

Комп'ютерне фізико-хімічне моделювання поведінки водню та метану у водних розчинах

Надія Словотенко¹

к. геол. н., ст. наук. співробітник відділу інноваційних геологічних проєктів,

¹ Львівське відділення УкрНДІгаз, Львів, Україна,

e-mail: nslovotenko@gmail.com,  <https://orcid.org/0000-0001-9569-417X>;

Уляна Борняк²

к. геол. н., доцент кафедри мінералогії, петрографії і геохімії імені Ореста Матковського,

² Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна,

e-mail: u.bornyak@ukr.net,  <https://orcid.org/0000-0003-1214-4821>

У статті представлені результати числового фізико-хімічного моделювання розчинності водню і метану у програмному пакеті GEM-Selector (GEMS), обчислювальний алгоритм якого ґрунтується на принципі мінімізації вільної енергії Гіббса. Це зручний числовий інструмент для дослідників, що дозволяє концентрувати увагу на фізико-хімічних взаємодіях між гетерогенними фазами, передбачати поведінку систем, фізичний експеримент на якими дуже дорогий або неможливий. Завдяки детальному моделюванню поведінки твердих, рідких (водних) та газових фаз програмний пакет забезпечує точний опис складних природних геохімічних систем. Вони можуть включати багато неідеальних твердих або рідких розчинів, газових сумішей або неідеальних газоподібних рідин. GEMS, разом з пов'язаними з ним термодинамічними базами даних, є важливим науковим інструментом для термодинамічного моделювання геохімічних процесів, включаючи, серед іншого, взаємодії твердих речовин, газу та рідини, розчинення – осадження мінералів, кінетику реакцій, процеси окислення – відновлення та сорбції. Мета дослідження: визначити особливості поведінки водню і метану в природних розчинах. Умови моделювання включали: температурний інтервал, який охоплював значення від 10 до 240 °С, і параметри тиску від 1 до 1751 бар. Результати дослідження включають насичення газами розчинів електролітів змінної солоності (0 і 10 ваг. % NaCl екв.), які продемонстровані за допомогою діаграм мольфракції, помноженої на 100 %, в залежності від температури й тиску. Здійснено порівняння результатів насичення розчинів різної солоності воднем та метаном для моделі із гідростатичним тиском та геотермічним градієнтом 25 °С/км. Розчинність водню і метану у водних натрій-хлоридних розчинах змінюється з температурою і тиском та зростає з ростом температури й тиску. Тиск має більше значення, ніж температура. На великих глибинах за великих значень тиску (більше 200 бар) водень краще розчиняється у водних розчинах, ніж метан, а у близько поверхневих умовах розчинення водню скорочується.

Ключові слова: водень, метан, водний розчин, розчинність водню, розчинність метану, насичення газами.

Як цитувати: Словотенко Надія, Борняк Уляна (2025). Комп'ютерне фізико-хімічне моделювання поведінки водню та метану у водних розчинах. *Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія «Геологія. Географія. Екологія»*, (63), 95-101. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2025-63-07>

In cites: Slovotenko Nadiya, Bornyak Ulyana (2025). Computer physicochemical modeling of hydrogen and methane behavior in aqueous solutions. *Visnyk of V. N. Karazin Kharkiv National University. Series Geology. Geography. Ecology*, (63), 95-101. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2025-63-07> [in Ukrainian]

Вступ. На сьогоднішній день природний водень викликає все більшу зацікавленість у наукової спільноти в зв'язку зі зростанням його споживання у народному господарстві та його потенційної ролі заміни традиційних вуглеводневих джерел енергії. Єдиним побічним продуктом згоряння водню є вода, водень окиснюється без виділення CO₂. Водень використовують у нафтопереробній (очищення нафти і перетворення важких нафтових фракцій на більш легкі продукти), хімічній (виробництво аміаку і метанолу), металургійній (пряме відновлення заліза), видобувній промисловості, транспорті, енергетиці [1]. Водень можна перетворювати в електрику за допомогою паливних елементів і зберігати у великій кількості як будь-який газоподібний компонент. У промисловості водень відіграє важливу роль хімічної сировини, а також стає ключовим енергоносієм та паливом для транспорту [1, 2].

Після публікації про відкриття та розробку родовища природного водню Буракебугу в Малі в 2018 році [3] різко зростала хвиля наукових публікацій і повідомлень про проєкти дослідження та пошуків [4, 5]. Отже, на нашу думку, модель функціонування водневої системи заслуговує ретельної уваги і є надзвичайно актуальною.

