

ВЛИЯНИЕ МЕТАНО-ВОДОРОДНОЙ СМЕСИ НА ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ПОРИСТОГО ПРОСТРАНСТВА АРЕНИТОВЫХ ИЗВЕСТНЯКОВ

Е. А. Сафарова^{*}, ¹, М. О. Сахарова¹, А. К. Юмашева¹ и И. В. Малевин²

¹Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва, Россия

²РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, г. Москва, Россия

* **Контакт:** Елисавета Александровна Сафарова, safarova@ipng.ru

В рамках изучения возможностей использования карбонатных коллекторов для внутрипластовой генерации водорода и его последующего хранения, в том числе совместно с метаном, необходимо оценить его взаимодействие с вмещающими горными породами. Реальный опыт хранения метано-водородных смесей (МВС) в геологических структурах ограничен, но заметен нарастающий тренд в исследовании данной тематики в последние годы. Рост содержания водорода в геологической среде может привести к развитию целого ряда негативных и малоизученных процессов, включая потери на диффузию и геохимические процессы, изменения соотношений составляющих газовых смесей, развитие коррозионных эффектов. В данной статье изложены первые результаты экспериментальных исследований преобразования порового пространства карбонатных пород (аренитовых известняков), при выдержке в метано-водородной смеси при заданных пластовых условиях, характерных для подземных хранилищ газа. Статические испытания проводились на образцах аренитового известняка при постоянном давлении 8 МПа при температуре 24 °С. Для контроля изменений в испытываемой системе использованы методы компьютерной томографии (КТ), инфракрасной спектроскопии (ИК) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Весь комплекс аналитических работ проводился для образцов до и после эксперимента. Результаты показали, что общая и эффективная пористости оставались стабильными, возможно вследствие того, что водород не оказал существенного воздействия на фильтрационно-ёмкостные свойства. Важным результатом послужила оценка пористости глин, её значение увеличилось в 2 раза после выдержки в МВС. По результатам проведённых исследований обоснована необходимость контроля состояния перекрывающей глинистой толщи и её целостности. Вышеописанный экспериментальный подход может быть использован в промысловой нефтегазовой практике.

Ключевые слова: метано-водородные смеси, известняк, пористость, поры, внутрипластовая генерация, подземное хранение.

Цитирование: Сафарова Е. А., Сахарова М. О., Юмашева А. К. и Малевин И. В. Влияние метано-водородной смеси на преобразование пористого пространства аренитовых известняков // Russian Journal of Earth Sciences. — 2025. — Т. 25. — ES5023. — DOI: 10.2205/2025es001085 — EDN: DFGFQX

Введение

В рамках разработки технологий внутрипластовой генерации водорода, а также подземного хранения водорода, в том числе совместно с метаном, в геологических формациях, необходимо оценить степень взаимодействия закачиваемого/продуцируемого газа с вмещающими породами.

Внутрипластовая генерация водорода представляет собой физико-химический процесс, происходящий в поровой среде горных пород при определённых термобарических условиях. Этот процесс может инициироваться как естественным путём, так и искусственно создаваемыми условиями при нефтедобыче [Сургучев и др., 2015].

<https://elibrary.ru/DFGFQX>

Получено: 27 июня 2025 г.

Принято: 13 ноября 2025 г.

Опубликовано: 1 декабря 2025 г.



© 2025. Коллектив авторов.

Структура пор известняков претерпевает значительные изменения под воздействием генерируемого водорода: увеличение эффективного пористого пространства за счёт растворения микроскопических включений; изменение формы пор с изометрической на более вытянутую; образование новых микротрещин при высоком давлении водорода; перераспределение флюидов в поровой системе. При этом, оценка возможностей хранения водорода в недрах сталкивается с проблемами, связанными с геохимическими реакциями между водородом и породами-коллекторами и, как следствие, возможного преобразования фильтрационно-ёмкостных и механических свойств вмещающей и перекрывающей толщи. Закачка газовых смесей, таких, как водород совместно с метаном, предопределено технико-экономической повесткой и обусловлено необходимостью выполнения заявленных на 2030 г. климатических целей Европейского союза [Аксютин и др., 2018].

Основные направления преобразования горных пород при повышении содержания водорода (H_2) связаны с:

- Химическим связыванием H_2 с атомами кислорода в структуре породы;
- Уменьшением размеров частиц породы за счёт диффузии H_2 ;
- Изменением химического состава минеральной матрицы;
- Трансформацией порового пространства;
- Изменением фильтрационно-ёмкостных свойств породы.

Актуальной задачей является оценка влияния закачки метано-водородной смеси и подземной генерации водорода на трансформацию порового пространства горной породы, что, предположительно, выражается в уменьшении пористости и проницаемости породы за счёт химических преобразований и образования новых соединений.

Важно отметить, что эти процессы необходимо учитывать при организации подземной генерации водорода и его хранения, в том числе совместно с метаном, так как они влияют на безопасность и возможные потери газа.

Целью данной работы послужила оценка преобразования порового пространства аренитовых известняков [Дмитриевский, 2008] (содержание глинистого материала до 5%) при их выдержке в МВС при заданных термобарических условиях, как основа для выбора оптимальных геологических условий внутрипластовой генерации и последующего хранения водорода, в том числе совместно с метаном.

Материалы и методы

В рамках исследований по оценке степени преобразования фильтрационно-ёмкостных свойств карбонатных пород при взаимодействии с метано-водородными смесями были проведены экспериментальные работы на керновом материале. Решение этого вопроса требует комплексного подхода и приводит к разработке единой методики исследования керна. Экспериментальные работы проводились на нижнепермских (филипповский горизонт) аренитовых известняках, глубина отбора 3820–3840 м. Керна (цилиндрической формы размером 30 × 40 мм) были размещены в автоклавах (рабочее давление 8 МПа, температура 24 °C) на 2,5 месяца с закаченной метано-водородной смесью (20%- H_2 , 80%- CH_4). Выбор компонентного состава МВС базировался на существующих испытаниях газовой инфраструктуры [Аксютин и др., 2018; Дмитриевский, 2008; Abukova et al., 2024; Raza et al., 2022].

