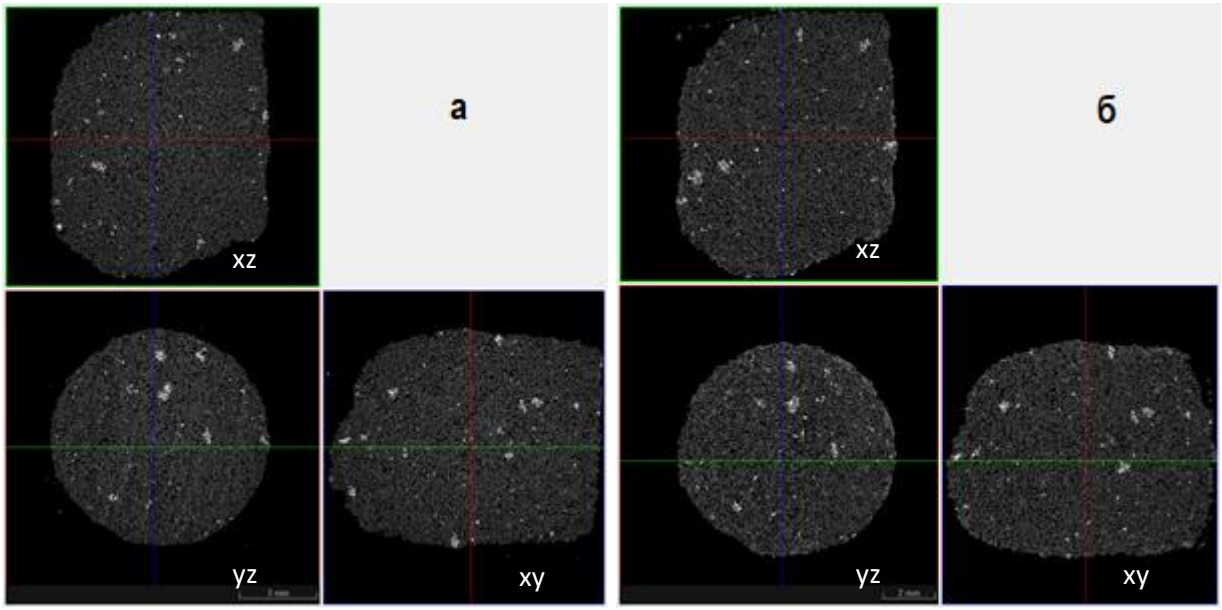


Рисунок 5.4 – Серия ортогональных срезов микро-КТ образца 1758 -12 до (а) и после эксперимента (б) в проекциях XZ, YZ, XY

На срезах микро-КТ выделяются зерна кварца, который является преобладающим компонентом обломочного каркаса (~95 %). Важно, что после выдержки образцов водонасыщенного песчаника опознаются фрамбоидальные глобулы пирита. Кварц характеризуется средней степенью рентгеновской абсорбции и на срезах микро-КТ имеет темно-серый цвет. Также

идентифицированы зерна полевых шпатов, которые благодаря своему составу, характеризуются более высокой, по сравнению с кварцем, рентгеновской абсорбцией, и на срезах микро-КТ имеют серый цвет (рисунок 5.5-5.6).

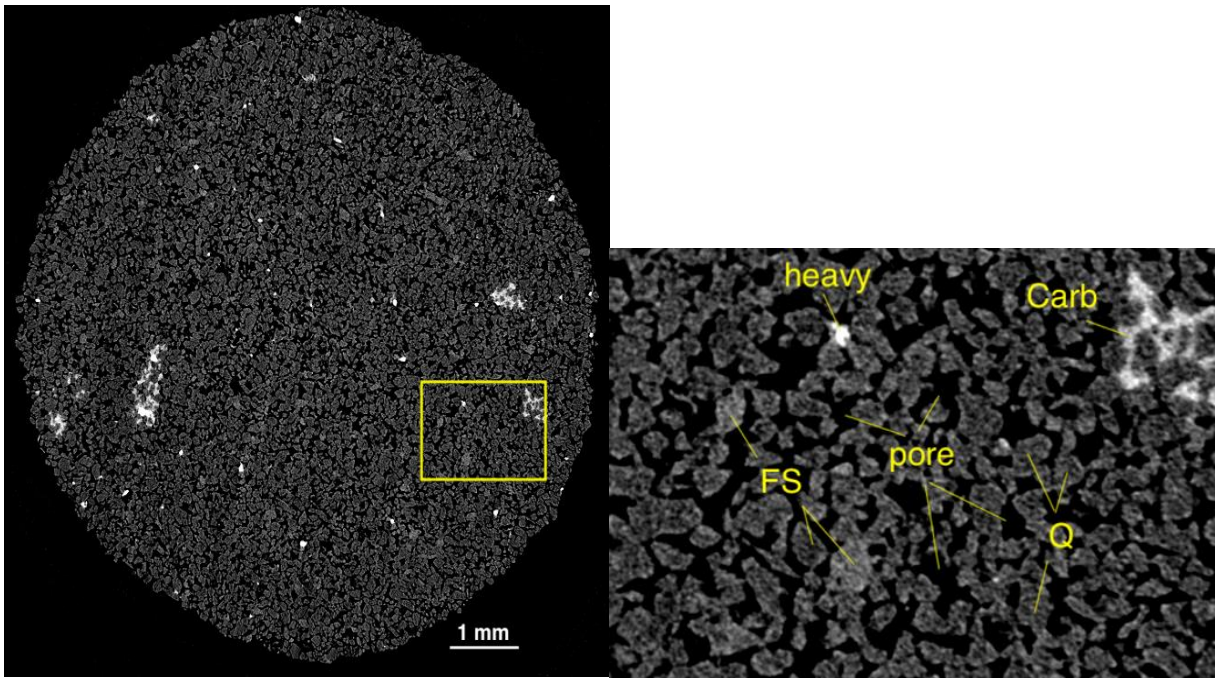


Рисунок 5.5 – Срез микро-КТ образца 1758 -12 до выдержки в МВС с интерпретацией: Q – кварц, heavy – минералы тяжелой фракции, Carb – карбонатный цемент, FS – полевые шпаты, pore – поры

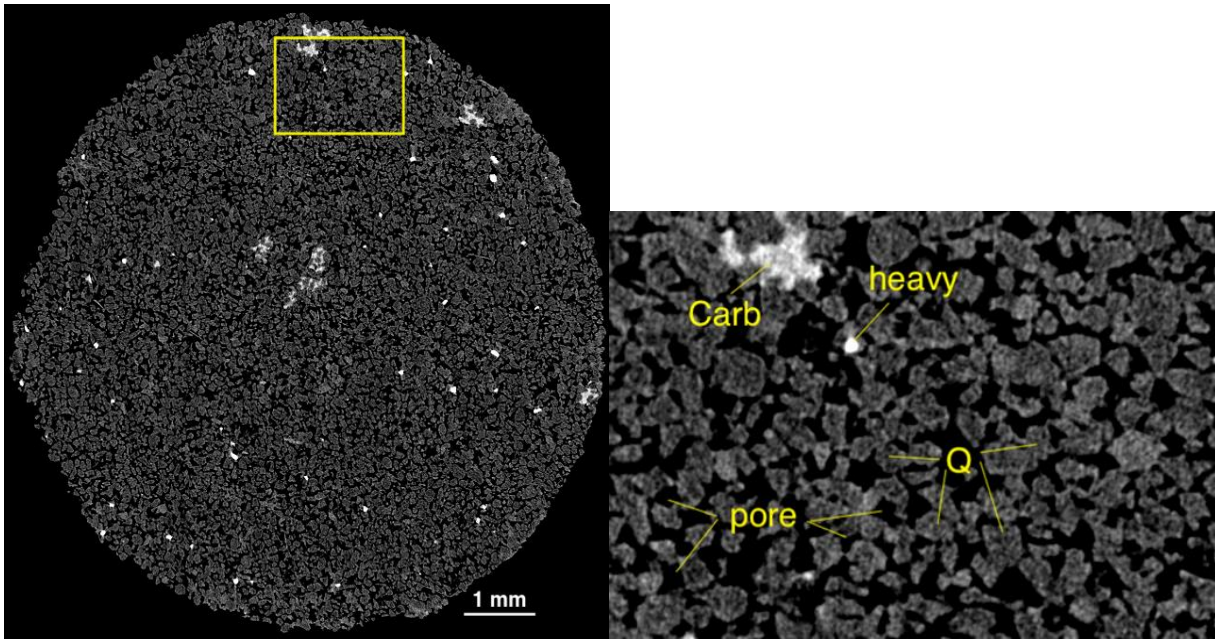


Рисунок 5.6 – Срез микро-КТ образца 1758 -12 после выдержки в МВС с интерпретацией: Q – кварц, heavy – минералы тяжелой фракции/пирит, Carb – карбонатный цемент, pore – поры

Присутствуют минералы тяжелой фракции, которые в силу своего большого удельного веса имеют крайне высокое поглощение рентгеновского излучения, а на срезах микро-КТ окрашены в ярко-белый цвет (Al-Yaseri et al., 2022). Цементация в песчаниках осуществляется преимущественно за счет соприкосновения зерен. Поровый цемент представлен следующими типами: пленочный глинистый тонкочешуйчатый, пойкилитовый карбонатного состава, регенерационный кварцевый. Карбонатные минералы характеризуются высоким поглощением, поэтому на срезах микро-КТ имеют светло-серый цвет.

Компьютерная томография позволяет распознать внутри исследуемого образца участки, отличающиеся способностью поглощать рентгеновское излучение, которая в большинстве случаев хорошо коррелируется с плотностью. В общем случае, чем больше разница плотностей, тем отчетливее видна структура объекта исследований. Зоны образца, имеющие равную плотность (коэффициент поглощения рентгеновского излучения), сливаются. При напряжении около 60 кВ (рабочий диапазон наиболее оптимальных значений для наибольшей точности детализации изображения) зерна минералов, согласно плотности, отображаются в градации серого от более темного до светлого в соответствующем порядке: кварц - калиевый полевой шпат – карбонатные минералы (кальцит, доломит) - минералы тяжелой фракции (пирит). Отдельные кристаллы галита в общей обломочной массе распознать затруднительно, представляется возможным отметить области развития галита в качестве цемента пойкилитового типа (рисунок 5.7). Осаждение галита в исследованных образцах песчаника с естественной влажностью обусловлено испарительным концентрированием рыхлосвязанной воды при контакте с газовой фазой. Кристаллизация происходит при достижении насыщения раствора по NaCl в зонах испарения, к которым раствор подтягивается капиллярными силами (Shahidzadeh-Bonn et al., 2010). Об этом свидетельствует синхронный рост содержаний Na_2O и Cl в мольном отношении. Образующиеся изометричные кристаллы галита блокируют сужения поровых каналов, не изменяя общего объема пор, но существенно снижая их эффективный радиус, что фиксируется на микро-КТ как сдвиг распределения пор в область меньших диаметров.

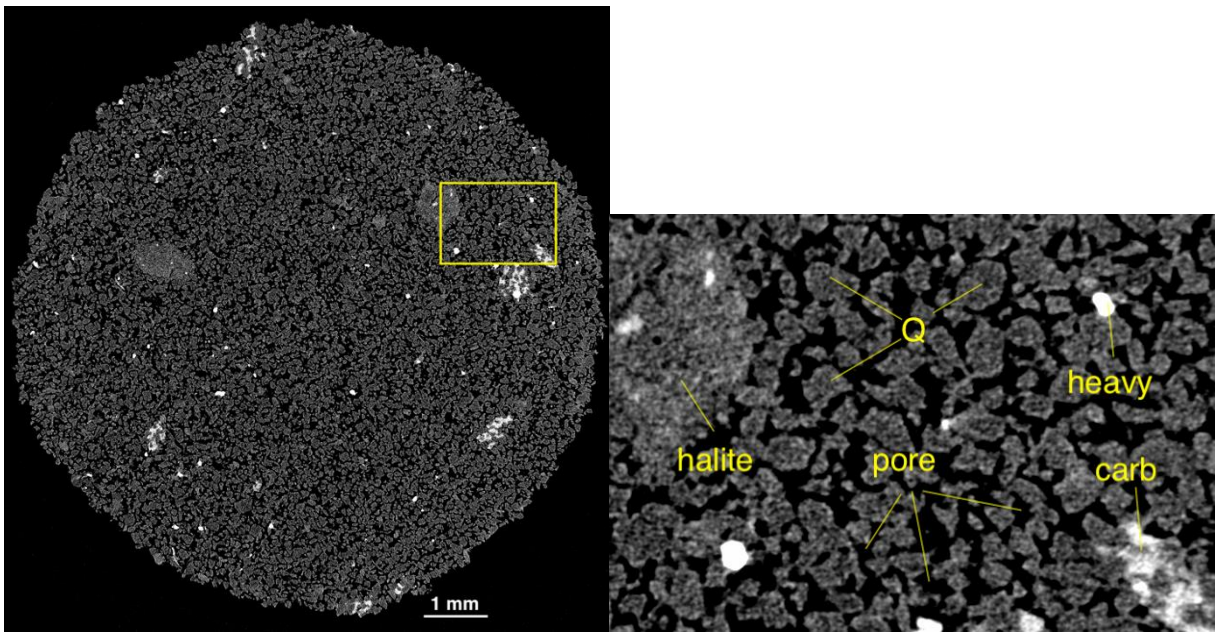


Рисунок 5.7– Срез микро-КТ образца 1783-12 после эксперимента с интерпретацией: Q – кварц, heavy – минералы тяжелой фракции/пирит, carb – карбонатный цемент, pore – поры, halite – галит в цементе

Для выявления и оценки изменений во водонасыщенных песчаниках, которые могли произойти после выдержки в МВС внутри цилиндрического образца выделялся кубический подобъем с ребром 6 мм, в котором по результатам оценки цифровой модели трехмерного изображения было рассчитано содержание карбонатного цемента пойкилитового типа, представленного преимущественно кальцитом. Его объемное содержание, определенное методом математического моделирования данных микро-КТ в исследуемых образцах песчаника с естественной влажностью, составило от 0,04 до 0,47 % и не изменилось после выдержки в МВС (в рамках погрешности) (таблица 5.1). Данная объемная доля карбонатного цемента близка к пределу его количественного определения методом микротомографии (±0.1–0.2 абс. % при размере вокселя 2–5 мкм). Даже небольшое количество цемента может влиять на структуру порового пространства, особенно при его локализации в межзерновых контактах и узких поровых каналах.

Сопоставление содержания объемной доли карбонатной фазы до/после воздействия МВС не выявило статистически значимых изменений, превышающих погрешность определения. Это указывает на отсутствие массопереноса карбонатного материала на макроскопическом уровне. Возможно также оказывает

влияние перестройка приповерхностного слоя минеральных зерен и десорбция органических пленок (Braid et al., 2024).

