

Глобальная инвентаризация измерений концентрации свободного и растворенного в подземных водах молекулярного водорода в земной коре суши

О. М. Русаков, 2020

Институт геофизики им. С.И. Субботина НАН Украины, Киев, Украина

Поступила 24 июля 2020 г.

Проведена глобальная инвентаризация измерений концентрации свободного и растворенного в водах молекулярного водорода в земной коре суши с указанием региональной привязки, средней концентрации водорода и ее стандартного отклонения в каждом пункте, если концентрация превышает 0,01 %. Для анализа информации пункты отбора в зависимости от типа дегазирующих структур классифицированы на 5 групп. Они представлены офиолитовыми комплексами, геотермальными системами, подземными водами, массивами ультрабазитов и почвенным воздухом. Образцы отобраны на 5 континентах в 32 странах из 97 резервуаров 318 пунктов. В 3481 анализе газов установлено наличие водорода в разной концентрации. Даны 294 значения R/Ra. Все резервуары нанесены на карту мира, на которой также показано положение скважин на территории бывшего СССР, где зарегистрировано наличие водорода, поступающего из подземных вод. В целом основная масса изученных резервуаров содержит водород в небольшом количестве, поскольку только в 16 (16,5 %) из них его концентрация превышает 5 %. Наибольшая концентрация водорода (среднее значение 60,34 %, 7 скважин) зафиксирована в оголовках гидрогеологических скважин непосредственно после завершения бурения. Концентрация водорода в почве в окрестностях скважин в 1070—1600 раз меньше концентрации водорода в скважинах, поступающего из подземных водных горизонтов. Зоны современной активизации, сопровождающиеся интенсивными геотермальными процессами, генерируют водород низкой концентрации, в среднем — $1,6 \pm 3,97$ % (43 измерения). В почвенных газах концентрация водорода колеблется в диапазоне 0,03—0,06 %, за исключением Московской области (0,25 %). Концентрация водорода в почве зон активных разломов изменяется хаотично вдоль нарушений в зависимости от состава заполняющих их осадочных пород. Лишь в зонах активных разломов в течение нескольких лет подготовки в регионе сильных землетрясений зафиксированы выходы водорода на земную поверхность с концентрацией до 4 %, превышающей фоновую до 200 раз. О наличии водорода в составе газов с мантийной компонентой упоминается в 14 публикациях, в основном, исходя из величины R/Ra. Однако первый совместный анализ соотношений изотопов гелия и сейсмотомографических данных позволяет предположить уникальный случай наличия мантийного водорода в одной геотермальной структуре Йеллоустонской кальдеры. Ключевую роль в образовании водорода играет современная вода. Его генерация происходит исключительно в земной коре в результате окисления щелочной водой двухвалентного железа в основных и ультраосновных породах по разным схемам химических реакций; водяной пар всегда входит в состав магматических газов, в которых водород зарегистрирован 24 раза. В единичных (четыре) случаях источником водорода в ничтожных количествах является радиолит щелочной воды или радиоактивный распад.

Ключевые слова: свободный молекулярный водород, земная кора, типы резервуаров, концентрация водорода, механизмы образования водорода.

Введение. Еще в 1986 г. в обзоре распространения водорода в подземных флюидах на территории СССР его авторы утвержда-

ли, что «Теперь можно с определенностью говорить о том, что в будущем добыча и переработка газов, содержащих водород, явит-

ся самостоятельной отраслью промышленности» [Щербаков, Козлова, 1986]. Прошло без малого 35 лет, а это будущее так и не настало. Зато сформировалась вторая более крупная волна энтузиазма по поводу практического использования геологического водорода в качестве экологически чистого источника энергии взамен вредных углеводородов (см., например, [Родионов, 2010; Prinzhofer et al., 2015, 2019; Truche, Bazarkina, 2019; Багрий, Кузьменко, 2019]).

Этот ажиотаж вокруг природного водорода возник не на пустом месте. В последнее время появились многочисленные публикации о выходах свободного водорода из офиолитовых массивов, гидротермальных систем, почвы и подземных вод. Особенно впечатляющим событием было открытие практически чистого водорода (содержание 98 %) в гидрогеологической скважине в Мали и его использование как топлива для выработки дешевого электричества, которым освещалась небольшая деревня возле скважины [Prinzhofer et al., 2018].

Однако при обсуждении этого феномена не обращают особенного внимания на основополагающий вывод авторов о том, что выявленные геохимические и геологические особенности могут очертить перспективы будущей промышленной эксплуатации водорода только в случае их подтверждения во многих структурах. Как справедливо утверждается в фундаментальной монографии [Шестопалов и др., 2018], основными вопросами на данном этапе остаются оценки количества дегазируемого водорода и его аккумуляции в земной коре. Об избытке водорода в земном ядре и его дегазации В.И. Вернадский утверждал еще в начале XX в. [Вернадский, 1960]. Образование водорода в ядре Земли и его дегазация рассмотрены в рамках гипотез изначально гидридной Земли [Larin, 1993] и геосолитонной дегазации Земли [Бембель и др., 2011]. Разные аспекты и следствия дегазации водорода из ядра Земли на ее эволюцию рассмотрены в монографии [Шестопалов и др., 2018].

В данных о распределении и концентрации водорода в геологических структурах

на территории СССР отсутствует географическая привязка выходов водорода и всесторонний анализ его природы [Щербаков, Козлова, 1986]. В обзоре [Smith et al., 2005] бегло перечислены основные районы мира, где зафиксировано присутствие водорода, и рекомендованы пять геологических сред (офиолиты, бассейны с утоненной корой, калийнесущие бассейны, осадочные бассейны в кратонах и срединно-океанические хребты), которые теоретически перспективны для добычи водорода. В новом самом обширном на сегодняшний день обобщении убедительно показано, что молекулярный водород распространен намного больше, чем это ранее представлялось, а его глубинное происхождение потенциально является наиболее вероятным объяснением изобилия водорода в природе [Zgonnik, 2020]. Если первый вывод бесспорен, то второй очень расплывчив и оставляет широкий простор для толкования, поскольку дает возможность предполагать образование водорода на глубинах от верхней коры до нижней мантии, для чего необходимо привлекать принципиально разные механизмы. Мало того, что вывод не четкий, к тому же он сделан вопреки огромному фактическому материалу, собранному самим же автором. В обобщении приведен список определения концентрации в 307 районах (во многих отбирали образцы в нескольких пунктах) из разных стран, а предположение о природе водорода высказано 46 раз. В 21 (45,6 %) случае его происхождение связано с серпентинизацией или взаимодействием воды с основными и ультраосновными породами, в 5 случаях (10,9 %) природа водорода классифицируется как глубинная. Его происхождение предполагается разным 20 раз (43,5 %): магматическим, термогенным, эндогенным, биогенным, обусловленным радиолизом, разложением органического вещества, взаимодействием воды с восстанавливающими агентами в мантии. За исключением последнего механизма все они работают только в земной коре.

Поэтому, прежде чем делать далеко идущие впечатляющие прогнозы об использовании геологического водорода в качестве

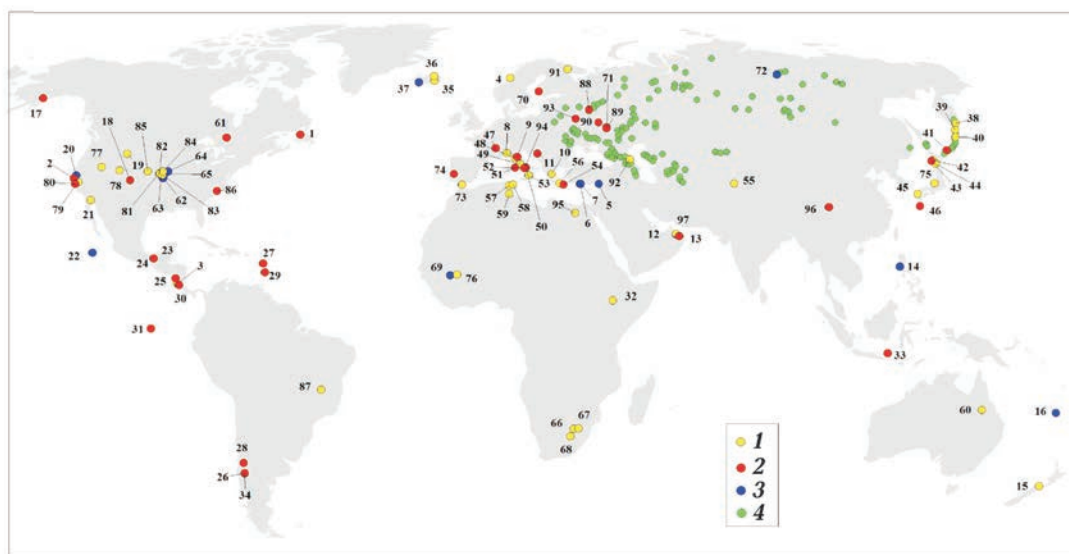


Рис. 1. Глобальное распределение резервуаров свободного и растворенного в подземных водах молекулярного водорода в земной коре суши. Номера на карте соответствуют номерам табл. 1. Концентрация водорода: 1 — менее 0,01 %; 2 — 0,011—5 %; 3 — более 5,01 %; 4 — значения, мл/л [Щербаков, Козлова, 1986].

Fig. 1. Global distribution of reservoirs of free and dissolved in underground waters molecular hydrogen in the Earth's crust on land. Numbers at the map correspond to numbers of Table 1. Hydrogen concentration: 1 — less than 0.01 %; 2 — 0.011—5 %; 3 — more than 5.01 %; 4 — values in ml/l [Щербаков, Козлова, 1986].

источника энергии в промышленности, необходимо как минимум провести инвентаризацию определения концентраций молекулярного свободного и растворенного в воде водорода в земной коре в планетарном масштабе, в каждом случае рассмотреть принятый механизма образования водорода и выявить наиболее популярный из них. Выбор носителей водорода продиктован тем, что добывать водород из горных пород и с океанских глубин вряд ли будет рентабельно даже в отдаленном будущем.

Цель этой работы составить глобальный перечень измерения концентрации водорода резервуаров свободного и растворенного в воде молекулярного водорода в земной коре суши, выяснить особенности генерирующих структур, оценить среднюю концентрацию водорода каждого скопления и определить, какие механизмы наиболее часто привлекаются для объяснения природы водорода.

Исходные материалы. В настоящее время в зависимости от типа дегазирующих

структур методика их отбора характеризуется индивидуальными особенностями, а используемое оборудование различается, о чем свидетельствует их детальное описание в каждой публикации. Однако в каждом случае должна обеспечиваться сохранность газов, отобранных *in situ* для определения их состава в полевых условиях и стационарных сертифицированных лабораториях. Это достигается тем, что применяют приспособления, которые часто состоят из компонентов, изготовленных специализированными фирмами.

