

О циркуляции водорода в атмосфере и земной коре

В. В. Гордиенко, 2021

Институт геофизики им. С. И. Субботина НАН Украины, Киев, Украина
Поступила 9 марта 2021 г.

Представлен обзор данных об источниках и стоках водорода различного происхождения в атмосфере и приповерхностной части земной коры (лишь в отдельных случаях речь идет о коре в целом). По результатам рассмотрения этих сведений сделан вывод о незначительности влияния подземного небиогенного («геологического») водорода на содержание и баланс газа в атмосфере, вплоть до стратосферы. Очевидна сложность экспериментального определения потока геологического водорода, свободного от биогенных и антропогенных помех, влияния опробуемой выработки и пр. Описаны вероятные источники глубинного водорода: остатки магматических газов (вне зон вулканизма), метаморфические реакции, радиолиз воды. Возможности значительного выноса водорода очевидны только в зонах активизированных в настоящее время разломов.

Приведены данные о наиболее мощных поставщиках геологического водорода — современных действующих вулканах и термальных полях. Построена схема циркуляции газов Авачинского вулкана, основанная на тепловой модели. Последняя проконтролирована данными геотермометров, результатами прямых измерений температуры в глубоких скважинах и скоростной моделью. Показана возможность выноса фумаролами неизмененного водорода из магматического очага.

Перспективы формирования месторождений водорода оценены как неопределенные. Магматического и метаморфогенного газа в отдельных районах образуется достаточно для накопления значимой залежи в течение нескольких десятков тысяч лет. Но возможность ее сохранения в течение этого периода или дольше вызывает сомнения. Месторождения УВ без поступления материала с больших глубин могут растерять запасы за гораздо меньшее время. Более высокая проницаемость горных пород для водорода способствует много большим утечкам газа.

Ключевые слова: источники и стоки водорода, геологический водород, перспективы образования месторождений.

Введение. Статья представляет собой преимущественно компилятивный обзор массива данных, части которого используются в двух разделах Наук о Земле: 1) физики и химии атмосферы и 2) геологических явлений с участием молекулярного водорода (H_2). При рассмотрении публикаций по первой теме возникает впечатление полезности приводимой в них информации для второй. Это касается не только водорода. В данном случае автор ограничивается этим газом, привлекающим в последние годы внимание специалистов, работающих в обоих указанных

разделах [Ehhalt, Rohber, 2009; Полеванов и др., 2020 и др.].

Исследователи атмосферы (по крайней мере — некоторые из них) обращают внимание на существование наиболее мощных «геологических» генераторов H_2 [Lin et al., 2005; Ehhalt, Rohber, 2009 и др.]. Но не включают их в схемы баланса газа, так как те производят его меньше расчетных погрешностей для источников и стоков антропогенной, биогенной и атмосферной (химической и фотохимической) природы. Авторы публикаций о «геологическом» водороде (ГВ) зачастую рассматривают его

влияние на объекты под и над поверхностью Земли, не учитывая присутствия в этих средах существенных количеств H_2 иного происхождения. Исключения довольно редки [Богданов и др., 2000; Lin et al., 2005; Zgonnik, 2020 и др.]. Поэтому логично начать обзор с атмосферного (используем для краткости такой термин) водорода (АВ).

Атмосферный водород. Части баланса АВ представлены в табл. 1 как элементы глобального тропосферного цикла [Ehhalt, Rohrer, 2009; Pieterse et al., 2011; Pieterse, 2012 и др.] (взаимно согласованные для конкретного года) и не содержат оценок погрешностей, свойственных индивидуальным расчетам составляющих. Ошибки (неопределенности) довольно значитель-

Т а б л и ц а 1. Составляющие водородного баланса атмосферы, Тг/год*

Поступление		Поглощение	
Сжигание ископаемого топлива	17	Окисление ОН	22,1
Сжигание биомассы	15	Поглощение почвой	55,8
Бактериальная фиксация N_2	8	Всего	77,9
Фотохимические процессы	37,3		
Всего	77,3		
Общее содержание H_2 в тропосфере		$155 \pm 10^{**}$	
Время обновления		около 2 лет	

Примечание: * Тг — кратная единица измерения массы в системе СИ (равна 10^{12} г), ** по [Novelli et al., 1999].

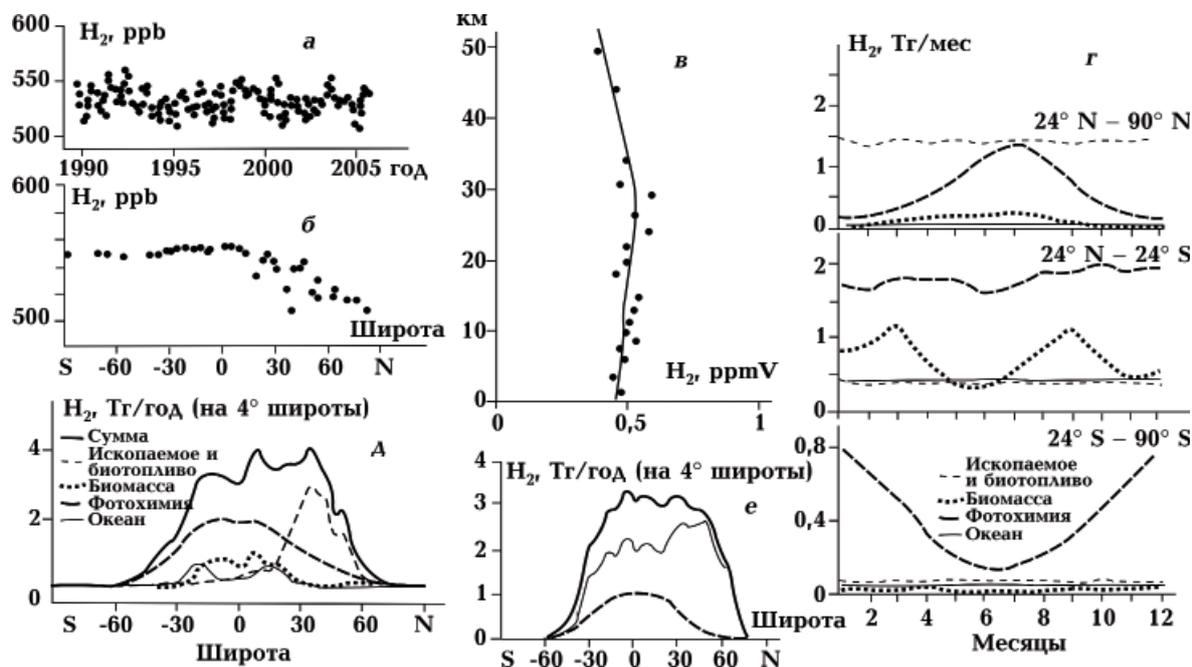


Рис. 1. Географическая приуроченность параметров глобальной циркуляции атмосферного (в том числе биогенного) водорода: *a* — изменение среднеземной концентрации H_2 во времени, *b*, *v* — изменение среднегодовой концентрации (*b* — по широте, *v* — по высоте), *г* — интенсивность генерации водорода в разных широтных зонах в течение года, *д*, *е* — широтные изменения интенсивности различных источников АВ (*д*), поглотителей АВ (*е*).

Fig. 1. Geographical confinement of the parameters of global circulation of atmospheric (including biogenic) hydrogen: *a* — change in the average Earth concentration of H_2 over time, *b*, *v* — change in the average annual concentration (*b* — in latitude, *v* — in height), *г* — intensity of hydrogen generation in different latitudinal zones during the year, *д*, *е* — latitudinal changes in intensity of different sources AB (*д*), sinks AB (*е*).

ны: 5—25 %, особенно при определении поглощения водорода почвой.

Некоторые характеристики генерации и поглощения водорода приведены на рис. 1, использованы преимущественно данные работы [Ehhalt, Rohber, 2009].

Реальны варианты с оттоком в стратосферу порядка 2 Тг/год [Xiao et al., 2007 и др.] и притока из стратосферы в меньших количествах. Зависимости перечисленных процессов от температуры (T), инсоляции и состава среды делают очевидной неизбежность вариаций составляющих на порядки, что подтверждается экспериментально в масштабах Земли. Из рис. 1, а можно заключить, что среднемировое содержание водорода в атмосфере (включая стратосферу, рис. 1, в) длительно стабильно, во всяком случае, на изученном отрезке времени. Низкая плотность, вероятно, обеспечивает этому газу в отличие от других проникновение через тропопаузу не только в тропиках. Кроме того, горизонтальные перетоки оказываются недостаточными для ликвидации понижения концентрации на средних и высоких северных широтах (рис. 1, б). Несмотря на выработку здесь много большего количества водорода от сжигания топлива (рис. 1, д), чем на тех же широтах южного полушария, поглощение почвой создает наблюдаемый дисбаланс (рис. 1, е). Очевидно, эффект связан с концентрацией суши в северном полушарии. Такие различия наглядно обнаруживаются и в сезонных вариациях генерации H_2 в зонах тропиков и средних—высоких широт (рис. 1, г).

Планетарный баланс водорода в обобщениях, где ГВ играет значительную роль как генератор газа [Войтов, 1986; Zgonnik, 2020 и др.], практически повторяет атмосферную часть (для времени, соответствующего публикации). Данные о производстве H_2 по ходу геологических процессов резко различаются между собой. Их обоснованность сомнительна. В каждом случае, когда постулируется заметный вклад ГВ в общий баланс, источник водорода оказывается, скорее всего, биогенным или описанием результатов моделирова-

ния, а не эксперимента. В моделях завышены параметры (мощность базальтовых лав в океанических котловинах, серпентинизируемого нижнего слоя океанической коры, продуктивность вулканизма срединно-океанических хребтов (СОХ), площади одновременно существующих термальных полей СОХ и т. д.) [Welhan, Craig, 1979; Lilley et al., 1982; Holloway, O'Day, 2000; Holland, 2002; Sleep, Bird, 2007; Worman et al., 2016 и др.]. В работе [Gilat, Vol, 2012] речь идет о непроверенной гипотезе развития Земли в целом. Энергетический эффект предлагаемого ею механизма развития планеты (которого якобы хватает на все мыслимые процессы) меньше фонового теплового потока через поверхность [Гордиенко, 2017 и др.].

Обращаясь к массиву описанных публикаций о ГВ, можно найти аргументы для любых точек зрения, в том числе и противоположных, у одних и тех же авторов. Например, если перенести вынос водорода в атмосферу с территории Кривого Рога на площадь континентальной коры [Войтов, 1971], получим цифру, сопоставимую со всеми источниками АВ. Затем на щите эта величина сокращается на 3 порядка [Войтов, 1975], в обобщении [Войтов, 1986] продуктивность континентальной коры еще меньше и не играет в земном балансе заметной роли.

Водород у поверхности Земли. При использовании реальных экспериментальных данных генерация ГВ всеми вариантами источников оказывается на уровне 0,5 Тг/год (см. ниже), т. е. в десятки раз ниже, чем поглощение водорода почвой, например, в средних широтах северного полушария. В связи с этим интересны оценки ситуации на небольшой глубине под поверхностью.

Прямое исследование водорода [Onstott et al., 1998; Lin et al., 2005 и др.] разного происхождения на небольших глубинах показывает, что «...биогенный H_2 все еще доминирует над абиотически образованным H_2 в экосистемах мелководных водоносных горизонтов... В глубоких подповерхностных средах, ... где органического

углерода мало, ...а концентрации H_2 много выше порога ферментативных реакций, ... биогенный вклад невелик» [Lin et al., 2005, с. 13]. Водорода, произведенного радиолитически еще глубже, достаточно для поддержания жизни микроорганизмов без другого источника. Для Земли в целом его поток (условная оценка для всей площади поверхности планеты) незначителен — около 0,01 Тг/год (т. е. на порядок меньше оценки в работах [Войтов, 1975, 1986]), но расчет именно потока водорода выглядит в данном случае нормально на уровне постановки задачи (по крайней мере, предпринята попытка ее обоснования) [Lin et al., 2005]. В формулах учитываются реальные параметры: $D(d^2C/dz^2)=R$ и $J=-\gamma \cdot D(dC/dz)$, где J (мкМ/м²·год) — поток H_2 ; R (мкМ/год) — скорость производства H_2 , ограниченная процедурой радиолиза и бактериального потребления; D (м²/год) — коэффициент диффузии, определяемый экспериментально [Jähne et al., 1987 и др.], dC/dz (мкМ/м) — экспериментальный градиент концентрации; γ — эффективная пористость горных пород (~1 %). Способ определения последнего параметра, к сожалению, не описан. Здесь возможны существенные вариации [Нивин, 2013 и др.]. Но данные других публикаций по региону говорят о реальности использованной величины.