Таблица 5.1 – Результаты расчетов объема карбонатного цемента в образцах песчаников с естественной влажностью

Рентгеноконтрастная фаза (компонент)	1758-12 до	1758-12 после	1775 до	1775 после	1783-12 до	1783-12 после	1790-12 до	1790-12 после
Карбонатный цемент, %	0,34	0,34	0,12	0,12	0,47	0,42	0,05	0,04

На основе данных о химическом составе пластовых вод Касимовского ПХГ был рассчитан индекс насыщения относительно кальцита ($CaCO_3$) (таблица 3.2), который составил 0,006. С учетом аналитической погрешности определения pH (± 0.02 ед.) и щелочности (± 2 %), доверительный интервал для индекса насыщения находится в пределах ± 0.03-0.05, что позволяет интерпретировать данное значение как термодинамически равновесное. Это свидетельствует о близком к химическому равновесию состоянию системы «вода – карбонатный цемент», устойчивость которого подтверждает его пассивную роль в перестройке порового пространства исследуемых песчаников. Данный вывод является критически важным при интерпретации данных микро-КТ и указывает на необходимость раздельного учета растворения карбонатов, галито- и пиритообразования. Для анализа структуры порового пространства песчаников с естественной влажностью также было рассчитано распределение пор по размеру (таблица 5.2) и дифференциальное распределение размерности пор до/после выдержки в МВС (рисунок 5.8).

Таблица 5.2 – Результаты расчетов распределения пор по размеру в песчаниках с естественной влажностью, определенное методом математического моделирования данных микро-КТ

Диаметр пор, мм	Объем пор, %	
	До выдержки в МВС	После выдержки в МВС
0,01-0,05	0,3	1,0
0,05-0,1	21,5	31,9
0,1-0,15	61,0	58,4
0,15-0,2	16,9	8,7
0,2-0,25	0,3	0,0
>0,25	0,0	0,0

В образцах с естественной влажностью до и после выдержки в МВС проанализированы распределения пор по размерам, полученные методом микро-КТ, и дифференциальные спектры ЯМР по времени поперечной релаксации T_2 (рисунок 5.1; 5.8). По результатам проведения измерений методами ЯМР и микро-КТ установлен согласованный характер изменений размерности пор песчаников с естественной влажностью после выдержки в МВС.

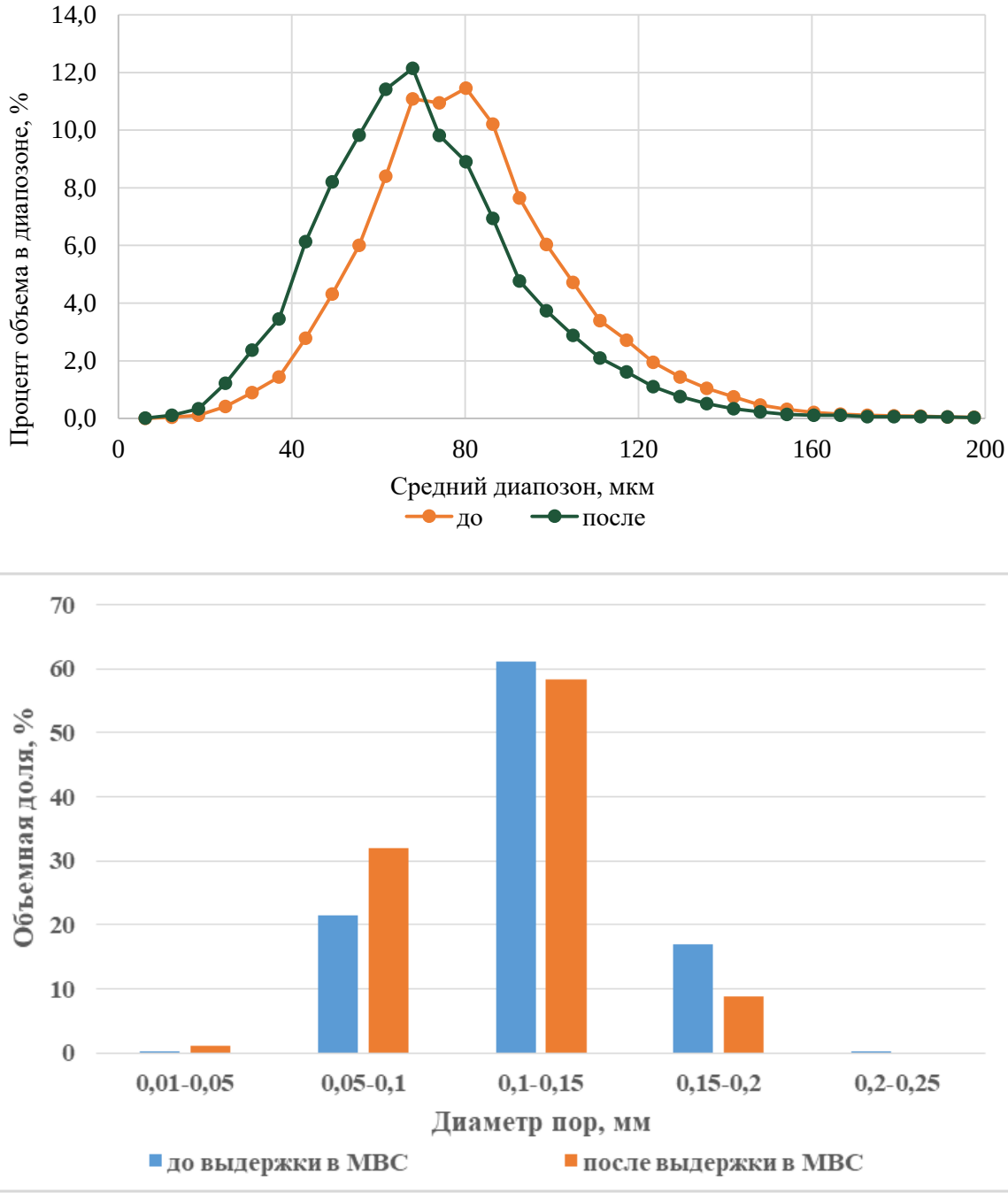


Рисунок 5.8 – Распределение пор песчаников с естественной влажностью по размеру до/после выдержки в МВС, построенное по данным микро-КТ (Сафарова, 2026)

По результатам микро-КТ также построены дифференциальные распределения выделенных зерен по эквивалентному диаметру. После выдержки песчаников с естественной влажностью в МВС отмечено смещение модального интервала в область больших диаметров зерен при одновременном сокращении доли мелких диаметров. Такое перераспределение может быть связано с цементацией межзерновых контактов, переотложением кремнезема и кристаллизацией галита на поверхности зерен (Никифоров и др., 2013). Однако укрупнение зерен не компенсирует снижение фильтрационных свойств, поскольку размер порового канала определяется шириной межзерновых промежутков (рисунок 5.9).

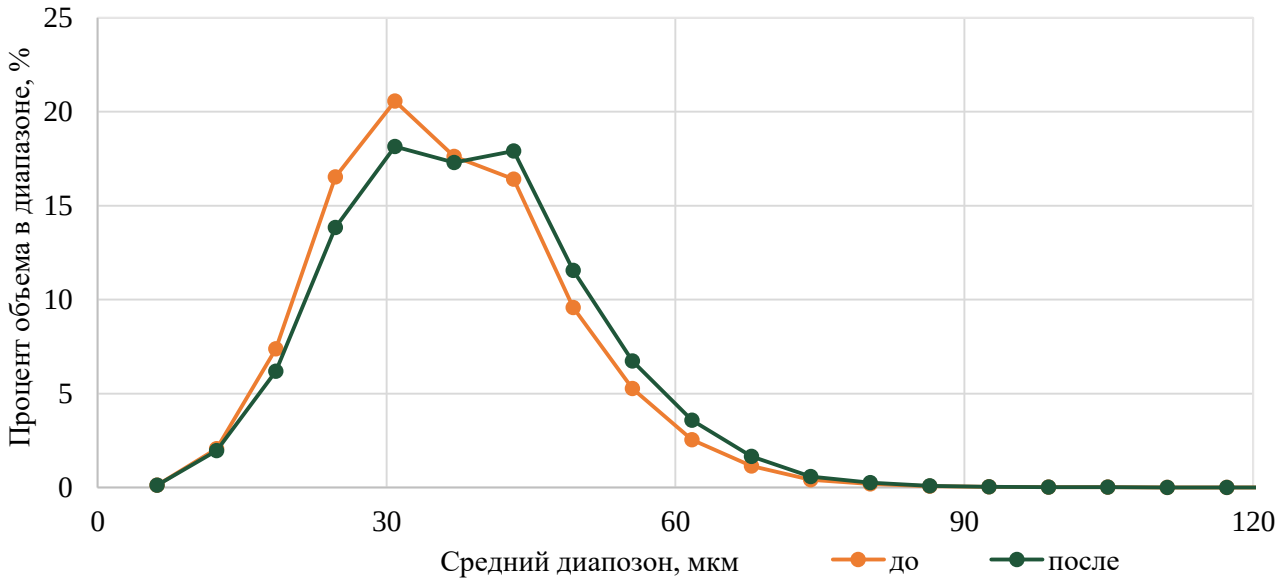


Рисунок 5.9 – Распределение зерен по размеру до/после выдержки в МВС, построенное по данным КТ

По результатам сопоставления данных ЯМР и микро-КТ в песчаниках с естественной влажностью после выдержки в МВС выявлено увеличение объемной доли пор малого диаметра и· смещение гранулометрического распределения зерен по эквивалентному диаметру в область больших значений.

Наблюдаемые изменения могут быть связаны с перемещением тонкодисперсных частиц, перераспределением кремнезема и образованием вторичных минералов, включая галит и пирит.

Для количественной оценки изменений ФЕС песчаников выполнены лабораторные определения открытой пористости и абсолютной газопроницаемости образцов с естественной влажностью до и после выдержки в МВС (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Результаты лабораторных измерений открытой пористости и абсолютной проницаемости образцов песчаников с естественной влажностью до/после выдержки в МВС

Измеренный параметр	1758-12 до	1758-12 после	1775 до	1775 после	1783-12 до	1783-12 после	1790-12 до	1790-12 после
Кп откр, %	26,61	26,67	31,14	31,11	31,16	31,38	29	29,07
Кпр абс, мД	2689	2641	2748	2739	2731	2687	2713	2689
ΔКп откр, %	+0,06		-0,03		+0,22		+0,07	
ΔКпр абс, мД	-48		-9		-44		-24	

Полученные данные показывают различный характер изменений фильтрационно-емкостных свойств песчаников. Емкостные параметры остаются практически неизменными, где колебания открытой пористости находятся в пределах 0,03–0,22 %, что сопоставимо с погрешностью определения. При этом абсолютная газопроницаемость снижается во всех исследованных образцах.

Сохранение открытой пористости при снижении абсолютной проницаемости согласуется с локальным изменением геометрии поровых каналов и горловин без заметного сокращения общего объема доступных пор. Однако такое сочетание показателей не исключает частичного перекрытия отдельных поровых каналов и перераспределения путей фильтрации.

Сопоставление результатов лабораторных измерений, ЯМР и микро-КТ позволяет предположить, что снижение проницаемости связано с сужением поровых горловин вследствие образования вторичных минеральных отложений и перемещения тонкодисперсных частиц. Согласно гидродинамическим закономерностям, проницаемость породы пропорциональна квадрату радиуса поровых каналов, тогда как пористость зависит от объема пор. Таким образом, совокупность результатов указывает на перестройку порового пространства, при которой фильтрационные свойства ухудшаются без заметного изменения открытой пористости.

Выводы

Результаты применения совместной интерпретации данных рентгеновской микротомографии, ядерного магнитного резонанса и лабораторных определений фильтрационно-емкостных свойств песчаников обеспечивает достоверность, подтверждаемость и информативность петрофизического анализа пород-коллекторов, выявляя разнонаправленные изменения фильтрационно-емкостных характеристик пород и устанавливая их связь с преобразованием пустотного пространства. Это составляет экспериментальную основу ***3-го защищаемого положения***.

Совместное применение этих методов позволило разработать алгоритм комплексной оценки преобразования порового пространства пород-коллекторов с естественной влажностью при воздействии МВС. Методом микро-КТ охарактеризована морфологию пор и зерен, а также выявлены вторичные минеральные фазы, метод ЯМР отражает распределение флюида в поровом пространстве, а лабораторные определения ФЕС количественно оценивают изменение пористости и проницаемости. Эти выводы дополняют обоснование ***2-го защищаемого положения*** в части установленного участия тонкодисперсных частиц в снижении проницаемости пород-коллекторов, обусловленной преимущественно перестройкой геометрии проводящих поровых каналов, а не сокращением объема открытой пористости.

Преобразование порового пространства определяется следующими сопряженными процессами:

- *Миграционно-кольматационное перераспределение тонкодисперсных частиц*. Градиенты давления при нагнетании МВС способствуют отрыву частиц глинистого цемента и тонкодисперсных частиц с поверхности зерен. Мигрирующие частицы осаждаются в сужениях поровых горловин и частично блокируют проводящие каналы;
- *Формирование пленочных оболочек на поверхности зерен*, которые фиксируются на микро-КТ как увеличение эффективного диаметра зерен и

сглаживание их первичных контуров. Одновременно сужаются устья поровых каналов, что согласуется с данными ЯМР о перераспределении флюида в область малых времен релаксации без потери общего объема открытой пористости. Изменение гранулометрического состава породы может быть связано с регенерацией кварцевых зерен;

- *Кристаллизация галита*. Давление кристаллизации галита при однократном осаждении недостаточно для разрушения песчаника, однако при многократных циклах растворения и осаждения, характерных для циклической эксплуатации ПХГ, возможно развитие микротрещин;
- *Биогенное образование пирита* в результате микробиальной сульфатредукции. Сульфатредуцирующие бактерии используют H_2 как донор электронов и восстанавливают сульфат-ионы до H_2S, который связывает Fe^{2+} с образованием моносульфидов железа, преобразующихся затем во фрамбоидальный пирит.

Совокупное действие этих процессов приводит к сужению поровых горловин, уменьшению эффективного сечения проводящих каналов, смещению распределения T_2 в область малых времен релаксации и частичному заполнению пор вторичными минеральными фазами, тогда как основной объем порового пространства сохраняется.

Согласованность данных трех независимых методов подтверждает связь между воздействием МВС, преобразованием поверхности зерен и поровых каналов и изменением ФЕС пород-коллекторов.

Снижение абсолютной проницаемости при сохранении объема открытой пористости может уменьшать приемистость и производительность скважин при циклической эксплуатации ПХГ.