Пробы газов из высокотемпературных гейзеров и фумарол охлаждались до 0 °С. Отбор растворенных в воде газов производится вакуумной откачкой, из почвенного воздуха — трубками или шприцами из материала, устойчивого к любым химическим реакциям (например, BD Vacutainers®). Всегда используются фильтры и насадки, обеспечивающие защиту газов от заражения органическим веществом и атмосферным воздухом. Глубина отбора образцов газов

из почвы в зависимости от ее типа и уровня почвенных вод изменяется от 10 до 120 см. В некоторых случаях для анализа водорода используют полевой анализатор GA 2000 Plus. В скважинах газы извлекают из оголовков. Как правило, в одном образце выполняют не менее 10 анализов для выяснения химического и изотопного состава газов, определяя H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , H_2S , CH_4 , He, Ar, δD_{H_2} , δC_{H_4} , $\delta^{13}C$. Этот набор может изменяться в зависимости от конкретной цели каждого исследования.

В табл. 1 представлена сводка измерений (доступных в интернете) свободного и растворенного в воде молекулярного водорода. Она содержит информацию о региональной привязке резервуаров, количестве пунктов отбора и анализов газа, средней концентрации водорода в них, если она превышает 0,01 %, и среднем значении R/Ra ($^3H/^4H \cdot 1,38 \cdot 10^{-6}$), которое обычно используется как показатель природы гелия в газах, где также обычно содержится и водород. Образцы отобраны в 32 странах из 97 резервуаров в 318 пунктах. Все резервуары разбиты на пять групп в зависимости от их типа. В 3481 анализе газов установлено присутствие водорода в разной концентрации. Представлено 294 значения R/Ra. Все пункты опробования нанесены на карту континентов (рис. 1).

Что касается полноты информации о водороде, то публикации очень разнятся. Например, о водороде в офиолитах о-ва Лека (Норвегия) в интернете опубликована только аннотация, где сообщается, что он образован взаимодействием воды и пород при низкой температуре [Daae et al., 2013]. В Бразилии о малой концентрации водорода (0,04 %) в почвенном газе можно узнать лишь из показаний дистанционных датчиков, а не химических анализов [Prinzhofer et al., 2019]. В обширном обзоре результатов изучения водорода в Йеллоустонской кальдере приведено 128 анализов газа, где он выявлен [Bergfeld et al., 2011]. Однако все сообщения о выходах водорода без исключения показаны в табл. 1, поскольку в настоящей статье применено основное требование любой инвентаризации: в

опись вносить каждый предмет на объекте инспектирования и каждому из них присваивать индивидуальный номер.

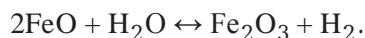
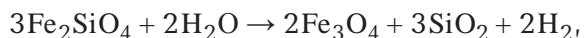
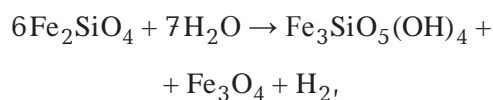
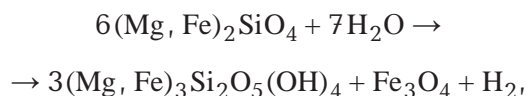
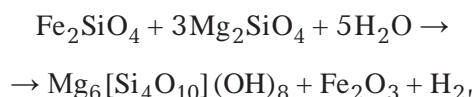
В некоторых публикациях использованы разные способы определения малой концентрации водорода в извлеченных из воды газах (сухая база), поэтому они приведены к процентной концентрации по [Taran et al., 1998; Larin et al., 2015; Harvey, 2016; D'Allessandro et al., 2018].

Обсуждение результатов опробования водовода.

«Весь водород земной коры образовался из воды и имеет вторичную природу».

[Виноградов, 1963].

Дегазация водорода офиолитовых комплексов. Происхождение водорода в офиолитовых комплексах на суше традиционно связывают с современной гидратацией основных и ультраосновных пород, обогащенных железом и магнием. При взаимодействии с сильнощелочной водой ($Ph > 9$) водород генерируется в результате окисления двухвалентного железа Fe^{2+} [Сорохтин, Ушаков, 1991; Sleep et al., 2004; Vacquand et al., 2018; Dugamin et al., 2019; Klein et al., 2019]. Химические реакции могут происходить по разным схемам, например:



Однако существует мнение, что при таком подходе к объяснению механизма серпентинизации не учитывается сильное уменьшение объемного веса серпентина относительно исходного оливина [Шестопалов и др., 2018].

В многочисленных экспериментах по моделированию процесса серпентинизации континентальных перидотитов установлено, что водород может образовываться при температуре 25—500 °С (см., например, [McCullon, Bach, 2009; Neuback et al., 2011; Mayhew et al., 2013; Klein et al., 2015]). Кластерный сетевой анализ опубликованных в рейтинговых журналах результатов 30 экспериментов, некоторые из которых длились 11 месяцев, показал, что количество водорода при сильной вариабельности его концентрации в целом пропорционально увеличению *PT*-условий, тогда как влияние аксессуарных металловых фаз трудно оценить из-за отсутствия достаточной минералогической информации [Barbier et al., 2020].

Офиолитовый комплекс Семаил (Оман) расположен в Оманских горах и является самым большим обнажением в мире таких систем. Здесь выходы воды и газов на земную поверхность легкодоступны для отбора. Разнообразные исследования водорода из комплекса проведены во Франции, США, Англии. В контексте его происхождения наиболее доказательные результаты опубликованы в работе [Vacquand et al., 2018].

С тектонической точки зрения офиолитовый комплекс представляет собой пластину ультраосновных и основных пород, надвинутую в позднемеловое время на осадочные океанические или континентальные породы, которые содержат грубообломочные и карбонатные фации. В трещинах перидотитов развиты серпентиниты и карбонатные жилы. По разломам в офиолитах циркулирует вода, которая разгружается на контактах между мантийными пародами и перекрывающими их бывшими океаническими породами и вдоль базальной плоскости надвига офиолитового покрова. Это создает эффективную дренажную сеть, где вода обогащена Ca^{2+} , H_2 и CH_4 .

Образцы отобраны в 14 пунктах, где газ в виде пузырьков с водой выходит из трещин и расколов в перидотитах и габбро. В каждом пункте отбирали от двух до пяти образцов воды и газа на химический и изотопный анализы и определения щелоч-

ности и электропроводности воды. Всего было выполнено 315 анализов и 19 измерений температуры воды. Концентрация водорода и метана достигает 87,3% и 16,7% соответственно. Средняя величина *Ph* равна 11, а *Ev* составляет –250 mV.

По химическому составу выделены четыре типа газов. В первом из них преобладает водород (61—87,33 %) в комплексе с азотом (9,4—28,5%) и метаном (0,1—15,4%). Газ этого типа встречается исключительно в виде пузырьков в ручьях, вытекающих из ультраосновных пород. Показатель *Ph* воды колеблется между 11 и 12, а величина *Ev* изменяется от –45 до –780 mV. Значения $\delta^{13}\text{C}$ метана одни из самых высоких на Земле (от –13 до +8 ‰).

Второй тип газов ($\text{N}_2\text{-H}_2\text{-CH}_4$) характеризуется более высокой концентрацией азота (45—65%), который становится доминирующим газом, поскольку доля водорода падает до 25—36 %. Этому типу присущи значения *Ph* = 11,1 ÷ 11,3 и *Ev* от –39 до –420 mV. Он мало распространен, так как зарегистрирован только в нескольких ручьях. Концентрация метана больше, чем в первом типе (5,7—15,7 %).

В третьем типе газов (N_2) преобладает азот (более 91 %), метана очень мало (менее 0,01 %), а водород вообще отсутствует. Они выходят на поверхность в виде пузырьков из менее щелочной воды, у которой *Ph* = 7,5 ÷ 10, а *Ev* колеблется от –230 до +146 mV. Значения $\delta^{13}\text{C}$ метана находятся в пределах от –39,2 до –12 ‰. Значения *R/Ra* в газах малы (0,06—0,08). Температура воды и газов больше, чем в первом и во втором типах, причем она изменяется от 37,9 до 66 °С. Горизонт воды с газом третьего типа залегает в основании офиолитового покрова или в осадках непосредственно над ним.

Четвертый тип ($\text{H}_2\text{-CH}_4$) представлен преимущественно водородом и метаном в различных пропорциях. Газы выходят непосредственно из трещин пород без наличия воды. Азот почти отсутствует, причем его концентрация не превышает 2 %. У метана значения $\delta^{13}\text{C}$ и δD достаточно высоки, изменяются от –12 до –5 ‰ и от –175 до –130 ‰ соответственно.

Таблица 1. Характеристика резервуаров свободного и растворенного в подземных водах молекулярного водорода в земной коре суши

Но- мер	Страна, регион	N	H ₂ , %			R/Ra			Ссылки
			n	\bar{x}	σ	n	\bar{x}	σ	
<i>Офиолитовые массивы</i>									
1	Канада, о-в Ньюфаундленд	5	*	0,04	—	—	—	—	Szponar et al., 2013
2	США, Калифорния, округ Сонома	5	5	35,66	—	—	—	—	Morrill et al., 2013; Suzuki et al., 2013
3	Коста-Рика, о-в Святой Елены	3	9	+	—	—	—	—	Crespo-Medina et al., 2017
4	Норвегия, о-в Лека	1	*	+	—	—	—	—	Daae et al., 2013
5	Турция, Хатай	11	23	19,04	21,43	—	—	—	D'Alessandro et al., 2018
6	Турция, Химера	5	6	9,81	—	—	—	—	Hosgormez et al., 2008
7	Турция, Анталия	2	2	9,55	—	—	0,32	—	Vacquand et al., 2018
8	Италия, Лигурия	7	27	+	—	—	—	—	Boulart et al., 2013
9	Италия, Тоскания	5	23	0,022	0,012	—	—	—	Vicocchi et al., 2013
10	Греция, Фессалия	4	3	+	—	—	—	—	Etiopie et al., 2013
11	Босния и Герцеговина	6	7	0,12	—	—	0,1	—	Etiopie et al., 2017a
12	Оман, Семаил	14	23	59,6	23,3	—	0,63	0,32	Vacquand, 2011
13	Оман, Семаил	1	3	+	—	—	—	—	Miller et al., 2017
14	Филиппины, Лусон	3	3	40,8	—	—	0,52	—	Vacquand et al., 2018; Abrajano et al., 1988
15	Новая Зеландия, Ред Хиллз	4	*	+	—	—	—	—	Pawson, 2014
16	Новая Каледония, Прони	2	6	32,2	—	—	0,07	—	Vacquand, 2011; Vacquand et al., 2018
<i>Геотермальные системы</i>									
17	США, Аляска	1	3	0,35	—	—	—	—	Symonds et al., 1990; Rose et al., 1990
18	США, Вайоминг, термальные структуры	18	128	0,54	1,18	73	6,53	3,83	Bergfeld et al., 2011
19	США, Вайоминг, плато Йеммустон	13	13	+	—	13	8,42	5,2	Spear et al., 2005; Chiodini et al., 2012
20	США, Калифорния	3	45	18	5,7	—	—	—	Lowernstern, Janik, 2002
21	Южная Калифорния, Мексика, Нижняя Калифорния	8	8	2,05	—	—	—	—	Birkle et al., 2016