Процесс природной внутрипластовой генерации водорода обычно подразумевает температуры от 150 °C и выше, однако техногенные методы (биогенный [Hallenbeck and Benemann, 2002], электрохимическое воздействие, химические реагенты [Moghaddam et al., 2025]) позволяют производить водород *in situ* при низких температурах. Влияние температуры на изменение физико-химических характеристик аренитовых известняков при выдержке в МВС в рамках настоящей работы не изучалось, однако такого рода исследование целесообразно провести в будущем для того, чтобы более точно воссоздать термобарические условия внутрипластовой генерации водорода в рамках лабораторного эксперимента.

В настоящем исследовании эксперименты были проведены на образцах 126-5 и 126-6, измерения проводились однократно. В статье приводятся результаты пилотного исследования различных методов изучения пористости образцов. В дальнейшем на основании результатов проведённых экспериментов планируется расширение набора исследуемых образцов с целью наращивания экспериментальной статистики.

Для контроля изменений в исследуемой системе использованы методы компьютерной томографии (КТ), инфракрасной спектроскопии (ИК) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Весь комплекс аналитических работ проводился для образцов до и после эксперимента.

Лабораторные анализы проводили с использованием ИК-спектрометра WQF-530A (Beijing Rayleigh Analytical Instrument Corp.) с аксессуаром Quest Single Reflection (ATR). Погрешность 0, для получения спектров распределения T_2 использовалась стандартная программа CONTIN_ILT, предоставляемая разработчиком прибора.

Одной из важнейших задач при изучении продуктивных отложений является исследование микроструктур порового пространства образцов керна с высокой разрешающей способностью. Современные математические модели порового пространства пород выполняются с достаточно большой долей допущений и приближений, что фактически переводит их в разряд схем. Качественно новый уровень исследования пород-коллекторов требует современного подхода к созданию их моделей. Работы включили создание и обработку томографических изображений с помощью рентгеновского томографа (μ КТ-томограф) и программного пакета NRecon, а также последующую визуализацию и изучение компьютерных моделей горных пород в программах CTAп, CTVox и CTVol. Работы выполнялись на рентгеновском томографе Phoenix V|Tome| x S 240, микротомографе SkyScan-1172 и микрозондовом комплексе на базе растрового (сканирующего) электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV» с комбинированной системой рентгеноспектрального микроанализа. Сбор и обработка данных производились на базе рабочей станции Dell Precision T5400. Погрешность определения пористости по данным компьютерной томографии существенно зависит от соотношения среднего размера пор и пространственного разрешения съёмки. При уменьшении пор до размеров, сопоставимых с вокселем, возрастает влияние частичного объёма и ошибок сегментации, что приводит к искажению оценок 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. В данной работе для практических расчётов предлагается принимать погрешность КТ равной удвоенному размеру вокселя ($2 \times 18,25 = 36,5$ мкм), что отражает типичный диапазон неопределённости, связанный с геометрическими и реконструкционными факторами.

Отличительной особенностью данной работы является исследование метода, объединяющего лабораторную рентгеновскую КТ и 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. Математическая обработка спектра позволяет получить следующие параметры: коэффициенты общей пористости K_p , $K_{пл}$ (пористость глин), $K_{кап.св}$ (пористость капиллярно-связанной воды), $K_{эфф}$ (эффективная пористость).

Рассматривая характер изменения во времени амплитуды сигнала ЯМР, можно сопоставить размеры пор различных образцов (рис. 1).

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 метано-водородных смесях.

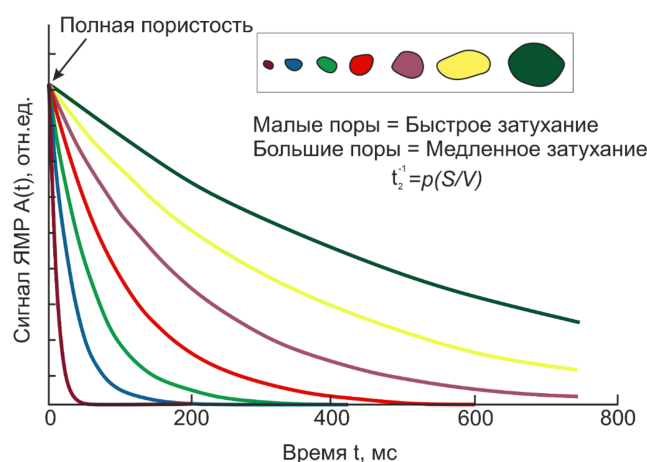


Рис. 1. ЯМР-сигнал от пор разного размера [Методические..., 2003].

Общая пористость образца определялась интегрированием дифференциального спектра во всем интервале времени релаксации. Компоненты общей пористости определялись с помощью интегрирования дифференциального спектра во временных интервалах, обоснованных петрофизически. При необходимости диапазоны уточняются для конкретного коллектора, однако возможно также использование усреднённых значений, приведённых в табл. 1.