Следовательно, для прогноза ФЕС пород-коллекторов при хранении МВС необходимо учитывать изменение геометрии поровых каналов. Выявленные зависимости следует использовать при корректировке петрофизических параметров геолого-гидродинамических моделей объектов хранения МВС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения диссертационного исследования поставленная цель достигнута, все задачи решены. Основные выводы сводятся к следующему:

1. Обоснован выбор Касимовского ПХГ, созданного в водоносном горизонте, в качестве объекта исследования с учетом его геолого-тектонического строения, палеоклиматических условий осадконакопления и гидрогеохимической обстановки. Особенностью методического подхода является анализ состава нативного микробного сообщества пластовых вод изучаемого объекта. Водоносные горизонты, сложенные кварцевыми песчаниками, рассматриваются как приоритетные объекты для подземного хранения МВС.

2. Впервые для решения задачи выбора объекта хранения МВС сформирована и апробирована методика реконструкции условий осадконакопления на геолого-промысловых объектах, объединяющая анализ литофациальных, палеоклиматических, гидрохимических и микробиологических условий. Установлено, что совокупность этих факторов определили специфику литолого-геохимической обстановки пласта-коллектора и реакционную способность пород при закачке МВС.

3. Выявлены закономерности распределения петрохимических модулей песчаников, подтверждающие морской генезис пород-коллекторов в условиях аридного климата. Так, рост натриевого, щелочного и натриево-калиевого модулей в песчаниках с естественной влажностью после воздействия МВС объясняют кристаллизацию галита в поровом пространстве и указывает на начало эпигенетических преобразований пород.

4. Экспериментально установлено, что исходная степень водонасыщения терригенных пород-коллекторов определяет направленность и механизм их преобразования при закачке МВС. В экстрагированных песчаниках воздействие МВС проявляется в механическом уплотнении минерального каркаса, связанном в проникновении водорода в систему микротрещин. В песчаниках с естественной влажностью определяющее значение имеют водонасыщение и нативная

микрофлора, инициирующие локальные гидрохимические и геохимические эффекты.

5. Выявлено присутствие в пластовых водах Касимовского ПХГ сульфатредуцирующих и сероокисляющих бактерий, способных к активации при закачке МВС. Экспериментально оценена роль нативной микробиоты пластовых вод в преобразовании геолого-физических характеристик пород-коллекторов при воздействии МВС. Установлено, что метаболическая активность микроорганизмов, проявляющаяся в активации сульфатредуцирующих бактерий, способствует пиритообразованию, изменению минеральной матрицы и перестройке порового пространства песчаников с естественной влажностью. Доказано, что ключевые процессы преобразования фильтрационно-емкостных свойств песчаников контролируются метаболической активностью микроорганизмов наряду с литолого-петрофизическими особенностями породы и ионным составом пластового флюида.

6. Сформирован и апробирован комплекс экспериментальных исследований воздействия МВС на терригенные породы-коллекторы при заданных термобарических параметрах и различной степени водонасыщения. Методика позволяет комплексно оценивать изменения минерального состава, структуры порового пространства, фильтрационно-емкостных и упругих свойств пород. Показано, что ослабление межзерновых контактов, развитие микротрещиноватости и вторичное минералообразование в песчаниках с естественной влажностью приводят к снижению их проницаемости и упругих характеристик. Это повышает риск разрушения призабойной зоны, выноса тонкодисперсных частиц и пескования пласта при циклической эксплуатации хранилища.

7. Установлены закономерности и механизмы преобразования минеральной матрицы и порового пространства песчаников при воздействии МВС, выражающиеся в изменении гранулометрического состава породы и смещении распределения порового объема в область малых размеров. По данным ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и микро-КТ показано, что ведущими механизмами трансформации являются: (а) гидролиз силоксановых связей (Si-O-

Si) кварца с последующим переотложением кремнезема и регенерацией кварцевых зерен; (б) кристаллизация галита в поровом пространстве; (в) микробиологически индуцированное пиритообразование.

8. На основе выявленных закономерностей сформированы критерии комплексного обоснования пригодности действующих подземных хранилищ природного газа к перепрофилированию для хранения МВС, учитывающие взаимосвязь палеоклиматических условий осадконакопления, литолого-петрофизических особенностей пород-коллекторов, гидрогеологических условий и состава нативного микробного сообщества. Выявленные зависимости могут быть использованы при отборе объектов хранения и корректировке петрофизических параметров их геолого-гидродинамических моделей.

Эксплуатация хранилищ МВС должна сопровождаться геолого-промысловым мониторинга устойчивости продуктивного горизонта с использованием методов геофизического, микробиологического и геохимического контроля преобразований пород-коллекторов, компонентного состава газа и химического состава пластовых вод.

Дальнейшие исследования целесообразно направить на расширение диапазона экспериментальных условий за счет варьирования объемной доли водорода, термобарических параметров, продолжительности воздействия и числа циклов закачки и отбора газа. Это позволит установить количественные закономерности изменения состава, структуры и петрофизических свойств пород-коллекторов, а также уточнить критерии выбора геологических объектов для подземного хранения метано-водородных смесей.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГМ – гидролизатный модуль

ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота

ЖМ – железный модуль

ИК – инфракрасная спектроскопия

КМ – калиевый модуль

КТ – компьютерная томография

КРДА – количественный рентгенодифракционный анализ

ЛЖК – летучие жирные кислоты

МВС – метано-водородная смесь

НКМ – модуль нормированной щелочности

НМ – натриевый модуль

ОВ – органическое вещество

ОВР – окислительно-восстановительные реакции

ОК – органические кислоты

ПХВ – подземное хранилище водорода

ПХГ – подземное хранилище газа

рРНК – рибосомная рибонуклеиновая кислота

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ

ТМ – титановый модуль

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

УЗ – ультразвуковое сканирование

ФЕС – фильтрационно-емкостные свойства

ХК – хлоридно-кальциевый тип вод

СН – сульфатно-натриевый тип вод

ЩМ – щелочной модуль

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

CIA – показатель интенсивности химического выветривания

$E_д$ – динамический модуль Юнга

$G_д$ – динамический модуль сдвига

Кп – открытая пористость

rCa/rNa – кальций-натрий коэффициент

rCa/rMg – кальций-магниевый коэффициент

rNa/rCl – натрий-хлорный коэффициент

rSO4/rCl – коэффициент сульфатности

Кпр – абсолютная проницаемость по газу

Ткр – критическая температура

Ркр – критическое давление

ρкр – критическая плотность

V_p – скорость продольной волны

V_s – скорость поперечной волны

$\mu_д$ – динамический коэффициент Пуассона

pH – водородный показатель

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. — Т. 4. — № 31. — С. 62–76. https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2020-31.art8.

2. Абукова Л.А., Абрамова О.П. Особенности гидрохимической среды подземного хранения водород-метановых смесей // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. — 2021a. — Т. 6. — № 354. — С. 67–70.

3. Абукова Л.А., Абрамова О.П. Прогноз гидрогеохимических эффектов в глинистых флюидоупорах при подземном хранении водорода с метаном // Георесурсы. — 2024. — Т. 23. — № 1. — С. 118–126. https://doi.org/10.18599/grs.2021.1.13.

4. Абукова Л.А., Абрамова О.П., Филиппова Д.С., Сафарова Е.А. Возможные гидрогеохимические эффекты в терригенных резервуарах подземного хранения водорода с метаном // Подземная гидросфера: Материалы XXIII Всероссийского совещания по подземным водам востока России с международным участием, Иркутск, 20–26 июня 2021 года. — Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2021b. — С. 449–453. https://doi.org/10.52619/978-5-9908560-9-7-2021-23-1-449-453.

5. Абукова Л.А., Волож Ю.А., Филиппова Д.С., Сафарова Е.А. Поиски природного водорода в России: состояние, проблемы и возможные стартовые решения // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. — 2025a. — Т. 520. — № 1. — С. 63–73. https://doi.org/10.31857/125020501406-8.

6. Абукова Л.А., Волож Ю.А., Хафизов С.Ф., Филиппова Д.С., Сафарова Е.А., Антипов М.П. Способ прогнозирования залежей водорода в нефтегазоносных провинциях // Патент RU2851038C1. — 2025b.

7. Абукова Л.А., Сафарова Е.А., и др. Возможные риски коррозийных эффектов на объектах хранения водород-метановых смесей // Научный журнал Российского газового общества. — 2023a. — Т. 2. — № 38. — С. 50–54.

8. Абукова Л.А., Сафарова Е.А., Филиппова Д.С. Прогноз гидрохимических и микробиологических процессов, сопутствующих совместному хранению водорода и метана в подземных условиях // Фундаментальный базис инновационных технологий нефтяной и газовой промышленности: Сборник трудов Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной 35-летию ИПНГ РАН (17–19 октября 2022 г.). — М.: ИПНГ РАН, 2022. — С. 354–358.

9. Абукова Л.А., Сафарова Е.А., Лесин В.И. Хранение гибридного водорода на ПХГ. Анализ условий протекания электрохимических процессов // Издательство Neftegaz.RU. — 2023b. — Т. 4. — С. 76–79.

10. Абукова Л.А., Сафарова Е.А., Филиппова Д.С., Поднек В.Э., Кияченко Ю.Ф., Юдин И.К., Исаева Г.Ю., Мельник А.Д., Бевзо М.О. Гидрохимические и микробиологические процессы, сопровождающие гибридное хранение водорода и метана в водоносных горизонтах // Актуальные проблемы нефти и газа. — 2023c. — Т. 3. — № 42. — С. 221–234. https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2023-42.art14.

11. Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Романов К.В., Тетеревлев Р.В. Метано-водородная энергия для низкоэмиссионного развития // Газовая промышленность. — 2018. — Т. 11. — № 777. — С. 120–125.

12. Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Романов К.В., Тетеревлев Р.В., Хлопцов В.Г., Казарян В.А., Столяревский А.Я. Потенциал метано-водородного топлива в условиях перехода к низкоуглеродной экономике // Газовая промышленность. — 2017. — Т. 1. — № 750. — С. 82–85.

13. Андреева Н.К., Каграманян, Н.А., Хераскова Т.Н. Палеогеография и фации центральной и северо-восточной части Московской синеклизы в девоне // Литология и полезные ископаемые. — 2000. — Т. 4. — С. 421–439.

14. Артюшков Е.В., Чехович П.А. Неоднородное погружение коры вследствие инфильтрации мантийных флюидов. Осадочный бассейн Московской синеклизы в среднем девоне // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. — 2022. — Т. 505. — № 1. — С. 76–88. https://doi.org/10.31857/S2686739722070039.

15. Басниев К.С., Выродова И.В., Бадюк Е.А. Подземное хранение водорода // Наука и техника в газовой промышленности. — 2008. — № 3 (34). — С. 87–94.

16. Беленко С.В. Совершенствование геолого-промыслового контроля эксплуатации ПХГ при водонапорном режиме (на примере Северо-Ставропольского ПХГ в зеленой свите). — Автореф. дис. … канд. геол.-минер. наук.-Ставрополь-е изд. — 2004. — 26 с.

17. Бутов К.А. Моделирование процессов эксплуатации подземных хранилищ метано-водородной смеси. — Диссертация на соискание ученой степени кандидата наук. М, 2023. — 125 с.

18. Валуконис Г.Ю., Ходьков А.Е. Роль подземных вод в формировании месторождений полезных ископаемых. — Недра, Ленинград, 1978. — 296 с.

19. Гатовский Ю.А., Полянский Б.В., Пекин А.А. Верхнедевонские и нижнекаменноугольные отложения юго-запада Московской синеклизы по данным бурения Александровской скважины (Калужская область) // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология, издательство Изд-во Моск. ун-та (М.). — 2011. — Т. 1. — С. 44–51.

20. Голунов В.В. Транспортировка водорода по газопроводам в виде метано-водородной смеси // Территория «НЕФТЕГАЗ». — 2021. — Тт. 1–2. — С. 74–82.

21. Гоулдстейн Дж., Джой Д., Лифшин Э., Ньюбери Д., Фиори Ч., Эчлин П. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ В 2-х книгах. Книга 1. Пер. с англ. — М.: МИР, 1984. — 303 с., ил. с.

22. Дашевский В.В. Геологическая карта дочетвертичных отложений Рязанской области. — МПР РФ Центральный региональный геологический центр, масштаб 1:500000, 1998.

23. Джафаров И.С., Сынгаевский С.Ф., Хафизов С.Ф. Применение метода ядерного магнитного резонанса для характеристики состава и распределения пластовых флюидов. — М.: Химия, 2002. — 438 с.

24. Добрынин В.М., Вендельштейн Б.Ю., Кожевников Д.А. Петрофизика (физика горных пород) Учеб. для вузов. 2-ое изд. перераб. и доп. под редакцией доктора физико-математических наук Д.А. Кожевникова. — М.: ФГУП Издательство «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. — 368 с.

25. Дымочкина М.Г., Павлов В.А., Пенигин А.И., Беловус П.Н. Анализ перспектив долгосрочного размещения диоксида углерода в отложениях московской синеклизы // PROНЕФТЬ. Профессионально о нефти. — 2023. — Т. 8. — № 1. — С. 12–22. https://doi.org/10.51890/2587-7399-2023-8-1-12-22.

26. Зайцев И.К., Толстихин Н.И. Закономерности распространения и формирования минеральных (промышленных и лечебных) подземных вод на территории СССР. — М.: Недра, 1972. — 280 с.

27. Застрожнова О.И., Журавлева О.Ю. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Серия Центрально-Европейская. Лист O-37 – Ярославль. Объяснительная записка. — СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2016. — 408+17 вкл. с.

28. Зоидов К.Х., Медков А.А. Организационно-экономические механизмы развития энергетической отрасли России в контексте энергостратегии до 2050 года. — 2025. — Т. 5. — № 175. https://doi.org/10.26726/rppe2025v5oaemf.

29. Отчет о результатах гидрогеохимических исследований на Щелковском, Касимовском, Увязовском, Калужском и Якшуновском подземных хранилищах газа ДП «Мострансгаза», проведенных в 1997 году. Глава 2. — Щелково, 1998.

30. Иванова А.Е., Борзенков И.А., Тарасов А.Л., Милехина Е.И., Беляев С.С. Микробиологические исследования на объектах подземного газового хранилища в процессе отбора газа // Микробиология. — 2007. — Т. 76. — № 4. — С. 524–532.

31. Казарян В.А., Цыбульский П.Г. Крупномасштабное хранение водорода // Наука и техника в газовой промышленности. — 2008. — № 3 (34). — С. 95–101.

32. Котова Е.А. Гидрогеологические условия захоронения строительного рассола при создании подземных хранилищ газа в каменной соли // Вестник Казанского технологического университета. — 2012. — Т. 15. — № 18. — С. 166–170.

33. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. — М.: ЦентрЛитНефтеГаз-е изд. — 2012. — 672 с.