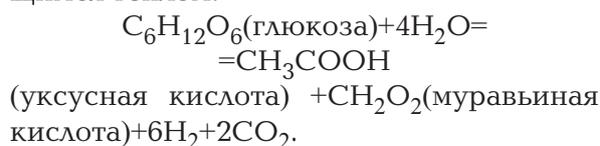
Экспериментальные значения концентрации водорода в работе [Lin et al., 2005], установленные в интервале глубин около 2,5 км, различаются на порядок и более. Возможность определения вертикального градиента связана с детальным учетом различий в условиях диффузии водорода, биогенных вкладов, геологической и гидрогеологической ситуаций (размещении в толще формации Витватерсранд, где проведена абсолютная датировка последовательно образовавшихся слоев [Lippmann et al., 2003]), принятии представления о радиолизном генезисе газов. В целом трудно считать полученный результат полностью достоверным.

В других приводимых в литературе оценках потока H_2 через поверхность рас-

чет вообще не описан. Прямые измерения потока, например, от стенок свежих горных выработок могут содержать существенные погрешности [Нивин, 2013 и др.].

Для сопоставления с поглощением почвой на средних широтах Северного полушария АВ различия в результатах расчета фонового потока ГВ не имеют значения: поглощение больше этих величин (см. рис. 1, е).

На глубинах в подпочве, где часто проводится измерение концентрации водорода, может присутствовать и газ, поступающий снизу и генерируемый биологическими процессами без участия атмосферы. Например, поток $H_2 \sim 50$ мкМ/м²·год рассчитан для мелкого водоносного горизонта в Лейк-Сити, штат Южная Каролина, на основе потоков ацетата и формиата [McMahon, Chapelle, 1991 и др.]. Обоснована реакция, поддерживаемая выделяющимся теплом:



Для сравнения с указанными значениями оценим результат условного пересчета потока на поверхность всей Земли — 0,05 Тг/год. Величина небольшая, но вполне заметная на фоне других источников, определяющих наблюдаемые подпочвенные концентрации газа, и влияющая на разрушении почвенного слоя.

Приведенные примеры указывают на реальную сложность выявления потоков ГВ (прежде всего, доказательств их абиогенности), необходимость создания методики эксперимента, учитывающей вероятные источники помех. Последние не исчерпываются перечисленными.

Геологический водород. Океаны. При рассмотрении сведений о водороде, поступающем в атмосферу со дна океанов, тоже сталкиваемся с проблемой диагностики абиогенного газа. Точка зрения о глубинном (часто мантийном) происхождении H_2 термальных полей СОХ широко распространена и базируется прежде всего на полном или преимущественном отсут-

ствии на осях СОХ осадков [Краюшкин и др., 2018 и др.]. Подразумевается, что без них невозможна гидротермальная переработка накопленной органики. Однако геохимии, занимающиеся проблемой более предметно (включая результаты жизнедеятельности микробов), далеки от однозначных выводов. Современное состояние изученности флюидно-газового комплекса можно резюмировать такой цитатой: «Похоже, что существует консенсус в отношении смешанного происхождения (как источников, так и процессов), что согласуется с неоднозначным характером изотопных данных. Но остается вопрос: в каких пропорциях? Для расшифровки гидротермальной геохимии необходимы более систематические эксперименты, а также комплексные геохимические подходы. Это понимание имеет первостепенное значение, учитывая роль гидротермальных H_2 , CH_4 и органических соединений для общего баланса океана, глобальных циклов и происхождения жизни» [Konn et al., 2015, с. 381].

Источники термальных полей СОХ не вызывают сомнений: это магматические вторжения в кору из неглубоких линз частично расплавленных мантийных пород. Их насчитывается около 500, половина в той или иной мере изучена, вторая диагностируется по косвенным признакам. Среднее расстояние между ними оценивается в 100 км. Источником ГВ (кроме газа, возникшего при плавлении и переносимого магмой) в рассматриваемых моделях считается серпентинизация или близкие по характеру метаморфические процессы с участием горячих флюидов, в составе которых преобладает морская вода. Объект переработки — основные и ультраосновные породы нижней части океанической коры, предварительно метаморфизованные при *PT*-условиях, практически совпадающих с известными для нижнего слоя континентальной коры [Гордиенко, 2017 и др.]. Общее количество водорода, производимое СОХ, определяется как 0,26—0,33 Тг/год [Cannat et al., 2010; Konn et al., 2015 и др.]. Поток H_2 на единицу площади термального поля можно оценить как

6 г/м²·год. Встречаются и другие оценки, но они или принципиально не отличаются от приведенной, или их обоснованность представляется автору недостаточной.

Диапазон мнений о природе источников и стоков водорода на остальной части акватории океанов довольно велик. Далеко не все они могут быть отнесены к ГВ. Вариации мощности источников не очень значительны. Если исключить сугубо умозрительные модели, основанные на канонах тектоники плит в «чистом виде», т. е. без привлечения конкретных геологических фактов (отрицательное отношение автора к этой гипотезе изложено, в частности, в работах [Гордиенко, 2017, 2019 и др.]), то генерация водорода связывается с той же серпентинизацией (в основе которой магматические вторжения в кору, сами по себе тоже выносящие водород) и радиолитом воды. Количество образующегося H_2 составляет около 0,1 Тг/год. Конкретные величины зависят от темпа процесса.

В отличие от потока водорода над СОХ непосредственно проконтролировать поток над котловинами не удастся. Поэтому речь идет не о собственно потоке, а об образовании H_2 . Причем, если процедура радиолита может хоть как-то контролироваться по темпу, то гидролиз — нет. С точки зрения автора величина не должна существенно отличаться от имеющейся на континентах в зонах современной активизации (СА) и, соответственно, серпентинизации нижней коры. Зоны занимают примерно половину территории древних платформ и несколько больше остальной части суши. Активизация котловин изучена пока недостаточно, но в первом приближении ее можно считать сопоставимой по относительной распространенности с континентальной. Действительно, имеющиеся оценки указывают на близость величин выноса водорода на континентах и океанических котловинах [Sherwood Lollar et al., 2014 и др.] на уровне 0,1—0,5 Тг/год. Если определить максимальную по этим данным величину потока H_2 в 0,5 Тг/год для Земли в целом, то на единицу площади зон современной активизации придется 0,002 г/м²·год.

Континенты. Такое значение нельзя совместить с необходимым для нефтегазоносных бассейнов в зонах СА. Для условий Украины средняя величина (на площади не месторождения, а всего бассейна) энергии углеводородов (УВ) составляет примерно $0,1 \text{ т. у.т./м}^2$. По схеме формирования зоны частичного плавления в средней части коры СА флюидный теплоперенос длится минимум 50 тыс. лет [Гордиенко, 2017 и др.]. Для формирования рассматриваемого бассейна понадобится поток водорода $0,6 \text{ г/м}^2\cdot\text{год}$. Таким образом, под нефтегазоносными бассейнами поток водорода должен быть на два порядка выше среднего в зонах СА. Данные по СОХ показывают, что искомую и значительно большую мощность источников на сравнительно небольших площадях могут обеспечить известные процессы. Остается вопрос о причинах столь различной интенсивности генерации H_2 в пределах одних и тех же зон современной активизации. Методики расчета в цитированных работах (их сводка есть, в частности, в работе [Sherwood Lollar et al., 2014]) не свободны от произвольных допущений. Автору представляется, что предложенный подход для оценки гидролизной генерации водорода предпочтителен. Если отнести к площа-

ди зон активизации на суше все известные запасы УВ, получим поток водорода $0,08 \text{ г/м}^2\cdot\text{год}$. Площадь нефтегазоносных бассейнов внутри зон СА на всей суше сейчас определить нельзя. Поэтому согласование данных с украинскими может быть только косвенным. На Украине она составляет около 15 %, что дает сопоставимый (о точности говорить не приходится) поток водорода в нефтегазоносных бассейнах суши ($0,5 \text{ г/м}^2\cdot\text{год}$). Совпадение достаточно хорошее, но необходимо найти и иной способ оценки потока водорода в зонах СА вне нефтегазоносных бассейнов.

Значительные вариации присутствуют и в оценках другого генератора водорода породами земной коры — радиолитиза [Savary, Pagel, 1997; Нивин, 2013; Parnell, Blamey, 2017 и др.]. Но все же пределы расчетных концентраций радиолитизного газа укладываются примерно в один порядок. В породах Хибинского щелочного массива отмечается довольно четкая связь концентраций водорода и метана и зависимость последних от щелочности, увеличение которой коррелирует с ростом радиоактивности (рис. 2).

Газ, возникающий таким путем, в значительной степени законсервирован в породах коры, как и часть метаморфогенно-

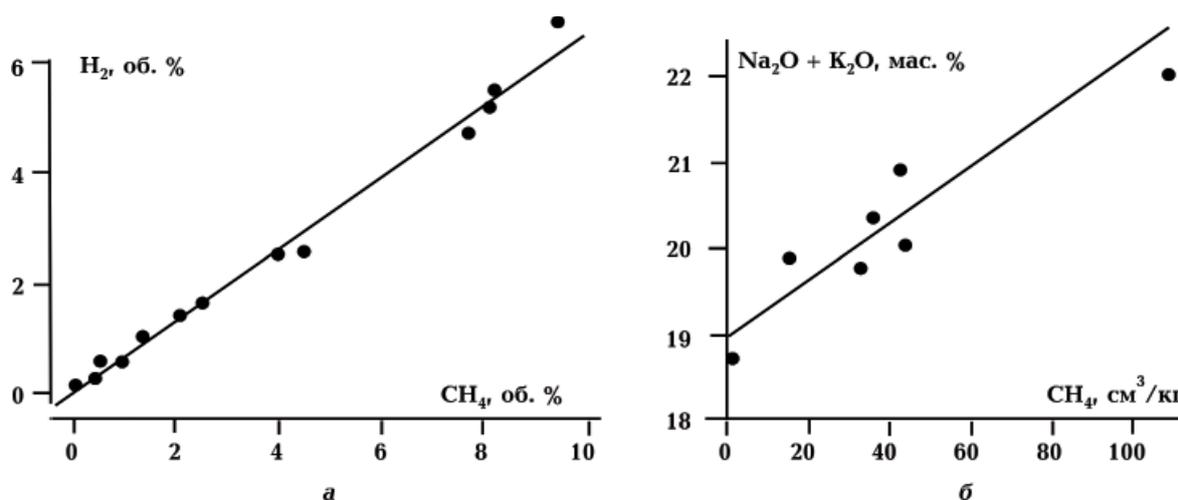


Рис. 2. Связь концентраций метана и водорода (а) и метана со щелочностью пород Хибинского массива (б) [Нивин, 2013].

Fig. 2. The relationship between the concentrations of methane and hydrogen (a) and methane with the alkalinity of the rocks of the Khibiny Massif (b) [Nivin, 2013].

го водорода. Для целей статьи достаточно деления абиогенного ГВ на запечатанный вместе с другими газами в слабопроницаемых включениях (вакуолях) в твердую породу (окклюдированный газ — ОГ) и находящийся вне них в трещинах (свободно выделяющийся газ — СВГ), способный к ограниченному перемещению. Объем последнего много больше, чем окклюдированного. «Промежуточная» фракция диффузно-рассеянных газов содержит их на порядок меньше ОГ [Нивин, 2013 и др.]. Очевидна связь всех газов, хотя по понятным причинам (разная скорость диффузии, химическая активность и т.п.) прямые корреляции между составными частями отсутствуют. Например, радиолизная природа части водорода в ОГ очевидна. Но «наиболее вероятным источником радиогенного газообразного кислорода представляется радиолиз содержащейся в породах воды... Образующееся эквивалентное количество водорода составляет лишь малую часть от общей его концентрации в газах» [Нивин, 2013, с. 191]. Значительный объем H_2 сформирован при изменениях пород на небольшой глубине при низкой температуре с участием метеорных вод.

В породах с низкой проницаемостью (изверженных, метаморфических) на достаточной глубине газ сохраняется неопределенно долго, не участвуя в создании потока через поверхность. Скважины и горные выработки вскрывают резервуары (трещиноватые зоны со связанными пустотными объемами) или мелкие вкрапления СВГ, извлечение ОГ достигается только при измельчении породы и/или термической стимуляции газовыделения. В литературе описано множество подобных проявлений водорода [Войтов, 1971, 1975, 1986; Coveney et al., 1987; Vovk, 1987; Икорский и др., 1992; Bjornstad et al., 1994; Savary, Pagel, 1997; Lin et al., 2005; Нивин, 2013; Guélard et al., 2017; Parnell, Blamey, 2017; Очерки..., 2018; Zgonnik, 2020 и др.], которые провоцируются самой процедурой вторжения в геологическую среду. В некоторых случаях водород оказывается

частично техногенным или связан со стимулированной вторжением микробной генерацией. Таким образом пополняется список источников помех в измерениях. Наблюдаемые выходы водорода в описанных ситуациях не характеризуют его естественное просачивание из недр к поверхности. Часто притоки быстро изменяются во времени (рис. 3).