Продолжение табл. 1

22	Мексика, о-в Сокорро	3	20	16,06	2,41	11	7,39	0,4	Taran et al., 2010
23	Мексика, Чиापас	9	9	0,13	—	3	6,43	—	Taran et al., 1998
24	Мексика, Чиापас	6	14	1,52	1,69	—	—	—	Tassi et al., 2003
25	Никарагуа	4	13	0,41	0,42	—	—	—	Garofalo et al., 2006
26	Аргентина, провинция Неукен	8	17	0,97	0,98	—	—	—	Agusto et al., 2013
27	Франция, заморский департамент Гваделупа	**	7700	9,7	21,6	—	—	—	Villemant et al., 2014
28	Чили, регион Мауле	8	12	0,03	0,017	—	—	—	Aguilera et al., 2016
29	Сент-Люсия, Суфриер	4	11	0,17	0,15	—	—	—	Joseph et al., 2013
30	Коста-Рика, Алахуэла	1	18	0,2	0,32	6	4,44	—	Tassi et al., 2005
31	Эквадор, о-в Изабела	2	19	0,33	0,51	8	16,61	—	Goff et al., 2000
32	Эфиопия, область народов Южной Эфиопии	6	9	+	—	5	6,37	—	Minissale et al., 2017
33	Индонезия, провинция Центральная Ява	2	39	0,52	0,37	—	—	—	Priatna, Kadarsetia, 2007
34	Аргентина, БиоБио	1	2	0,04	—	—	—	—	Tamburello et al., 2015
35	Исландия, Кверкфьельм	2	18	5,5	4,2	—	—	—	Olafsson et al., 2000
36	Исландия, о-в Рейкьянес	3	3	+	—	—	—	—	Arnórsson et al., 1975; Altamirano, 2006
37	Исландия, Крусювик	4	8	6,13	—	—	—	—	Gudjónsdóttir et al., 2018
38	Россия, п-ов Камчатка	1	27	+	—	—	—	—	Zelensky et al., 2012
39	Россия, о-в Парамушир	1	19	+	—	—	—	—	Kalacheva et al., 2016
40	Россия, о-в Шиадоктан	2	6	+	—	—	—	—	Kalacheva et al., 2015
41	Россия, о-в Игуруп	1	11	0,54	0,5	—	—	—	Taran et al., 1995
42	Япония о-в Хоккайдо, Тарумаэ	1	8	+	—	—	—	—	Tsunogai et al., 2011
43	Япония, о-в Хоккайдо, Шовашинзан	1	15	0,16	0,16	—	—	—	Mizutani, Soguiura, 1982
44	Япония, о-в Хоккайдо, Есан	1	8	+	—	—	—	—	Tsunogai et al., 2011
45	Япония, о-в Кюсю	2	20	+	—	—	—	—	Tsunogai et al., 2011
46	Япония, о-в Сацума-Йоджима	7	19	0,23	0,23	—	—	—	Shinohara et al., 1993

Продолжение табл. 1

47	Франция, провинция Эн	2	2	4,35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Deronzier, Giouse, 2020	
48	Италия, Тоскана	2	37	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Minissale et al., 2000	
49	Италия, Рим	1	8	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Cararezza, Turchini, 2007	
50	Италия, Кампания	1	119	0,16	0,03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Chiodini et al., 2011	
51	Италия, провинция Неаполь	1	23	0,14	0,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Allard et al., 1991	
52	Италия, о-в Искья	1	23	0,93	0,13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Inguaggiato et al., 2000	
53	Италия, о-в Стромболи	1	6	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Capasso et al., 2005; Grassa et al., 2008	
54	Греция, о-в Санторини	1	26	1,0	0,82	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Rizzo et al., 2015	
55	Греция, о-в Нисурос	5	55	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Brombach et al., 2003	
56	Греция, о-в Милос	2	27	0,06	0,013	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Kyriakopolus, 2010	
57	Тунис, Эль-Кеф	3	33	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Fourré et al., 2011	
58	Тунис, Загуан	7	11	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Fourré et al., 2011	
59	Тунис, Тозер	3	5	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Fourré et al., 2011	
60	Австралия, Квинсленд	3	20	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Italiano et al., 2014	
<i>Погземные воды</i>																		
61	Канада, Онтарио	2	37	7,81	14,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Sherwood Lollar et al., 2007; Li et al., 2016
62	США, Канзас, округ Гири	1	1	54,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	McCarthy et al., 1986
63	США, Канзас, округ Моррис	1	1	40,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	McCarthy et al., 1986
64	США, Канзас, округ Браун	1	1	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Newell et al., 2007
65	США, Канзас, округ Райли	1	1	91,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Guélard 2016; Guélard et al., 2017
66	Южно-Африканская Республика, Гаутенг	3	16	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Lippmann et al., 2003; Sherwood Lollar et al., 2007
67	Южно-Африканская Республика, Мпумаланга	2	8	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Lippmann et al., 2003; Sherwood Lollar et al., 2007
68	Южно-Африканская Республика, Квазулу Наталь	1	3	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Lin et al., 2005
69	Мали, Куликоро	1	1	98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Prinzhofer et al., 2018
70	Финляндия, Олкилуото	19	70	0,11	0,49	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Pitkänen, Partamies, 2007
71	Россия, Липецкая обл.	1	1	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Larin et al., 2014

Окончание табл. 1

		Массивы ультрабазитов									
		Почвенный воздух									
		1	1	95	—	—	—	—	—	—	—
72	Россия, Якутия	1	1	95	—	—	—	—	—	—	Родионов, 2010
73	Испания, Ронда	6	4	+	—	—	—	—	—	—	Etiore et al., 2016
74	Португалия, Портулегре	4	*	0,01	—	—	—	—	—	—	Marques et al., 2017
75	Япония, о-в Хонсю	1	5	+	—	—	—	—	—	—	Suda et al., 2014
Почвенный воздух											
76	Мали, Сегу	1	18	+	—	—	—	—	—	—	Prinzhofer et al., 2018
77	США, Невада	4	175	+	—	—	—	—	—	—	McCarthy, McGurie, 1998
78	США, Юта	5	88	+	—	—	—	—	—	—	Jones, Pirkle 1981
79	США, Калифорния, округ Санта-Клара	2	**	+	—	—	—	—	—	—	Sato, 1986
80	США, Калифорния, округ Монтерей	3	**	1	—	—	—	—	—	—	Sato, 1986
81	США, Канзас, округ Потаватоми	1	51	+	—	—	—	—	—	—	Johnsgard, 1988
82	США, Канзас, округ Дикинсон	1	84	+	—	—	—	—	—	—	Johnsgard, 1988
83	США, Канзас, округ Рино	1	190	+	—	—	—	—	—	—	McCarthy et al., 1986
84	США, Канзас, округа Вашингтон, Маршалл	1	86	+	—	—	—	—	—	—	Guélard, 2016
85	США, Канзас, округа Скотт, Лейн	1	112	+	—	—	—	—	—	—	Guélard, 2016
86	США, Северная Каролина	5	13	0,03	0,029	—	—	—	—	—	Zgonnik et al., 2015
87	Бразилия, Минас Жерайс	1	7	+	—	—	—	—	—	—	Prinzhofer et al., 2019
88	Россия, Московская обл.	3	11	0,26	0,21	—	—	—	—	—	Larin et al., 2014
89	Россия, Воронежская обл.	1	11	0,06	0,09	—	—	—	—	—	Larin et al., 2014
90	Россия, Липецкая обл.	1	41	0,05	0,04	—	—	—	—	—	Суханова и др., 2013; Larin et al., 2014
91	Россия, Мурманская обл.	2	**	+	—	—	—	—	—	—	Нивин, 2013
92	Дагестан	2	**	+	—	—	—	—	—	—	Урауханов и др., 2019
93	Россия, Калужская обл.	1	20	0,09	0,04	—	—	—	—	—	Козлова и др., 1999
94	Италия, провинция Неаполь	1	52	0,07	0,05	—	—	—	—	—	Tassi et al., 2015
95	Египет, Эль-Гиза	1	11	+	—	—	—	—	—	—	Mazzini et al., 2019
96	Китай, Вэнчуань	5	828	0,016	0,032	—	—	—	—	—	Zhou et al., 2010
97	Оман, Эль-Багина	7	7	+	—	—	—	—	—	—	Zgonnik et al., 2019

Примечание: N — количество пунктов отбора образцов; n — количество анализов; — средняя величина параметра; σ — стандартное отклонение; + содержание водорода менее 0,01 %; * — отсутствие информации; ** — мониторинг выходов водорода.

Во всех четырех случаях водород является продуктом окисления двухвалентного железа минералов офиолитовых пород. У него соотношения в первом типе газов D/H соответствуют низкотемпературному (вероятно ниже 50 °С) процессу взаимодействия воды с породами. Во втором и четвертом типах водород в некоторых случаях образовался при температуре выше 100 °С. Присутствие водорода в газах прямо обусловлено крайне низким содержанием углерода в породах из-за высокой щелочности среды. Изотопные определения углерода в метане указывают на первичный и вторичный механизмы его генерации. Первичный метан образуется при взаимодействии воды и растворенного неорганического углерода, а вторичный — при воздействии водорода на источник углерода. По составу благородных газов установлены атмосферная и коровая компоненты у азота.

В результате совместного анализа полученной информации об особенностях химического и изотопного состава газов составлена модель механизмов образования разных их типов в зависимости от геодинамической обстановки выходов на поверхность (рис. 2).

Водород продуцируется в офиолитовом покрове в сильнощелочной воде на разных глубинах, что приводит к образованию разных газовых выходов в зависимости от того, какие химические реакции происходят при контактах основных и ультраосновных пород с водой. Когда он генерируется в приповерхностных водах, происходит миграция вверх и выход из пород в составе газов первого типа. Водород, образованный в более глубоком горизонте, может входить в газы первого, третьего или четвертого типов. В последнем случае он выходит на поверхность как смесь водорода и метана. Выходы газов третьего типа генерируются, когда в осадках в процессе вертикальной миграции глубинные обогащенные азотом флюиды слабо реагируют на обогащенные водородом воды.