34. Кузьмин А.Н. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Серия Центрально-Европейская. Лист N-37 – Москва. Объяснительная записка. — СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2015. — 462 с. + 20 вкл. с.

35. Лебедев Б.А. Геохимия эпигенетических процессов в осадочных бассейнах. — Недра, Ленинград-е изд. — 1992. — 239 с.

36. Левшунова С.П. Водород и его биогеохимическая роль в образовании углеводородных газов в осадочных породах земной коры. — Автореф. дис. … докт. геол.-минер. наук. - М.:. МГУ, 1994. — 40 с.

37. Лурье М.В. Транспортирование водорода по газопроводам методом последовательной перекачки // Территория «НЕФТЕГАЗ». — 2021. — Тт. 3–4. — С. 86–92.

38. Макаров А.А. Сценарии и цена перехода к низкоуглеродной энергетике в России // Теплоэнергетика. — 2022. — № 10. — С. 5–16. https://doi.org/10.56304/S0040363622100058.

39. Мельник А.Д., Абукова Л.А., Сафарова Е.А. Выявление оптимального температурного режима размещения водорода в метанонасыщенных высокоминерализованных водоносных горизонтах (микробиологический аспект) // Актуальные проблемы нефти и газа. — 2026. — Т. 3.

40. Назина Т.Н., Абукова Л.А., Турова Т.П., Бабич Т.Л., Биджиева С.Х., Филиппова Д.С., Сафарова Е.А. Микробное разнообразие и возможная активность

в водоносных горизонтах подземных хранилищ газа // Микробиология. — 2021. — Т. 90. — № 5. — С. 589–600. https://doi.org/10.31857/S002636562105013X.

41. Никифоров А.И., Садовников Р.В., Никифоров Г.А. О переносе дисперсных частиц двухфазным фильтрационным потоком // Вычислительная механика сплошных сред. — 2013. — Т. 6. — № 1. — С. 47–53. https://doi.org/10.7242/1999-6691/2013.6.1.6.

42. Пистрак Р.М. Фации девонских и каменноугольных отложений Русской платформы и связь их со структурой серия геол. в 39 т. Т. вып. III. — Тр. ИГН АН СССР, 1950.

43. Попов С.Н., Сафарова Е.А. Изучение изменения напряженного состояния вблизи перфорационных каналов под воздействием метано-водородной смеси на основе методов численного моделирования // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. — 2026. — Т. 11. — № 419.

44. Попов С.Н., Чернышов С.Е. Численное моделирование неоднородного напряженно-деформированного состояния и прогноз изменения проницаемости прискважинной зоны при создании щелевой перфорации в терригенном коллекторе // Актуальные проблемы нефти и газа. — 2020. — № 31. — С. 25–36. https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2020-31.art3.

45. Родионова Г.Д., Кононова Л.И., Овнатова Н.С., Ржосницкая М.А., Умнова В.Т., Федорова Т.И. Девон Воронежской антеклизы и Московской синеклизы. — М: Комитет РФ по геологии и использованию недр, 1995. — 265 с.

46. Садыкова Я.В. Гидрогеологическая стратификация Московского артезианского бассейна для целей реализации проектов CCUS // Сериальное издание: Интерэкспо ГЕО-Сибирь - «Недропользование. Горное дело. Направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых. Экономика. Геоэкология»: Материалы XVIII международной научной конференции (г. Новосибирск, 18-20 мая 2022 г.). — 2022. — Т. 1. — № 2. — С. 256–269.

47. Сафарова Е.А. Влияние закачки водород-метановой смеси в геологические формации на физико-химические свойства породы-коллектора //

Физико-технические проблемы добычи, транспорта и переработки органического сырья в условиях холодного климата: Сборник трудов III Всероссийской конференции, посвященной 25-летию Института проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, 10–13 сентября 2024 года. — Киров: Автономная некоммерческая организация дополнительного профессионального образования «Межрегиональный центр инновационных технологий в образовании», 2024a. — С. 92–95.

48. Сафарова Е.А., Лесин В.И. Влияние закачки водорода совместно с метаном на изменение физико-химических свойств песчаника // Химический бюллетень. — 2025a. — Т. 7. — № 3. — С. 137–145. https://doi.org/10.58224/2619-0575-2024-7-3-137-145.

49. Сафарова Е.А., Лесин В.И. Экспериментальное обоснование условий внутрипластовой генерации и хранения водорода в истощенных углеводородных коллекторах с учетом электрокинетических факторов // Экспозиция Нефть Газ. — 2026. — Т. 3. — С. 53–57. https://doi.org/10.24412/2076-6785-2026-3-53-57.

50. Сафарова Е.А., Филиппова Д.С. Исследование влияния сульфатредуцирующих бактерий на развитие коррозионных процессов на объектах ПХГ // 76-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ – 2022»: в 2 томах: т. 1. — М.: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2022a. — С. 86–87.

51. Сафарова Е.А. Оценка влияния электрохимических явлений, приводящих к потерям закачиваемого водорода на ПХГ // SOCAR Proceedings. — 2023. — № 2 Специальный выпуск. — С. 79–81. https://doi.org/10.5510/OGP2023SI200894.

52. Сафарова Е.А. Исследование изменения физико-химических свойств песчаников в результате закачки водород-метановой смеси // Актуальные проблемы нефти и газа: Сборник трудов VIII Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием 14–17 октября 2025 г. — М.: ИПНГ РАН, 2024b. — С. 265–268.

53. Сафарова Е.А. Оценка упругих характеристик песчаников при хранении водорода совместно с метаном // Сборник трудов VIII Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Актуальные проблемы нефти и газа». — М.: ИПНГ РАН, 2025a. — С. 291–294.

54. Сафарова Е.А. Анализ возможных процессов преобразования терригенных резервуаров при подземном хранении водород-метановых смесей // Сборник тезисов 79-ой международной молодежной научной конференции: Международный форум «Нефть и газ – 2025». — М.: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2025b. — С. 295–296.

55. Сафарова Е.А. Влияние закачки метано-водородной смеси на преобразование пористого пространства песчаников // М: Сборник трудов IX Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Актуальные проблемы нефти и газа». — 2026.

56. Сафарова Е.А., Лесин В.И. Применение метода электровоздействия на водные растворы как способ моделирования процессов, сопровождающих подземное хранение водорода // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. — 2024. — Т. 12. — № 396. — С. 65–69.

57. Сафарова Е.А., Лесин В.И. Моделирование процессов закачки газа в подземные хранилища водорода путем воздействия акустическими колебаниями на водный раствор // Экспозиция Нефть Газ. — 2025b. — Т. 2. — С. 48–53. https://doi.org/10.24412/2076-6785-2025-2-48-53.

58. Сафарова Е.А., Лесин В.И. Моделирование электрохимических процессов, вызванных внутрипластовой генерацией водорода // Экспозиция Нефть Газ. — 2025c. — Т. 5. — С. 46–50. https://doi.org/10.24412/2076-6785-2025-5-46-50.

59. Сафарова Е.А., Сахарова М.О., Юмашева А.К. Анализ применимости методов исследования порового пространства глинистых известняков при моделировании процессов внутрипластовой генерации водорода // Актуальные проблемы нефти и газа: Сборник трудов VIII Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием 14–17 октября 2025 г. — М.: ИПНГ РАН, 2025d. — С. 203–206.

60. Сафарова Е.А., Сахарова М.О., Юмашева А.К., Малевин И.В. Влияние метано-водородной смеси на преобразование пористого пространства аренитовых известняков // Russian Journal of Earth Sciences. — 2025e. — Т. 25. — № 5. — С. ES5023. https://doi.org/10.2205/2025ES001085.

61. Сафарова Е.А., Филиппова Д.С. Изучение бактериальных коррозионных эффектов на объектах подземного хранения газа // Актуальные проблемы нефти и газа: Тезисы докладов 4-й Всероссийской молодежной научной конференции 20–22 октября 2021 г. — М.: ИПНГ РАН, 2021a. — С. 42.

62. Сафарова Е.А., Филиппова Д.С. Проблематика совместного хранения водород-метановых смесей в действующей системе ПХГ. — 2022b. — Т. 4. — № 124. — С. 84–87.

63. Сафарова Е.А., Филиппова Д.С. Анализ воздействия микроорганизмов на пласт-коллектор при наличии водорода // Новые идеи в науках о Земле: Материалы XVI Международной научно-практической конференции (к 105-летию МГРИ). В 7-ми томах, Москва, 06–07 апреля 2023 года. т. 3. — М.: Российский государственный геологоразведочный университет им. С. Орджоникидзе, 2023. — С. 160–162.

64. Сафарова Е.А., Филиппова Д.С., Столяров В.Е. Особенности эксплуатации объектов подземного хранения газа при совместном хранении метана и водорода // Научный журнал Российского газового общества. — 2021b. — Т. 3. — С. 58–62.

65. Сафарова Е.А., Филиппова Д.С., Столяров В.Е. Особенности мониторинга хранения метано-водородных смесей // SOCAR Proceedings. — 2021c. — № Специальный выпуск № 2. — С. 023–030. https://doi.org/10.5510/OGP2021SI200552.

66. Сафарова Е.А., Филиппова Д.С., Столяров В.Е. Критерии выбора оптимальных условий хранения водород-метановых смесей на примере истощенного газового месторождения // Труды V Международной геолого-геофизической конференции «ГеоЕвразия-2022. Геологоразведочные технологии:

наука и бизнес»; GEOEurasia 2022. - 30 марта-01 апреля 2022. - Том I (III) г. — Тверь: ООО «ПолиПРЕСС», 2022c. — С. 59–62.

67. Сафарова Е.А., Филиппова Д.С., Столяров В.Е. Потенциальные возможности хранения водород-метановых смесей в существующей системе подземного хранения газа // Молодые – Наукам о Земле: в 7 т. Материалы X Международной научной конференции молодых ученых «Молодые - Наукам о Земле». т. 1. — М.: Российский государственный геологоразведочный университет им. С. Орджоникидзе, 2022d. — С. 45–49.

68. Семененко Л.Т., Ишунина Т.А. Объяснительная записка. Лист 0-36-XXIX геологической и гидрогеологической карт СССР. Серия Московская, масштаб: 1:200000. — 1978. — 164 с.

69. Сидоренко А.В., и др. Гидрогеология СССР. Сводный том в пяти выпусках. Выпуск 1. Основные закономерности распространения подземных вод на территории СССР. — М.: Недра, 1976. — 656 с.

70. Смирнова Н.В., Якушев В.П. Свойства коллекторов песчаного типа на больших глубинах. — М.: Наука, 1969. — 86 с.

71. Тихомиров С.В. Этапы осадконакопления девона Русской платформы. — М.: Недра, 1967. — 275 с.

72. Филиппова Д.С., Сафарова Е.А. Исследование гидрогеохимических и микробиологических особенностей Касимовского ПХГ // Новые идеи в науках о Земле: Материалы XV Международной научно-практической конференции: в 7 т., Москва, 01–02 апреля 2021 года. т. 3. — М.: Российский государственный геологоразведочный университет им. С. Орджоникидзе, 2021a. — С. 37–40.

73. Филиппова Д.С., Сафарова Е.А., Столяров В.Е. Особенности мониторинга получения и хранения промышленного водорода // 75-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ – 2021»: в 3 томах: т. 3. — М.: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2021b. — С. 443–444.

74. Хан С.А., Бутов К.А., Дорохин В.Г., Хвостова В.Ю., Оводов С.О., Гусаков А.В. Анализ мировых проектов хранения водорода в ПХГ, его получения

и транспортировки // Издательство Neftegaz.RU. — 2023. — Т. 12. — № 858. — С. 90–100.

75. Чамов Н.П. Строение и развитие Среднерусско-Беломорской провинции в неопротерозое. Т. 609. — Труды геологического института. ГЕОС, Москва, 2016. — 233 с.

76. Шапошников Г.Н., Сергеева Э.И. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (новая серия). Лист N-37 (38) – Москва. Объяснительная записка. — СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 1999. — 344 с. + 13 вкл. с.

77. Шванов В.Н., и др. Систематика и классификация осадочных пород и их аналогов. — Недра, Санкт-Петербург, 1998. — 352 с.

78. Шпильрайн Э.Э., Малышенко С.П., Кулешов Г.Г. Введение в водородную энергетику. — М.: Энергоатомиздат, 1984. — 264 с.

79. Шумскайте М.Й., Глинских В.Н. Экспериментальное исследование зависимости ЯМР-характеристик от удельной поверхности и удельного электрического сопротивления песчано-алевритоглинистых образцов // Геология и геофизика. — 2016. — Т. 57. — № 10. — С. 1911–1918. https://doi.org/10.15372/GiG20161009.

80. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Основы литохимии. — Наука, Санкт-Петербург, 2000. — 479 с.

81. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Минеральные индикаторы литогенеза. — Сыктывкар: Геопринт, 2008. — 564 с.

82. Яблоков В.С. Геологический путеводитель по каналу им.Москвы и Волго-Балтийскому водному пути им. В.И. Ленина. — Наука, Ленинград, 1968. — 219 с.

83. Якобсон Г.П. Палеогидрогеологические и современные гидрогеологические закономерности формирования и размещения нефтегазовых месторождений. — М.: Недра, 1973. — 267 с.

84. Яницкий И.Н. Гелиевая съемка. — М.: Недра, 1979. — 96 с.

85. Abukova L., Safarova E., Filippova D., Stolyarov V. Research of the possibilities of the existing transport system in Russia for the transportation of goods and methane-hydrogen mixtures for export // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. — 2021a. — Vol. 1201. — № 1. — P. 012062. https://doi.org/10.1088/1757-899X/1201/1/012062.

86. Abukova L.A., Filippova D.S., Safarova E.A., Bychenkov A.V., Abdrashitova R.N. Hydrogeochemical and microbiological features of UGS in the aspect of hybrid storage of natural gases // Tyumen 2021. — European Association of Geoscientists & Engineers, 2021b. — Vol. 2021. — P. 1–6. https://doi.org/10.3997/2214-4609.202150116.

87. Abukova L.A., Volozh Yu.A., Filippova D.S., Safarova E.A. The search for natural hydrogen in Russia: State of the problem and possible starting solutions // Doklady Earth Sciences. — 2024. — Vol. 519. — № 2. — P. 2063–2071. https://doi.org/10.1134/S1028334X24604012.

88. Ahrens B., Duda M., Renner J. Relations between hydraulic properties and ultrasonic velocities during brittle failure of a low-porosity sandstone in laboratory experiments // Geophysical Journal International. — 2018. — Vol. 212. — № 1. — P. 627–645. https://doi.org/10.1093/gji/ggx419.