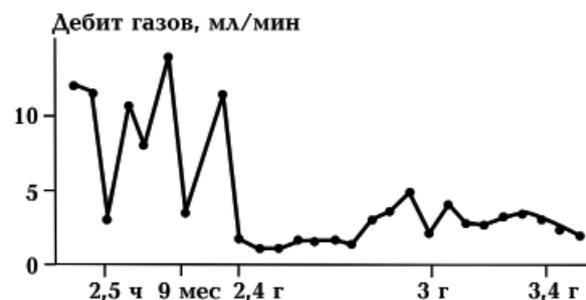


Рис. 3. Изменение интенсивности выделения водорода в шпур, по [Нивин, 2013].

Fig. 3. Change in the intensity of hydrogen evolution into the hole [Nivin, 2013].

В зонах активных разломов часто (в том числе геологически длительное время) фиксируются потоки водорода различной интенсивности. Один из примеров — интервал глубин, в котором скважина на Нагольном кряже пересекает трещиноватые зоны, сформировавшиеся еще в киммерийское время [Мурич и др., 1975] (рис. 4).

Используя рассмотренное предположе-

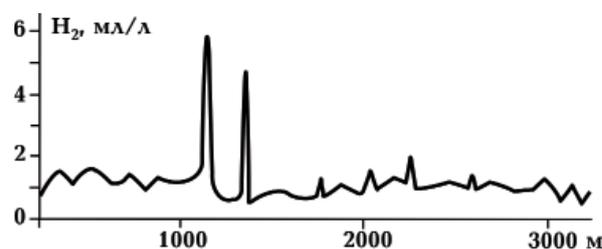


Рис. 4. Аномалии концентрации водорода у трещиноватых зон, пересеченных скважиной.

Fig. 4. Anomalies in the concentration of hydrogen in fractured zones crossed by the well.

ние о потоках водорода, сформировавшихся месторождения УВ Днепровского бассейна Днепровско-Донецкой впадины (ДДВ) за примерно 50 тыс. лет, можно оценить

вынос H_2 в зонах поперечных активизированных разломов [Верховцев, 2006] и вне них в названный период времени (рис. 5).

Энергетический потенциал «водородного бассейна» ДДВ (т. е. при накоплении в виде месторождений водорода, не связанного с углеродом) можно оценить, сравнив массу H в CH_4 с полной массой газа (0,25) и тепло сжигания водорода (140 МДж/кг) и метана (50 МДж/кг) — 2,8:1. Получим 70 % энергии нефтегазоносного бассейна. Над глубинными разломами запасы будут примерно вдвое больше, чем между ними.

Во многих районах Украины изучены концентрации водорода в почвенном воздухе и воде. Обычные значения составляют (в том числе и вне зон СА) $(6-70) \cdot 10^{-5}$. Однако в газах нескольких месторождений углеводородов ДДВ они достигают 1—24 %, что, по мнению авторов [Багрий

и др., 2019, Кузьмін, 2020 и др.], представляет промышленный интерес. Такая смесь H_2 с метаном (2—20%) используется при трубопроводной транспортировке водорода для сокращения его утечки. В Донбассе месторождения УВ абиогенной природы встречаются только на севере, у разломного ограничения региона. На остальной его территории распространен угольный метан. Расход глубинного водорода на создание метана отсутствует, и его концентрация в газе у пересекаемого скважиной разлома достигает 60 % [Мурич и др., 1975].

Впрочем, распространено мнение о том, что водород в зонах активных разломов образуется за счет измельчения и дробления пород. В некоторых публикациях этим объясняется даже поток H_2 в вулканических районах [Sigurdsson et al., 1999 и др.]. Изменение потока газа в периоды

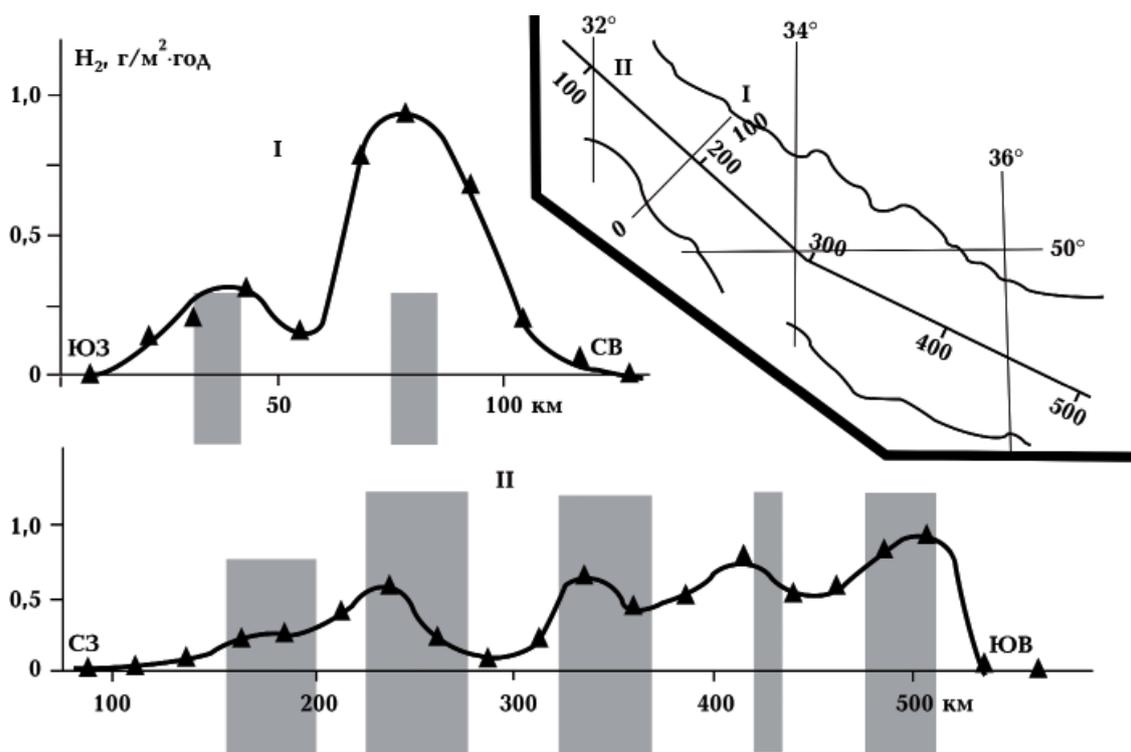


Рис. 5. Вариации потока водорода, сформировавшего месторождения углеводородов ДДВ вдоль и поперек Днепровского бассейна [Гордиенко, 2017 и др.]. Серым показаны зоны активизированных разломов. На врезке — расположение профилей. На профиле I показаны зоны краевых разломов рифейского грабена, ширина которых неизвестна.

Fig. 5. Variations in the hydrogen flow that formed the DDB hydrocarbon deposits along and across the Dnieper basin [Gordienko, 2017, etc.]. The zones of activated faults are shown in gray. The inset shows the location of the profiles. Profile I shows of zones the edge faults of the Riphean graben, the width of which is unknown.

повышенной сейсмичности (рис. 6, а) может быть отчасти связано с этим явлением. Однако сезонные вариации, скорее всего, имеют иную природу, а отмеченные выше источники H_2 в нижней части коры зон современной активизации вполне могут проявляться в потоках через проницаемые разломы. Водород такого происхождения не связан с дроблением пород. Отметим, что по данным [Parnell, Blamey, 2017], обломочные породы осадков из древних кристаллических образований фундамента содержат больше водорода, чем из молодых, т. е. при разрушении выделяется не ОГ.

Несмотря на необозримое количество публикаций на «водородную тему», конкретной информации о концентрации ГВ в породах коры континентов совсем немного. Большая часть приводимых данных рассматривает относительные количества H_2 в резервуарах и потоках подземных газов безотносительно к занимаемой им доли пространства. Приводимая ниже небольшая подборка не претендует на сколько-нибудь полное обобщение современной информации, но все же дает представление о распространенности водорода в кристаллических породах кислого—среднего и основного—ультраосновного (преимущественно щелочного) составов [Войтов, 1974; Петерсилье, Припачкин, 1979; Вовк, 1982; Икорский и др., 1992; Нивин, 2013; Parnell, Blamey, 2017; Zgonnik, 2020 и др.]. Каждая из двух гистограмм построена по данным примерно 100—120 определений,

некоторые из которых — средние по нескольким образцам (рис. 7).

На примере образований щелочного комплекса, производящего много водорода и хорошо изученного, удобно рассмотреть происхождение H_2 . По мнению автора [Гордиенко, 2017 и др.] флюиды и газы в мантии в заметном количестве появляются только в очагах частичного плавления, но основной источник — коровые процессы. На коровое происхождение УВ указывает, в частности, анализ содержания редких элементов в залежах УВ [Родкин, Русанова, 2015]. Отсутствие доказательств теплопереноса из нижней мантии аргументировано в работе [Иванов, 2010 и др.]. Результаты многолетних исследований кольских щелочных пород позволяют проследить поведение газов после вторжения магм в кору «...во флюидной фазе, равновесной с кристаллизующимся расплавом, выше, чем CH_4 , была концентрация H_2 , однако основными компонентами флюида при магматических температурах были H_2O и CO_2 . По мере снижения температуры и увеличения в газовой фазе количества молекулярного водорода, по-видимому, запускались реакции типа Фишера—Тропша (РТФТ)... самоподдерживающиеся за счет выделения тепла. При этом доля гомологов метана в составе продуктов РТФТ возрастала при падении температуры в системе» [Икорский и др., 1992, с. 28]. «Предполагается, что концентрации H_2 во флюидной фазе,

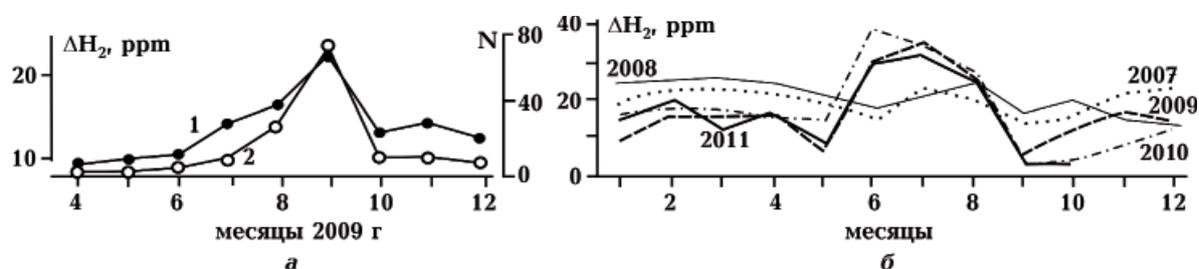


Рис. 6. Изменение концентрации водорода в выработке (1) в зависимости от количества слабых местных землетрясений в месяц N (2) (а) и изменение среднемесячных концентраций в выработке в 2007—2011 гг. [Нивин, 2013] (б).

Fig. 6. The change in the concentration of hydrogen in the excavation (1), depending on the number of weak local earthquakes per month N (2) (a) and the change in the monthly average concentrations in 2007—2011 [Nivin, 2013] (b).

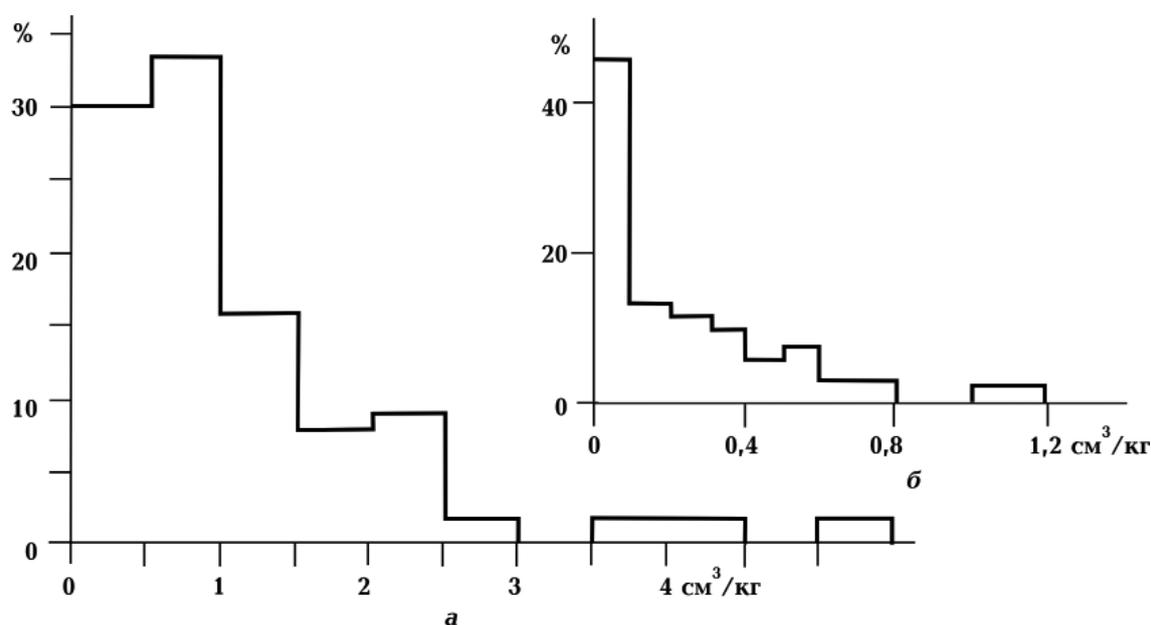


Рис. 7. Концентрация водорода в основных—ультраосновных (преимущественно щелочных) породах (а) и кислых—средних кристаллических и обломочных породах (б).