Дегазация водорода гидротермальных систем. К настоящему времени наиболее

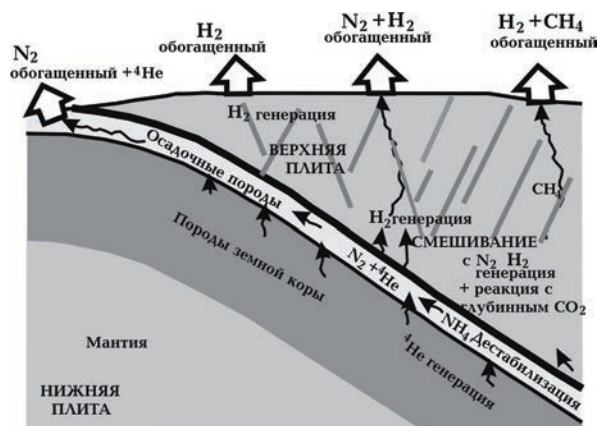


Рис. 2. Комплексная геохимическая модель образования различных типов газов офиолитового массива Семаил [Vacquand et al., 2018]. Объяснения в тексте.

Fig. 2. Integrated geochemical model for generation of different types of gases in the Semail ophiolitic massif [Vacquand et al., 2018]. Explanations in the text.

изученной разными геологическими, геохимическими и геофизическими методами гидротермальной системой является самая большая в мире Йеллоустонская (США). В ней расположены 10 000 гейзеров, фумарол, ручьев, прудков и взрывающихся кратеров, в которых температура воды в подавляющем большинстве случаев колеблется от 90 до 100 °С [Hurwitz, Lowenstern, 2014]. Эти термальные структуры обусловлены интрузиями и кристаллизацией магмы под Йеллоустонской кальдерой. Тепло передается на поверхность в огромные приповерхностные резервуары, в результате чего они нагреваются и подпитывают ручьи и фумаролы. Дополнительными источниками этих резервуаров служат атмосферные осадки и потоки воды, контактирующие во время вертикальной миграции с горными породами разного типа и органическим материалом. На химический состав воды и газов также влияет биологическая активность внутри термальных структур и за их пределами. Изучение химического состава газовых эманаций дает возможность изучать историю и современные процессы дегазации магмы, метаморфизма, взаимодействия воды с



Рис. 3. Гейзеры в группе Грязевого вулкана (а) и Бассейна гейзеров Джибонна (б) [Gibbon ..., 2010].

Fig. 3. Geysers in the Mud Volcano Group (a) and the Gibbon Geysers Basin (b) [Gibbon ..., 2010].

горными породами, условия в термальных резервуарах и биологическую активность. В Йеллоустонской кальдере очень сильна вулканическая активность, современная приповерхностная сейсмичность, извержения гейзеров и интенсивная геодинамика гидротермальной системы.

Все эти факторы способствовали тому, что разные аспекты процессов в Йеллоустонской кальдере исследуются уже 250 лет. Выводы изложены в сотнях публикаций. Наиболее обширный и всесторонний аналитический обзор результатов геохимических и изотопных анализов газов Йеллоустонской кальдеры и прилегающих территорий изложен в отчете геологической службы США за 2011—2012 [Bergfeld et al., 2011]. В него включены анализы газа образцов 130 гейзеров, фумарол, прудков и плоских небольших структур круглой формы, так называемых «сковородок», где почва прогрета почти до 90 °С, и 31 пробы воды, отобранных авторами специально для отчета. Всего в базе данных представлены результаты 1485 анализов 14 элементов и соединений. Такой обширный цифровой материал дал возможность обоснованно сделать следующие заключения. Значения стабильных изотопов $\delta^{18}\text{O}$ и δD воды подтвердили информацию предыдущих исследований о том, что основной вклад в образование термальных вод внесли атмосферные осадки. Они также свидетельству-

ют об абиогенном происхождении газов из разнообразных коровых источников. Микроорганизмы могли произвести лишь мизерную их часть в горячих ручьях и фумаролах.

Эти выводы согласуются с коровой природой гелия, который образовался в процессе α -распада урана и тория и аккумуля-

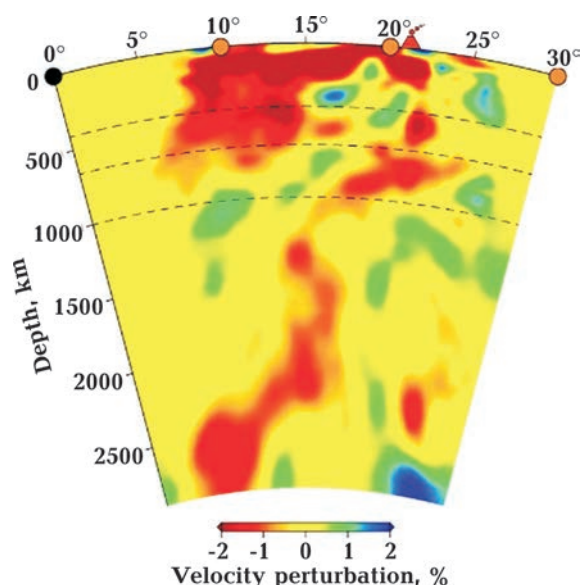


Рис. 4. Сейсмотомографическая модель северо-западной части США. Йеллоустонская кальдере отмечена треугольником [Nelson, Grand, 2018].

Fig. 4. Seismic tomography model for the NW USA. The Yellowstone caldera is marked by a triangle [Nelson, Grand, 2018].

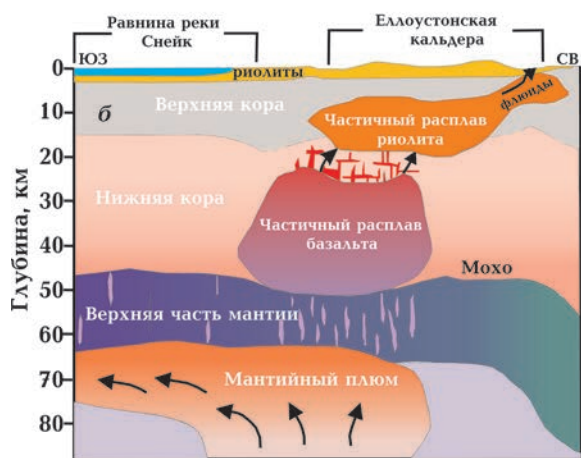
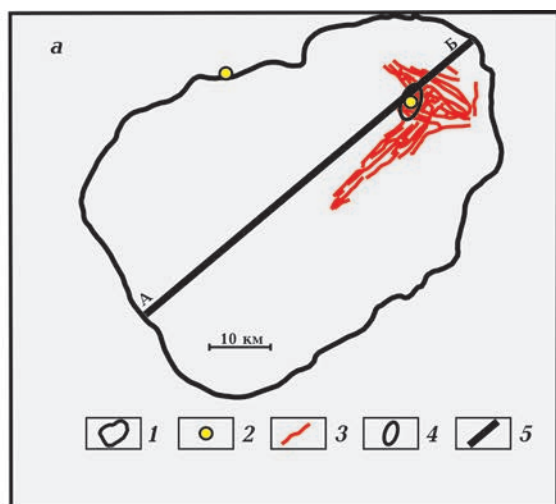


Рис. 5. Выходы мантийных флюидов, четвертичные разломы (а) и схематическая модель Йеллоустонской коромантийной магматической системы (б): 1 — контур Йеллоустонской кальдеры; 2 — выходы мантийного гелия и водорода; 3 — разломы; 4 — группа Грязевого вулкана; 5 — сейсмотомографический профиль. Рис. 5, а составлен по материалам [Bergfeld et al., 2011; Byrd, 2014; Lowerstern et al., 2014; Farrell et al., 2014], рис. 5, б по [Huang et al., 2015] с изменениями.

Fig. 5. Emissions of the mantle fluids, quaternary faults (a) and schematic model for the Yellowstone crust-mantle magmatic system (б): 1 — contour of the Yellowstone Caldera; 2 — emissions of the mantle helium and hydrogen; 3 — faults; 4 — the Mud Volcano Group; 5 — seismic tomography profile. Fig. 5, а is compiled from [Bergfeld et al., 2011; Byrd, 2014; Lowerstern et al., 2014; Farrell et al., 2014], Fig. 5, б from [Huang et al., 2015] with modifications.

лировался в породах кратона в течение 2,5 млрд лет, а проникал в гидротермальную систему только последние 2 млн лет в

результате интенсивного метаморфизма, обусловленного Йеллоустонским плюмом [Lowerstern et al., 2014]. Под действием α -излучения происходит также распад молекул воды и образуется водород [Lin et al., 2005], который с разными концентрациями (0,0001—6,97 %) обнаружен на территории кальдеры. Максимальные значения $R/Ra = 14,98 \div 16,28$ и самое большое количество определений (5) зафиксированы в районе кольцевой структуры, образованной скоплением фумарол в горячих глинистых ручьях (рис. 3, а), которую назвали группой Грязевого вулкана, а также в бассейне гейзеров Джиббон за пределами кальдеры на ее западной границе (рис. 3, б), где значение этого параметра (10,02—12,34) зафиксировано четыре раза. Расположение выходов гелия показано на рис. 4, а, где Грязевой вулкан размещен в правом верхнем углу. В них всегда фиксируется присутствие водорода. Поскольку значение R/Ra больше 10 предположительно считается индикатором мантийного происхождения гелия [Lowerstern et al., 2014], то логично попытаться обосновать существование в Йеллоустонской кальдере еще и мантийного его источника, привлекая для этого информацию, которая появилась позже после определения изотопов гелия.

Йеллоустонская кальдера может снабжаться магмой самым крупным в мире внутриконтинентальным плюмом. Чтобы выяснить, в какой степени плюм может выполнять такую роль, его глубинное

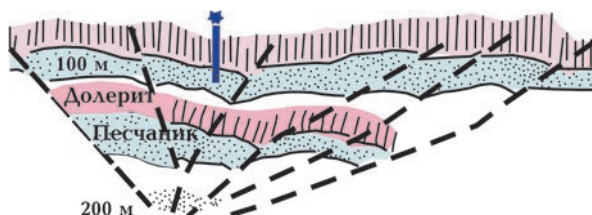


Рис. 6. Геологическая интерпретация сейсморазведки с высокой разрешающей способностью на участке скв. Бугу-1 [Briere et al., 2017].