89. Al Homoud R., Machado M.V.B., Daigle H., Ates H. Critical geochemical and microbial reactions in underground hydrogen storage: quantifying hydrogen loss and evaluating CO2 as cushion gas // Hydrogen. — 2025. — Vol. 6. — № 1. — P. 4. https://doi.org/10.3390/hydrogen6010004.

90. Alekseev A.S., Kononova L.I., Nikishin A.M. The devonian and carboniferous of the Moscow syneclise (Russian platform): stratigraphy and sea-level changes // Tectonophysics. — 1996. — Vol. 268. — № 1–4. — P. 149–168. https://doi.org/10.1016/S0040-1951(96)00229-6.

91. Alhamad F., Sedev R., Ali M., Ali M., Hoteit H., Iglauer S., Keshavarz A. Effect of methyl orange on the hydrogen wettability of sandstone formation for enhancing the potential of underground hydrogen storage // Energy Fuels. — 2023. — Vol. 37. — № 8. — P. 6149–6157. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c04293.

92. Al-Yaseri A., Abdel-Azeim S., Al-Hamad J. Wettability of water-H2-quartz and water-H2-calcite experiment and molecular dynamics simulations: Critical assessment // International Journal of Hydrogen Energy. — 2023. — Vol. 48. — № 89. — P. 34897–34905. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.294.

93. Al-Yaseri A., Al-Mukainah H., Yekeen N., Al-Qasim A.S. Experimental investigation of hydrogen-carbonate reactions via computerized tomography: Implications for underground hydrogen storage // International Journal of Hydrogen Energy. — 2022. — Vol. 48. — P. 3583–3592. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.148.

94. Al-Yaseri A., Fatah A., Adebayo A.R., Al-Qasim A.S., Patil P.D. Pore structure analysis of storage rocks during geological hydrogen storage: Investigation of geochemical interactions // Fuel. — 2024. — Vol. 361. — P. 130683. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130683.

95. Amid A., Mignard D., Wilkinson M. Seasonal storage of hydrogen in a depleted natural gas reservoir // International Journal of Hydrogen Energy. — 2016. — Vol. 41. — № 12. — P. 5549–5558. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.036.

96. Anisimova O.V., Koronovsky N.V. Lineaments in the central part of the Moscow Syneclise and their relations to faults in the basement // Geotectonics. — 2007. — Vol. 41. — № 4. — P. 315–332. https://doi.org/10.1134/S001685210704005X.

97. Anusha Y.G., Mulky L. Biofilms and beyond: a comprehensive review of the impact of Sulphate Reducing Bacteria on steel corrosion // Biofouling. — 2023. — Vol. 39. — № 9–10. — P. 897–915. https://doi.org/10.1080/08927014.2023.2284316.

98. Aslannezhad M., Ali M., Kalantariasl A., Sayyafzadeh M., You Z., Iglauer S., Keshavarz A. A review of hydrogen/rock/brine interaction: Implications for Hydrogen Geo-storage // Progress in Energy and Combustion Science. — 2023. — Vol. 95. — P. 101066. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.101066.

99. Atkinson B.K. Subcritical crack growth in geological materials // J. Geophys. Res. — 1984. — Vol. 89. — № B6. — P. 4077–4114.

100. Bagchi C., Patwardhan S.D., Iglauer S., Ben Mahmud H., Ali M.F.J. A critical review on parameters affecting the feasibility of underground hydrogen storage //

ACS Omega. — 2025. — Vol. 10. — № 12. — P. 11658–11696. https://doi.org/10.1021/acsomega.4c10442.

101. Baru A.M., Eyitayo S.I., Okere C.J., Baru A., Watson M.C. Large-scale hydrogen storage in deep saline aquifers: multiphase flow, geochemical–microbial interactions, and economic feasibility // Materials. — 2025. — Vol. 18. — № 22. — P. 5097. https://doi.org/10.3390/ma18225097.

102. Basso O., Lascourreges J.-F., Le Borgne F., Le Goff C., Magot M. Characterization by culture and molecular analysis of the microbial diversity of a deep subsurface gas storage aquifer // Research in Microbiology. — 2009. — Vol. 160. — № 2. — P. 107–116. https://doi.org/10.1016/j.resmic.2008.10.010.

103. Baud P., Zhu W., Wong T. -f. Failure mode and weakening effect of water on sandstone // Journal of Geophysical Research Atmospheres. — 2000. — Vol. 105. — № B7. — P. 16371–16390. https://doi.org/10.1029/2000JB900087.

104. Bennett P.C., Melcer M.E., Siegel D.I., Hassett J.P. The dissolution of quartz in dilute aqueous solutions of organic acids at 25°C // Geochimica et Cosmochimica Acta. — 1988. — Vol. 52. — № 6. — P. 1521–1530. https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90222-0.

105. Bensing J.P., Misch D., Skerbisch L., Sachsenhofer R.F. Hydrogen-induced calcite dissolution in Amaltheenton Formation claystones: Implications for underground hydrogen storage caprock integrity // Progress in Energy and Combustion Science. — 2022. — Vol. 47. — № 71. — P. 30621–30626. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.023.

106. Berner R.A. Sedimentary pyrite formation: An update // Geochimica et Cosmochimica Acta. — 1984. — Т. 48. — № 4. — С. 605–615. https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90089-9.

107. Berta M., Dethlefsen F., Ebert M., Schäfer D., Dahmke A. Geochemical effects of millimolar hydrogen concentrations in groundwater: an experimental study in the context of subsurface hydrogen storage // Environmental Science & Technology. — 2018. — Vol. 52. — № 8. — P. 4937–4949. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05467.

108. Bhadariya V., Kaur J., Sapale P., Rasane P., Singh J. Hydrogen storage in porous media: Understanding and mitigating microbial risks for a sustainable future // International Journal of Hydrogen Energy. — 2024. — Vol. 67. — P. 681–693. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.178.

109. Bo Z., Zeng L., Chen Y., Xie Q. Geochemical reactions-induced hydrogen loss during underground hydrogen storage in sandstone reservoirs // International Journal of Hydrogen Energy. — 2021. — Vol. 46. — № 38. — P. 19998–20009. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.116.

110. Bordallo H.N., Aldridge L.P., Churchman G.J., Gates W.P., Telling M.T.F., Kiefer K., Fouquet P., Seydel T., Kimber S.A.J. Quasi-elastic neutron scattering studies on clay interlayer-space highlighting the effect of the cation in confined water dynamics // The Journal of Physical Chemistry C. — 2008. — Vol. 112. — № 36. — P. 13982–13991. https://doi.org/10.1021/jp803274j.

111. Braid H., Taylor K., Hough E., Rochelle C., Niasar V., Ma L. Hydrogen-induced mineral alteration: A review in the context of underground hydrogen storage (UHS) in saline aquifers // Earth-Science Reviews. — 2024. — Vol. 259. — P. 104975. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2024.104975.

112. Britton M.M. MRI of chemical reactions and processes // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. — 2017. — Vol. 101. — P. 51–70. https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2017.03.001.

113. Brownstein K.R. Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells // Phys. Rev. A. — 1979. — Vol. 19. — № 6. — P. 2446–2453. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.19.2446.

114. Caglayan D.G., Weber N., Heinrichs H.U., Linßen J., Robinius M., Kukla P.A., Stolten D. Technical potential of salt caverns for hydrogen storage in Europe // International Journal of Hydrogen Energy. — 2020. — Vol. 45. — № 11. — P. 6793–6805. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.161.

115. Caja M.Á., Rodríguez N., Blázquez V., Carballo A.C., Rodríguez H.M., Zamora G. Reactivity of hydrogen in porous media for underground storage: Mineralogical and microbial interactions. — European Association of Geoscientists &

Engineers, 2025. — Vol. 2025. — P. 1–4. https://doi.org/10.3997/2214-4609.202521063.

116. Callbeck C.M., Agrawal A., Voordouw G. Acetate production from oil under sulfate-reducing conditions in bioreactors injected with sulfate and nitrate // Applied and Environmental Microbiology. — 2013. — Vol. 79. — № 16. — P. 5059–5068. https://doi.org/10.1128/AEM.01251-13.

117. Carrier V., Svenning M.M., Gründger F., Niemann H., Dessandier P.-A., Panieri G., Kalenitchenko D. The impact of methane on microbial communities at marine arctic gas hydrate bearing sediment // Frontiers in Microbiology. — 2020. — Vol. 11. — P. 1932. https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.01932.

118. Chen C., Shen Y., An D., Voordouw G. Use of acetate, propionate, and butyrate for reduction of nitrate and sulfate and methanogenesis in microcosms and bioreactors simulating an oil reservoir // Applied and Environmental Microbiology. — 2017. — Vol. 83. — № 7. — P. e02983-16. https://doi.org/10.1128/AEM.02983-16.

119. Cheng C., Busch B., Kontny A., Hilgers C. Underground hydrogen storage in sandstone reservoirs: Effects of geochemical reactivity of hydrogen on reservoir performance // International Journal of Hydrogen Energy. — 2025. — Vol. 105. — P. 492–504. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.01.330.

120. Clark A., Sharma S. Relationship between clay minerals and microorganisms in underground hydrogen storage reservoirs: a mini review // Frontiers. Energy Res. — 2025. — Vol. 13. https://doi.org/10.3389/fenrg.2025.1515463.

121. Davies K., Esteban L., Sarout J., Keshavarz A., Iglauer S. Hydrogen-induced transformations in dolomite: unlocking natural hydrogen exploration and subsurface storage in carbonates. — 2025. — Vol. 39. — № 13. — P. 6644–6653. https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5c00322.

122. De Lucia M., Pilz P., Liebscher A., Kühn M. Measurements of H2 solubility in saline solutions under reservoir conditions: Preliminary results from project H2STORE // Energy Procedia. — 2015. — Vol. 76. — P. 487–494. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.892.

123. Top 10: Hydrogen Projects [Электронный ресурс] / Derrick M. URL: https://energydigital.com/top10/top-10-hydrogen-projects. (accessed: 27.04.2026).

124. Diamantakis N., Peecock A., Shahrokhi O., Pitchaimuthu S., Andresen J.M. A review of analogue case studies relevant to large-scale underground hydrogen storage // Energy Reports. — 2024. — Vol. 11. — P. 2374–2400. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2024.02.002.

125. Didier M., Leone L., Greneche J.-M., Giffaut E., Charlet L. Adsorption of pydrogen gas and redox processes in clays // Environmental Science & Technology. — 2012. — Vol. 46. — № 6. — P. 3574–3579. https://doi.org/10.1021/es204583h.

126. Dincer I., Aydin M.I. New paradigms in sustainable energy systems with hydrogen // Energy Conversion and Management. — 2023. — Vol. 283. — P. 116950. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.116950.

127. Dinh H.T., Kuever J., Mußmann M., Hassel A.W., Stratmann M., Widdel F. Iron corrosion by novel anaerobic microorganisms // Nature. — 2004. — Vol. 427. — № 6977. — P. 829–832. https://doi.org/10.1038/nature02321.

128. Dopffel N., Compassi L., Heydolph B., Kedir A., An-Stepec B.A., Badstöber J., Boiadjieva-Scherzer T. Hydrogen competition between a gas reservoir community indicates available CO2 as main limiting factor // FEMS Microbiology Letters. — 2026. — Vol. 373. https://doi.org/10.1093/femsle/fnag031.

129. Dopffel N., Jansen S., Gerritse J. Microbial side effects of underground hydrogen storage – Knowledge gaps, risks and opportunities for successful implementation // International Journal of Hydrogen Energy. — 2021. — Vol. 46. — № 12. — P. 8594–8606. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.058.

130. Eddaoui N., Panfilov M., Ganzer L., Hagemann B. Impact of pore clogging by bacteria on underground hydrogen storage // Transp Porous Med. — 2021. — Vol. 139. — P. 89–108. https://doi.org/10.1007/s11242-021-01647-6.

131. Edge J.S. Hydrogen adsorption and dynamics in clay minerals. — 2015.

132. Ejeh O.I. Geochemical discriminant for provenance characterization and palaeogeography of shales from Dahomey Embayment, Southwestern Nigeria // Journal

of Geoscience and Environment Protection. — 2016. — Vol. 4. — № 6. — P. 56–68. https://doi.org/10.4236/gep.2016.46005.

133. Evamy B.D., Haremboure J., Kamerling P., Knaap W.A., Molloy F.A., Rowlands P.H. Hydrocarbon habitat of tertiary Niger Delta // AAPG Bulletin. — 1978. — Vol. 62. — № 1. — P. 1–39.

134. Fedo C.M., Wayne Nesbitt H., Young G.M. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance // Geology. — 1995. — Vol. 23. — P. 921–924. https://doi.org/10.1130/0091-7613(1995)023%3C0921:UTEOPM%3E2.3.CO;2.

135. Filippova D.S., Safarova E.A., Lyasnikov D.A. Research of microbiological activity of formation waters of the Shchelkovo UGS. — Geomodel 2021: European Association of Geoscientists & Engineers, 2021. — Vol. 2021. — P. 1–5. https://doi.org/10.3997/2214-4609.202157111.

136. Flesch S., Pudlo D., Albrecht D., Jacob A., Enzmann F. Hydrogen underground storage-Petrographic and petrophysical variations in reservoir sandstones from laboratory experiments under simulated reservoir conditions // International Journal of Hydrogen Energy. — 2018. — Vol. 43. — № 45. — P. 20822–20835. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.112.

137. Foley I., Farooqui S.A., Kleinberg R.L. Effect of paramagnetic ions on NMR relaxation of fluids at solid surfaces // Journal of Magnetic Resonance, Series A. — 1996. — Vol. 123. — № 1. — P. 95–104. https://doi.org/10.1006/jmra.1996.0218.

138. Froelich P.N., Klinkhammer G.P., Bender M.L., Luedtke N.A., Heath G.R., Cullen D., Dauphin P., Hammond D., Hartman B., Maynard V. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis // Geochimica et Cosmochimica Acta. — 1979. — Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic. — P. 1075–1090. https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90095-4.

139. Fukutani K., Sugimoto T. Physisorption and ortho-para conversion of molecular hydrogen on solid surfaces // Progress In Surface Science. — 2013. — Vol. 88. — P. 279–348. https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2013.09.001.

140. Gabrielli P., Poluzzi A., Kramer G.J., Spiers C., Mazzotti M., Gazzani M. Seasonal energy storage for zero-emissions multi-energy systems via underground hydrogen storage // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2020. — Vol. 121. — P. 109629. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109629.

141. Ganzer L., Reitenbach V., Pudlo D., Panfilov M., Albrecht D., Gaupp R. The H2STORE Project - Experimental and Numerical Simulation Approach to Investigate Processes in Underground Hydrogen Reservoir Storage - (SPE-164936) // 75th EAGE Conference & Exhibition incorporating SPE EUROPEC 2013. — European Association of Geoscientists & Engineers, 2013. — P. cp-348-01040. https://doi.org/10.3997/2214-4609.20130497.