Fig. 7. The concentration of hydrogen in basic-ultrabasic (mainly alkaline) rocks (a) and acid-medium crystalline and clastic rocks (b).

равновесной с кристаллизующимся расплавом, была выше. Причем, судя по изотопному составу благородных газов, вода частично могла быть захвачена щелочным расплавом из вмещающих пород по механизму трансвапоризации... Молекулярный водород генерировался также при взаимодействии железосодержащих минералов алюмосиликатных пород с водой, в частности, при образовании таких минералов, как эгирин, магнетит, канкринит и цеолиты» [Нивин, 2013, с. 212]. «...вклад таких УВ (радиолитических УВ — прим. автора) в их общий баланс, по-видимому, незначителен. А вот доля H_2 , образовавшегося при радиолизе воды и, в меньшей степени, метана, видимо, заметно больше. Предполагается, что еще больше молекулярного водорода генерировалось при окислении и дегидрогенизации УВ. Этот водород захватывался во флюидные включения наряду с оказавшимся избыточным при РТФТ, магматическим и возникшим при постмагматических преобразованиях минералов» [Нивин, 2013, с. 215].

Разница между двумя рассмотренными

составами пород (см. рис. 7) — около порядка. Щелочные базиты/ультрабазиты представлены только на 1% площади суши [Войтов, 1986 и др.], поэтому участие таких пород в генерации водорода в приповерхностных условиях глобально незаметно. Но с ростом глубины их концентрация в разрезе континентальной коры растет. На поверхности Земли перепад объемных концентраций (литосфера/атмосфера) достигает 2—3 порядков. В описанном выше балансе АВ каждый из сопоставляемых компонентов изучается отдельно, «принудительное подтягивание» отдельных элементов для совпадения эффектов источников и стоков применяется весьма ограниченно и со специальным обоснованием [Pieterse, 2012 и др.]. Поэтому можно заключить, что повсеместный поток геологического водорода в атмосферу не реализуется. Он локален и привязан к разломам.

В приведенных на рис. 4 и 5 данных вполне можно допустить практически полное отсутствие современного поступления газа между разломами (приток водорода в горные выработки, скорее всего, связан с

самим их появлением). Поскольку потоки водорода коррелируют и с продольными разломами Днепровского бассейна (в частности, краевые нарушения рифейского и герцинского грабенов), то поступление H_2 и образование месторождений УВ происходило и между поперечными нарушениями (см. рис. 5).

Рост содержания водорода с глубиной вероятен только в связи с увеличением основности (т. е. появлением новых потенциальных объектов серпентинизации и баститизации), но только в зонах современной активизации. Радиогенная теплогенерация сокращается с глубиной, метаморфические процессы в холодной коре без вторжений мантийных магм и приносимых ими флюидов заторможены. Распространенное мнение о росте концентрации H_2 с глубиной в коре, как правило, слабо аргументировано. В качестве его подтверждения приводятся примеры содержаний водорода разного происхождения, в разных регионах, на разных глубинах, по которым нельзя выстроить вертикальное распределение параметра [Zgonnik, 2020 и др.]. Информация о концентрациях водорода на разных глубинах в одном районе очень ограничена (рис. 8) [Икорский и др.,

1999; Войтов, 1974; Нивин, 2013 и др.], но все же позволяет усомниться в справедливости названного мнения.

На рис. 8, а представлены относительные изменения объема водорода с глубиной без указания абсолютного количества газа на каждой глубине. Такая информация в принципе не исключает роста концентрации H_2 с погружением. Но данные рис. 8, б исключают подобное толкование. Таким образом, других сведений, кроме довольно условного вертикального градиента в формации Витватерсранд (который связан с увеличением возраста пород с глубиной) [Lin et al., 2005], не удается обнаружить. На достигнутом уровне изученности можно допустить, что существенная разгрузка ГВ осуществляется по разломам. Для оценки значимости явления есть смысл ознакомиться с наиболее ярким примером такого процесса — вулканическими потоками водорода.

Вулканический водород. Для верного истолкования сведений о потоке водорода из вулканов необходима тепловая модель этих объектов, охватывающая кору и верхнюю часть мантии. Излияния лав и взрывные выбросы материала из вулкана занимают относительно небольшую

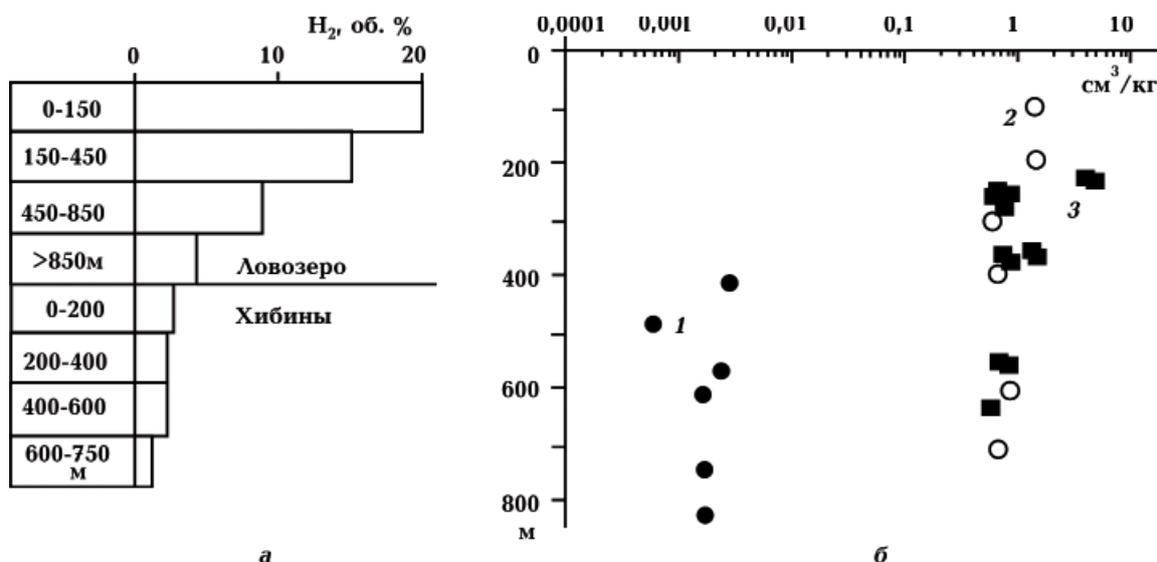


Рис. 8. Изменение концентрации водорода с глубиной: 2, 3 — по двум районам Кольского полуострова (а); 1—3 — по Кривому Рогу и двум районам Кольского полуострова (б).

Fig. 8. Change in hydrogen concentration with depth: 2, 3 — two districts of the Kola Peninsula (a), 1—3 — in Koryvnoi Rog and two districts of the Kola Peninsula (b).

часть периода его активной деятельности. В остальное время он, как правило, в течение тысячелетий проявляет себя как поле фумарол и гидротерм. Именно этому состоянию соответствует построенная тепловая модель. Отмечены и отклонения от него (см. ниже).

Задача решалась для конкретного объекта — вулкана Авача в составе Восточного вулканического хребта на Камчатке. Он действует, начиная с позднего (возможно — среднего) плейстоцена. Внимание к вулкану привлечено сравнительно недавним извержением (1991) и активизацией 2001 г., не приведшей к излиянию лавы, и небольшим расстоянием от городов Петропавловск-Камчатский и Елизово (около 30 км). Модель в основных чертах повторяет построенную в соответствии с представлениями АПГ в работе [Низкоус и др. 2006], дополняя ее коровой частью (рис. 9).

Данные геотермометров вполне удовлетворительно согласуются с расчетными T .

Расхождения составляют в среднем около 60°C , что сопоставимо с погрешностью геотермометров. Из сравнения были исключены максимальные значения T (см. ниже). Расчетные скорости совпадают с экспериментальными в пределах $\pm 0,065$ км/с. Эта величина близка к погрешности эксперимента [Низкоус и др., 2006]. Однако построенная тепловая модель не объясняет максимальных значений T геотермометров (подкрепленных данными по Балканидам) и не отражает распределения температур в верхней части разреза, связанных с флюидным теплопереносом.

Построенное распределение температуры выделяет слои частичного плавления в мантии в интервале глубин около 50—100 км и в коре на 20—30 км. Вторжения в верхнюю часть коры как мантийных магм, так и (в основном) контаминированных влиянием подплавленных коровых пород неизбежно. Это подтверждает не только собственно вулканизм, но и обнаружение

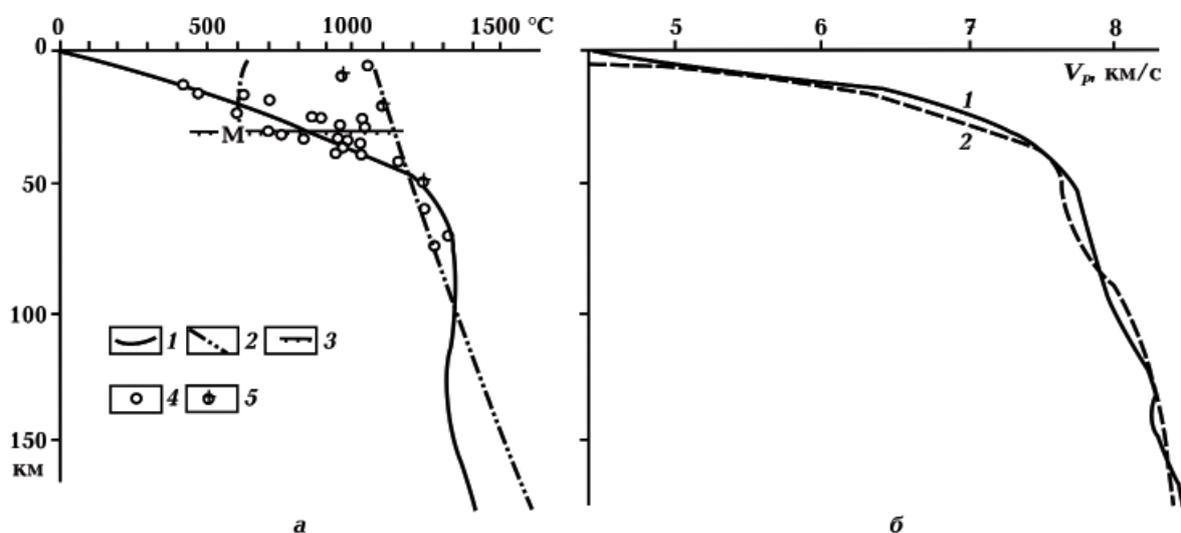


Рис. 9. Модели района вулкана Авача: *a* — тепловая (1 — расчетное распределение температуры, 2 — температуры солидуса мантийных и коровых (с амфиболитовым уровнем метаморфизма) пород, 3 — примерное положение раздела Мохо, 4, 5 — данные геотермометров (4 — в районе вулкана Авача [Низкоус и др., 2006 и др.], 5 — в районе базальтового вулканизма Балканид [Cvetković et al., 2012]); *б* — скоростная (1 — экспериментальное распределение скорости [Низкоус и др., 2006 и др.], 2 — расчетная (по тепловой и параметрам процесса согласно АПГ) скоростная модель).

Fig. 9. Models of the volcano Avacha region: *a* — thermal (1 — calculated temperature distribution, 2 — solidus temperature of mantle and crustal (with an amphibolite level of metamorphism) rocks, 3 — approximate Moho section position, 4, 5 — geothermometer data (4 — in the Avacha region [Nizkous et al., 2006 and others], 5 — in the area of basaltic volcanism Balkanid [Cvetković et al., 2012]); *б* — velocity (1 — experimental velocity distribution [Nizkous et al., 2006 and others], 2 — calculated (in terms of thermal and process parameters according to APH) velocity model).

высоких T на небольших глубинах. Они относятся к образцам ксенолитов, вынесенных из кристаллизовавшихся магм предшествующих извержений из очагов в самых низах коры и/или верхах мантии. Существование глубоких каналов под фумарольным полем подтверждается результатами изучения микросейсм (рис. 10).

Микросейсмсы предположительно связываются с колебаниями магмы, обусловленными периодичностью прохождения через нее газовых пузырьков. На вулкане Эребус фиксируется пульсирование поверхности лавового озера и содержания газов в шлейфе [Moussallam et al., 2012]. Отметим, кстати, что по полученным данным окисление водорода на поверхности озера отсутствует.