Таблица 1. Типичные граничные значения для компонентов пористости [Джафаров и др., 2002]

Компоненты пористости	Диапазон изменения времени поперечной релаксации – T_2	
	$T_{2 \text{ min}}$, мс	$T_{2 \text{ max}}$, мс
Пористость глин	0	4
Пористость, занятая капиллярно-связанной водой	4	33 (карбонаты) 90 (песчаники)
Пористость, связанная остаточной водой (давление вытеснения, $p = 0,7$ МПа)	0	33 (карбонаты) 90 (песчаники)
Эффективная пористость ($p = 0,7$ МПа)	33 (карбонаты) 90 (песчаники)	Конечное для спектра
Каверновая ёмкость (в карбонатах)	750	Конечное для спектра
Поровая ёмкость (в карбонатах)	0	750
Полная пористость	0	Конечное для спектра

Коэффициент пористости глин – отношение объёма микропор к объёму породы. В основном характеризует пористость, формируемую тонкодисперсной пелитовой фракцией (гидролюда, смектиты). Пористость глин характеризует содержание в породе пор глин, которые формируются в тонкодисперсной фракции. Оценку глинистости целесообразно проводить при остаточном насыщении, когда ее влияние наиболее существенно [Ханипова и Гуторов, 2012; Terabe and Shimokawa, 2012].

Результаты

В результате оценки характера изменения во времени амплитуды сигнала ЯМР можно сделать вывод о том, что средний размер пор после выдержки стал меньше. Сигнал синего цвета соответствует известняку до выдержки в МВС, красный – после (рис. 2).

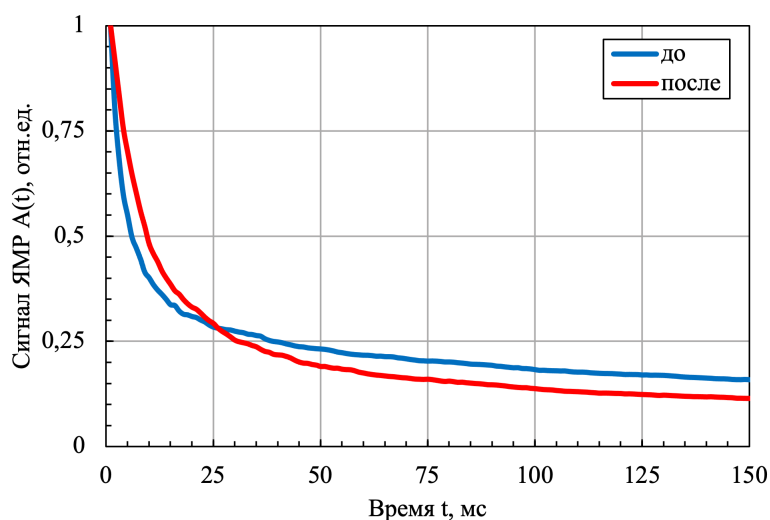


Рис. 2. Релаксационная кривая изучаемого образца до/после воздействия МВС.

Рассмотренная релаксационная кривая представляет собой суперпозицию различных по времени релаксации компонент, каждая из которых соответствует группам пор определённого размера. Дифференциальный спектр характеризует долю пор с конкретным временем релаксации T_2 в образце, а интегральный спектр – изменение пористости в зависимости от времени релаксации (рис. 3).

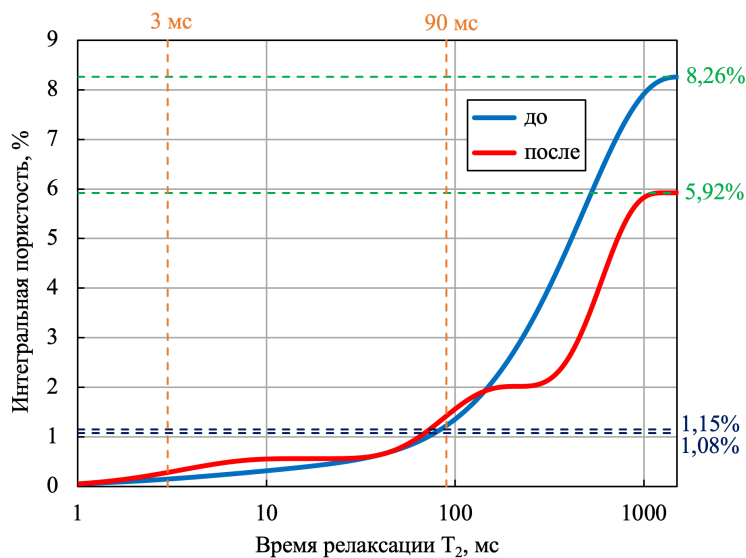


Рис. 3. Интегральный спектр образца до/после воздействия МВС.

На графике продемонстрированы капиллярная и общая пористость образца до/после выдержки в МВС на фоне его интегрального спектра. С помощью отсечки по времени релаксации 90 мс для известняка возможно дать оценку капиллярной пористости по значению интегрального спектра в этой точке. Общая пористость соответствует интегралу от дифференциального спектра или же максимуму интегрального спектра. Эффективную же пористость можно вычислить как величину определённого интеграла дифференциального спектра от 90 мс до максимального времени релаксации или же как разность общей и капиллярной пористости по интегральному спектру. В табл. 2 приведены компоненты пористости для образцов до и после выдержки в МВС.

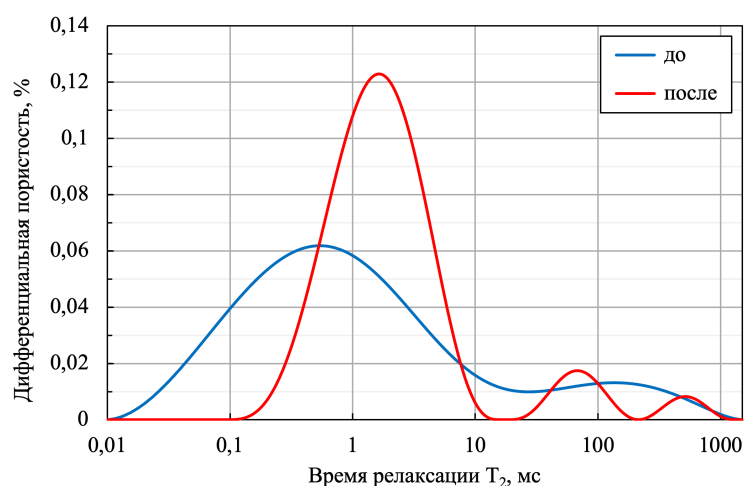
Анализируя представленную таблицу, можно отметить уменьшение эффективной и общей пористости и увеличение значений капиллярной пористости и пористости глин после выдержки в МВС. Аренитовые известняки фациально связаны с вышележащей