Водень генерується на глибинах 5-12 км шляхом гідротермальної взаємодії із породами, що містять закисне залізо та внаслідок радіолізу води [6, 7, 8]. Головними геологічними реакторами, що генерують молекулярний водень, є: 1) зони формування океанічної літосфери, де основний об'єм водню утворюється в процесах серпентинізації; 2) кристалічний фундамент континентальної кори, де працюють механізми гідротермального окиснення та радіолізу. Розрахунки показують приблизну рівність потоків водню, що генеруються обома реакторами [9].

Емісія природного водню через континентальну поверхню відмічена в численних локаціях [3, 5, 10, 11, 12]. Генерація водню при радіолізі контролюється тільки вмістом радіоактивних ізотопів з α -розпадом [7, 8]. Утворення молекул водню в метаболізмі бактерій (біогенний водень) звичайно компенсується їх поглинаннями іншими, сульфат-редуючими, бактеріями і можливий баланс цих процесів скоріше спрямований в бік поглинання водню [13, 14].

Початкова міграція водню відбувається в складі водного розчину. Транспортування водню із подальшою акумуляцією можливе тільки в підземних водоносних горизонтах. Розчинність водню в водних розчинах теоретично та експериментально обґрунтована [15]. Гетерогенізація водного розчину визначається як P - T умовами, так і насиченням його газами та фоновим сольовим складом [15, 16].

Розчинність водню мінімальна при температурі 55-57 °С і зростає як при пониженні, тиску так і при підвищенні температури. Збільшення загального тиску, згідно закону Генрі, сприяє зростанню концентрації водню в розчині. На розчинність водню впливає зростання мінералізації розчину, із ростом концентрації електролітів в розчині рівноважна концентрація водню знижується і відбувається дегазація – перехід водню у газову фазу. Рівноважна розчинність водню в слабкоконтрованих водних розчинах із глибиною (за температурного градієнту 30°С/км та гідростатичного тиску) розрахована в [16].

Критичною глибиною в такій системі є 1.5-2 км. На цій глибині різко зменшується концентрація розчиненого у воді водню і починається активна дегазація водню – перехід у газову фазу [16]. Глибина дегазації зростає із збільшенням концентрації електролітів у підземних водах [15]. На менших глибинах водень буде переміщуватися в двофазовому потоці.

Проблема, що стає перед нами – взаємодія потоків водню із існуючими покладами переважно метанового складу. Розуміння механізмів та динаміки цих процесів потребує аналізу складної багато-фазової фізико-хімічної системи, що може бути реалізована шляхом комп'ютерного фізико-хімічного моделювання поведінки водню та метану в сучасних програмних пакетах.

Мета дослідження: визначити особливості поведінки водню і метану в природних розчинах, а саме, за допомогою числового фізико-хімічного моделювання встановити точки насичення воднем і метаном розчинів відмінної солоності при різних температурах і тисках.

Методика досліджень. GEM-Selektor (GEMS) – це програмний пакет, створений групою під керівництвом Д. Кулика, програмний

пакет поширюється Інститутом Пауля Шеррера (Paul Scherrer Institute) [17, 18, 19, 20, 21].

Обчислювальні алгоритми ґрунтуються на принципі мінімізації вільної енергії Гіббса (Gibbs energy minimization – GEM), та дозволяє інтерактивне термодинамічне моделювання гетерогенних водних геохімічних систем, особливо тих, що включають метастабільність і дисперсність мінеральних фаз, рівноваги твердого розчину та водного розчину та адсорбцію/іонний обмін. Включає вбудовану (за замовчуванням) термодинамічну базу даних як у термохімічному, так і в реакційному форматах.

Методи прямої мінімізації енергії Гіббса, що застосовуються в GEMS мають численні переваги для реалістичного геохімічного моделювання таких систем, як розчин-порода. Можливо моделювати дуже складні геохімічні системи з багатьма фазами – неідеальними розчинами при зміні температури і тиску, забезпечуючи при цьому точні результати, відмінну точність балансу маси.

Для моделювання досліджуваної системи нами використовувалася термодинамічна база даних MINES [22, 23], яка створена та підтримується професором Олександром Гізі (Alexander Gysi) з Бюро геології та мінеральних ресурсів, Нью-Мексико, США. MINES – це термодинамічний набір даних, підготовлений для моделювання магматично-гідротермальних процесів рудоутворення. Набір даних включає найновіші експериментальні дані для мінералів, що містять рідкісно земельні елементи (Rare Earth Elements, REE), і дані для породоутворюючих мінералів із наборів даних [24, 25].