Из приведенных сведений следует глубина нижней погранзоны в ячейке гидротермальной циркуляции под вулканом Авача и факт достижения флюидами и газами поверхности. Построена тепловая модель ячейки [Гордиенко, 2017 и др.]. Ниже примерно 4 км распределение температуры отражает конвекцию в магматическом очаге — вторжении из нижнекорового слоя. С приближением к нему расчетные T согласуются с данными геотермометров на рис. 11. Возможность контроля верхней части модели создает информация по термальным полям в вулканических районах Японии [Тамануи, Fujimoto, 2005 и др.], где изучены и геотермометры, и температуры

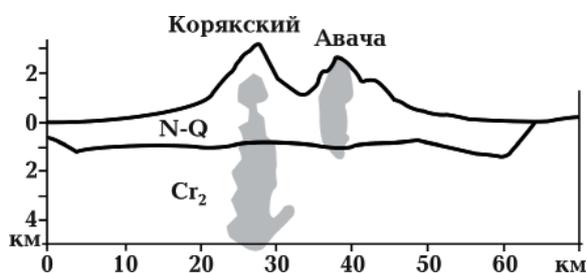


Рис. 10. Области циркуляции гидротерм (по распределению гипоцентров микросейсмических под вулканами Корьякским и Авача [Kiryukhin et al., 2015].
Fig. 10. Areas of hydrothermal circulation (according to the distribution of micro-earthquake hypocenters) beneath the Koryaksky and Avacha volcanoes [Kiryukhin et al., 2015].

по скважинам на всю глубину флюидной циркуляции (рис. 11).

Очевидна возможность питания флюидно-газовых выбросов в широком температурном диапазоне, что практически и реализуется: наблюдаемые T составляют 100—800 °С [Малик и др., 2017]. Этому способствует образование в 2001 г. (в период «ограниченной эксплозивной активности») разлома в пробке из застывшей лавы предыдущего извержения. Для части фумарол определены температуры и количество выносимого водорода (табл. 2).

В приведенных данных намечается связь мольной концентрации H_2 с температурой вещества выброса. На более представительном материале [Sigurdsson et al., 1999; Tassi et al., 2003; Aiuppa et al., 2011; Малик и др., 2017 и др.] она очевидна (рис. 12). Данные по вулкану Авача представлены здесь четырьмя осредненными значениями.

Состав газов, отделившихся от магмы, может изменяться при подъеме к поверхности. Главная реакция (происходящая между основными компонентами смеси и наиболее быстрая) $SO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons H_2S + 2H_2O$

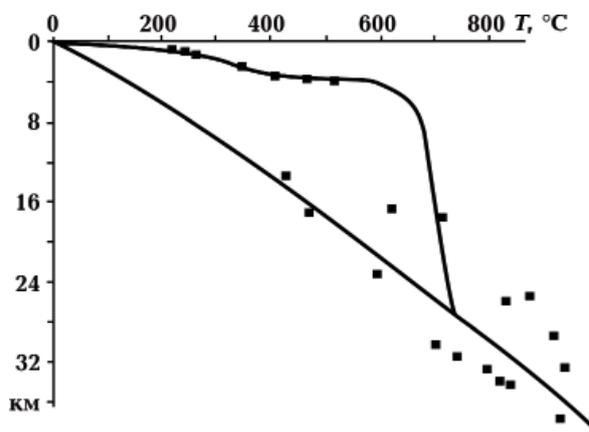


Рис. 11. Тепловая модель коры для канала поступления магмы и зоны циркуляции термальных вод под вулканом Авача на фоне модели за пределами этих элементов (см. рис. 2). Линии — расчетные T , точки — данные геотермометров.

Fig. 11. The thermal model of the crust for the magma supply channel and the thermal water circulation zone under Avacha against the background of the model outside these elements (Fig. 2). Lines — calculated T , points — data of geothermometers.

Т а б л и ц а 2. Температуры (°С) и содержания водорода (ммоль/моль) в гидротермах и фумаролах вулкана Авача [Малик и др., 2017]

<i>T</i>	H ₂						
98	0,033	390	0,39	500	0,38	595	1,73
100	0,12	400	0,21	500	0,72	602	2,34
100	0,22	401	0,24	570	2,40	605	1,92
101	0,03	416	0,11	584	1,6	608	202
102	0,027	420	0,23	584	1,47	610	1,47
335	0,32	473	0,50	590	1,62	626	1,66
381	0,21	—	—	—	—	—	—

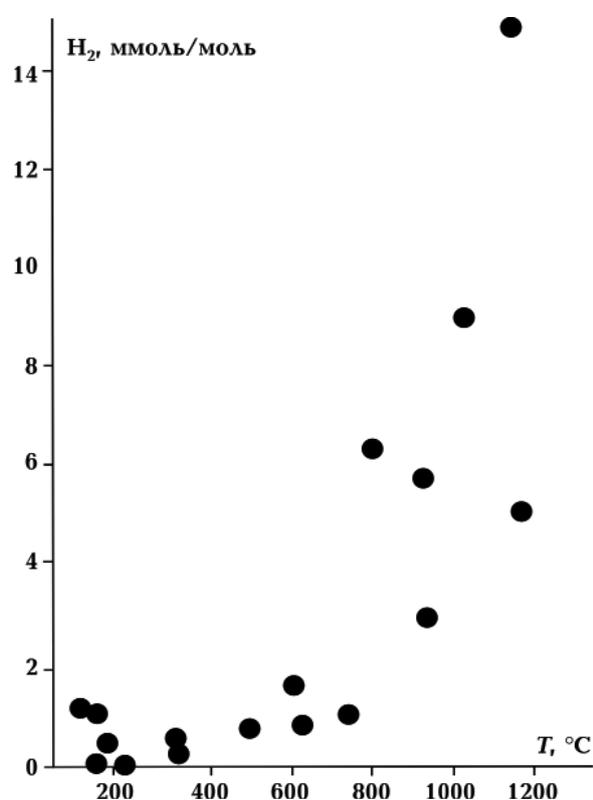


Рис. 12. Связь концентрации водорода и температуры выхода газа.

Fig. 12. The relationship of hydrogen concentration and gas outlet temperature.

смещается вправо с ростом давления и сокращением *T*. «Вернер Гиггенбах предположил, что когда горячие газы отделяются от магмы и быстро поднимаются на поверхность, ... процесс не действует. Однако при температуре ниже примерно 350 °С ... фумарольный газ, вероятно, выйдет из этого высокотемпературного состояния из-за длительного взаимодействия ... с порода-

ми, окружающими вулканический канал. Предсказаниям Гиггенбаха соответствует много полевых наблюдений» [Sigurdsson et al., 1999, с. 805—806]. В дальнейшем предполагаемая критическая температура была повышена примерно до 550 °С [Aurpa et al., 2011 и др.].

Таким образом, в высокотемпературных фумаролах фиксируется весь водород, производимый магматическим очагом. Весовая концентрация по отношению ко всем газам выбросов (включая водяной пар) незначительна. Например, в случае вулкана Авача это $1,8 \cdot 10^{-4}$, для вулканов Перуанских Анд — $0,3 \cdot 10^{-4}$, для вулкана Эребус в Антарктике — $1,05 \cdot 10^{-3}$.

Безводная часть потоков газа гидротерм по существу описывает ту же ситуацию: содержание водного пара находится в пределах 50—98 %, переход от объемного к весовому содержанию понижает массовые значения концентрации H₂ на порядок.

Изменение мольных концентраций H₂ фумарол с температурой на рис. 12 демонстрирует тенденцию, но едва ли полностью характеризует ситуацию. Материала для анализа еще мало, вулканы расположены в зонах с разным эндогенным режимом и получают магму различного состава с разных глубин. Понятно только, что в условиях реальной эксплуатации гидротерм нельзя получить газ с высокой мольной концентрацией водорода. Она в среднем — около 0,5—1,0 ммоль/моль.

Информация о производительности вулканических источников позволяет оценить среднюю величину для фумароль-

Т а б л и ц а 3. Содержание водорода в сухом газе гидротерм [Sigurdsson et al., 1999]

Страна	H ₂ , об. %	T, °C	Страна	H ₂ , об. %	T, °C
Италия	2,1	240—250	Мексика	4,7	280—350
США	19,9	240—250	Новая Зеландия	0,8	240—260
США	0,02	190—250	Гондурас	0,06	170—220
Япония	19,4	430—880	Колумбия	3,09	350—430
Франция	0,16	70—140	Сальвадор	0,12	230—250
Мексика*	0—5,4	—	—	—	—

Примечание: *по [Tassi et al., 2003].

ного поля или системы кратеров вулкана в $1 \pm 0,6$ т водорода в сутки [Aurpa et al., 2011; Малик и др., 2017; Moussallam et al., 2012, 2017 и др.]. Количество вулканов и термальных полей на суше оценивается примерно в 500. Это дает общий вклад в земной баланс H₂ около 0,15—0,20 Тг/год. Результат заметно не отличается от полученных ранее в работе [Warneck, 1988] — 0,2 Тг/год, в [Aurpa et al., 2011] — 0,1 Тг/год и т. д. Оценки неточны даже для индивидуальных вулканов. Общеземной результат практически совпадает с вкладом СОХ в водородный баланс атмосферы (см. выше).

Выводы и следствия. Рассмотренные проявления и источники водорода указывают на сложность изучения его потоков геологического происхождения. Методика их выявления вне случаев разломной концентрации отсутствует и, судя по количеству помех, перспективы ее создания туманны. Все имеющиеся сведения указывают на объяснимость наблюдаемых проявлений процессами радиолитиза, метаморфических реакций, эффектов плавления в верхней мантии и коре. Потоки для Земли в целом невелики и не играют заметной роли в водородном балансе атмосферы.

Можно оценить вероятность образования месторождений геологического водорода.

В. А. Нивин допускает возможность обнаружения в массивах щелочных ультрабазитов участков с концентрациями водорода и метана, представляющих интерес как месторождения [Нивин, 2013]. Вероятно, добыча водорода в этих условиях потребует технологий, сходных с используе-

мыми при добыче сланцевого газа. В кристаллических породах это может оказаться чрезмерно затратной операцией.

Информация по вулканам и термальным полям показывает, что существуют источники H₂, способные создавать значительные месторождения. Собственно это и произошло при формировании месторождений УВ, но после попадания водорода в состав нефти и газа.

Магматический источник водорода и разломный путь транспортировки неизбежно ведут к высокому давлению в резервуаре-накопителе. Расчет показывает, что при обычном уровне аномально высокого пластового давления (АВПД) просачивание УВ через экран может ликвидировать месторождение за первые тысячи или сотни лет. Второй вариант более вероятен, так как вычисления проведены для проницаемости, не учитывающей влияние местной сейсмичности.

Лучшим экраном для залежей УВ принято считать мощные слои соли. В Прикаспийской впадине толщина такого экрана (в районе, где проведены расчеты) составляла около километра. Значительные величины АВПД позволили флюидам просачиваться через толщу соли с интенсивностью, изменявшей расчетный тепловой поток до 20 %. Экспериментальные данные согласуются с расчетными [Гордиенко, Завгородняя, 1984]. Другими словами, без усиления проницаемости сейсмичностью в зонах СА существование абиогенных месторождений УВ поддерживается только поступлением материала из глубинного источника. Время такой подпитки огра-

ничено кристаллизацией неглубокого магматического очага — десятками тыс. лет (естественно, если нет дополнительных внедрений магмы).

Но большая проницаемость реальных пород для водорода не позволит, возможно, сформироваться его значительным залежам. Эксперимент показывает, что при воздействии водорода на образец керна проницаемость увеличивается в 2,4 раза [Кравченко и др., 2014]. В работе [Кравченко и др., 2018] исследовались образцы уплотненных кернов, имеющие очень низкие показатели проницаемости по воздуху (0,02—0,03 мкм²). Ни один из компонентов модельного газа не фильтровался через керны при перепаде давления до 2,5 МПа. При добавлении в смесь водорода до 5 об.% фильтруется только водород, а с повышением его концентрации до 10 об.% начинают фильтроваться другие компоненты. Поэтому решение задачи сохранности залежи водорода критически важно для планирования поисков его месторождений.

Судя по данным о подземных хранилищах природного газа, они оборудуются только под экранами с проницаемостью в сотые доли миллиарда. Тем не менее, «Расчеты показали, что ежегодные внутрипластовые потери газа составляют порядка 1—1,5 % активного объема хранилищ» [Методические..., 1996, с. 47]. Для водорода с существенно большей проницаемостью и меньшей вязкостью время истощения залежи без постоянной подпитки составит десятки лет. Отметим также, что в хранилищах естественно отсутствуют АВПД, неизбежные при формировании месторождений ГВ рассмотренной природы.