Таблица 2. Расчётные значения пористости образцов до/после выдержки в МВС по результатам ЯМР

Состояние образца	Пористость глин, %	Капиллярная пористость, %	Эффективная пористость, %	Общая пористость, %
до	0,15	1,08	7,02	8,26
после	0,28	1,15	4,49	5,92

толщей аренитовых песчаников. Результаты пересчёта ЯМР-сигналов дают основание считать, что герметизирующие свойства могут быть ухудшены вследствие закачки МВС, что возможно снизит их промысловые характеристики.

На [рис. 4–5](#) дифференциальный и интегральный спектры до и после выдержки в МВС. Синий сигнал соответствует исследуемому известняку до эксперимента, красный сигнал – после ([рис. 4](#)).

**Рис. 4.** Спектральное распределение по времени продольной релаксации T_2 .

Рассматривая дифференциальный спектр, можно увидеть наличие двух локальных максимумов до выдержки и трёх – после. Так как времена релаксации соответствуют определённым размерам пор, причём меньшие времена – меньшим размерам, можно предположить уменьшение размера основной группы пор и появление дополнительной группы пор определённого размера. Три группы размеров пор после выдержки отчётливо видно на интегральном спектре, представленном в линейном (не логарифмическом масштабе). Причём прямые участки интегральной кривой, особенно в линейном масштабе, которые не вносят вклад в общую пористость, как и участки дифференциального спектра, близкие к нулю, показывают появление после выдержки «вырожденных» или «исчезнувших» размеров пор, которые были представлены до выдержки ([рис. 5](#)).

Проведено сопоставление данные компьютерной томографии (КТ), которая в рамках настоящего исследования представляется более достоверным методом анализа образцов, чем ЯМР. В результате обработки анализов КТ удалось построить модель связанного пустотного пространства ([рис. 6](#)).

С помощью компьютерной томографии были получены следующие значения общей и эффективной пористости ([табл. 3](#)). Серым цветом выделены измерения для образцов до выдержки в МВС, белым – после.

С точки зрения характера изменений в образце после выдержки в МВС данные компьютерной томографии согласуются с данными ЯМР: пористость образцов, как общая, так и эффективная, уменьшилась после выдержки. Рассматривая результаты КТ, можно сказать, что изменения, связанные с выдержкой в МВС незначительны –

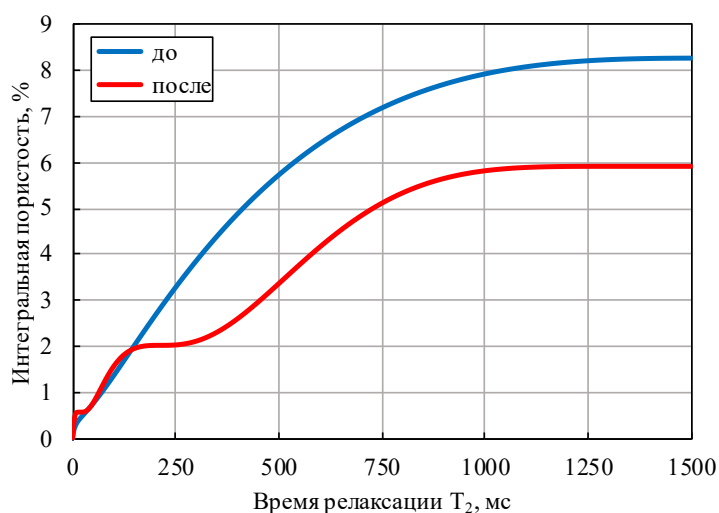


Рис. 5. Кумулятивная пористость/интегральный спектр до/после воздействия МВС.

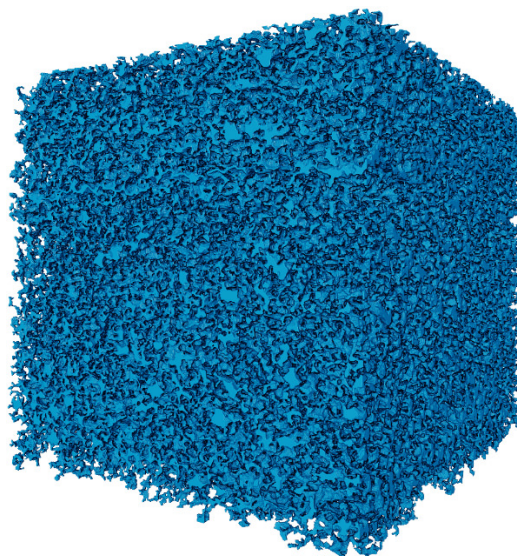


Рис. 6. Модель связанного пустотного пространства исследуемого образца по результатам КТ после воздействия МВС (кубический образец с ребром 18,25 мм).

уменьшение пористости не превышает десятой доли процента. КТ также позволила провести анализ распределения пор в образцах по размерам (рис. 7–8) [Al-Yaseri et al., 2023].

В целях оценки сходимости результатов методов ЯМР и КТ, сопоставлены данные о пористости образца 126-5. Серым цветом выделены измерения для образцов до выдержки в МВС, белым – после (табл. 4).