Моделювання насичення розчинів воднем і метаном. Під час розрахунків використовували рівняння стану Peng-Robinson-Stryjek-Vera для газів, оскільки розраховували умови від низьких до високих температур і тисків [19].

Температурний інтервал моделювання був обмежений значеннями від 10 до 240 °С, тиск змінювали від 1 бар до 1751 бар.

Солоність розчину розраховували за формулою частки:

$$W = \frac{m_{pp}}{m_p + m_{pp}} 100\%, \quad (1)$$

де W – частка; m_{pp} – маса розчиненої речовини; m_p – маса розчину. Тому для створення розчину потрібної солоності (0 та 10 ваг. % NaCl екв.) в систему додавалася відповідна кількість грам NaCl, а саме 111 г на 1 кг розчину для того, щоби встановити солоність 10 ваг. % NaCl екв. Спочатку розрахунки велися для системи з нульовою солоністю, далі окремо для системи з підвищеною солоністю (10 ваг. % NaCl екв.).

Для моделювання розчину, врівноваженого з природним пісковиком, взято аналіз пісковика у

формі оксидів: SiO_2 92.92 %, Al_2O_3 2.721 %, Fe_2O_3 2.42 %, CaO 0.173 %, MgO 0.533 %, K_2O 1.08 %, Na_2O 0.05% [26]. Значення у відсотках перераховані у грами і введені у програму в рівновазі з 1 кг води, як початковий склад системи (плюс NaCl для розчину підвищеної солоності). Після урівноваження з водним розчином модельований пісковик набув наступний мінеральний склад: кварц 86.83 г, мікроклін 3.73 г, мусковіт 3.44, гематит 2.41 г, альбіт 2.31 г, клинохлор 1.46 г. Модельована система – розчин (різної солоності: 0 та 10 ваг. % NaCl екв.), урівноважений з пісковиком вказаного складу – дублювалася при різних температурах від 10 °C до 240 °C і тиску 1751 бар з кроком в 10 °C та 50 бар. Кожен з таких порізному нагрітих варіантів розчину (10°C, 20 °C, 30 °C, 40 °C, ... 240 °C) насичувався воднем за допомогою опції *Process* у програмному пакеті GEMS шляхом титрування. Титрування велося з малим кроком 0.02 г для того, щоби знайти точку

насичення воднем модельованого розчину за даних *P-T* параметрів. У кожному випадку, за конкретної температури, потрібні були різні кількості газу, оскільки насичення розчинів залежить від розчинності газу, на яку, в свою чергу, впливає температура і тиск, *pH* та іонна сила розчину [27]. Потрібно було знайти саме той варіант, де відбувалося насичення (початок виділення газу).

Далі результат титрування – розчин, насичений газом, підлягав новому «процесу», а саме, досягнення рівноваги при зміні тиску від 1751 бар до 1 бар. Двадцять чотири варіанти розчинів певної температури (10°C, 20 °C, 30 °C, 40 °C, ... 240 °C) підлягали покроковій зміні тиску. Це також досягалося за допомогою опції *Process*, але тут за умов сталої температури вже змінювали тільки значення тиску. На виході нас цікавив результат – моль-фракція H_2 . Саме її, помножену на 100 %, далі використовували для побудови діаграми насичення газом (рис. 1).