Fig. 6. Geological interpretation of a shallow seismic survey of the Bourakebouougou-1 well area [Briere et al., 2017].

строение интенсивно изучалось разными модификациями сейсмотомографии. В контексте настоящей работы сейсмотомографическая информация способна также пролить свет и на природу водорода в кальдере, поскольку магма является одним из важнейших способов его транспортировки на поверхность.

На сейсмотомографической модели (рис. 4) выделяется изолированная узкая цилиндрической формы низкоскоростная аномалия поперечных волн, которая интерпретируется как мантийный плюм [Nelson, Grand, 2018]. Аномалия протягивается от границы ядро—мантия до выхода на земную поверхность в Йеллоустонской кальдере, которая отмечена треугольником около отметки 20° .

Однако масштаб модели не дает возможности оконтурить коромантийный резервуар Йеллоустонской гидротермальной системы. Эта задача была решена более детальными сейсмотомографическими исследованиями вдоль профиля, пересекающего кальдеру с юго-запада на северо-восток, результаты которых приведены на рис. 4 [Huang et al., 2015].

Конфигурация областей частичного расплава базальтов и риолитов в коре проведена по изолинии 5 % уменьшения V_p . Если на рис. 5 рассмотреть перемещение вверх магматических флюидов мантийного происхождения, то единственным местом в северо-восточной части Йеллоустонской кальдеры, где они могут выходить на поверхность, является район группы Грязевого вулкана. В северо-восточном углу частично расплавленного риолита в районе группы Грязевого вулкана пришлось предположить наличие канала (на рис. 5 возможный выход показан стрелкой), по которому флюиды могли попасть на поверхность. Этот вариант тем более оправдан, что группа размещается в узле пересечения диагональной и ортогональной сети четвертичных разломов с трещиноподобным оперением [Вутд, 2014], где выходы мантийного гелия характеризуются максимальными значениями R/Ra для кальдеры (среднее 15,66). Именно этот узел

пересечения разломов является наиболее вероятным каналом выхода гелия и водорода в группу Грязевого вулкана. Эти результаты впервые дают основание предполагать уникальный случай присутствия мантийного гелия в континентальной коре в группе Грязевого вулкана, что резко контрастирует с корой срединно-океанических хребтов и океанических островов, где этот феномен наблюдается повсеместно, а значение R/Ra достигает 35 [Graham, 2002].

Средняя концентрация 60 образцов водорода из газов фумарол Грязевого вулкана составляет $0,62 \pm 1,09$ %, тогда как для всей кальдеры (128 образцов) — $0,538 \pm 1,18$ %.

Диапазон изменений концентрации водорода в газах гидротермальных систем очень велик: от 0,0001 % (Йеллоустонская кальдера) [Bergfeld et al., 2011] до 20,3 % (северная Калифорния, гейзеры) [Lowernstern, Janik, 2002], т. е. экстремальные величины различаются в 203 000 раз. Максимальное значение зафиксировано в Калифорнии. По мнению авторов, газы, в том числе водород, представляют собой смесь реликтового и метаморфического происхождения, образовавшуюся в результате взаимодействия карбон- и натрийсодержащих пород с водой в гидротермальном резервуаре. Вклад вулканического газа, поступающего из нижезалегающей интрузии, незначителен. Высокое содержание водорода (16,06 %) в газах о-ва Сокорро в Мексике связывают с высокотемпературной серпентинизацией основных и ультраосновных пород под основным гидротермальным горизонтом [Taran et al., 2010]. В термальных потоках вдоль западного склона Восточно-Африканского рифта в Эфиопии водород практически отсутствует (средняя концентрация меньше 0,01 %) [Minissale et al., 2017]. Тем не менее средняя величина R/Ra (6,37) дала основание авторам выделить мантийную компоненту газов, в том числе водорода.

Среднее содержание водорода выходов газов в гидротермальных системах (см. табл. 1, 17—59) зон современной активизации составляет 1,1 %, причем только в 12 % резервуаров эта величина больше. Поэтому

такие зоны являются производителями водорода малой концентрации.

Дегазация водорода подземных вод.

Всемирно известные выходы водорода в Мали, где его концентрация в газах составляет 98 %, связаны с уникальной геохимической и геологической структурой активной водородной системы, аналоги которой пока нигде не обнаружены [Prizhofer et al., 2018]. Поэтому в качестве представителя этого класса резервуаров для детального анализа механизмов образования водорода выбраны результаты исследования газов из раннемелового горизонта подземных вод в штате Канзас (США), длина которого составляет около 1000 км [Guélard et al., 2018]. Образцы газов отобраны из оголовков гидрогеологических скважин Хейнс-1 (Heins-1), Скотт-1 (Scott-1), Сю Дюрош-2 (Sue Duroche-2). Их положение показано на рис. 8 (см. ниже). Для удобства изложения они обозначены как X-1, C-1 и СД-2 соответственно.

В тектоническом плане скважины расположены вдоль поднятия Нимаха к западу от зоны разломов Гумбольдта кембрийского заложения, которая находится к востоку от Канзасского сегмента срединно-континентальной рифтовой системы (1,1—1,2 млрд лет). В 40 км к северо-западу от скважины СД-2 обнажаются кимберлитовые трубки нижнемелового возраста. Они сильно серпентинизированы и содержат в изобилии лизардит и магнетит, который продуцирует интенсивные магнитные аномалии.

Артезианские скважины пробурены в разных годах: 1981 (X-1), 1982 (C-1) и 1987 (СД-2). Средняя величина Ph воды равна $7,45 \pm 0,51$. После завершения бурения концентрация водорода составила в скважинах: X-1 — 54,8 %, C-1 — 40,7 %, СД-2 — 91,8 %. Выделены четыре типа газов. Первый тип представляет собой свободный газ, отобранный в скв. СД-2 сразу после завершения бурения в докембрийском трещиноватом фундаменте, где она прошла 90 м. Второй и третий типы — это газ, извлеченный в 2011 г. Газы четвертого типа собраны из скв. X-1 и C-1 в 1982—1984 гг. Содержание водорода в скважинах уменьшается со вре-

менем: в X-1 до 5 % (2014 г.), СД-2 до 20 % (2012 г.), C-1 до 18 % (2008 г.).

Предполагается, что газы первого типа образовались в породах трещиноватого кембрийского фундамента в результате взаимодействия щелочной воды ($Ph = 7,45 \pm 0,5$) с железосодержащим габбро срединно-континентального рифта. Эта гипотеза согласуется с региональной гидрологической обстановкой: водные потоки циркулируют на большие расстояния от рифта. У газов значения $R/Ra = 0,09 \div 0,15$ и несколько повышенное содержание 3H [Goebel et al., 1983] соизмеримы с классическими показателями для континентальной коры, в которой могут присутствовать в мизерном количестве мантийный гелий и водород. Газы второго типа образованы таким же путем, как и первого, хотя они могут быть заражены водородом, образовавшимся при длительном контакте щелочной воды с обсадными трубами скважин. Коровая природа водорода установлена также в водоносных горизонтах на Африканском (бассейн Витватерсранд) и Канадском (бассейн Тимминс) кратонах, хотя его образование объяснено не химическими реакциями, а радиолизом щелочной воды под воздействием α -излучения [Lin et al., 2005; Li et al., 2016].

Поскольку выходы водорода в Мали — явление экстраординарное, необходимо кратко рассмотреть особенности геологического и гидрогеологического строения этого района [Prizhofer et al., 2018]. В 1987 г. на участке Буракебугу в 50 км к северо-западу от Бамако при бурении гидрогеологической скв. Бугу-1 ударила струя газа, содержащего 98 % водорода. Скважина расположена в бассейне Тамбаура Западно-Африканского кратона, где вскрыла мезозойские долеритовые силлы, которые перекрываются неопротерозойскими осадочными породами. Интерпретация результатов сейсморазведки высокой разрешающей способности детально в районе скв. Бугу-1 (рис. 6) выявила две цветкоподобные структуры, образованные в результате сдвиговых тектонических деформаций [Briere et al., 2017]. Предпола-

гается, что в них залегают скопления водорода.

Скв. Бугу-1 была заглушена на глубине 112 м из-за взрыва газа в 1987 г. [Prizhofer et al., 2018]. Только в 2011 г. канадская компания PETROMA ее расконсервировала, чтобы использовать водород для заправки экспериментальной электростанции близлежащей деревни. К августу 2018 г. электростанция успешно работала 2 года. В этом же году в радиусе 25 км вокруг нее были специально пробурены 14 скважин глубиной от 105 до 1807,4 м, в которых не зафиксировали уменьшения притока водорода.

По результатам исследований выявлено обширное по площади водородное месторождение диаметром 8 км, состоящее как минимум из пяти резервуаров водорода, разделенных долеритовыми силами. Накопление водорода связано с долеритовыми силами, чередующимися со слоями осадочных пород, и артезианскими водными горизонтами, которые обуславливают вертикальную миграцию водорода и его утечку (рис. 7).

Присутствие следов чрезвычайно нестабильного монооксида углерода (CO) свидетельствует о современной разгрузке

газа вместе с водой из залегающего глубже гидрогеологического горизонта в фундаменте, о чем свидетельствует большое количество радиогенного гелия и аргона в ассоциации с глубинным азотом. Более конкретно механизм генерации водорода не обсуждался, хотя приведенная информация дает основание предполагать его коровую природу, особенно если учесть, что в скв. Бугу-1 среднее значение $R/Ra < 0,1$ сравнимо с аналогичным показателем в Канзасе, Канаде и Южной Африке.