Таким образом несмотря на то, что между результатами ЯМР и КТ наблюдается некоторое несогласование, характер изменений после выдержки в МВС является схожим – после выдержки значения общей пористости снизились.

Возможной причиной различий является тот факт, что спектры ЯМР соответствуют распределению пор по размерам (время релаксации T_2 соотносится с размером пор) при условии, что исследуемая порода полностью насыщена водой (погружена в ёмкость с водой). Таким образом, при неполной водонасыщенности возможно анализировать результаты только по наполненным водой порам. Однако на общий характер изменений (пористость уменьшается после выдержки в МВС) это влиять не должно, что можно проследить по результатам, полученным в рамках настоящей работы. В случае, если

Таблица 3. Расчётные значения пористости образцов до/после выдержки в МВС по результатам КТ

Номер образца	Эффективная пористость, %	Общая пористость, %
126-5 до	6,1	6,7
126-5 после	6,0	6,6
126-6 до	7,1	8,4
126-6 после	7,0	8,3

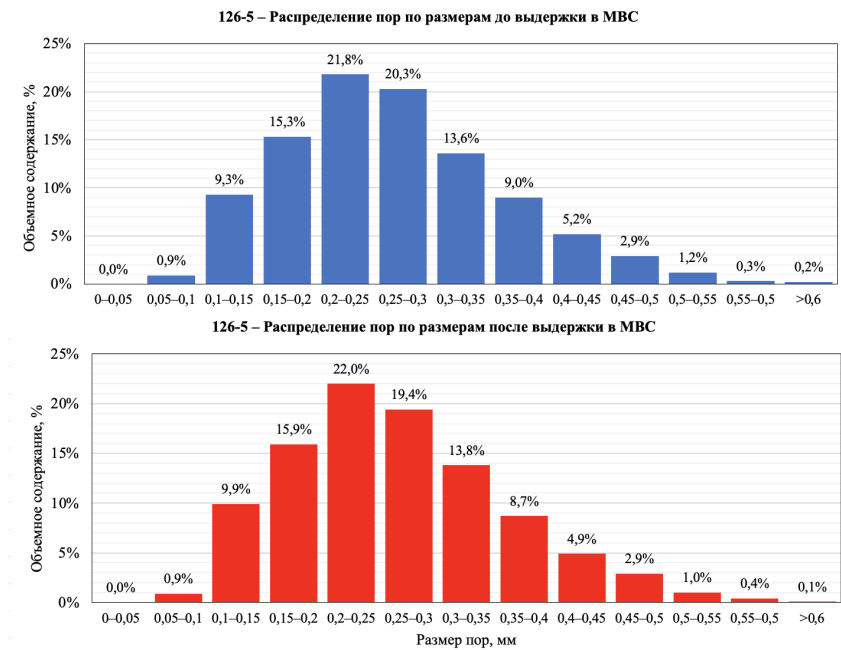


Рис. 7. Распределение пор по размерам по результатам КТ в образце 126-5 до/после выдержки в МВС.

Таблица 4. Расчётные значения общей пористости образцов до/после выдержки в МВС по результатам КТ и ЯМР

Состояние образца	Общая пористость по ЯМР, %	Общая пористость по КТ, %
до	8,26	6,7
после	5,92	6,6

причина расхождения значений действительно заключалась бы исключительно в недостаточной водонасыщенности образцов, следовало бы ожидать заниженные значения пористости по результатам ЯМР, однако КТ даёт ещё меньшие значения, чем ЯМР. Вероятно, значительные занижения пористости при исследовании образцов с помощью КТ связаны с ограниченным разрешением томографа, который не может детектировать мельчайшие поры образца. Детектор томографа имеет разрешение 1920 на 1536 пикселей при физическом размере 25 на 20 см. Поэтому изменения мелких пор лучше прослеживаются по результатам ЯМР.

Допустимо сопоставлять распределения пор по размерам, полученные с помощью КТ, и дифференциальные спектры ЯМР. Поэтому проведён анализ диаграммы спектрального распределения по времени продольной релаксации T_2 и распределения пор по размерам (данные КТ) в образце 126-5 до/после выдержки в МВС (рис. 3 и 5). Кривая образца после выдержки в МВС (красная) на дифференциальном спектре ЯМР должна соответствовать столбчатой диаграмме распределения КТ (красная) пор

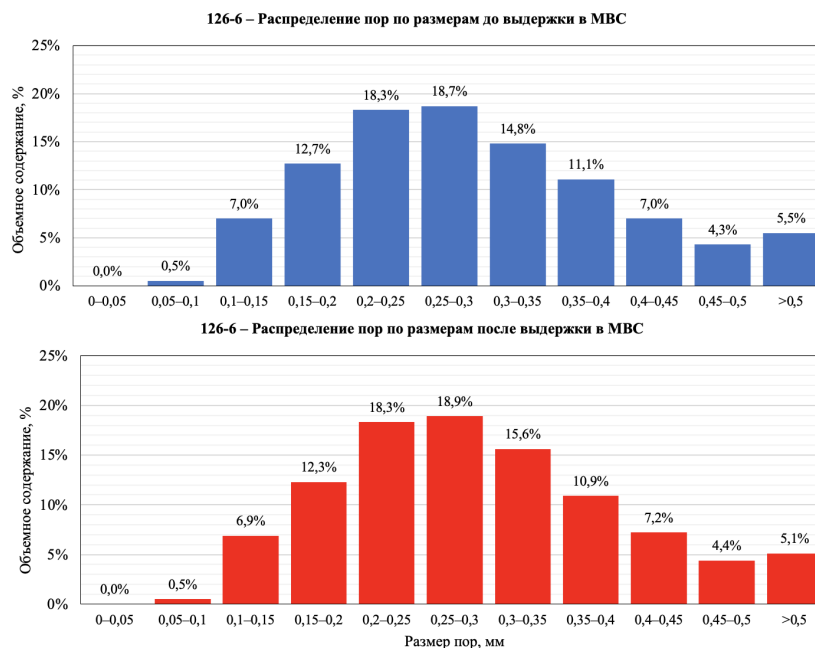


Рис. 8. Распределение пор по размерам по результатам КТ в образце 126-6 до/после выдержки в МВС.