В США, Великобритании, Германии успешно (т. е. без потерь, делающих предприятие нерентабельным) для хранения водорода используются соляные шахты, во Франции есть опыт действующего хранилища в осадочных породах. Планируется оборудование подобных объектов большего размера [Pfeiffer et al., 2017; Tarkowski,

2019 и др.]. В этих случаях речь идет о не больших глубинах и отрезках времени, но все же изучение фильтрации газа из хранилищ даст основу для реальных оценок. Пока остается констатировать, что, по мнению экспертов, в хранилищах водорода «Рабочее давление всегда ниже (0,8—0,25) окружающего пластового. Соляная порода чрезвычайно газонепроницаема с теоретической скоростью утечки около 0,01 % в год» [Crotogino et al., 2010, p. 43]. Такой прогноз подтверждается и экспериментально: на одном из хранилищ в соли установлена утечка 0,02 % в год [Final..., 2017], т. е. возможно образование месторождений водорода под соляным экраном после сброса АВПД.

В ходе начавшейся «декарбонизации» энергетики страны Европы не ориентируются на месторождения водорода. Речь идет о его производстве и транспортировке. Как сообщает Enagas [Инфраструктура..., 2021], в настоящее время к инициативе «European Hydrogen Backbone» (ЕНВ) присоединилось 12 европейских газовых компаний из 11 стран. Группа предлагает к 2040 г. создать сеть протяженностью 39,7 тыс. км, которая объединит 21 страну. ЕНВ предлагает переоборудовать для этого газопроводы длиной около 69 % водородной сети. Остальными 31 % будут новые водородопроводы в странах с неразветвленными газовыми сетями, но с высоким потенциалом предложения и спроса на водород в будущем. Стоимость сети оценивается от 43 до 81 млрд евро. Прокладка водорода на расстояние 1000 км будет стоить в среднем от 0,11 до 0,21 евро за килограмм, что экономически выгодно при транспортировке на большие расстояния. В ЕНВ ожидают, что к 2035 г. может сформироваться водородный коридор через Испанию и Францию в Германию, соединяющий производителей «зеленого» водорода на Пиренейском полуострове или даже в Северной Африке с потребительскими кластерами в Северной Европе.

Список литературы

- Багрий И. Д., Кузьменко С. А. Научное обоснование пространственного распределения и картирования аномальных проявлений водорода — энергетического сырья XXI в. *Геол. журн.* 2019. № 1. С. 59—77. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2019.1.159241>.
- Богданов Ю. А., Гурвич Е. Г., Леин А. Ю., Сагалевич А. М., Новиков Г. В., Пересышкин В. И., Бортников Н. С., Викентьев И. В. Гидротермальные рудопоявления полей Логачева и Рэйнбоу (Срединно-Атлантический хребет) — новый тип гидротермальных отложений океанских рифтов. *Российский журнал наук о Земле.* 2000. Т. 2. № 3. С. 313—326.
- Верховцев В. Г. Новітні платформні геоструктури України та динаміка їх розвитку: Автореф. дис. ... д-ра геол. наук. Київ, 2008. 36 с.
- Вовк И. Ф. Рассолы кристаллического фундамента щитов. Киев: Наук. думка, 1982. 163 с.
- Войтов Г. И. Газовое дыхание Земли. *Природа.* 1975. № 3. С. 91—98.
- Войтов Г. И. До оцінки інтенсивності газового обміну на щитах (на прикладі Українського щита). *Геол. журн.* 1974. № 2. С. 68—82.
- Войтов Г. И. Химизм и масштабы современного потока природных газов в различных геоструктурных зонах Земли. *Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева.* 1986. № 31. С. 533—556.
- Войтов Г. И. О химическом составе газов Кривого Рога. *Геохимия.* 1971. № 11. С. 1324—1331.
- Гордиенко В. В. Земная кора океанов и полюсовые аномалии магнитного поля. *Геология и полезные ископаемые Мирового океана.* 2019. № 4. С. 3—35.
- Гордиенко В. В. Тепловые процессы, геодинамика, месторождения. 2017. Режим доступа: <https://ivangord2000.wixsite.com/tectonos>.
- Гордиенко В. В., Завгородняя О. В. Тепловое поле юго-восточной части Русской плиты. *Геофиз. журн.* 1984. Т. 6. № 6. С. 3—11.
- Иванов А. В. Глубинная геодинамика: границы процесса по геохимическим и петрологическим данным. *Геодинамика и тектонофизика.* 2010. № 1. С. 87—102.
- Икорский С. В., Нивин В. А., Припачкин В. А. Геохимия газов эндогенных образований. Санкт-Петербург: Наука, 1992. 179 с.
- Инфраструктура водородной сети объединит 21 страну Европы. *Sea/News.* Режим доступа: <https://seanews.ru/2021/04/14/ru-infrastruktura-vodorodnoj-seti-obedinit-21-stranuv-evropu/>.
- Кравченко О. В., Велигоцкий Д. А., Авраменко А. Н., Хабибуллин Р. А. Совершенствование технологии комплексного воздействия на продуктивные пласты нефтяных и газовых скважин. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий.* 2014. № 6/5. С. 3—8. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2014.29316>
- Кравченко О. В., Суворова И. Г., Баранов И. А., Велигоцкий Д. А. Влияние водорода на течение и теплообмен в системе «трещина—флюид». *Інтегровані технології та енергозбереження.* 2018. № 3. С. 35—46.
- Краюшкин В. А., Тимурзиев А. И., Шевченко Н. Б. К проблеме небиотической (небиогенной) природы нефти и природного газа: *Материалы 6-х Кудрявцевских чтений.* 2018. С. 235—238.
- Кузьмін А. «Двічі писали Зеленському». Як вчені шукають водень — ключ до енергетики майбутнього. *Главком.* 25.08.2020. Режим доступа https://glavcom.ua/new_energy/publications/dvichi-pisav-zelenskomu-yak-ukrajinski-vcheni-shukayut-klyuch-do-energetiki-maybutnogo-voden-701046.html.
- Малик Н. А., Зеленский М. Е., Округин В. М. Температура и состав газа фумарол вулкана Авачинский (Камчатка) в 2013—2016 гг. *Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле.* 2017. № 1. Вып. 33. С. 21—32.
- Методические указания по определению технологически необходимых безвозвратных потерь газа при создании и эксплуатации газохранилищ в пористых пластах. Москва: РАОГазпром, 1996. 50 с.
- Мурич А. Т., Резников А. Л., Абражевич Е. В., Сердюков В. В. Результаты глубокого бурения в центральной части Донбасса. *Советская геология.* 1975. № 8. С. 125—131.

- Нивин В. А. Газовые компоненты в магматических породах: геохимические, минералогические и экологические аспекты и следствия (на примере интрузивных комплексов Кольской провинции): Дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Апатиты, 2013. 354 с.
- Низкоус И. В., Кисслинг Э., Санина И. А., Гонтовая Л. И. Скоростные свойства литосферы переходной зоны океан-континент в районе Камчатки по данным сейсмической томографии. *Физика Земли*. 2006. № 4. С. 18—29.
- Очерки дегазации Земли. Ред. В. М. Шестопалов. Киев: Итек сервис, 2018. 632 с.
- Петерсилье И. А., Припачкин В. А. Водород, углерод, азот и гелий в газах изверженных горных пород. *Геохимия*. 1979. № 7. С. 1028—1034.
- Полеванов В. П., Глазьев С. Ю. Поиски месторождений природного водорода в России как основа встраивания в новый технологический уклад. *Негропользование. XXI век*. 2020. № 4(57). С. 12—23.
- Родкин М. В., Пунанова С. А. Оценка влияния коровых процессов на формирование микроэлементного состава каустобиолитов: *Тезисы 4-х Кудрявцевских чтений*. Москва: Изд. ЦГЭ, 2015.
- Aiuppa, A., Shinohara, H., Tamburello, G., Giudice, G., Liuzzo, M., & Moretti, R. (2011). Hydrogen in the gas plume of an open-vent volcano, Mount Etna, Italy. *Journal of Geophysical Research*, 116, B10204, <https://doi.org/10.1029/2011JB008461>.
- Bjornstad, B., McKinley, J., Stevens, T., Rawson, S., & Fredrickson, J. (1994). Generation of hydrogen gas as a result of drilling within the saturated zone. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 14(4), 140—147. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.1994.tb00492.x>.
- Cannat, M., Fontaine, F. & Escartin, J. (2010). Serpentinization and associated hydrogen and methane fluxes at slow spreading ridges. In *Diversity of Hydrothermal Systems on Slow Spreading Ocean Ridges* (Vol. 188, pp. 241—264). <https://doi.org/10.1029/2008GM000760>.
- Constant, P., Chowdhury, S., Pratscher, J., & Conrad, R. (2010). Streptomycetes contributing to atmospheric molecular hydrogen soil uptake are widespread and encode a putative highaffinty [NiFe]-hydrogenase. *Environmental Microbiology*, 12(3), 821—829. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2009.02130.x>.
- Coveney, R., Goebel, E., Zeller, E., & Dreschhoff, G. (1987). Serpentinization and the Origin of Hydrogen Gas in Kansas. *AAPG Bulletin*, 71(1). <https://doi.org/10.1306/94886D3F-1704-11D7-8645000102C1865D>.
- Crotogino, F., Donadei, S., Burger, U., & Landinger, H. (2010). Large-Scale Hydrogen Underground Storage for Securing Future Energy Supplies. *Proceedings 18th World Hydrogen Energy Conference*. Book 4. 45 p.
- Cvetković, V., Erić, S., Radivojević, M., & Šarić, K. (2012). Cognate clinopyroxene from Paleogene mantle xenolith-bearing basanite lavas (East Serbia, SE Europe): the role of dissolution of mantle orthopyroxene. *Mineralogy and Petrology*, 106(3-4), 131—150. <https://doi.org/10.1007/s00710-012-0231-9>.
- Ehhalt, D., & Rohber, F. (2009). The tropospheric cycle of H₂: a critical review. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 61(3), 500—535. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2009.00416.x>.
- Final report for executing a study of the effects of hydrogen injection in natural gas networks for the Dutch underground storages. (2017). Netherlands Enterprise Agency. Hague, Leipzig, Vienna. 66 p.
- Gilat, L., & Vol, A. (2012). Degassing of primordial hydrogen and helium as the major energy source for internal terrestrial processes. *Geoscience Frontiers*, 3(6), 911—921. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2012.03.009>.
- Guélard, J., Beaumont, V., Rouchon, V., Guyot, F., Pillot, D., Jézéquel, D., Ader, M., Newell, D., & Deville, E. (2017). Natural H₂ in Kansas: deep or shallow origin? *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18(5), 1841—1865. <https://doi.org/10.1002/2016GC006544>.
- Holland, H. D. (2002). Volcanic gases, black smokers, and the great oxidation event. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(21), 3811—3826. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00950-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00950-X).
- Holloway, J. R., & O'Day, P. A. (2000). Production of CO₂ and H₂ by Diking-Eruptive Events at Mid-