В табл. 2 показаны региональные оценки аномальных концентраций водорода в подземных флюидах различных геотектонических структур бывшего Советского Союза, где отражены результаты 2000 газовых анализов флюидов различного происхождения из 246 скважин [Щербаков, Козлова, 1986]. Водород поступал вместе с флюидами из пластовых газодонных растворов, трещинно-жильных парагидротерм, газовых струй и вулканических эманаций. Региональный фон водородных проявлений отдельных районов закартирован по аналогии со смежными, изученными и на основании теоретических предпосылок. Наибольшие средние аномальные концен-

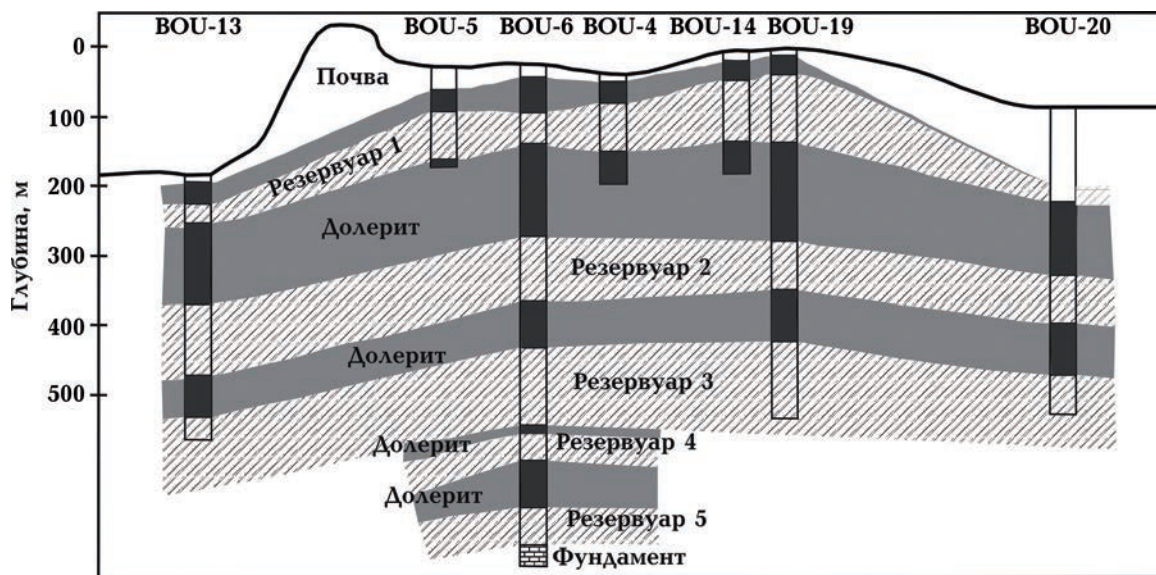


Рис. 7. Резервуары водорода вдоль профиля на участке Буракебугу [Prizhofer et al., 2018].

Fig. 7. Hydrogen reservoirs along the profile in the Bourakebougu area [Prizhofer et al., 2018].

трации водорода (45 мл/л) зарегистрированы в Припятской и Днепровско-Донецкой впадинах, наименьшие (2 мл/л) на древних платформах. Средняя концентрация водорода в семи скважинах в Днепровско-Донецкой впадине составляет 0,13 % [Новосилецкий, Шарун, 1982]. В Курейской синеклизе Сибирской платформы средняя концентрация водорода в подземных водах кембрийского горизонта составляет $0,36 \pm \pm 0,38$ % (10 скважин, 28 анализов), палеозойского — $0,33 \pm 0,45$ % (9 скважин, 21 анализ) [Литвинова, 2019]. В Западно-Сибир-

ской низменности средняя концентрация свободного и растворенного в воде водорода по 78 измерениям составляет $5,8 \pm 15,2$ % в пересчете на безводный при газонасыщенности 10 % [Молчанов, 1981]. Иными словами, в 1 л воды содержится около 0,6 % водорода.

Концентрация водорода в земной коре может быть вызвана различными реакциями, в которых вода выступает в роли его донора. «Фоновые содержания водорода обусловлены преимущественно процессами радиолиза подземных вод и

Т а б л и ц а 2. Региональные оценки концентраций водорода в подземных флюидах различных геологических структур бывшего Советского Союза [Щербаков, Козлова, 1986]

Тектонические регионы	n	Ф, мл/л	А, мл/л
		\bar{x}	\bar{x}
Древние платформы: Восточно-Европейская и Сибирская Стабильные щиты, массивы: Анабарский, Украинский, Балтийский	67	0,28	2,0
Синеклизы: Прибалтийская, Московская, Прикаспийская, Вилюйская Антиклизы: Белорусская, Воронежская, Волго-Уральская	140	1,35	14,0
Активизированные структуры — авлакогены: Припятский, Днепровско-Донецкий	335	4,0	45
Герциниды — эпигерцинские платформы: Скифская, Туранская, Западно-Сибирская плиты	1084	13	14
Наложенные впадины областей эпиплатформенного орогенеза: Восточно-Чуйская, Иссык-Кульская, Ферганская, Кузнецкая, Байкальская	20	13	—
Альпиды, структуры Средиземноморского пояса: Индоло-Кубанский, Терско-Каспийский, Предкопетдагский прогибы; Куринская, Западно-Туркменская впадины	253	12	125
Структуры Тихоокеанского пояса. Структуры зоны перехода, ранние: Сахалин, Западная Камчатка	30	12	75
Структуры зоны перехода, поздние: Восточная и Центральная Камчатка, Курильская дуга	43	12	—

Примечание: n — количество анализов; Ф, \bar{x} — средние региональные фоновые значения концентрации водорода, мл/л; А, \bar{x} — средние региональные аномальные значения водорода, мл/л.

разложения нефтеорганических веществ под воздействием водородвыделяющих бактерий и повышающихся с глубиной температур. Образование аномальных концентраций водорода в земной коре происходит главным образом в результате взаимодействия воды с низшим углеродом, железом и его окислами при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше» [Шербаков, Козлова, 1986, с. 65]. Не обошлось без ритуального упоминания о том, что аномальная концентрация водорода в природных флюидах может быть вызвана глубинной дегазацией Земли, причем никаких соображений по этому поводу приведено не было.

Дегазация водорода ультрабазитовых массивов. Орогенный массив Ронда в Испании выделяется среди аналогичных структур тем, что является самым большим в мире скоплением обнажений перидотитов [Etiope et al., 2016]. По своей природе он отличается от офиолитов или интрузий изверженных пород, поскольку представляет собой продукт различных тектонических и магматических процессов Альпийского орогенеза. Перидотиты массива сложены главным образом лерцолитами с подчиненным количеством гарцбургитов, дунитов и слоев мафических пород.

Химический и изотопный составы газов определяли только из ручьев, характеризующихся минимальным вытоком (менее 1 л/с), $\text{Ph} = 10,74 \pm 1,18$, повышенной минерализацией и присутствием Са-ОН фаций, поскольку по свидетельству предыдущих публикаций их вода с метаном и водородом в перидотитовых массивах поступает по главным разломам из глубинных подводных горизонтов. Причем основной целью изучения был метан, хотя при обсуждении механизма его образования затрагивалась и природа водорода.

Концентрация водорода чрезвычайно низкая (менее 0,01 %), что не является чем-то необычным для серпентинитовых массивов. Она может быть обусловлена его расходом в процессе синтеза Фишера—Тропша при гидрировании CO_2 или поглощением микробами [Etiope, 2017]. Такая концентрация водорода в газах из ру-

чьев свидетельствует о его древнем происхождении без значительного современного притока. В таком случае, как известно, его генерация происходит при активном воздействии кремнезема и ускоренных темпах трансформации Fe^{2+} во вторичные минералы и наличии щелочной воды в порах или разломах. Иными словами, вопрос о природе водорода остался открытым, хотя рассматриваемые механизмы работают только в коре.

Аналогичная ситуация сложилась и при изучении газов из ручьев серпентинизированного перидотитового массива Хакуба Хаппо в Японии [Suda et al., 2014]. Здесь основным объектом исследования был также метан. Количественные характеристики газов и воды схожи: концентрация водорода менее 0,01 %, $\text{Ph} > 10$, температура воды колеблется в пределах 41—60 °С. Образование водорода, как и в предыдущем случае, связывают с низкотемпературными процессами (50—60 °С) серпентинизации ультраосновных пород в коре.

Что касается выходов водорода в термальных ручьях серпентинизированного ультрабазитового массива Кабесо де Вида в Португалии [Marques et al., 2017], то информация о нем в кратком сообщении ограничивается только тем, что его концентрация колеблется на уровне 0,01 % из-за вероятного поглощения микробами, обнаруженными в минеральной воде. Причем его образование является следствием активной серпентинизации на глубине при взаимодействии воды с ультраосновными породами.

Дегазация водорода почвенным воздухом. Штат Канзас (США) — единственный регион в мире, где с перерывами в течение 30 лет (июль 1984—май 2014 г.) целенаправленно осуществлялся отбор проб из почвенного слоя для исследования водорода и выяснения связи его происхождения с ультрабазитами, тектоническими нарушениями и подземными водами [McCarthy et al., 1986; Jonsgard, 1988; Guelard, 2016]. Причем образцы отбирались с разных форм рельефа почвы (карманы, мелкие плоские участки и кольцевые западины разного

размера). Положение пунктов отбора образцов показано на рис. 8.

Геохимическая съемка была произведена вдоль широтного профиля, проходящего возле скв. С-1 [McCarthy et al., 1986]. Отобрано 190 образцов из карманов (rockets) примерно через 800 м (0,5 мили) для исследования водорода (H_2), азота (N_2), углерода (С), углекислого газа (CO_2) и углеводорода (изоприл). Среднее содержание водорода в газах составляет всего 0,005 %, причем оно изменялось изо дня в день в зависимости от погодных условий. Поэтому за аномальные значения принимались те, когда наблюдалось последовательное их увеличение на нескольких точках отбора, после чего оно резко прекращалось. В восьми случаях (около 4 %) наметилась их пространственная связь с разломом Нимаха, разломной зоной Гумбольдта и разломами в фундаменте. В 2008 г. концентрация водорода в скв. С-1 упала до 18 % (это минимальная величина за весь период мониторинга [Guelard et al., 2018]). Но даже эта концентрация в 3600 раз больше измененной в почве возле нее.

Осенью 1987 г. в рамках диссертационной работы «Исследование разломов северо-центральной части Канзаса и их связь с аномалиями водорода в почве на среднеконтинентальной рифтовой системе» («The fracture pattern of north-central Kansas and its relation to hydrogen soil gas anomalies over the Midcontinent rift system») в 80 км к северо-западу от скв. С-1 проведены полевые работы [Johnsgard, 1988]. Для изучения газов, в том числе водорода, отобрали 135 образцов на двух участках вдоль нескольких коротких профилей. Несмотря на удаленность участков от скв. С-1, средняя концентрация водорода также равна 0,005 %.