по размерам после выдержки в МВС. Кривая образца до выдержки в МВС (синяя) на спектре ЯМР должна соответствовать столбчатой диаграмме КТ пор по размерам (синяя).

В целом, анализируя распределения КТ пор по размерам до и после выдержки, изменения, связанные с выдержкой в МВС, можно назвать незначительными.

В результате проведенных лабораторных анализов с использованием ИК-спектрометра получены ИК-спектры размельченных исследуемых образцов керна (рис. 9). Отмечено, что водород внедрился в микротрещины, в краевые и винтовые дислокации. На спектрах исследованных образцов синий пик в диапазоне поглощения $700\text{--}850\text{ см}^{-1}$ указывает на высокое процентное содержание как кальцита, так и доломита в породе. В зоне полосы поглощения, стремящейся к значениям $870\text{--}900\text{ см}^{-1}$, отмечен пик, вызванный внеплоскостной изгибной вибрацией CO_3^{2-} . Спектры инфракрасного поглощения минералов группы кальцита и доломита характеризуются двумя пиками поглощения с максимумами при $887\text{--}897\text{ см}^{-1}$ и $710\text{--}770\text{ см}^{-1}$, второй диапазон является наиболее диагностической характеристикой и применяется как для качественного, так и для количественного определения минеральной конституции породы. Амплитуда деформационных колебаний $\text{C}\text{--}\text{O}$ связей вызвана десорбцией диоксида углерода (CO_2) из карбоната кальция (CaCO_3) и уменьшением количества каркасных структур кристаллического кварца $\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Si}$. Диапазон поглощения, наблюдаемый в сигналах излучательной способности образцов в спектральной области $900\text{--}1160\text{ см}^{-1}$ соответствует глинистым минералам (алюмосиликатам). При частоте поглощения 1088 см^{-1} наблюдается широкая полоса поглощения, которая может быть обусловлена колебаниями связей $\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Si}$ кремнекислородного каркаса.

Полоса около $1100\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ обнаруживается в спектрах ромбических карбонатов и может служить их диагностическим признаком. Однако появляющийся в области $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ пик может быть обусловлен как поглощением карбонатов, так и примесей, так как в этой области сильно поглощают силикаты. Полоса деформационных колебаний $\text{Al}\text{--}\text{Al}\text{--}\text{OH}$ соответствует пику 914 см^{-1} [Udvardi et al., 2014]. Такие изменения ИК спектра подтверждают протекание процессов химического связывания водорода с частицами минералов и органическими соединениями.

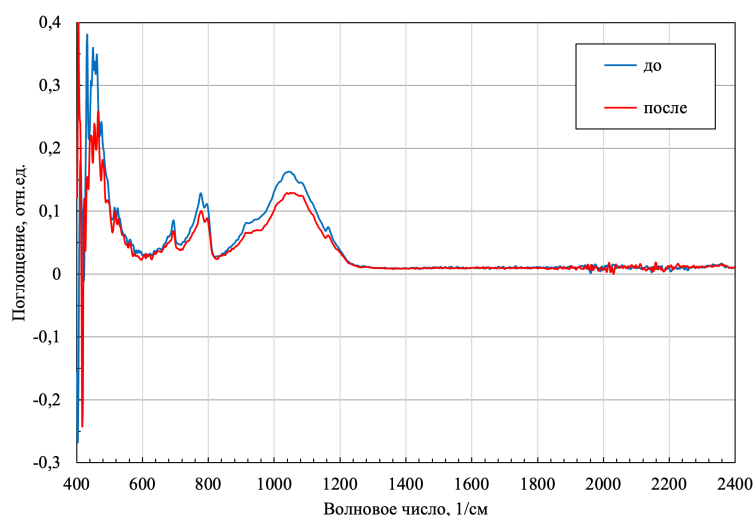


Рис. 9. Результаты ИК-спектроскопии Фурье. Спектры инфракрасного поглощения образца 126-6, снятые для исходного образца керна (синяя кривая) и образца, хранившегося в МВС (красная кривая).

Выводы

Проведённый комплекс исследований по оценке воздействия метано-водородных смесей на аренистый известняк указывает на то, что однократная закачка газа не оказала существенного влияния на структуру пор. Образцы продемонстрировали снижение значений общей и эффективной пористости вероятно вследствие реакции водорода с кальцитом, что указывает на ослабление механической целостности карбонатной породы, что может повлиять на структурную устойчивость и безопасность при повышении содержания водорода в геологической среде. Растворение кальцита, вызывает закупорку пор, что ограничивает гидродинамический поток закачиваемого водорода в резервуаре [Aluah et al., 2025; Galvis-Silva and Okoroafor, 2024]. Минеральный каркас известняков может быть нарушен за счёт структурных микрповреждений.

Стоит ещё раз отметить, что эксперимент проводился при температуре 24 °С, что связано с исследованием условий внутрипластовой техногенно индуцированной генерации водорода. В случае изучения природной обстановки формирования водорода (при температурах выше 150 °С), стоит ожидать более значительных изменений минеральной матрицы вмещающих пород.

Описанные результаты полезны в аспекте представлений о структурной устойчивости карбонатных пород при воздействии водорода, в том числе совместно с метаном. Данные исследования подчёркивают потенциальные риски для механической устойчивости и сохранности фильтрационно-ёмкостных свойств коллектора и флюидоупора в процессе внутрипластовой генерации водорода и его хранения.