142. Gelencsér O., Árvai Cs., Mika L.T., Breitner D., LeClair D., Szabó Cs., Falus Gy., Szabó-Krausz Z. Effect of hydrogen on calcite reactivity in sandstone reservoirs: Experimental results compared to geochemical modeling predictions // Journal of Energy Storage. — 2023. — Vol. 61. — P. 106737. https://doi.org/10.1016/j.est.2023.106737.

143. Gelencsér O., Szabó-Krausz Z., Németh T., Árvai C., Mika L.T., Kővágó Á., Breitner D., Tóth P., Falus G. K-feldspar – H2 interaction in the context ofunderground hydrogen storage // Földtani Közlöny. — 2024. — Vol. 154. — P. 267–276. https://doi.org/10.23928/foldt.kozl.2024.154.3.267.

144. Godts S., Orr S.A., Steiger M., Stahlbuhk A., De Kock T., Desarnaud J., De Clercq H., Cnudde V. Salt mixtures in stone weathering // Scientific Reports. — 2023. — Vol. 13. — P. 13306. https://doi.org/10.1038/s41598-023-40590-y.

145. Gohl D., Gohl D.M., MacLean A., Hauge A., Becker A., Walek D., Beckman K.B. An optimized protocol for high-throughput amplicon-based microbiome profiling // Protocol Exchange. — 2016a. https://doi.org/10.1038/protex.2016.030.

146. Gohl D.M., Vangay P., Garbe J., MacLean A., Hauge A., Becker A., Gould T.J., Clayton J.B., Johnson T.J., Hunter R., Knights D., Beckman K.B. Systematic improvement of amplicon marker gene methods for increased accuracy in microbiome studies // Nature Biotechnology. — 2016b. — Vol. 34. — № 9. — P. 942–949. https://doi.org/10.1038/nbt.3601.

147. Gregory S.P., Barnett M.J., Field L.P., Milodowski A.E. Subsurface microbial hydrogen cycling: natural occurrence and implications for industry // Microorganisms. — 2019. — Vol. 7. — № 2. — P. 53. https://doi.org/10.3390/microorganisms7020053.

148. Griffiths S., Sovacool B.K., Kim J., Bazilian M., Uratani J.M. Industrial decarbonization via hydrogen: A critical and systematic review of developments, socio-technical systems and policy options // Energy Research & Social Science. — 2021. — Vol. 80. — P. 102208. https://doi.org/10.1016/j.erss.2021.102208.

149. Gu T. Toward a better understanding of microbiologically influenced corrosion caused by sulfate reducing bacteria // J. Mater. Sci. Technol. — 2019. — Vol. 35. — № 4. — P. 631–636. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.10.026.

150. Habicht K.S., Gade M., Thamdrup B., Berg P., Canfield D.E. Calibration of sulfate levels in the Archean ocean // Science. — 2002. — Vol. 298. — № 5602. — P. 2372–2374. https://doi.org/10.1126/science.1078265.

151. Hanley E.S., Deane J., Gallachóir B.Ó. The role of hydrogen in low carbon energy futures–A review of existing perspectives // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2018. — Vol. 82. — P. 3027–3045. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.034.

152. Hashemi L., Glerum W., Farajzadeh R., Hajibeygi H. Contact angle measurement for hydrogen/brine/sandstone system using captive-bubble method relevant for underground hydrogen storage // Advances in Water Resources. — 2021. — Vol. 154. — P. 103964. https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2021.103964.

153. Hassanpouryouzband A., Adie K., Cowen T., Thaysen E.M., Heinemann N., Butler I.B., Wilkinson M., Edlmann K. Geological hydrogen storage: geochemical reactivity of hydrogen with sandstone reservoirs // ACS Energy Letters. — 2022. — Vol. 7. — № 7. — P. 2203–2210. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.2c01024.

154. Hawez H.K., Omar S.R., Alwan L.L. Underground hydrogen storage: a comprehensive review of technologies, geological formations, and future prospects // Energies. — 2026. — Vol. 19. — № 12. — P. 2760. https://doi.org/10.3390/en19122760.

155. Heinemann N., Alcalde J., Miocic J.M., Hangx S.J.T., Kallmeyer J., Ostertag-Henning C., Hassanpouryouzband A., Thaysen E.M., Strobel G.J., Schmidt-Hattenberger C., Edlmann K., Wilkinson M., Bentham M., Stuart Haszeldine R., Carbonell R., Rudloff A. Enabling large-scale hydrogen storage in porous media – the scientific challenges // Energy & Environmental Science. — 2021. — Vol. 14. — P. 853–864. https://doi.org/10.1039/D0EE03536J.

156. Heinemann N., Booth M.G., Haszeldine R.S., Wilkinson M., Scafidi J., Edlmann K. Hydrogen storage in porous geological formations – onshore play opportunities in the midland valley (Scotland, UK) // International Journal of Hydrogen Energy. — 2018. — Vol. 43. — № 45. — P. 20861–20874. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.149.

157. Hellerschmied C., Schritter J., Waldmann N., Zaduryan A.B., Rachbauer L., Scherr K.E., Andiappan A., Bauer S., Pichler M., Loibner A.P. Hydrogen storage and geo-methanation in a depleted underground hydrocarbon reservoir // Nature Energy. — 2024. — Vol. 9. — № 3. — P. 333–344. https://doi.org/10.1038/s41560-024-01458-1.

158. Hemme C., Berk W. Hydrogeochemical Modeling to Identify Potential Risks of Underground Hydrogen Storage in Depleted Gas Fields // Applied Sciences. — 2018. — Vol. 8. — P. 2282. https://doi.org/10.3390/app8112282.

159. Henkel S., Pudlo D., Werner L., Enzmann F., Reitenbach V., Albrecht D., Würdemann H., Heister K., Ganzer L., Gaupp R. Mineral reactions in the geological underground induced by H2 and CO2 injections // Energy Procedia. — 2014. — Vol. 63. — P. 8026–8035. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.839.

160. Horvath L., Kovago A., Cseresznyes D., Szabo C., Gelencser O., Breitner, Falus G. Geochemical investigation of the hydrogen gas–quartz–porewater system for understanding underground hydrogen storage in siliciclastic reservoirs // EGU-26-1170 EGU General Assembly 2026. — Vienna, Austria: Copernicus Meetings, 2026. https://doi.org/10.5194/egusphere-egu26-1170.

161. Hou R., Gan L., Guan F., Wang Y., Li J., Zhou S., Yuan Y. Bioelectrochemically enhanced degradation of bisphenol S: mechanistic insights from

stable isotope-assisted investigations // iScience. — 2021. — Vol. 24. — № 1. — P. 102014. https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.102014.

162. Iordache I., Schitea D., Gheorghe A.V., Iordache M. Hydrogen underground storage in Romania, potential directions of development, stakeholders and general aspects // International Journal of Hydrogen Energy. — 2014. — Vol. 39. — № 21. — P. 11071–11081. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.067.

163. Jafari Raad S.M., Leonenko Y., Hassanzadeh H. Hydrogen storage in saline aquifers: Opportunities and challenges // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2016. — Vol. 168. — P. 112846. https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112846.

164. Jahanbakhsh A., Louis Potapov-Crighton A., Mosallanezhad A., Tohidi Kaloorazi N., Maroto-Valer M.M. Underground hydrogen storage: A UK perspective // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2024. — Vol. 189. — P. 114001. https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.114001.

165. Jha N.K., Al-Yaseri A., Ghasemi M., Al-Bayati D., Lebedev M., Sarmadivaleh M. Pore scale investigation of hydrogen injection in sandstone via X-ray micro-tomography // International Journal of Hydrogen Energy. — 2021. — Vol. 46. — № 70. — P. 34822–34829. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.042.

166. Kerkache H., Hoang H., Van Phuoc N., Chabab S., Galliéro G. Hydrogen diffusion in water-saturated Illite: From molecular simulations to a simple model // International Journal of Hydrogen Energy. — 2025. — Vol. 168. — P. 151033. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.151033.

167. Keshavarz A., Abid H., Ali M., Iglauer S. Hydrogen diffusion in coal: Implications for hydrogen geo-storage // Journal of Colloid and Interface Science. — 2022. — Vol. 608. — P. 1457–1462. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.10.050.

168. Khajooie S., Gaus G., Seemann T., Ahrens B., Hua T., Littke R. Exploring effective diffusion coefficients in water-saturated reservoir rocks via the pressure decay technique: implications for underground hydrogen storage // Transport in Porous Media. — 2025. — Vol. 152. — № 2. — P. 12. https://doi.org/10.1007/s11242-024-02148-y.

169. Kleinberg R.L. Utility of NMR T2 distributions, connection with capillary pressure, clay effect, and determination of the surface relaxivity parameter ρ2

Proceedings of the Third International Meeting on Recent Advances in MR Applications to Porous Media // Magnetic Resonance Imaging. — 1996. — Vol. 14. — № 7. — P. 761–767. https://doi.org/10.1016/S0730-725X(96)00161-0.

170. Knittel K., Boetius A. Anaerobic oxidation of methane: progress with an unknown process // Annual Review of Microbiology. — 2009. — Vol. 63. — Anaerobic Oxidation of Methane. — № 1. — P. 311–334. https://doi.org/10.1146/annurev.micro.61.080706.093130.

171. Korb J.-P. Nuclear magnetic relaxation of liquids in porous media // New Journal of Physics. — 2011. — Vol. 13. — № 3. — P. 035016. https://doi.org/10.1088/1367-2630/13/3/035016.

172. Kumar K.R., Honorio H.T., Hajibeygi H. Simulation of the inelastic deformation of porous reservoirs under cyclic loading relevant for underground hydrogen storage // Scientific Reports. — 2022. — Vol. 12. — № 1. — P. 21404. https://doi.org/10.1038/s41598-022-25715-z.

173. Labus K., Tarkowski R. Modeling hydrogen – rock – brine interactions for the Jurassic reservoir and cap rocks from Polish Lowlands // International Journal of Hydrogen Energy. — 2022. — Vol. 47. — № 20. — P. 10947–10962. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.134.

174. Lankof L., Tarkowski R. Assessment of the potential for underground hydrogen storage in bedded salt formation // International Journal of Hydrogen Energy. — 2020. — Vol. 45. — № 38. — P. 19479–19492. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.024.

175. Lassin A., Dymitrowska M., Azaroual M. 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, Parts A/B/C. — 2011. — Vol. 36. — № 17–18. — P. 1721–1728. https://doi.org/10.1016/j.pce.2011.07.092.

176. Le Duigou A., Bader A.-G., Lanoix J.-C., Nadau L. Relevance and costs of large scale underground hydrogen storage in France // International Journal of Hydrogen

Energy. — 2017. — Vol. 42. — № 36. — P. 22987–23003. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.239.

177. Lemieux A., Sharp K., Shkarupin A. Preliminary assessment of underground hydrogen storage sites in Ontario, Canada // International Journal of Hydrogen Energy. — 2019. — Vol. 44. — № 29. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.113.

178. Leonzio G. Process analysis of biological Sabatier reaction for bio-methane production // Chemical Engineering Journal. — 2016. — Vol. 290. — № 5. — P. 490–498. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.068.

179. Lewandowska-Śmierzchalska J., Tarkowski R., Uliasz-Misiak B. Screening and ranking framework for underground hydrogen storage site selection in Poland // International Journal of Hydrogen Energy. — 2018. — Vol. 43. — № 9. — P. 4401–4414. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.089.

180. Liang X., Yang Y., Li H., Zhang Q., Li Y., Sun H., Zhang L., Zhong J., Zhang K., Yao J. Interfacial wettability evolution in underground hydrogen storage: Key factors, multiscale effects, and challenges // Advances in Colloid and Interface Science. — 2026. — Vol. 350. — P. 103763. https://doi.org/10.1016/j.cis.2025.103763.

181. Liu B., Zhang T., Zhang H., Yuan Q. Mechanical properties and acoustic emission characteristics of weakly cemented sandstone with different grain sizes // Frontiers in Earth Science. — 2022. — Vol. 10. https://doi.org/10.3389/feart.2022.939372.

182. Liu N., Kovscek A.R., Fernø M.A., Dopffel N. Pore-scale study of microbial hydrogen consumption and wettability alteration during underground hydrogen storage // Frontiers in Energy Research. — 2023. — Vol. 11. https://doi.org/10.3389/fenrg.2023.1124621.

183. Liu W., Zhang Z., Chen J., Jiang D., Wu F., Fan J., Li Y. Feasibility evaluation of large-scale underground hydrogen storage in bedded salt rocks of China: A case study in Jiangsu province // Energy. — 2020. — Vol. 198. — P. 117348. https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117348.

184. Luboń K., Tarkowski R. Numerical simulation of hydrogen injection and withdrawal to and from a deep aquifer in NW Poland // International Journal of Hydrogen Energy. — 2016. — Vol. 45. — № 3. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.055.

185. Mahdi D.S. Hydrogen underground storage efficiency in a heterogeneous sandstone reservoir // Advances in Geo-Energy Research. — 2021. — Vol. 5. — № 4. — P. 437–443. https://doi.org/10.46690/ager.2021.04.08.

186. Malki M.L., Chen B., Mao S., Chen F., Mehana M. OPERATE–H2: A tool for optimizing underground hydrogen storage // Journal of Energy Storage. — 2024. — Vol. 90. — P. 111715. https://doi.org/10.1016/j.est.2024.111715.

187. McPherson M., Johnson N., Strubegger M. The role of electricity storage and hydrogen technologies in enabling global low-carbon energy transitions // Applied Energy. — 2018. — Vol. 216. — P. 649–661. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.110.

188. Messina F., Cannas M. Character of the reaction between molecular hydrogen and a silicon dangling bond in amorphous SiO2 // J. Phys. Chem. — 2007. — Vol. 111. — № 18. — P. 6663–6667. https://doi.org/10.1021/jp0705727.

189. Milekhin A., Friedrich M., Zahn D.R.T., Sveshnikova L., Repinsky S. Optical investigation of CdS quantum dots in Langmuir–Blodgett films // Applied Physics A. — 1999. — Vol. 69. — № 1. — P. 97–100. https://doi.org/10.1007/s003390050978.

190. Miri R., Hellevang H. Salt precipitation during CO2 storage—A review // International Journal of Greenhouse Gas Control. — 2016. — Vol. 51. — P. 136–147. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.05.015.

191. Mohtadi-Bonab M.A., Eskandari M., Rahman K.M.M., Ouellet R., Szpunar J.A. An extensive study of hydrogen-induced cracking susceptibility in an API X60 sour service pipeline steel // International Journal of Hydrogen Energy. — 2016. — Vol. 41. — № 7. — P. 4185–4197. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.031.