Выявление и трассирование тектонических нарушений выполнено по результатам анализа космических снимков, карт аэромагнитных и наземных гравитационных съемок, линейных сегментов дренажной системы. Сравнение распределения 600 измерений концентраций водорода, известных до 1987 г., в том числе неопубликованных, с предполагаемыми разломами

показало, что несколько повышенные ее значения в некоторых случаях тяготеют к ним, т. е. они могут быть каналами вертикальной миграции свободного водорода или разгрузкой водородсодержащих флюидов. По мнению автора, редкая сеть отбора образцов (400 или 800 м) не дает возможности уверенно определить эту связь. Однако можно привести более содержательное объяснение такого результата, которое заключается в том, что почва даже активных разломов не всегда содержит водород в аномальном количестве. Об этом свидетельствуют специальные исследования в центральной Японии, где убедительно доказано, что концентрация водорода зависит от того, какими осадочными породами залечены разломы [Sugisaki et al., 1980], причем на его содержание наиболее влияет наличие глины [Truche et al., 2018]. Поэтому концентрация водорода вдоль разлома на протяжении 30 км может хаотично изменяться от 0,0004 до 8,4 %. Более упорядоченная картина изменения содержания водорода наблюдается на разломах Лонгменшен (Longmenshen) в юго-западном Китае [Zhou et al., 2010] и Сан-Андреас в Калифорнии [Sato et al., 1986]. В период подготовки сильных землетрясений в Калифорнии с $M = 8,0$ (12 мая 2008 г.) и $M = 6,7$ (2 мая 1983 г.) происходит выброс водорода с аномальной концентрацией, которая превышает фоновую. В первом случае ее величина увеличивается в 17 раз, достигая 0,0279 % (фон 0,0016 %), а во втором — в 200 раз от 0,02 до 4 %.

Следующий этап изучения газов из почвы в штате Канзас, который начался в ноябре 2013 г., также связан с выполнением диссертационной работы на тему «Характеристика выходов природного молекулярного водорода в интракратонных структурах. Пример взаимодействия газ/вода/порода в Канзасе» («Caractérisation des maanzation de dihydrogène naturel un contexte intratectonic. Exemple d'une interaction gaz/eau/roche au Kansas») [Guélard, 2016].

В мае 2014 г. была проведена детальная водородная съемка почвенного слоя по двум взаимно перпендикулярным профи-

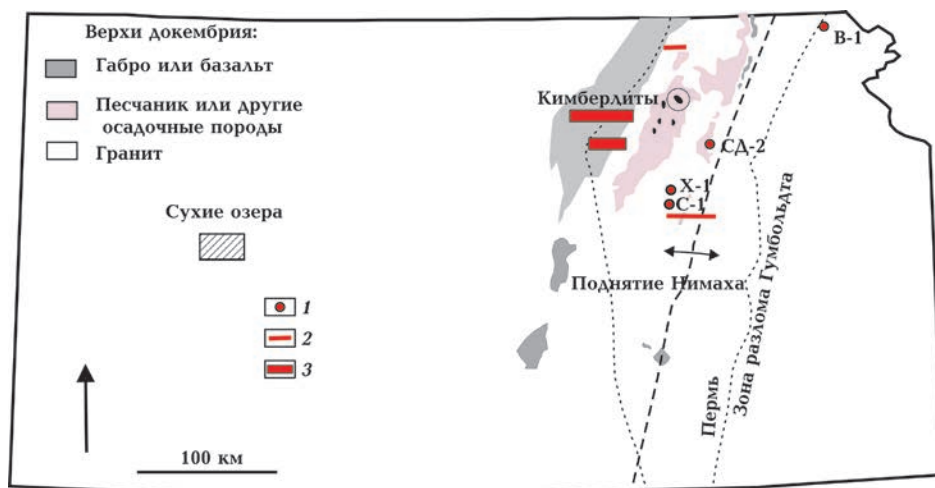


Рис. 8. Положение скважин и пунктов отбора образцов в штате Канзас [McCarthy et al., 1986; Coveney et al., 1987; Johnsgard, 1988; Guélard, 2016]: 1 — скважины; 2 — профили водородной съемки; 3 — участки водородной съемки.

Fig. 8. Positions of wells and sampling sites in Kansas [McCarthy et al., 1986; Coveney et al., 1987; Johnsgard, 1988; Guélard, 2016]: 1 — wells; 2 — profiles of a hydrogen survey; 3 — areas of a hydrogen survey.

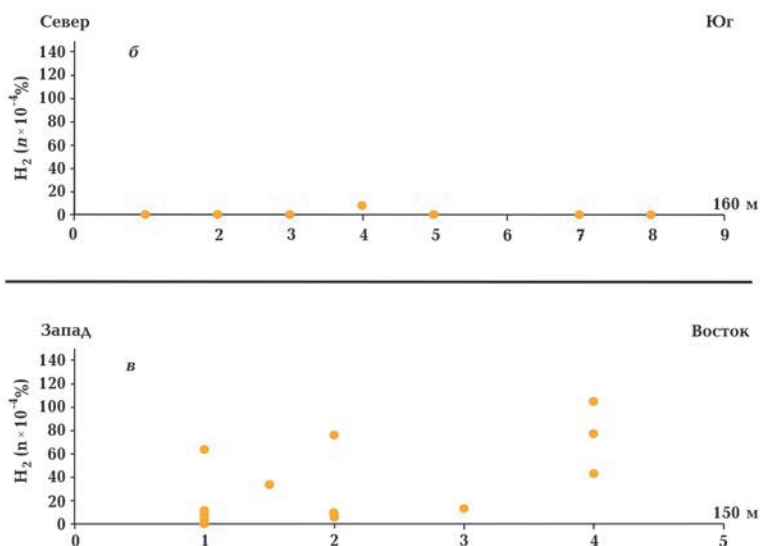


Рис. 9. Водородная съемка в районе скв. СД-2. Профили показаны на спутниковом снимке (а). Концентрация водорода: б — профиль С-Ю, в — профиль З-В.

Fig. 9. Hydrogen survey near SD well. The profiles are shown on a satellite photo (a). Hydrogen concentration: б — N-S profile, в — W-E profile.

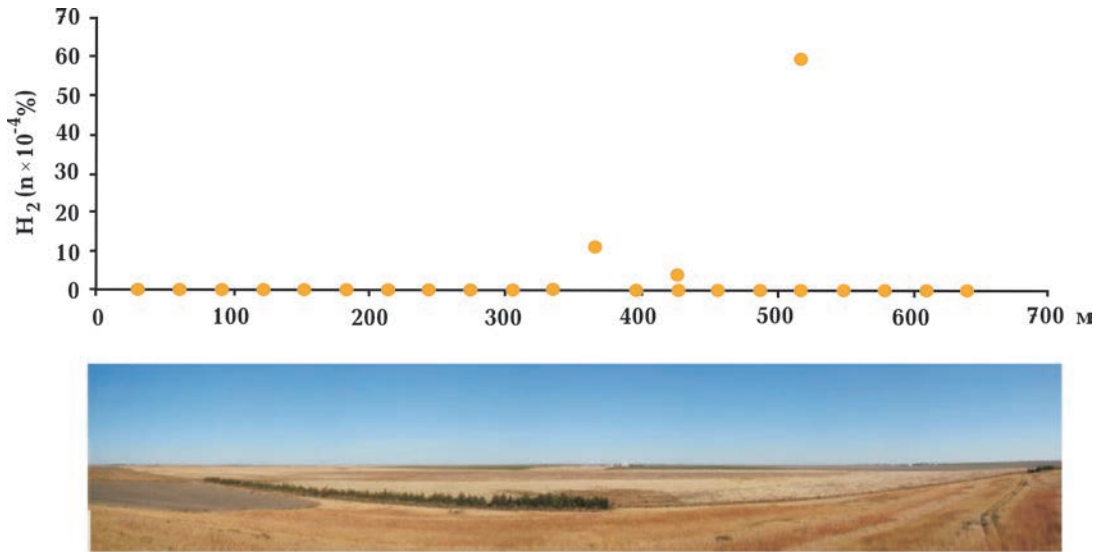


Рис. 10. Концентрация водорода вдоль одной из кольцевых структур в штате Канзас [Guélard, 2016].

Fig. 10. Hydrogen concentration along one of the circular structures in Kansas [Guélard, 2016].

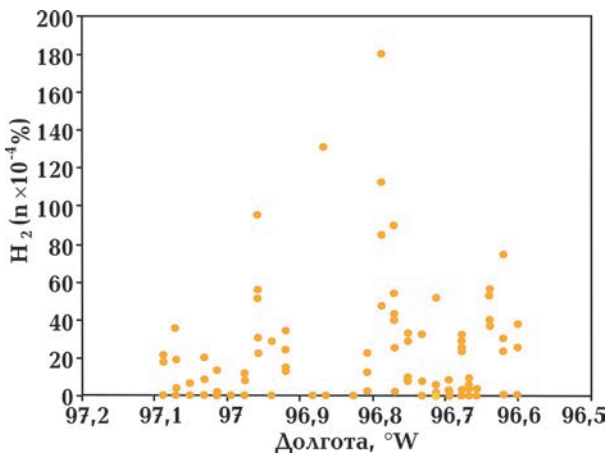


Рис. 11. Изменение концентрации водорода вдоль широтного профиля в северо-восточной части штата Канзас [Guélard, 2016].

Fig. 11. Changes in hydrogen concentration along the latitudinal profile in NE Kansas [Guélard, 2016].

лям, пересекающимся в районе скв. СД-2 (рис. 9). На плоских небольших площадках размером 1×1 м отбирали по несколько образцов, содержание водорода в которых суммировалось. На широтном профиле (длина 150 м) получено четыре средних значений его концентраций. Для меридионального профиля (длина 160 м) опреде-

лено восемь таких величин. Цель работы состояла в том, чтобы выяснить, мигрирует ли водород на поверхность из подземного водного горизонта и в каком количестве. Результаты измерений однозначны: на профиле С-Ю водород вообще не удалось обнаружить, а на профиле З-В средняя его концентрация составила всего 0,005 %. Учитывая, что в мае 2014 г. в скв. СД-2 она была 8 %, то до поверхности просочилась только его 1600 часть, если предполагать, что водород мигрирует из водоносного слоя.

Аналогичные концентрации водорода получены при изучении 7 кольцевых структур размером от 180 до 1000 м в диаметре. Они расположены на западе штата Канзас. Здесь их называют «Сухие озера» («Playa Lakes») [Evans, 2010]. Таких структур насчитывается примерно 25 000. Общая длина профилей составляет около 3500 м. На рис. 10 приведен пример результатов изучения одной из структур. Всего определено 112 значений концентрации водорода. Только в одной структуре средняя ее величина составляет 0,02 %. В остальных она не превышает 0,002 %.

Широтный профиль длиной 46 км, вдоль

которого отобрали образцы в 86 точках, расположен примерно в 70 км к северо-западу от скв. СД-2 и проходит по срединно-континентальной рифтовой системе и обширной магнитной аномалии вкрест их простирания. Средняя концентрация водорода по профилю составляет 0,003 %. Однако на профиле выделяются два участка длиной 17 км каждый, которые разделены полосой 8,5 км, где водород отсутствует (рис. 11). В пределах участков значения его концентраций на графике образуют кривые куполообразной формы с максимальными значениями 0,0018 % и 0,001 %. Видимо, здесь какую-то роль играет связь с локальными особенностями пересекаемых структур.