В рамках расширения исследовательских задач по данной тематике необходимо оценить влияние водорода на карбонатные минералы, чтобы достоверно представлять степень реакционной способности водорода с карбонатной породой.

Обобщая все вышеописанные рассуждения, можно выделить несколько ключевых моментов:

- После выдержки в МВС размер пор уменьшился и образовалась дополнительная группа размеров пор.
- По данным КТ изменения общей и эффективной пористости оказались незначительными, в то время как метод ЯМР зафиксировал более существенную тенденцию к её снижению.
- Капиллярная пористость и пористость глин увеличились, что также обосновывает необходимость мониторинга целостности глинистых флюидоупоров.

Благодарности. Статья подготовлена в рамках выполнения бюджетного задания № 125020501406-8 (FMME-2025-0011) по теме «Геологическое обоснование оптимальных условий природной и индуцированной внутрипластовой генерации водорода и его подземного хранения в истощённых месторождениях УВ и соляных структурах».

Список литературы

- Аксютин О. Е., Ишков А. Г., Романов К. В. и др. Метано-водородная энергия для низкоэмиссионного развития // Газовая промышленность. — 2018. — 11(777). — С. 120–125.
- Джафаров И. С., Сынгаевский П. Е. и Хафизов С. Ф. Применение метода ядерного магнитного резонанса для характеристики состава и распределения пластовых флюидов. — Москва : Химия, 2002. — 439 с.
- Дмитриевский А. Н. Избранные труды. Т. 1: Системный подход в геологии: теоретические и прикладные аспекты. — Наука, 2008. — 454 с. — EDN: [YNJXLF](#).
- Методические рекомендации по подсчету геологических запасов нефти и газа объемным методом / под ред. В. И. Петерсилье, В. И. Пороскурина и Г. Г. Яценко. — Москва-Тверь : НППЦ Тверьгеофизика, 2003. — 258 с.
- Сургучев Л., Беренблум Р. и Дмитриевский А. Способ получения водорода. Патент 021444 В1. — Евразийское патентное ведомство, 2015.
- Ханипова Л. Р. и Гуторов Ю. А. О перспективах применения ядерно-магнитного каротажа для изучения фильтрационно-емкостных свойств сложнопостроенных коллекторов в условиях ОАО «Газпромнефть-ННГ» // Нефтегазовое дело. — 2012. — Т. 10, № 3. — С. 24–30. — EDN: [UNNKDP](#).
- Abukova L. A., Volozh Yu. A., Filippova D. S., et al. The Search for Natural Hydrogen in Russia: State of the Problem and Possible Starting Solutions // Doklady Earth Sciences. — 2024. — Vol. 519, no. 2. — P. 2063–2071. — <https://doi.org/10.1134/s1028334x24604012>.
- Aluah R., Fadairo A. and Foerster I. Geochemical Stability of Carbonate Reservoirs for Safe and Efficient Underground Hydrogen Storage: A Case Study in North Dakota's Red River Formation // SPE International Conference on Oilfield Chemistry. — Galveston, Texas, USA : SPE, 2025. — <https://doi.org/10.2118/224313-MS>.
- Galvis-Silva H. and Okoroafor E. R. Evaluating Carbonate Reservoir Rocks for Underground Hydrogen Storage: A Comprehensive Laboratory Approach // SPE Annual Technical Conference and Exhibition. — SPE, 2024. — <https://doi.org/10.2118/220971-ms>.
- Hallenbeck P. C. and Benemann J. R. Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes // International Journal of Hydrogen Energy. — 2002. — Vol. 27, no. 11/12. — P. 1185–1193. — [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00131-3](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00131-3).
- Moghaddam A. L., Hejazi S., Fattahi M., et al. Methane pyrolysis for hydrogen production: navigating the path to a net zero future // Energy & Environmental Science. — 2025. — Vol. 18, no. 6. — P. 2747–2790. — <https://doi.org/10.1039/D4EE06191H>.
- Raza A., Arif M., Glatz G., et al. A holistic overview of underground hydrogen storage: Influencing factors, current understanding, and outlook // Fuel. — 2022. — Vol. 330. — P. 125636. — <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125636>.
- Terabe K. and Shimokawa S. Application of NMR log for the low permeability limestone reservoir with fractures // Journal of the Japanese Association for Petroleum Technology. — 2012. — Vol. 77, no. 1. — P. 61–71. — <https://doi.org/10.3720/japt.77.61>.
- Udvardi B., Kovács I. J., Kónya P., et al. Application of attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy in the mineralogical study of a landslide area, Hungary // Sedimentary Geology. — 2014. — Vol. 313. — P. 1–14. — <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2014.08.005>.
- Al-Yaseri A., Al-Mukainah H., Yekeen N., et al. Experimental investigation of hydrogen-carbonate reactions via computerized tomography: Implications for underground hydrogen storage // International Journal of Hydrogen Energy. — 2023. — Vol. 48, no. 9. — P. 3583–3592. — <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.148>.