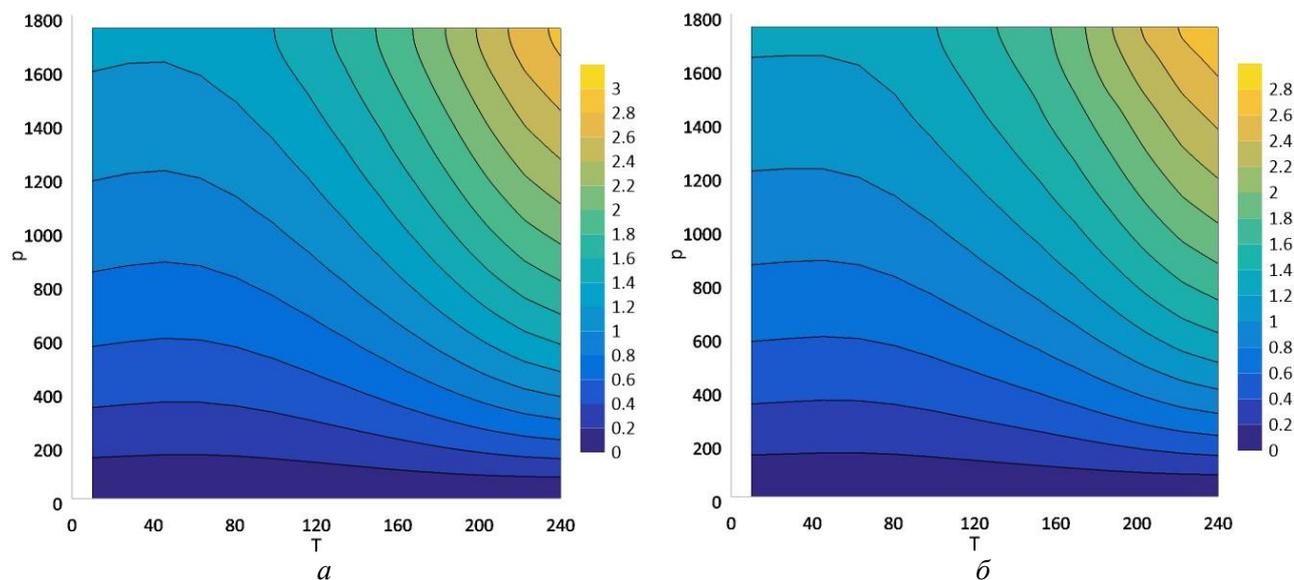


Рис. 1. Насичення розчинів воднем (а) для солоності 0 ваг. % NaCl екв. та (б) для солоності 10 ваг. % NaCl екв. На кожній шкалі (справа від діаграми) показано мольну фракцію H_2 , помножену на 100 % / Fig. 1. Hydrogen saturation of solutions (a) for salinity 0 wt. % NaCl equ. and (b) for salinity 10 wt. % NaCl equ. Each scale (to the right of the diagram) shows the mole fraction of H_2 multiplied by 100 %

Точно такі дії були застосовані для насичення модельного розчину метаном за допомогою програмного пакету GEM-Selektor. Використовували попередньо створений модельний розчин, урівноважений з пісковиком, для пошуку точок насичення метаном. Алгоритм розрахунку для одержання мольфракції CH_4 не відрізнявся від попереднього і включав два варіанти розчинів, урівноважених з пісковиком, зі значеннями солоності 0 та 10 ваг. % NaCl екв. Насичення здійснювалось на базі попередніх проектів з такими ж інтервалами температур і тисків. Єдина відмінність полягала у тому, що для досягнення насичення модельного розчину метаном, потрібно

було додавати дещо більші кількості газу, ніж у випадку водню.

Одержані результати. Результати пошуку точок насичення системи воднем за умов різної температури (від 10 до 240 °C) і тиску від 1 до 1751 бар для розчинів з солоністю 0 та 10 % NaCl екв. графічно представлені на діаграмах а і б відповідно (рис. 1). Градація відтінків демонструє мольфракцію водню, помножену на 100 (далі в тексті $\times 100$). У випадку нульової солоності вона змінюється нелінійно від 0 при тисках нижче за 200 бар до 3,2 при високих тисках і температурах. Солоність у 10 % NaCl екв. обмежує значення водневої мольфракції ($\times 100$) від 0 до 3.

В обох випадках за температур 100 °С і нижче, ми спостерігаємо, що мольфракція ($\times 100$) не перевищує значення 1.2 у всьому діапазоні зміни тиску. Таке саме значення мольфракції ($\times 100$) близько 1.2 спостерігається при тисках 600 бар і температурах 240 °С. Зростання тиску до максимальних значень 1800 бар і температури не вище 100 °С також не змінює мольфракцію ($\times 100$) і залишає на рівні 1.2. Одночасне підвищення температури й тиску до максимальних значень збільшує насиченість воднем розчину, відповідно величина мольфракції ($\times 100$) різко зростає до 3.