192. Molíková A., Vítězová M., Vítěz T., Buriánková I., Huber H., Dengler L., Hanišáková N., Onderka V., Urbanová I. Underground gas storage as a promising natural

methane bioreactor and reservoir? // Journal of Energy Storage. — 2021. — Vol. 47. — P. 103631. https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103631.

193. Moradi R., Groth K.M. Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis // International Journal of Hydrogen Energy. — 2019. — Vol. 44. — № 23. — P. 12254–12269. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.041.

194. Moser D.P., Gihring T.M., Brockman F.J., Fredrickson J.K., Balkwill D.L., Dollhopf M.E., Lollar B.S., Pratt L.M., Boice E., Southam G., Wanger G., Baker B.J., Pfiffner S.M., Lin L.-H., Onstott T.C. Desulfotomaculum and Methanobacterium spp. Dominate a 4- to 5-Kilometer-Deep Fault // Applied and Environmental Microbiology. — 2005. — Vol. 71. — № 12. — P. 8773–8783. https://doi.org/10.1128/AEM.71.12.8773-8783.2005.

195. Mouli-Castillo J., Heinemann N., Edlmann K. Mapping geological hydrogen storage capacity and regional heating demands: An applied UK case study // Applied Energy. — 2021. — Vol. 283. — P. 116348. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.116348.

196. Muneer R., Hashmet M.R., Pourafshary P. Fine migration control in sandstones: surface force analysis and application of DLVO theory // ACS Omega. — 2020. — Vol. 5. — № 49. — P. 31624–31639. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03943.

197. Mura J., Ranchou-Peyruse M., Guignard M., Haddad P.G., Ducousso M., Casteran F., Sénéchal P., Larregieu M., Isaure M.-P., Moonen P., Le Hécho I., Hoareau G., Baldy A., Lafont A., Petit A., Chiquet P., Caumette G., Cézac P., Ranchou-Peyruse A. Comparative study of three H2 geological storages in deep aquifers simulated in high-pressure reactors // International Journal of Hydrogen Energy. — 2024. — Vol. 63. — P. 330–345. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.02.322.

198. Nanayakkara C.J., Perera M.S.A., Islam Z.F., Shang J. Impact of heterogeneity, rock-fluid interactions, and cyclic loading on reservoir rock mechanical integrity during underground hydrogen storage // Gas Science and Engineering. — 2026. — Vol. 145. — P. 205789. https://doi.org/10.1016/j.jgsce.2025.205789.

199. Navaid H.B., Emadi H., Watson M. A comprehensive literature review on the challenges associated with underground hydrogen storage // International Journal of Hydrogen Energy. — 2023. — Vol. 48. — № 28. — P. 10603–10635. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.225.

200. Nazina T.N., Abukova L.A., Tourova T.P., Babich T.L., Bidzhieva S.K., Loiko N.G., Filippova D.S., Safarova E.A. Biodiversity and potential activity of microorganisms in underground gas storage horizons // Sustainability. — 2023. — Vol. 15. — № 13. — P. 9945. https://doi.org/10.3390/su15139945.

201. Nazina T.N., Abukova L.A., Tourova T.P., Babich T.L., Bidzhieva S.Kh., Filippova D.S., Safarova E.A. Diversity and possible activity of microorganisms in underground gas storage aquifers // Microbiology. — 2021. — Vol. 90. — P. 621–631. https://doi.org/10.1134/S002626172105012X.

202. Nesbitt H.W., Young G.M. Formation and diagenesis of weathering profiles // The Journal of Geology. — 1989. — Vol. 97. — № 2. — P. 129–147. https://doi.org/10.1086/62929.

203. Ohaeri E., Eduok U., Szpunar J. Hydrogen related degradation in pipeline steel: A review // International Journal of Hydrogen Energy. — 2018. — Vol. 43. — № 31. — P. 14584–14617. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.064.

204. Ozarslan A. Large-scale hydrogen energy storage in salt caverns HYFUSEN // International Journal of Hydrogen Energy. — 2012. — Vol. 37. — № 19. — P. 14265–14277. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.111.

205. Pan B., Yin X., Ju Y., Iglauer S. Underground hydrogen storage: Influencing parameters and future outlook // Advances in Colloid and Interface Science. — 2021. — Vol. 294. — P. 102473. https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102473.

206. Panfilov M. Underground and pipeline hydrogen storage // Compendium of Hydrogen Energy. — 2016. — P. 91–115. https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-362-1.00004-3.

207. Peng H., Fan J., Zhang X., Chen J., Li Z., Jiang D., Liu C. Computed tomography analysis on cyclic fatigue and damage properties of rock salt under gas

pressure // International Journal of Fatigue. — 2020a. — Vol. 134. — P. 105523. https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2020.105523.

208. Peng J., Xia B., Lu Y., Wang L., Song R. Pore-scale numerical investigation on the capillary trapping of hydrogen in natural sandstone under in-situ wettability condition: Implications for underground hydrogen storage in aquifers // International Journal of Hydrogen Energy. — 2025. — Vol. 113. — P. 509–522. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.02.480.

209. Peng K., Zhou J., Zou Q., Song X. Effect of loading frequency on the deformation behaviours of sandstones subjected to cyclic loads and its underlying mechanism // International Journal of Fatigue. — 2020b. — Vol. 131. — P. 105349. https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2019.105349.

210. Perera M.S.A. A review of underground hydrogen storage in depleted gas reservoirs: Insights into various rock-fluid interaction mechanisms and their impact on the process integrity // Fuel. — 2023. — Vol. 334. — № 4. — P. 126667. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126677.

211. Pettijohn F.J., Potter P.E., Siever R. Sand and Sandstone. — New York, NY: Springer New York, 1987. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-1066-5.

212. Pichler M.P. Assesment of hydrogen rock interaction during geological storage of CH4-H2 mixtures // Sustainable Earth Sciences 2013. — Second EAGE Sustainable Earth Sciences (SES) Conference and Exhibition, 2013. https://doi.org/10.3997/2214-4609.20131594.

213. Popov S.N., Chernyshov S.E., Wang X., Hou L. Hydrogen influence on transformation of terrigenous reservoir physical and mechanical properties // Advances in Geo-Energy Research. — 2024. — Vol. 13. — № 3. — P. 193–202. https://doi.org/10.46690/ager.2024.09.05.

214. Pu Z., Tian Y., Fu J., Yang Y., Satea A., Xiao Z., Zhao Y., Zhang L. Stress-sensitive porosity and permeability in carbonate rocks for underground hydrogen storage: A digital rock simulation study // International Journal of Coal Science & Technology. — 2025. — Vol. 12. — № 1. — P. 55. https://doi.org/10.1007/s40789-025-00806-0.

215. Qian X., You S., Wang R., Yue Y., Liao Q., Dai J., Tian S., Liu X. Underground hydrogen storage in salt cavern: a review of advantages, challenges, and prospects // Sustainability. — 2025. — Vol. 17. — № 13. — P. 5900. https://doi.org/10.3390/su17135900.

216. Ramesh Kumar K., Herminio H., Chandra D., Lesueur M., Hajibeygi H. Comprehensive review of geomechanics of underground hydrogen storage in depleted reservoirs and salt caverns // Journal of Energy Storage. — 2023. — Vol. 73. — P. 108912. https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108912.

217. Ramió-Pujol S., Ganigué R., Bañeras L., Colprim J. Incubation at 25 °C prevents acid crash and enhances alcohol production in Clostridium carboxidivorans P7 // Bioresource Technology. — 2015. — Vol. 192. — P. 296–303. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.077.

218. Ranchou-Peyruse A. Artificial subsurface lithoautotrophic microbial ecosystems and gas storage in deep subsurface // FEMS Microbiology Ecology. — 2024. — Vol. 100. — № 11. — P. fiae142. https://doi.org/10.1093/femsec/fiae142.

219. Reitenbach V., Ganzer L., Albrecht D., Hagemann B. Influence of added hydrogen on underground gas storage: a review of key issues // Environmental Earth Sciences. — 2015. — Vol. 73. — P. 6927–6937. https://doi.org/10.1007/s12665-015-4176-2.

220. Rickard D. Sedimentary pyrite framboid size-frequency distributions: A meta-analysis // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. — 2019. — Vol. 522. — P. 62–75. https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2019.03.010.

221. Rickard D., Luther G.W. Chemistry of iron sulfides // Chemistry Revisions. — 2007. — Vol. 107. — P. 514–562.

222. Rimstidt J.D. Quartz solubility at low temperatures // Geochimica et Cosmochimica Acta. — 1997. — Vol. 61. — № 13. — P. 2553–2558. https://doi.org/10.1016/s0016-7037(97)00103-8.

223. Rooijen van W.A., Hajibeygi H. Site selection for underground hydrogen storage in porous media: Critical review and outlook // Energy & Fuels. — 2025. — Vol. 39. — № 41. — P. 19600–19613. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5c03665.

224. Sadkhan R.A., Watheq J.A.-M. Key aspects of underground hydrogen storage in depleted hydrocarbon reservoirs and saline aquifers: A review and understanding // Energy Geoscience. — 2024. — Vol. 5. — № 4. https://doi.org/10.1016/j.engeos.2024.100339.

225. Safarova E.A., Sakharova M.O., Yumasheva A.K., Malevin I.V. Evaluation of pore space conversion in clayey limestones upon hydrogen-methane mixture injection // International Journal of Energy Production and Management. — 2025. — Vol. 10. — № 4. — P. 634–644. https://doi.org/10.56578/ijepm100405.

226. Saikia B.J., Parthasarathy G., Sarmah N.C. Fourier transform infrared spectroscopic estimation of crystallinity in SiO2 based rocks // Bulletin of Materials Science. — 2008. — Vol. 31. — № 5. — P. 775–779. https://doi.org/10.1007/s12034-008-0123-0.

227. Sainz-Garcia A., Abarca E., Rubi V., Grandia F. Assessment of feasible strategies for seasonal underground hydrogen storage in a saline aquifer // International Journal of Hydrogen Energy. — 2017. — Vol. 42. — № 26. — P. 16657–16666. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.076.

228. Salina Borello E., Bocchini S., Chiodoni A., Coti C., Fontana M., Panini F., Peter C., Pirri C.F., Tawil M., Mantegazzi A., Marzano F., Pozzovivo V., Verga F., Viberti D. Underground hydrogen storage safety: experimental study of hydrogen diffusion through caprocks // Energies. — 2024. — Vol. 17. — № 2. — P. 394. https://doi.org/10.3390/en17020394.

229. Scherer G.W. Crystallization in pores. — 1999. — Vol. 29. — № 8. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00002-2.

230. Schimmel M.T.W., Hangx S.J.T., Spiers C.J. Impact of chemical environment on compaction behaviour of quartz sands during stress-cycling // Rock Mechanics and Rock Engineering. — 2021. — Vol. 54. — № 3. — P. 981–1003. https://doi.org/10.1007/s00603-020-02267-0.

231. Schwab L., Prinsen L., Nowack G., Popp D., Noll M., Vogt C., Wagner M. Sulfate reduction and homoacetogenesis at various hypersaline conditions: Implications

for H2 underground gas storage // Frontiers in Energy Research. — 2023. — Vol. 11. — P. 1125619. https://doi.org/10.3389/fenrg.2023.1125619.

232. Shahidzadeh-Bonn N., Desarnaud J., Bertrand F., Chateau X., Bonn D. Damage in porous media due to salt crystallization // Physical Review E. — 2010. — Vol. 81. — № 6. — P. 066110. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.81.066110.

233. Shakirov R.B., Syrbu N.S., Obzhirov A.I. Distribution of helium and hydrogen in sediments and water on the Sakhalin slope // Lithology and Mineral Resources. — 2016. — Vol. 51. — № 1. — P. 61–73. https://doi.org/10.1134/S0024490216010065.

234. Shi X., Geng Z., Sheng Y. Nuclear magnetic resonance investigation of hydrogen displacement in tight sandstone // Magnetochemistry. — 2026. — Vol. 12. — № 5. — P. 50. https://doi.org/10.3390/magnetochemistry12050050.

235. Si W., Di B., Wei J., Li Q. Experimental study of water saturation effect on acoustic velocity of sandstones // Journal of Natural Gas Science and Engineering. — 2016. — Vol. 33. — P. 37–43. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.05.002.

236. Simon J., Ferriz A.M., Correas L.C. HyUnder – hydrogen underground storage at large scale: Case study Spain 9th International Renewable Energy Storage Conference, IRES 2015 // Energy Procedia. — 2015. — Vol. 73. — P. 136–144. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.661.

237. Singh V., Buelens L.C., Poelman H., Saeys M., Marin G.B., Galvita V.V. Intensifying blue hydrogen production by in situ CO2 utilisation // Journal of CO2 Utilization. — 2022. — Vol. 61. — P. 102014. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102014.

238. Šmigáň P., Greksak I., Kozánková J., Buzek F., Onderka V., Wolf I. Methanogenic bacteria as a key factor involved in changes of town gas stored in an underground reservoir // FEMS Microbiology Letters. — 1990. — Vol. 73. — № 3. — P. 221–224. https://doi.org/10.1016/0378-1097(90)90733-7.

239. Song R., Feng D., Liu J., Yang C., Zou S. A review of underground hydrogen storage in depleted oil and gas reservoirs // International Journal of Energy

Research. — 2025. — Vol. 2025. — № 1. — P. 9246074. https://doi.org/10.1155/er/9246074.

240. Song R., Song Y., Liu J., Yang C. Multiscale experimental and numerical study on hydrogen diffusivity in salt rocks and interlayers of salt cavern hydrogen storage // International Journal of Hydrogen Energy. — 2024. — Vol. 79. — P. 319–334. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.06.418.

241. Strobel G., Hagemann B., Huppertz T.M., Ganzer L. Underground bio-methanation: Concept and potential // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2020. — Vol. 123. — P. 109747. https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109747.

242. Sui H., Li B., Zhou Q., Liu X., Liang X., Zhang F., Wang Y., Wang D. Underground hydrogen storage with cushion gas and moisture: A molecular simulation. — 2025. https://doi.org/10.2139/ssrn.5771947.

243. Taheri S.R., Pak A., Shad S., Mehrgini B., Razifar M. Investigation of rock salt layer creep and its effects on casing collapse // International Journal of Mining Science and Technology. — 2020. — Vol. 30. — P. 357–365. https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2020.02.001.

244. Taiwo G.O., Tomomewo O.S., Oni B.A. A comprehensive review of underground hydrogen storage: Insight into geological sites (mechanisms), economics, barriers, and future outlook // Journal of Energy Storage. — 2024. — Vol. 90. — P. 111844. https://doi.org/10.1016/j.est.2024.111844.

245. Tang C., Dong H. Effects of surface heterogeneity of α-quartz and α-cristobalite on adsorption of crystal violet // ACS Omega. — 2021. — Vol. 6. — № 18. — P. 12105–12113. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00686.