- Ocean Ridges: Implications for Abiotic Organic Synthesis and Global Geochemical Cycling. *International Geology Review*, 42, 673—683. <https://doi.org/10.1080/00206810009465105>.
- Jähne, B., Münnich, K., Bösinger, R., Dutzi, A., Huber, W., & Libner, P. (1987). On the parameters air-water gas exchange. *Journal of Geophysical Research*, 92, 1937—1949. <https://doi.org/10.1029/JC092iC02p01937>.
- Kiryukhin, A., Manukhin, Y., Fedotov, S., Lavrushin, V., Rychkova, N., Ryabinin, G., Polyakov, A., & Voronin, P. (2015). Geofluids of Avachinsky-Koryaksky Volcanogenic Basin, Kamchatka, Russia. *Proceedings World Geothermal Congress*. Melbourne. 11 p.
- Konn, C., Charlou, J., Holm, N., & Mousis, O. (2015). The Production of Methane, Hydrogen, and Organic Compounds in Ultramafic-Hosted Hydrothermal Vents of the Mid-Atlantic Ridge. *Astrobiology*, 15(5), 381—399. <https://doi.org/10.1089/ast.2014.1198>.
- Lilley, M., de Angelis, M., & Gordon, L. (1982). CH₄, H₂, CO and N₂O in submarine hydrothermal vent waters. *Nature*, 300, 48—50. <https://doi.org/10.1038/300048a0>.
- Lin, L., Hall, J., Lippmann-Pipke, J., Ward, J., Sherwood Lollar, B., DeFlaun, M., Rothmel, R., Moser, D., Gihring, T., Mislowack, B., & Onstott, T. (2005). Radiolytic H₂ in continental crust: Nuclear power for deep subsurface microbial communities. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6(7), 3—13. <https://doi.org/10.1029/2004GC000907>.
- Lippmann, J., Stute, M., Torgersen, T., Moser, D. P., Hall, J., Lin, L., Borcsik, M., Bellamy, R. E. S., & Onstott, T. C. (2003). Dating ultra-deep mine waters with noble gases and ³⁶Cl, Witwatersrand Basin, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(23), 4597—4619. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00414-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00414-9).
- McMahon, P., & Chapelle, F. (1991). Microbial Organic-Acid Production in Aquitard Sediments and Its Role in Aquifer Geochemistry. *Nature*, 349, 233—235. <https://doi.org/10.1038/349233a0>.
- Moussallam, Y., Oppenheimer, C., Aiuppa, A., Giudice, G., Moussallam, M., Kyle, P. (2012). Hydrogen emissions from Erebus volcano, Antarctica. *Bulletin of Volcanology*, 74, 2109—2120. <https://doi.org/10.1007/s00445-012-0649-2>.
- Moussallam, Y., Tamburello, G., & Peters, N., Apaza, F., Schipper, I., Curtis, A., Aiuppa, A., Masias, P., Boichu, M., Bauduin, S., Barnie, T., Bani, P., Giudice, G., & Moussallam, M. (2017). Volcanic gas emissions and degassing dynamics at Ubinas and Sabancaya volcanoes; implications for the volatile budget of the central volcanic zone. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 343, 181—191. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.06.027>.
- Novelli, P. C., Lang, P. M., Masarie, K. A., Hurst, D. F., & Myers, R. (1999). Molecular hydrogen in the troposphere: global distribution and budget. *Journal of Geophysical Research*, 104, 30427—30444. <https://doi.org/10.1029/1999JD900788>.
- Onstott, T., Phelps, T. J., Colwell, F. S., Ringenberg, D., White, D. C., & Boone, D. R. (1998). Observations pertaining to the origin and ecology of microorganisms recovered from the deep subsurface of Taylorsville basin, Virginia. *Geomicrobiology Journal*, 15(4), 353—385. <https://doi.org/10.1080/01490459809378088>.
- Parnell, J., & Blamey, N. (2017). Global hydrogen reservoirs in basement and basins. *Geochemical Transactions*, 18, 2. <https://doi.org/10.1186/s12932-017-0041-4>.
- Pfeiffer, W., Beyer, C., & Bauer, S. (2017). Hydrogen storage in a heterogeneous sandstone formation: dimensioning and induced hydraulic effects. *Petroleum Geoscience*, 23(3), 315—326. <https://doi.org/10.1144/petgeo2016-050>.
- Pieterse, G. (2012). *Modelling the global tropospheric molecular hydrogen cycle*. Netherlands, 198 p.
- Pieterse, G., Krol, M. C., Batenburg, A. M., Steele, L. P., Krummel, P. B., Langenfelds, R. L., & Röckmann, T. (2011). Global modelling of H₂ mixing ratios and isotopic compositions with the TM5 model. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(14), 7001—7026. <https://doi.org/10.5194/acp-11-7001-2011>.
- Savary, V., & Pagel, M. (1997). The effects of water radiolysis on local redox conditions in the Oklo, Gabon, natural fission reactors 10 and 16. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(21), 4479—4494. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00261-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00261-5).
- Sherwood Lollar, B., Onstott, T., Lacrampe-Couloume, G., & Ballentine, C. (2014). The contri-

- bution of the Precambrian continental lithosphere to global H₂ production. *Nature*, 516, 379—382. doi:10.1038/nature14017.
- Sigurdsson, H., Houghton, B., Rymer, H., Stix, J., McNutt, S. (1999). *Encyclopedia of volcanoes*. Academic Press, 1417 p.
- Sleep, N., & Bird, D. (2007). Niches of the pre-photosynthetic biosphere and geologic preservation of Earth's earliest ecology. *Geobiology*, 5, 101—117. doi:10.1111/j.1472-4669.2007.00105.x.
- Tamanyu, S., & Fujimoto, K. (2005). Hydrothermal and Heat Source Model for the Kakkonda Geothermal Field, Japan. *Proceedings World Geothermal Congress, Antalya* (pp. 24—29).
- Tarkowski, R. (2019). Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 105, 86—94. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.051>.
- Tassi, F., Vaselli, O., Capaccioni, B., Macias, J., Nencetti, A., Montegrossi, G., & Magro, G. (2003). Chemical composition of fumarolic gases and spring discharges from El Chicho'n volcano, Mexico: causes and implications of the changes detected over the period 1998—2000. *Journal of Volcanology and Geothermal Researches*, 123, 105—121. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(03\)00031-3](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(03)00031-3).
- Vovk, I. F. (1987). Radiolytic salt enrichment and brine in the crystalline basement of the east European platform, in Saline Water and Gases in Crystalline Rocks. *Geol. Assoc. Canada Spec. Paper*, 33, 197—210.
- Xiao, X., Prinn, R. G., Simmonds, P. G., Steele, L. P., & Novelli, P. (2007). Optimal estimation of the soil uptake of molecular hydrogen from the Advanced Global Atmospheric Gases Experiments and other measurements. *Journal of Geophysical Research*, 112, D07303. doi:10.1029/2006JD007241.
- Warneck, P. (1988). *Chemistry of the Natural Atmosphere*. San Diego: Academic Press. International Geophysics Series, 41. 757 p.
- Welhan, J., & Craig, H. (1979). Methane and hydrogen in East Pacific rise hydrothermal fluids. *Geophysical Research Letters*, 6(11), 11, 829—831. <https://doi.org/10.1029/GL006i011p00829>.
- Worman, S. L., Pratson, L. F., Karson, J. A., & Klein, E. M. (2016). Global rate and distribution of H₂ gas produced by serpentinization within oceanic lithosphere. *Geophysical Research Letters*, 43, 6435—6443. doi:10.1002/2016GL069066.
- Zgonnik, V. (2020). The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review. *Earth-Science Reviews*, 203, 103140. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103140>.

On the circulation of hydrogen in the atmosphere and the Earth's crust

V. V. Gordienko, 2021

S. I. Subbotin Institute of Geophysics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine

A review of data on sources and sinks of hydrogen of various origins in the atmosphere and in the near-surface part of the Earth's crust is given (only some cases we are talking about the crust as a whole). Based on the results of the consideration of this information, it was concluded that the influence of underground non-biogenic («geological») hydrogen on the content and balance of gas in the atmosphere, up to the stratosphere, is insignificant. The complexity of the experimental determination of the flow of geological hydrogen, free of biogenic and anthropogenic interference, the influence of the testable excavation, etc. is obvious. Probable sources of deep hydrogen are considered: the remains of magmatic gases (outside the areas of volcanism), metamorphic reactions, and radiolysis of water. The potential for significant H₂ flow is only apparent in areas of currently activated faults.

The data on the most powerful suppliers of geological hydrogen — modern active volcanoes and thermal fields are given. The gas circulation scheme of the Avachinsky volcano is built, based on the thermal model. The latter is controlled by data from geothermometers, the results of direct temperature measurements in deep wells, and a velocity model. The possibility of fumaroles carrying unchanged hydrogen from the magma chamber has been shown.

The prospects for the formation of hydrogen deposits are estimated as uncertain. Magmatic and metamorphogenic gas in some areas is formed enough to accumulate a significant deposit over several tens of thousands of years. But the possibility of its preservation during this period or longer raises doubts. Hydrocarbon deposits without material input from great depths can lose reserves in much less time. Higher rocks permeability to hydrogen contributes to much greater gas leakage.

Key words: sources and sinks of hydrogen, geological hydrogen, prospects for the formation of a field.

References

- Bagriy, I. D., & Kuzmenko, S. A. (2019). Scientific substantiation of the spatial distribution and mapping of anomalous manifestations of hydrogen — the energy raw material of the XXI century. *Geologicheskij Zhurnal*, (1), 59—77. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2019.1.159241> (in Russian).
- Bogdanov, Yu. A., Bortnikov, N. S., Gurvich, E. G., Lein, A. Yu., Sagalevich, A. M., Vikentyev, I. V., Novikov, G. V., Peresyphkin, V. I. (2000). Hydrothermal ore manifestations of the Logachev and Rainbow fields (Mid-Atlantic Ridge) — a new type of ocean rifts hydrothermal deposits. *Russian Journal of Earth Sciences*, 2(3), 313—326 (in Russian).
- Verkhovtsev, V. G. (2008). Modern platform geostuctures of Ukraine and dynamics of their development. *Extended abstract Doctor's thesis* (in Ukrainian).
- Vovk, I. F. (1982). *Brines of crystalline basement shields*. Kiev: Naukova Dumka, 163 p. (in Russian).
- Voytov, G. I. (1975). Earth's gas breath. *Priroda*, (3), 91—98 (in Russian).
- Voytov, G. I. (1974). To assess the intensity of gas on the shields (on the butt of the Ukrainian shield). *Geologicheskij Zhurnal*, (2), 68—82 (in Ukrainian).
- Voytov, G. I. (1986). The chemistry and scale of the modern flow of natural gases in various geostuctural zones of the Earth. *Zhurnal Vsesoyuznogo khimicheskogo obshchestva im. D. I. Mendeleeva*, (31), 533—556 (in Russian).
- Voytov, G. I. (1971). On the chemical composition of Krivoy Rog gases. *Geokhimiya*, (11), 1324—1331 (in Russian).
- Gordienko, V. V. (2019). Earth's crust of the oceans and strip anomalies of the magnetic field. *Geologiya i poleznyye iskopayemye Mirovogo okeana*, (4), 3—35 (in Russian).
- Gordienko, V. V. (2017). *Thermal processes, geodynamics, deposits*. Retrieved from <https://ivan-gord2000.wixsite.com/tectonos> (in Russian).
- Gordienko, V. V., & Zavgorodnaya, O. V. (1984). Thermal field of the southeastern part of the Russian plate. *Geofizicheskij Zhurnal*, 6(6), 3—11 (in Russian).
- Ivanov, A. V. (2010). Deep geodynamics: process boundaries according to geochemical and petrological data. *Geodinamika i tektonofizika*, (1), 87—102 (in Russian).
- Ikorskiy, S. V., Nivin, V. A., & Pripachkin, V. A. (1992). *Geochemistry of gases of endogenous formations*. St. Petersburg: Nauka, 179 p. (in Russian).
- The infrastructure of the hydrogen network will connect 21 European countries. (2021). *Sea|News*. Retrieved from <https://seanews.ru/2021/04/14/ru-infrastruktura-vodorodnoj-seti-obedit-21-stranu-evropy/> (in Russian).
- Kravchenko, O. V., Veligotskiy, D. A., Avramenko, A. N., & Khabibullin, R. A. (2014). Improving the technology of complex impact on productive formations of oil and gas wells. *Vostochno-Yevropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy*,

- (6/5), 3—8. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2014.29316> (in Russian).
- Kravchenko, O. V., Suvorova, I. G., Baranov, I. A., Veligotsky, D. A. (2018). Effect of hydrogen on flow and heat transfer in the «fracture—fluid» system. *Intehrovani tekhnolohiyi ta enerhozberezhennya*, (3), 35—46 (in Russian).
- Krayushkin, V. A., Timurziev, A. I., & Shevchenko, N. B. (2018). To the problem of non-biotic (non-biogenic) nature of oil and natural gas: *Materials of the 6th Kudryavtsev Readings* (pp. 235—238) (in Russian).
- Kuzmin, A. (2020.08.25). «Twice wrote to Zelensky». How scientists are looking for hydrogen is the key to the energy of the future. Glavkom. Retrieved from https://glavcom.ua/new_energy/publications/dvichi-pisav-zelenskomuyak-ukrajinski-vcheni-shukayut-klyuch-do-energetiki-maybutnogo-voden-701046.html (in Ukrainian).
- Malik, N. A., Zelenskiy, M. E., & Okrugin, V. M. (2017). The temperature and composition of the fumarole gas of the Avachinsky volcano (Kamchatka) in 2013—2016. *Vestnik KRAUNTS. Nauki o Zemle*, 33(1), 21—32 (in Russian).
- Methodological guidelines for determining the technologically necessary irrecoverable gas losses during the creation and operation of gas storage facilities in porous formations.* (1996). Moscow: RAOGazprom, 50 p. (in Russian).
- Murich, A. T., Reznikov, A. L., Abrazhevich, E. V., & Serdyukov, V. V. (1975). The results of deep drilling in the central part of the Donbass. *Sovetskaya geologiya*, (8), 125—131 (in Russian).
- Nivin, V. A. (2013). Gas components in igneous rocks: geochemical, mineralogical and environmental aspects and consequences (for example, intrusive complexes of the Kola province): *Doctor's thesis*. Apatity, 354 p. (in Russian).
- Nizkous, I. V., Kissling, E., Sanina, I. A., & Gontovaya, L. I. (2006). Speed properties of the lithosphere of the transition zone of the ocean-continent in the Kamchatka region according to seismic tomography. *Fizika Zemli*, (4), 18—29 (in Russian).
- Shestopalov, V. M. (Ed.). (2018). *Essays on the degassing of the Earth*. Kiev: Itek service, 632 p. (in Russian).
- Petersilye, I. A., & Pripachkin, V. A. (1979). Hydrogen, carbon, nitrogen, and helium in igneous rock gases. *Geokhimiya*, (7), 1028—1034 (in Russian).
- Polevanov, V. P., & Glazyev, S. Yu. (2020). Searches for natural hydrogen deposits in Russia as a basis for integration into a new technological order. *Nedropol'zovaniye. XXI vek*, (4), 12—23 (in Russian).
- Rodkin, M. V., & Punanova, S. A. (2015). Assessment of the influence of crustal processes on the formation of microelement composition of caustobiolites: *Abstracts of 4 Kudryavtsev readings*. Moscow: Publ. of the Central Geophysical Expedition (in Russian).
- Aiuppa, A., Shinohara, H., Tamburello, G., Giudice, G., Liuzzo, M., & Moretti, R. (2011). Hydrogen in the gas plume of an open-vent volcano, Mount Etna, Italy. *Journal of Geophysical Research*, 116, B10204, <https://doi.org/10.1029/2011JB008461>.
- Bjornstad, B., McKinley, J., Stevens, T., Rawson, S., & Fredrickson, J. (1994). Generation of hydrogen gas as a result of drilling within the saturated zone. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 14(4), 140—147. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.1994.tb00492.x>.
- Cannat, M., Fontaine, F. & Escartin, J. (2010). Serpentinization and associated hydrogen and methane fluxes at slow spreading ridges. In *Diversity of Hydrothermal Systems on Slow Spreading Ocean Ridges* (Vol. 188, pp. 241—264). <https://doi.org/10.1029/2008GM000760>.
- Constant, P., Chowdhury, S., Pratscher, J., & Conrad, R. (2010). Streptomyces contributing to atmospheric molecular hydrogen soil uptake are widespread and encode a putative highaffinty [NiFe]-hydrogenase. *Environmental Microbiologi*, 12(3), 821—829. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2009.02130.x>.
- Coveney, R., Goebel, E., Zeller, E., & Dreschhoff, G. (1987). Serpentinization and the Origin of Hydrogen Gas in Kansas. *AAPG Bulletin*, 71(1). <https://doi.org/10.1306/94886D3F-1704-11D7-8645000102C1865D>.
- Crotogino, F., Donadei, S., Burger, U., & Landinger, H. (2010). Large-Scale Hydrogen Underground Storage for Securing Future Energy Supplies. *Proceedings 18th World Hydrogen Energy Conference*. Book 4. 45 p.