Наступні діаграми (рис. 2 а, б) відображають результати титрування розчину, врівноваженого з пісковиком, газом метаном. Значення солоності електролітів 0 ваг. % NaCl екв. (рис. 2 а) та 10 ваг. % NaCl екв. (рис. 2 б). Під час титрування для насичення метаном потрібно було де-

що більша кількість газу. На обох рисунках 1 і 2 ми бачимо, що за умов високих тисків та температури насичення воднем (рис. 1) і метаном (рис. 2) сильно зростає. Результати графічних побудов моделювання продемонстровані на рисунку 2 а, б, показують, що картина насичення метаном цілком подібна до результатів насичення воднем (рис. 1). Різниця полягає в тому, що розчин менше насичується метаном, ніж воднем, а мольфракція ($\times 100$) не перевищує значень 1.7 у випадку нульової солоності та 1.6 за умов підвищеної солоності (10 ваг. % NaCl екв.).

Для порівняння результатів чисельного моделювання насичення розчинів змінної солоності воднем і метаном побудовано відповідну діаграму в координатах тиск – мольфракція, помножена на 100 % (рис. 3). Щодо зміни солоності, то вона не створює значного ефекту на насичення розчинів газами. Звичайно, тут включається ефект

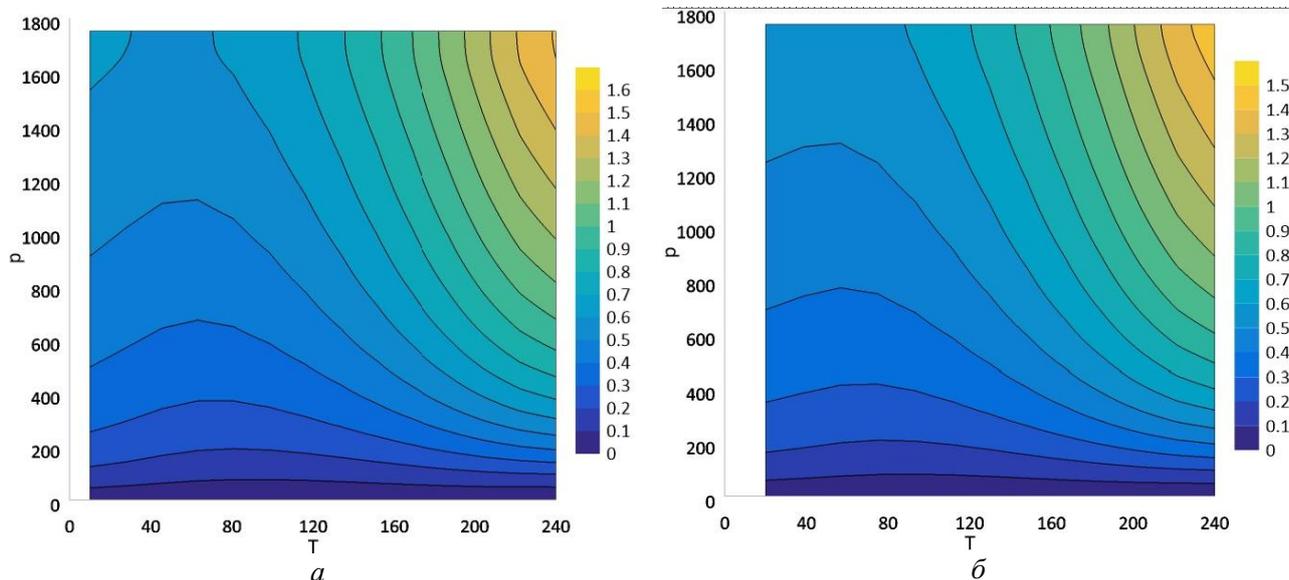


Рис. 2. Насичення водних розчинів метаном (а) для солоності 0 ваг. % NaCl екв. та (б) для солоності 10 ваг. % NaCl екв. На кожній шкалі (справа від діаграми) показано мольну фракцію CH_4 , помножену на 100 % /

Fig. 2. Saturation of aqueous solutions with methane (a) for salinity 0 wt. % NaCl equ. and (b) for salinity 10 wt. % NaCl equ. Each scale (to the right of the diagram) shows the mole fraction of CH_4 multiplied by 100 %

висолювання, тобто значення насичення газами дещо нижчі за умов підвищеної солоності (рис. 3). Водень більше насичує водний розчин, ніж метан (рис. 3), при тисках нижче 200 бар ця залежність обернена, але відхилення незначне.

Висновки. Наші дослідження дозволили знайти точки насичення розчинів різної солоності (0 і 10 % NaCl екв.) й температури (10 – 240 °С) воднем й метаном в інтервалі тиску 1-1751 бар за допомогою програмного пакету GEM-Selektor.

Розчинність водню і метану у водних натрій-хлоридних розчинах змінюється з температурою і тиском та зростає з ростом температури

й тиску. Під час розчинення газів тиск відіграє більше значення, ніж температура.