246. Tarkowski R. Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2019. — Vol. 105. — P. 86–94. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.051.

247. Tarkowski R., Uliasz-Misiak B. Towards underground hydrogen storage: A review of barriers // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2022. — Vol. 162. — P. 112451. https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112451.

248. Tenthorey E., Hsiao W.M., Puspitasari R., Giddins M.A., Pallikathekathil Z.J., Dandekar R., Suriyanto O., Feitz A.J. Geomechanics of hydrogen storage in a depleted gas field // International Journal of Hydrogen Energy. — 2024. — Vol. 60. — P. 636–649. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.02.189.

249. Thaysen E.M., Armitage T., Slabon L., Hassanpouryouzband A., Edlmann K. Microbial risk assessment for underground hydrogen storage in porous rocks // Fuel. — 2023. — Vol. 352. — P. 128852. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128852.

250. Thaysen E.M., McMahon S., Strobel G.J., Butler I.B., Ngwenya B.T., Heinemann N., Wilkinson M., Hassanpouryouzband A., McDermott C.I., Edlmann K. Estimating microbial growth and hydrogen consumption in hydrogen storage in porous media // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2021. — Vol. 151. — P. 111481. https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111481.

251. Thiyagarajan S.R., Emadi H., Hussain A., Fernandez D.M., Ispas I., Henderson S.K., Watson M. Long-term effects of hydrogen and brine on the geomechanical properties of Berea sandstone – An experimental study // Gas Science and Engineering. — 2025. — Vol. 139. — P. 205628. https://doi.org/10.1016/j.jgsce.2025.205628.

252. Truche L., Berger G., Destrigneville C., Guillaume D., Giffaut E. Kinetics of pyrite to pyrrhotite reduction by hydrogen in calcite buffered solutions between 90 and 180 °C: Implications for nuclear waste disposal // Geochimica et Cosmochimica Acta. — 2010. — Vol. 74. — P. 2894–2914. https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.02.027.

253. Truche L., Jodin-Caumon M.-C., Lerouge C., Berger G., Mosser-Ruck R., Giffaut E., Michau N. 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.

254. Truche L., Joubert G., Dargent M., Martz P., Cathelineau M., Rigaudier T., Quirt D. Clay minerals trap hydrogen in the Earth’s crust: Evidence from the Cigar Lake uranium deposit, Athabasca // Earth and Planetary Science Letters. — 2018. — Vol. 493. — P. 186–197. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.04.038.

255. Ugarte E.R., Salehi S. A review on well integrity issues for underground hydrogen storage // Journal of Energy Resources Technology. — 2021. — Vol. 144. — № 042001. https://doi.org/10.1115/1.4052626.

256. Varjani S.J., Gnansounou E. Microbial dynamics in petroleum oilfields and their relationship with physiological properties of petroleum oil reservoirs // Bioresource Technology. — 2017. — Vol. 245. — № Pt A. — P. 1258–1265. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.028.

257. Wang K., Zhou Y., Zhao W., Fan L., Liu S. Hydrogen storage in subsurface porous media: Mechanisms, challenges, and safety // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2026. — Vol. 226. — P. 116351. https://doi.org/10.1016/j.rser.2025.116351.

258. Wang L., Cheng J., Jin Z., Sun Q., Zou R., Meng Q., Liu K., Su Y., Zhang Q. High-pressure hydrogen adsorption in clay minerals: Insights on natural hydrogen exploration // Fuel. — 2023. — Vol. 344. — P. 127919. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127919.

259. Wang P., Du Y., Yu W., Algeo T.J., Zhou Q., Xu Y., Qi L., Yuan L., Pan W. The chemical index of alteration (CIA) as a proxy for climate change during glacial-interglacial transitions in Earth history // Earth-Science Reviews. — 2020. — Vol. 201. — P. 103032. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.103032.

260. Wen M., Harpers N., Inskip N.F., Buckman J., Singh K., Miller P., Busch A. Mechanical responses and permeability evolution in porous sandstones under cyclic loading conditions: Implications for subsurface hydrogen storage // Rock Mechanics and Rock Engineering. — 2025. — Vol. 58. — № 9. — P. 10643–10673. https://doi.org/10.1007/s00603-025-04662-x.

261. Wilkin R.T., Barnes H.L. Formation processes of framboidal pyrite // Geochimica et Cosmochimica Acta. — 1997. — Vol. 61. — № 2. — P. 323–339. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00320-1.

262. Wilkin R.T., Barnes H.L., Brantley S.L. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions // Geochimica et Cosmochimica Acta. — 1996. — Vol. 60. — The size distribution of framboidal pyrite

in modern sediments. — № 20. — P. 3897–3912. https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00209-8.

263. Wu L., Hou Z., Luo Z., Huang L., Xiong Y., Mehmood F., Liu J., Sun W., Xie Y. Efficiency assessment of underground biomethanation with hydrogen and carbon dioxide in depleted gas reservoirs: A biogeochemical simulation // Energy. — 2023. — Vol. 283. — P. 128539. https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.128539.

264. Wu L., Hou Z.-M., Luo Z.-F., Fang Y.-L., Huang L.-C., Wu X.-N., Chen Q.-J., Wang Q.-C. Impacts of microbial interactions on underground hydrogen storage in porous media: A comprehensive review of experimental, numerical, and field studies // Petroleum Science. — 2024. — Vol. 21. — № 6. — P. 4067–4099. https://doi.org/10.1016/j.petsci.2024.08.015.

265. Xiao L., Coates G., Prammer M. NMR logging principles and applications. — 2024.

266. Yang J., Wang E.G. Reaction of water on silica surfaces // Current Opinion in Solid State and Materials Science. — 2006. — Vol. 10. — № 1. — P. 33–39. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2006.02.001.

267. Yekta A.E., Manceau J.-C., Gaboreau S., Pichavant M., Audigane P. Determination of hydrogen–water relative permeability and capillary pressure in sandstone: application to underground hydrogen injection in sedimentary formations // Transport in Porous Media. — 2018a. — Vol. 122. — № 10. — P. 333–356. https://doi.org/10.1007/s11242-018-1004-7.

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

269. Youssef N., Elshahed M.S., McInerney M.J. Microbial processes in oil fields: culprits, problems, and opportunities // Advances in Applied Microbiology. — 2009. — Vol. 66. — P. 141–251. https://doi.org/10.1016/S0065-2164(08)00806-X.

270. Zeng L., al. Y. et. Hydrogen storage performance during underground hydrogen storage in depleted gas reservoirs: A review // Engineering. — 2024. — Vol. 40. — P. 211–225. https://doi.org/10.1016/j.eng.2024.03.011.

271. Zeng L., Keshavarz A., Kumar Jha N., Al-Yaseri A., Sarmadivaleh M., Xie Q., Iglauer S. Geochemical modelling of hydrogen wettability on Quartz: Implications for underground hydrogen storage in sandstone reservoirs // Journal of Molecular Liquids. — 2023a. — Vol. 371. — P. 121076. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.121076.

272. Zeng L., Keshavarz A., Xie Q., Iglauer S. Hydrogen storage in Majiagou carbonate reservoir in China: Geochemical modelling on carbonate dissolution and hydrogen loss // International Journal of Hydrogen Energy. — 2022. — Vol. 47. — № 59. — P. 24861–24870. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.247.

273. Zeng L., Sarmadivaleh M., Saeedi A., Chen Y., Zhong Z., Xie Q. Storage integrity during underground hydrogen storage in depleted gas reservoirs // Earth-Science Reviews. — 2023b. — Vol. 247. — P. 104625. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2023.104625.

274. Zeng L., Vialle S., Ennis-King J., Esteban L., Sarmadivaleh M., Sarout J., Dautriat J., Giwelli A., Xie Q. Role of geochemical reactions on caprock integrity during underground hydrogen storage // Journal of Energy Storage. — 2023c. — Vol. 65. — P. 107414. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107414.

275. Zerva I., Remmas N., Kagalou I., Melidis P., Ariantsi M., Sylaios G., Ntougias S. Effect of chlorination on microbiological quality of effluent of a full-scale wastewater treatment plant // Life (Basel). — 2021. — Vol. 11. — № 1. — P. 68. https://doi.org/10.3390/life11010068.

276. Zhou X., Wang J. Study on the failure behavior of saturated sandstone based on AE and avalanche characteristics | Scientific Reports // Sci Rep. — 2025. — Vol. 15. — P. 25889. https://doi.org/10.1038/s41598-025-10954-7.

277. Ziemiański P.P., Derkowski A. Structural and textural control of high-pressure hydrogen adsorption on expandable and non-expandable clay minerals in geologic conditions // International Journal of Hydrogen Energy. — 2022. — Vol. 47. — № 67. — P. 28794–28805. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.204.

СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА

Рисунок 1.1 – Динамика накопления органических кислот от показателя pH среды
Рисунок 1.2 – Динамика роста мировой публикационной активности по вопросам подземного хранения водорода, в том числе совместно с метаном, за последние 30 лет (по результатам научного аналитического поиска The Lens)
Рисунок 1.3 – Страны-лидеры по объему публикаций по тематике подземного хранения водорода (по результатам научного аналитического поиска The Lens)
Рисунок 1.4 – Тематический ландшафт ключевого терминологического сочетания «подземное хранение водорода» (на основе базы данных Scopus за период 30 лет; VOSviewer)
Рисунок 2.1 – Геологический разрез дочетвертичных отложений по линии Ж-Л Московской синеклизы (Рязанская обл., (И) – в районе Касимовского ПХГ)
Рисунок 2.2 – Литолого-стратиграфический разрез Касимовского ПХГ
Рисунок 2.3 – Схема приповерхностного поля гелия
Рисунок 2.4 – Фотографии экстрагированных образцов керна
Рисунок 2.5 – Фотографии образцов керна с естественной влажностью
Рисунок 2.6 – Нагнетание метано-водородной смеси в автоклав с образцами керна
Рисунок 2.7 – Паспорт метано-водородной смеси ООО «Мониторинг»
Рисунок 2.8 –Расчет фазовой диаграммы МВС (REFPROP, NIST (USA))
Рисунок 2.9 – ЯМР-сигнал от пор разного размера
Рисунок 2.10 – Разработанный и примененный в настоящей работе методический комплекс экспериментальных исследований горных пород при закачке МВС
Рисунок 3.1 – Литолого-палеогеографическая схема Русской платформы – нижнещигровский горизонт
Рисунок 3.2 – Распределение минерализации пластовых вод по глубине в зонах (а) замедленного и (б) весьма замедленного водообмена для северо-восточной и южной областей центральной части Московской синеклизы
Рисунок 3.3 – Типизация пластовых вод нижнещигровского водоносного горизонта в центральной части Московской синеклизы
Рисунок 3.4 – Круговые диаграммы Krona, демонстрирующие таксономический состав микробных сообществ
Рисунок 3.5 – Фрамбоидальные глобулы пирита, образовавшиеся в образцах песчаника с естественной влажностью после закачки МВС
Рисунок 4.1 – Соотношение значений модулей упругости до/после выдержки в МВС
Рисунок 4.2 – Соотношение значений коэффициента Пуассона до/после выдержки в МВС
Рисунок 4.3 – Соотношение значений модулей сдвига до/после выдержки в МВС

Рисунок 4.4 – Результаты ИК-спектроскопии экстрагированного песчаника
Рисунок 4.5 – Результаты ИК-спектроскопии образца песчаника с естественной влажностью
Рисунок 4.6 – Развитие пойкилитового цемента, представленного галитом после закачки МВС
Рисунок 4.7 – Рентгеновская дифрактограмма образца песчаника с естественной влажностью до/после выдержки в МВС
Рисунок 4.8 – Содержание основных породообразующих компонентов в экстрагированных песчаниках до/после закачки МВС
Рисунок 4.9 – Содержание основных породообразующих компонентов в песчаниках с естественной влажностью до/после закачки МВС
Рисунок 4.10 – Схема литофациальной зональности нижнещигровских отложений в пределах южного борта Московской синеклизы
Рисунок 5.1 – Спектральное распределение пор по размеру (по времени продольной релаксации T_2), построенное по данным ЯМР
Рисунок 5.2 – Изображение СЭМ образца (а) до/ (б) после выдержки в МВС
Рисунок 5.3 – Интегральный спектр: а – изучаемых образцов до/после выдержки в МВС; б – усредненные значения
Рисунок 5.4 – Серия ортогональных срезов микро-КТ образца 1758 -12 до (а) и после эксперимента (б) в проекциях XZ, YZ, XY
Рисунок 5.5 – Срез микро-КТ образца 1758 -12 до выдержки в МВС с интерпретацией
Рисунок 5.6 – Срез микро-КТ образца 1758 -12 после выдержки в МВС с интерпретацией
Рисунок 5.7 – Срез микро-КТ образца 1783-12 после эксперимента с интерпретацией
Рисунок 5.8 – Распределение пор песчаников с естественной влажностью по размеру до/после выдержки в МВС, построенное по данным микро-КТ
Рисунок 5.9 – Распределение зерен по размеру до/после выдержки в МВС, построенное по данным КТ

СПИСОК ТАБЛИЦ

Таблица 1.1 – Направления исследований по оценке существующих барьеров при выборе потенциальных песчаных пород-коллекторов для подземного хранения водорода с метаном
Таблица 1.2 – Ключевые геохимические реакции минеральной матрицы песчаных коллекторов при закачке МВС и их значение для хранения
Таблица 3.1 – Гидрохимическая характеристика щигровского водоносного комплекса в пределах исследуемого участка Московской синеклизы
Таблица 3.2 – Прогноз выпадения карбонатных и сульфатных солей из пластовых вод нижнещигровского водоносного горизонта Касимовского ПХГ
Таблица 3.3 – Оптимальные и критические диапазоны условий окружающей среды для микробного метаболизма на ПХГ
Таблица 3.4 – Результаты газовой хроматографии проб пластовых вод скв. 5, отобранных на Касимовском ПХГ в 2020 г.
Таблица 4.1 – Результаты расчетов упругих характеристик песчаников экстрагированных и с естественной влажностью до/после воздействия МВС
Таблица 4.2 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) до/после закачки МВС двух типов образцов: экстрагированный и с естественной влажностью. Содержание основных породообразующих компонентов
Таблица 4.3 – Сопоставление петрохимических модулей до/после закачки МВС двух типов образцов: экстрагированный и с естественной влажностью
Таблица 5.1 – Результаты расчетов объема карбонатного цемента в образцах песчаников с естественной влажностью
Таблица 5.2 – Результаты расчетов распределения пор по размеру в песчаниках с естественной влажностью, определенное методом математического моделирования данных микро-КТ
Таблица 5.3 – Результаты лабораторных измерений открытой пористости и абсолютной проницаемости образцов песчаников с естественной влажностью до/после выдержки в МВС