THE INFLUENCE OF METHANE-HYDROGEN MIXTURE ON THE TRANSFORMATION OF THE POROUS SPACE OF ARENITE LIMESTONES

E. A. Safarova^{*,1} , M. O. Sakharova¹ , A. K. Yumasheva¹ , and I. V. Malevin² 

¹Oil and Gas Research Institute Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

²National University of Oil and Gas “Gubkin University”, Moscow, Russian Federation

****Correspondence to:** Elisaveta Safarova, safarova@ipng.ru

As part of the study of the possibilities of using carbonate reservoirs for intra-reservoir generation of hydrogen and its subsequent storage, including in conjunction with methane, it is necessary to evaluate its interaction with host rocks. The actual experience of storing methane-hydrogen mixtures (MHM) in geological structures is limited. The growing trend in research on this topic has been noticeable in recent years. An increase in the hydrogen content in the geological environment can lead to the development of a number of negative and poorly understood processes, including diffusion losses and geochemical processes, changes in the ratios of the components of gas mixtures, and the development of corrosive effects. This article presents the first results of experimental studies of the transformation of the pore space of carbonate rocks (arenite limestones) when aged in a methane-hydrogen mixture under specified reservoir conditions typical of underground gas storage facilities. Static tests were carried out on arenite limestone samples at a constant pressure of 8 MPa at a temperature of 24 °C. The methods of computed tomography (CT), infrared spectroscopy (IR) and nuclear magnetic resonance (NMR) were used to control changes in the test system. The entire range of analytical work was carried out for the samples before and after the experiment. The results showed that the overall and effective porosities remained stable, possibly due to the fact that hydrogen did not significantly affect the filtration and capacitance properties. An important result was the assessment of the porosity of clays, its value increased by 2 times after exposure to MHM. Based on the results of the conducted research, the necessity of monitoring the condition of the overlapping clay strata and its integrity is substantiated. The experimental approach described above can be used in commercial oil and gas practice.

Keywords: hydrogen-methane mixtures, limestone, pores, porosity, in-situ generation, underground storage.

Citation: Safarova E. A., Sakharova M. O., Yumasheva A. K., and Malevin I. V. (2025), The Influence of Methane-Hydrogen Mixture on the Transformation of the Porous Space of Arenite Limestones, *Russian Journal of Earth Sciences*, 25, ES5023, <https://doi.org/10.2205/2025ES001085>, EDN: DFGFQX

Received: June 27, 2025

Accepted: November 13, 2025

Published: December 1, 2025



© 2025. The Authors.

References

- Abukova L. A., Volozh Yu. A., Filippova D. S., et al. The Search for Natural Hydrogen in Russia: State of the Problem and Possible Starting Solutions // *Doklady Earth Sciences*. — 2024. — Vol. 519, no. 2. — P. 2063–2071. — <https://doi.org/10.1134/s1028334x24604012>.
- Aksyutin O. E., Ishkov A. G., Romanov K. V., et al. Methane-hydrogen energy for low-emission development // *Gazovaya Promyshlennost*. — 2018. — 11(777). — P. 120–125. — (In Russian).
- Aluah R., Fadairo A. and Foerster I. Geochemical Stability of Carbonate Reservoirs for Safe and Efficient Underground Hydrogen Storage: A Case Study in North Dakota’s Red River Formation // *SPE International Conference on Oilfield Chemistry*. — Galveston, Texas, USA : SPE, 2025. — <https://doi.org/10.2118/224313-MS>.
- Dmitrievsky A. N. *Selected Works. Vol. 1: System Approach in Geology: Theoretical and Applied Aspects*. — Nauka, 2008. — 454 p. — EDN: YNJJXL ; (in Russian).

- Dzhafarov I. S., Syngaevsky P. E. and Khafizov S. F. Application of Nuclear Magnetic Resonance Method for Characterizing Composition and Distribution of Reservoir Fluids. — Moscow : Khimiya, 2002. — 439 p. — (In Russian).
- Galvis-Silva H. and Okoroafor E. R. Evaluating Carbonate Reservoir Rocks for Underground Hydrogen Storage: A Comprehensive Laboratory Approach // SPE Annual Technical Conference and Exhibition. — SPE, 2024. — <https://doi.org/10.2118/220971-ms>.
- Hallenbeck P. C. and Benemann J. R. Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes // International Journal of Hydrogen Energy. — 2002. — Vol. 27, no. 11/12. — P. 1185–1193. — [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00131-3](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00131-3).
- Khanipova L. R. and Gutorov Yu. A. On Perspectives of Nuclear Magnetic for Evaluation of Reservoir Properties in Complex Reservoirs in OAO "Gazpromneft-NNG" // Neftegazovoe Delo. — 2012. — Vol. 10, no. 3. — P. 24–30. — EDN: UNNKDP ; (in Russian).
- Methodological Recommendations for Calculating Geological Reserves of Oil and Gas by Volumetric Method / ed. by V. I. Petersile, V. I. Poroskurin and G. G. Yatsenko. — Moscow-Tver : NPC Tvergeofizika, 2003. — 258 p. — (In Russian).
- Moghaddam A. L., Hejazi S., Fattahi M., et al. Methane pyrolysis for hydrogen production: navigating the path to a net zero future // Energy & Environmental Science. — 2025. — Vol. 18, no. 6. — P. 2747–2790. — <https://doi.org/10.1039/D4EE06191H>.
- Raza A., Arif M., Glatz G., et al. A holistic overview of underground hydrogen storage: Influencing factors, current understanding, and outlook // Fuel. — 2022. — Vol. 330. — P. 125636. — <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125636>.
- Surguchev L., Berenblum R. and Dmitrievsky A. Method for producing hydrogen. Patent 021444 B1. — Eurasian Patent Office, 2015. — (In Russian).
- Terabe K. and Shimokawa S. Application of NMR log for the low permeability limestone reservoir with fractures // Journal of the Japanese Association for Petroleum Technology. — 2012. — Vol. 77, no. 1. — P. 61–71. — <https://doi.org/10.3720/japt.77.61>.
- Udvardi B., Kovács I. J., Kónya P., et al. Application of attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy in the mineralogical study of a landslide area, Hungary // Sedimentary Geology. — 2014. — Vol. 313. — P. 1–14. — <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2014.08.005>.
- Al-Yaseri A., Al-Mukainah H., Yekeen N., et al. Experimental investigation of hydrogen-carbonate reactions via computerized tomography: Implications for underground hydrogen storage // International Journal of Hydrogen Energy. — 2023. — Vol. 48, no. 9. — P. 3583–3592. — <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.148>.