Суміш водню і метану, урівноважена з формаційним розчином буде містити більше водню, ніж метану при значеннях тиску вище 200 бар, та більше метану, ніж водню при тисках нижче 200 бар. Тобто на великих глибинах за великих значень тиску водень краще розчиняється у водних розчинах, ніж метан, а у близько поверхневих умовах розчинення водню скорочується.

Подяки. Аналіз і числове моделювання проведено в рамках науково-дослідної тематики: «Дослідження генераційного потенціалу, міграції та накопичення в осадових комплексах Західного

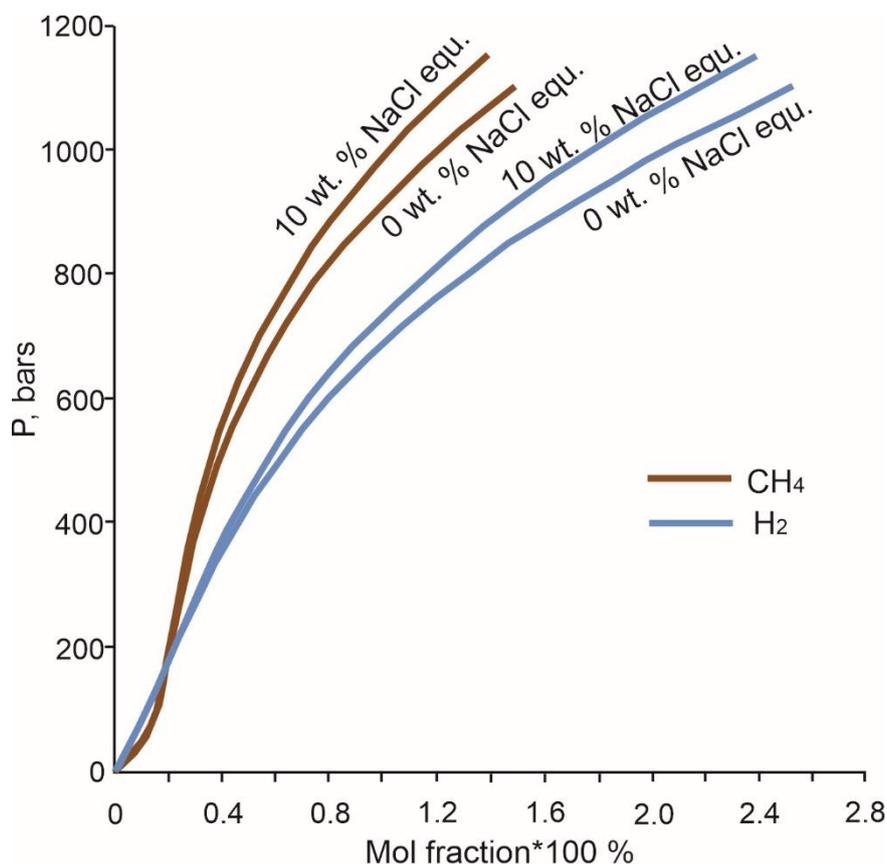


Рис. 3. Порівняння результатів насичення розчинів різної солоності для водню й метану для моделі із гідростатичним тиском та геотермічним градієнтом 25 °С/км

Fig. 3. Saturation results comparison of the different salinities solutions for hydrogen and methane for a model with hydrostatic pressure and a geothermal gradient of 25 °C/km

нафтогазоносного регіону (Волино-Поділля, Передкарпатський прогин) скупчень природного водню та розроблення рекомендацій щодо їх ви-

вчення та можливості промислового освоєння» (2023-2024 рр.), шифр НДР 61.0000608.