- Cvetković, V., Erić, S., Radivojević, M., & Šarić, K. (2012). Cognate clinopyroxene from Paleogene mantle xenolith-bearing basanite lavas (East Serbia, SE Europe): the role of dissolution of mantle orthopyroxene. *Mineralogy and Petrology*, 106(3-4), 131—150. <https://doi.org/10.1007/s00710-012-0231-9>.
- Ehhalt, D., & Rohber, F. (2009). The tropospheric cycle of H₂: a critical review. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 61(3), 500—535. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2009.00416.x>.
- Final report for executing a study of the effects of hydrogen injection in natural gas networks for the Dutch underground storages. (2017). Netherlands Enterprise Agency. Hague, Leipzig, Vienna. 66 p.
- Gilat, L., & Vol, A. (2012). Degassing of primordial hydrogen and helium as the major energy source for internal terrestrial processes. *Geoscience Frontiers*, 3(6), 911—921. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2012.03.009>.
- Guélard, J., Beaumont, V., Rouchon, V., Guyot, F., Pillot, D., Jézéquel, D., Ader, M., Newell, D., & Deville, E. (2017). Natural H₂ in Kansas: deep or shallow origin? *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18(5), 1841—1865. <https://doi.org/10.1002/2016GC006544>.
- Holland, H. D. (2002). Volcanic gases, black smokers, and the great oxidation event. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(21), 3811—3826. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00950-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00950-X).
- Holloway, J. R., & O'Day, P. A. (2000). Production of CO₂ and H₂ by Diking-Eruptive Events at Mid-Ocean Ridges: Implications for Abiotic Organic Synthesis and Global Geochemical Cycling. *International Geology Review*, 42, 673—683. <https://doi.org/10.1080/00206810009465105>.
- Jähne, B., Münnich, K., Bösinger, R., Dutzi, A., Huber, W., & Libner, P. (1987). On the parameters air-water gas exchange. *Journal of Geophysical Research*, 92, 1937—1949. <https://doi.org/10.1029/JC092iC02p01937>.
- Kiryukhin, A., Manukhin, Y., Fedotov, S., Lavrushin, V., Rychkova, N., Ryabinin, G., Polyakov, A., & Voronin, P. (2015). Geofluids of Avachinsky-Koryaksky Volcanogenic Basin, Kamchatka, Russia. *Proceedings World Geothermal Congress*. Melbourne. 11 p.
- Konn, C., Charlou, J., Holm, N., & Mousis, O. (2015). The Production of Methane, Hydrogen, and Organic Compounds in Ultramafic-Hosted Hydrothermal Vents of the Mid-Atlantic Ridge. *Astrobiology*, 15(5), 381—399. <https://doi.org/10.1089/ast.2014.1198>.
- Lilley, M., de Angelis, M., & Gordon, L. (1982). CH₄, H₂, CO and N₂O in submarine hydrothermal vent waters. *Nature*, 300, 48—50. <https://doi.org/10.1038/300048a0>.
- Lin, L., Hall, J., Lippmann-Pipke, J., Ward, J., Sherwood Lollar, B., DeFlaun, M., Rothmel, R., Moser, D., Gihring, T., Mislowack, B., & Onstott, T. (2005). Radiolytic H₂ in continental crust: Nuclear power for deep subsurface microbial communities. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6(7), 3—13. <https://doi.org/10.1029/2004GC000907>.
- Lippmann, J., Stute, M., Torgersen, T., Moser, D. P., Hall, J., Lin, L., Borcsik, M., Bellamy, R. E. S., & Onstott, T. C. (2003). Dating ultra-deep mine waters with noble gases and ³⁶Cl, Witwatersrand Basin, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(23), 4597—4619. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00414-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00414-9).
- McMahon, P., & Chapelle, F. (1991). Microbial Organic-Acid Production in Aquitard Sediments and Its Role in Aquifer Geochemistry. *Nature*, 349, 233—235. <https://doi.org/10.1038/349233a0>.
- Moussallam, Y., Oppenheimer, C., Aiuppa, A., Giudice, G., Moussallam, M., Kyle, P. (2012). Hydrogen emissions from Erebus volcano, Antarctica. *Bulletin of Volcanology*, 74, 2109—2120. <https://doi.org/10.1007/s00445-012-0649-2>.
- Moussallam, Y., Tamburello, G., & Peters, N., Apaza, F., Schipper, I., Curtis, A., Aiuppa, A., Masias, P., Boichu, M., Bauduin, S., Barnie, T., Bani, P., Giudice, G., & Moussallam, M. (2017). Volcanic gas emissions and degassing dynamics at Ubinas and Sabancaya volcanoes; implications for the volatile budget of the central volcanic zone. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 343, 181—191. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.06.027>.
- Novelli, P. C., Lang, P. M., Masarie, K. A., Hurst, D. F., & Myers, R. (1999). Molecular hydrogen in the troposphere: global distribution and budget. *Journal of Geophysical Research*, 104, 30427—30444. <https://doi.org/10.1029/1999JD900788>.

- Onstott, T., Phelps, T. J., Colwell, F. S., Ringberg, D., White, D. C., & Boone, D. R. (1998). Observations pertaining to the origin and ecology of microorganisms recovered from the deep subsurface of Taylorsville basin, Virginia. *Geomicrobiology Journal*, 15(4), 353—385. <https://doi.org/10.1080/01490459809378088>.
- Parnell, J., & Blamey, N. (2017). Global hydrogen reservoirs in basement and basins. *Geochemical Transactions*, 18, 2. <https://doi.org/10.1186/s12932-017-0041-4>.
- Pfeiffer, W., Beyer, C., & Bauer, S. (2017). Hydrogen storage in a heterogeneous sandstone formation: dimensioning and induced hydraulic effects. *Petroleum Geoscience*, 23(3), 315—326. <https://doi.org/10.1144/petgeo2016-050>.
- Pieterse, G. (2012). *Modelling the global tropospheric molecular hydrogen cycle*. Netherlands, 198 p.
- Pieterse, G., Krol, M. C., Batenburg, A. M., Steele, L. P., Krummel, P. B., Langenfelds, R. L., & Röckmann, T. (2011). Global modelling of H₂ mixing ratios and isotopic compositions with the TM5 model. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(14), 7001—7026. <https://doi.org/10.5194/acp-11-7001-2011>.
- Savary, V., & Pagel, M. (1997). The effects of water radiolysis on local redox conditions in the Oklo, Gabon, natural fission reactors 10 and 16. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(21), 4479—4494. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00261-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00261-5).
- Sherwood Lollar, B., Onstott, T., Lacrampe-Couloume, G., & Ballentine, C. (2014). The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global H₂ production. *Nature*, 516, 379—382. doi:10.1038/nature14017.
- Sigurdsson, H., Houghton, B., Rymer, H., Stix, J., McNutt, S. (1999). *Encyclopedia of volcanoes*. Academic Press, 1417 p.
- Sleep, N., & Bird, D. (2007). Niches of the pre-photosynthetic biosphere and geologic preservation of Earth's earliest ecology. *Geobiology*, 5, 101—117. doi:10.1111/j.1472-4669.2007.00105.x.
- Tamanyu, S., & Fujimoto, K. (2005). Hydrothermal and Heat Source Model for the Kakkonda Geothermal Field, Japan. *Proceedings World Geothermal Congress, Antalya* (pp. 24—29).
- Tarkowski, R. (2019). Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 105, 86—94. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.051>.
- Tassi, F., Vaselli, O., Capaccioni, B., Macias, J., Nencetti, A., Montegrossi, G., & Magro, G. (2003). Chemical composition of fumarolic gases and spring discharges from El Chicho'n volcano, Mexico: causes and implications of the changes detected over the period 1998—2000. *Journal of Volcanology and Geothermal Researches*, 123, 105—121. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(03\)00031-3](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(03)00031-3).
- Vovk, I. F. (1987). Radiolytic salt enrichment and brine in the crystalline basement of the east European platform, in Saline Water and Gases in Crystalline Rocks. *Geol. Assoc. Canada Spec. Paper*, 33, 197—210.
- Xiao, X., Prinn, R. G., Simmonds, P. G., Steele, L. P., & Novelli, P. (2007). Optimal estimation of the soil uptake of molecular hydrogen from the Advanced Global Atmospheric Gases Experiments and other measurements. *Journal of Geophysical Research*, 112, D07303. doi: 10.1029/2006JD007241.
- Warneck, P. (1988). *Chemistry of the Natural Atmosphere*. San Diego: Academic Press. International Geophysics Series, 41. 757 p.
- Welhan, J., & Craig, H. (1979). Methane and hydrogen in East Pacific rise hydrothermal fluids. *Geophysical Research Letters*, 6(11), 11, 829—831. <https://doi.org/10.1029/GL006i011p00829>.
- Worman, S. L., Pratson, L. F., Karson, J. A., & Klein, E. M. (2016). Global rate and distribution of H₂ gas produced by serpentinization within oceanic lithosphere. *Geophysical Research Letters*, 43, 6435—6443. doi:10.1002/2016GL069066.
- Zgonnik, V. (2020). The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review. *Earth-Science Reviews*, 203, 103140. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103140>.

Про циркуляцію водню в атмосфері і земній корі

В. В. Гордієнко, 2021

Інститут геофізики ім. С. І. Субботіна НАН України, Київ, Україна

Наведено огляд даних щодо джерел і стоків водню різного походження в атмосфері і приповерхневій частині і земної кори (лише в окремих випадках мова йде про кору в цілому). За результатами розгляду цих відомостей зроблено висновок стосовно незначного впливу підземного небіогенного («геологічного») водню на вміст і баланс газу в атмосфері, аж до стратосфери. Очевидна складність експериментального визначення потоку геологічного водню, вільного від біогенних і антропогенних перешкод, впливу дослідної свердловини та ін. Розглянуто ймовірні джерела глибинного водню: залишки магматичних газів (поза зон вулканізму), метаморфічні реакції, радіоліз води. Можливості значного винесення водню очевидні лише в зонах активізованих на цей час розломів.

Наведено дані щодо найпотужніших постачальників геологічного водню — сучасні діючі вулкани і термальні поля. Побудовано схему циркуляції газів Авачинського вулкана на підставі теплової моделі. Останню проконтрольовано даними геотермометрів, результатами прямих вимірювань температури в глибоких свердловинах і швидкісною моделлю. Показано можливість винесення фумаролами незмінного водню з магматичного вогнища.

Перспективи формування родовищ водню оцінено як невизначені. Обсягів магматичного і метаморфогенного газу в окремих районах утворюється достатньо для накопичення значних покладів протягом декількох десятків тисяч років. Проте можливість їх збереження протягом цього періоду або довше викликає сумніви. Родовища вуглеводнів без надходження матеріалу з великих глибин можуть розгубити запаси за набагато менший час. Більш висока проникність гірських порід для водню сприяє суттєво значнішим витокам газу.

Ключові слова: джерела і стоки водню, геологічний водень, перспективи утворення родовищ.