References

1. International Energy Agency. (2021). *Global hydrogen review 2021* (136). <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2021>
2. International Energy Agency. (2019). *The future of hydrogen: Seizing today's opportunities* (Report prepared for the G20, Japan; 203). International Energy Agency.
3. Prinzhofer, A., Tahara Ciss, S. C., & Diallo, A. B. (2018). Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 19315–19326. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.193>
4. Guelard, J., Beaumont, V., Guyot, F., Pillot, D., Jezequel, D., Ader, M., Newell, K., & Deville, E. (2017). Natural H₂ in Kansas: Deep or shallow origin? *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18(5), 1793–2008. <https://doi.org/10.1002/2016GC006544>
5. Prinzhofer, A., Moretti, I., Francolin, J., Pacheco, C., D'Agostino, A., Werly, J., & Rupin, F. (2019). Natural hydrogen continuous emission from sedimentary basins: The example of a Brazilian H₂-emitting structure. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(12), 5676–5685. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.119>
6. Gaucher, E. (2020). New perspectives in the industrial exploration for native hydrogen. *Elements*, 16(1), 8–9. <https://doi.org/10.2138/gselements.16.1.8>
7. Klein, F., Tarnas, J., & Bach, W. (2020). Abiotic sources of molecular hydrogen on Earth. *Elements*, 16(1), 19–24. <https://doi.org/10.2138/gselements.16.1.19>
8. Parnell, J., & Blamey, N. (2017). Hydrogen from radiolysis of aqueous fluid inclusions during diagenesis. *Minerals*, 7, 130 (8 p.). <https://doi.org/10.3390/min7080130>
9. Sherwood Lollar, B., Onstott, T. C., Lacrampe-Couloume, G., & Ballentine, C. J. (2014). The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global H₂ production. *Nature*, 516, 379–382. <https://doi.org/10.1038/nature14017>
10. Larin, V. (1993). *Hydridic Earth: The new geology of our primordially hydrogen-rich planet*. Polar Publishing, 247.

11. Moretti, I., Brouilly, E., Loiseau, K., Prinzhofer, A., & Deville, E. (2021). Hydrogen emanations in intracratonic areas: New guidelines for early exploration basin screening. *Geosciences*, 11, 145, 1–28. <https://doi.org/10.3390/geosciences11030145>
12. Moretti, I., Prinzhofer, A., Françolin, J., Pacheco, C., Rosanne, M., Rupin, F., & Mertens, J. (2021). Long-term monitoring of natural hydrogen superficial emissions in a Brazilian cratonic environment: Sporadic large pulses versus daily periodic emissions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 3615–3628. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.026>
13. Gregory, S. P., Barnett, M. J., Field, L. P., & Milodowski, A. E. (2019). Subsurface microbial hydrogen cycling: Natural occurrence and implications for industry. *Microorganisms*, 7, 53, 14. <https://doi.org/10.3390/microorganisms7020053>
14. Sugimoto, A., & Fujita, N. (2006). Hydrogen concentration and stable isotopic composition of methane in bubble gas observed in a natural wetland. *Biogeochemistry*, 81, 33–44. <https://doi.org/10.1007/s10533-006-9028-4>
15. Lopez-Lazaro, C., Bachaud, P., Moretti, I., & Ferrando, N. (2019). Predicting the phase behavior of hydrogen in NaCl brines by molecular simulation for geological applications. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 190(7), 1–15. <https://doi.org/10.1051/bsgf/2019008>
16. Bazarkina, E., Chou, I.-M., Goncharov, A., & Akinfiyev, N. (2020). The behavior of H₂ in aqueous fluids under high temperature and pressure. *Elements*, 16(1), 33–38. <https://doi.org/10.2138/gselements.16.1.33>
17. APGYSI. (2021). A tutorial for geochemical modeling of fluid–rock interaction using GEM-Selektor and the MINES thermodynamic database. <https://apgysi.github.io/gems-mines-tutorial/>
18. Paul Scherrer Institute. (2019). GEM-Selektor overview. <https://gems.web.psi.ch/overview.html>
19. Paul Scherrer Institute. (2023). GEM software (GEMS). <https://gems.web.psi.ch/>
20. Kulik, D. A., Wagner, T., Dmytrieva, S. V., Kosakowski, G., Hingerl, F. F., Chudnenko, K. V., & Berner, U. R. (2013). GEM-Selektor geochemical modeling package: Revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes. *Computational Geosciences*, 17, 1–24. <https://doi.org/10.1007/s10596-012-9310-6>
21. Wagner, T., Kulik, D. A., Hingerl, F. F., & Dmytrieva, S. V. (2012). GEM-Selektor geochemical modeling package: TSolMod library and data interface for multicomponent phase models. *Canadian Mineralogist*, 50(5), 1173–1195. <https://doi.org/10.3749/canmin.50.5.1173>
22. New Mexico Institute of Mining and Technology. (2024). MINES: GEMS tutorials. <https://geoinfo.nmt.edu/mines-tdb/tutorials/>
23. New Mexico Institute of Mining and Technology. (2024). MINES: Thermodynamic database. <https://geoinfo.nmt.edu/mines-tdb/>
24. Holland, T. J. B., & Powell, R. (1998). An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *Journal of Metamorphic Geology*, 16(3), 309–343.
25. Robie, R. A., & Hemingway, B. S. (1995). Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ pascals) pressure and at higher temperatures (U.S. Geological Survey Bulletin 2131, 470. <https://doi.org/10.3133/b2131>
26. Fořt, J., Pavlík, Z., Ďurana, K., & Černý, R. (2015). Effect of sandstone anisotropy on its heat and moisture transport properties. *Materials Science (Medžiagotyra)*, 21(3), 455–459. <https://doi.org/10.5755/j01.ms.21.3.7202>
27. Etiopé, G. (2015). Natural gas seepage: The Earth's hydrocarbon degassing. Springer International Publishing, 203. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-14601-0>

Внесок авторів: всі автори зробили рівний внесок у цю роботу

Конфлікт інтересів: автори повідомляють про відсутність конфлікту інтересів

Computer physicochemical modeling of hydrogen and methane behavior in aqueous solutions

Nadiya Slovotenko ¹

PhD (Geology), Senior Researcher,
Department of Innovative Geological Projects,
¹ Lviv Branch of UkrNIIGaz, Lviv, Ukraine;

Ulyana Bornyak ²

PhD (Geology), Associate Professor of the
Orest Matkovsky Department of Mineralogy, Petrography and Geochemistry,
² Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine

Introduction. Increasing interest of the scientific community to the natural hydrogen growths due its potential role as a substitute for traditional hydrocarbon energy sources. The initial migration of hydrogen occurs in the aqueous solution. Hydrogen transportation with subsequent accumulation is possible only in the underground aquifers. The hetero-

genization of the aqueous solution is determined by both P - T conditions and its saturation with gases and background salt composition. In our opinion, the model of the functioning of the hydrogen system deserves careful attention and is extremely relevant. The problem facing us is the interaction of hydrogen flows with existing deposits of predominantly methane composition. Understanding the mechanisms and dynamics of these processes requires the analysis of a complex multi-phase physicochemical system, which can be implemented by the computer physicochemical modeling of the hydrogen and methane behavior in modern software packages.

The purpose of the study: to determine behavior features of the hydrogen and methane in the natural solutions of different salinities, namely, to establish the saturation points of hydrogen and methane solutions at different temperatures and pressures using numerical physicochemical modeling.

Research methodology. GEM-Selektor (GEMS) is a software package created by a group led by D. Kulik, the software package is distributed by the Paul Scherrer Institute. The computational algorithms are based on the principle of Gibbs energy minimization (GEM), and allow interactive thermodynamic modeling of heterogeneous aqueous geochemical systems. Includes a built-in thermodynamic database in both thermochemical and reaction formats. To model the studied system, we used the MINES thermodynamic database, which was created and maintained by Professor Alexander Gysi from the Bureau of Geology and Mineral Resources, New Mexico, USA.

Results. The modeled system was a solution (of different salinities: 0 and 10 wt. % NaCl eq.), equilibrated with a sandstone of the specified composition. It was duplicated at different temperatures from 10 °C to 240 °C and a pressure of 1751 bar with a step of 10 °C and 50 bar. The simulation conditions included: a temperature interval from 10 to 240 °C, and pressure parameters from 1 to 1751 bar. The results of the study include the gas saturation of electrolyte solutions of variable salinity (0 and 10 wt. % NaCl equiv.), which are demonstrated using mole fraction diagrams multiplied by 100%, depending on temperature and pressure. The saturation results of the different salinities solutions with hydrogen and methane are compared for a model with hydrostatic pressure and a geothermal gradient of 25 °C/km.

Conclusions. The solubility of hydrogen and methane in aqueous sodium chloride solutions varies with temperature and pressure and increases with increasing temperature and pressure. During the dissolution of gases, pressure plays a greater role than temperature. A mixture of hydrogen and methane equilibrated with the formation solution will contain more hydrogen than methane at pressures above 200 bar, and more methane than hydrogen at pressures below 200 bar. At great depths and under high pressure hydrogen dissolves better in aqueous solutions than methane, and in near-surface conditions hydrogen dissolution is reduced.

Keywords: *hydrogen, methane, aqueous solution, hydrogen solubility, methane solubility, gas saturation.*

Authors Contribution: All authors have contributed equally to this work

Conflict of Interest: The authors declare no conflict of interest

Received 4 July 2025

Accepted 4 October 2025