В почвах офиолитового массива Семаил (северный Оман) впервые проведены измерения концентрации водорода с целью изучить его диффузионные потоки через разные трещиноватые породы и выяснить природу источника водорода [Zgonnik et al., 2019]. Оценки минимального значения потока водорода колеблются от 70—130 м³/км² в сутки для перидотитов и достигают 1300 м³/км² в сутки для верхнепротерозойских пород. В образцах габбро, перидотитов, карбонатов и сланцев, отобранных с разных глубин (20—110 см), средняя концентрация составляет 0,008 %, т. е. обычное значение для почв независимо от региона. Природа источника водорода осталась не выясненной, что вообще-то характерно для исследований водорода в почвах.

В последние 7 лет очень часто ссылаются на дегазацию свободного молекулярного водорода из почвы кольцевых структур России и Западной Каролины (США) как на возможный источник коммерческого топлива [Суханова и др., 2013; Larin et al., 2015; Zgonnik et al., 2015]. Содержание водорода в почвенном воздухе у них в среднем на порядок выше, чем в подобных структурах Канзаса [Guélard, 2016]. Однако средняя концентрация водорода в кольцевых структурах России и Северной Каролины небольшая: она изменяется от 0,03 до 0,06 %. за исключением Московской

области, где ее значение достигает всего 0,25 %. В Египте [Mazzini et al., 2019] кольцевые структуры вообще безаномальные. Если учесть, что средняя концентрация водорода в земной коре составляет 0,14 % [Haynes et al., 2016], то вряд ли стоит говорить о том, что дегазация водорода из кольцевых структур может служить серьезным его источником для промышленного извлечения коммерческого водорода, даже учитывая, что таких структур только в штатах Северная Каролина, Южная Каролина и Вирджиния закартировано около 500 000 [Firestone et al., 2007; The Fiery ..., 2013]. Они были впервые описаны еще в 1848 г. геологом М. Туми (M. Toumey), а с 1933 г. стали массово фиксироваться аэрофотосъемкой (рис. 12) [Laurey, Chamberlain, 2002].

В Борисоглебской структурной скважине возле профиля озера Подовое в Воронежской области концентрация водорода в оголовке 32,1, а на профиле 0,03 %, т. е. меньше примерно в 1070 раз [Larin et al., 2015]. Хотя разница во времени между измерениями в скважине и на профиле около 40 лет, это соотношение соизмеримо с измерениями, проведенными в Канзасе, где интервал между определениями водорода составляет несколько месяцев или лет [Guélard, 1986].

Выводы. Проведена глобальная инвентаризация информации об измерении концентрации свободного и растворенного в воде молекулярного водорода в земной коре суши с их региональной привязкой и указанием средней концентрации водорода. Рассматриваемые пункты отбора в зависимости от типа дегазирующих структур разбиты на пять групп.

Все резервуары нанесены на карту мира, на которой также показано положение скважин на территории бывшего СССР, где зарегистрировано присутствие водорода, поступающего из подземных вод [Щербаков, Козлова, 1986].

Наибольшая концентрация водорода (среднее значение 60,34 %) зафиксирована в оголовках скважин, куда он поднимался из подземных флюидов непосредственно

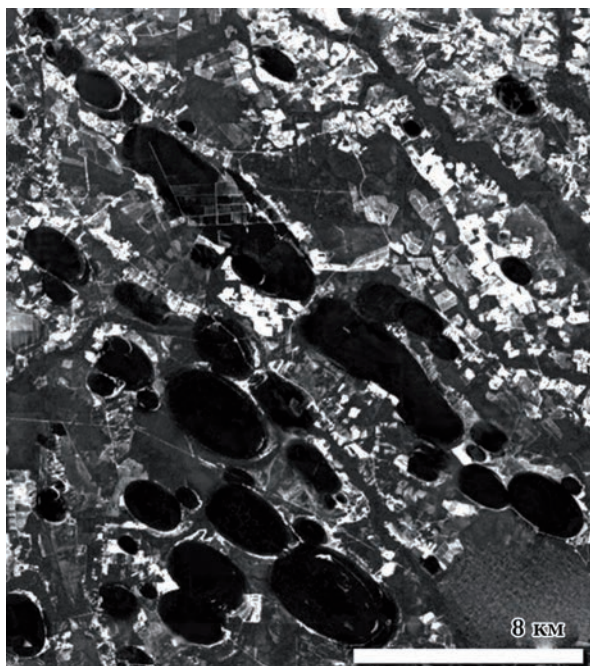


Рис. 12. Пример результатов аэрофотосъемки кольцевых структур в Северной Каролине [Firestone et al., 2007].

Fig. 12. Example of aerial survey results of circular structures in North Carolina [Firestone et al., 2007].

после завершения бурения. Со временем она уменьшается в несколько раз.

Концентрация водорода в почве в окрестностях скважин в 1070—1600 раз меньше, чем водорода в скважинах, поступающего из подземных вод.

В целом основная масса изученных резервуаров практически не содержит водорода, поскольку только у 16,5 % резервуаров разного типа его концентрация превышает 5 %.

Зоны современной активизации, сопровождающиеся интенсивными геотермальными процессами, генерируют водород низкой концентрации (в среднем около 1,5 %).

В почвенных газах концентрация водорода колеблется в пределах 0,03—0,06 % за исключением Московской области, где она достигает 0,25 %.

Концентрация водорода в почве зон активных разломов изменяется хаотично вдоль нарушений в зависимости от со-

става заполняющих их осадочных пород. Лишь в зонах активных разломы в течение нескольких лет подготовки в регионе сильных землетрясений зафиксированы выходы водорода на земную поверхность, концентрация которых может превышать фоновую до 200 раз и может быть исключительно низкой (не более 0,02 %).

О присутствии водорода в составе газов с мантийной компонентой упоминается 14 раз в публикациях, в основном исходя из величины R/Ra. Однако первый совместный анализ соотношений изотопов гелия и сейсмотомографических данных позволяет предположить уникальный случай присутствия водорода в одной геотермальной структуре Йеллоустонской кальдеры.

Ключевую роль в образовании водорода играет современная вода. Его генерация происходит исключительно в земной коре в результате окисления щелочной водой двухвалентного железа в основных и ультраосновных породах по разным схемам химических реакций, а водяной пар всегда присутствует в магматических газах, где водород зарегистрирован 24 раза. В табл. 3 приведены варианты того, как авторы публикаций решали проблему определения природы водорода. Если отбросить 25 случаев, когда они не смогли прийти к конкретному выводу, то в 72 случаях был указан механизм его образования, который с разными нюансами осуществляется в земной коре. Сюда же необходимо отнести и 15 случаев из раздела почвенный воздух. В целом общая оценка вариантов табл. 3 совпадает с той, что следует из обобщения [Zgonnik, 2020], хотя там в значительной степени анализировались другие источники.

В единичных случаях (4) источником водорода в ничтожных количествах являются радиолиз щелочной воды или радиоактивный распад урана и тория.

Благодарности. Я благодарю В.М. Шестопалова и И.К. Пашкевич за конструктивные комментарии и предложения, которые помогли значительно улучшить качество статьи, Т.В. Лебедь за помощь в создании рис. 1.

Т а б л и ц а 3. Механизмы образования водорода

Образование водорода	Количество ссылок	Ссылки
Нет предположений о каком-либо конкретном механизме	25	15; 35—37; 40; 50; 56; 70—72; 76—80; 86—93; 96—97
Земная кора: серпентинизации основных и ультраосновных пород	24	1—16; 22; 61; 64; 73—75; 81—82
Земная кора: в составе магматических газов	18	17—18; 25—28; 33—34; 39; 41—45; 49; 51; 53; 55; 95
Земная кора: в составе магматических газов с мантийными компонентами	5	31—32; 46; 48; 54
Земная кора: в составе газов без указаний конкретного механизма	6	62—63; 69; 83—85
Земная кора: в составе газов без указаний конкретного механизма с мантийными компонентами	3	21; 38; 52
Земная кора: химические реакции воды с углеродом, железом и его соединениями	6	19—20; 23—24; 65; 94
Земная кора: в составе газов, образовавшихся химическими реакциями воды с углеродом, железом и его соединениями с мантийными компонентами	6	29—30; 57—60
Радиолиз воды и радиоактивный распад урана и тория	4	47; 66—68

Примечание: номера ссылок соответствуют номерам в табл. 1.

Список литературы

- Багрий И.Д., Кузьменко С.А. Научное обоснование пространственного распределения и картирования аномальных проявлений водорода — энергетического сырья XXI в. — в нефтегазоносных структурах Украины и предупреждения геодинамических явлений. *Геол. журн.* 2019. № 1. С. 59—77. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2019.1.159241>.
- Бембель М.Р., Кузьмин А.А., Подкорытов М.С., Бембель А.Р., Прокопов С.П., Антонович М.М. Водородная дегазация Земного ядра. *Академ. вестник.* 2011. № 4. С. 138—144.
- Вернадский В.И. Избранные сочинения. Т. 4. Кн. 2. Москва: Изд-во АН СССР, 1960. 651 с.
- Виноградов А.П. Химия Земли. В кн.: Глазами *Монография*. Москва: Изд-во АН СССР, 1963. С. 27—46.
- Козлова Н.С., Рудаков В.П., Шулейкин В.Н., Войтов Г.И., Баранова Л.В. Эманионные и электрические эффекты в атмосфере подпочв над Калужской импактной кольцевой структурой. *Российский журнал наук о Земле.* 1999. № 1(6). Режим доступа: <http://elpub.wdcb.ru/journals/rjes/rus/v01/rje99027/rje99027.htm>.
- Литвинова И.В. Гидрогеологические критерии нефтегазоносности Курейской синеклизы: *Дис. ... канд. геол.-мин. наук.* Новосибирск, 2019. 202 с.
- Молчанов В.И. Генерация водорода в лито-
- Геофизический журнал* № 6, Т. 42, 2020

- генезе. Новосибирск: Наука, 1981. 142 с.
- Нивин В. А. Газовые компоненты в магматических породах: геохимические, минерогенические и экологические аспекты и следствия (на примере интрузивных комплексов Кольской провинции): Дис. ... г-ра геол.-мин. наук. Апатиты, 2013, 354 с.
- Новосилецкий Р. М., Шарун Д. В. Гидрогеохимические показатели зоны распространения АПВД в ДДВ. *Геология нефти и газа*. 1982. № 7. С. 41–46.
- Родионов В. Г. Энергетика: Проблемы настоящего и возможности будущего. Москва: ЭНАС, 2010. 344 с.
- Сорохтин О. Г., Ушаков С. А. Глобальная эволюция Земли. Москва: Изд-во МГУ, 1991. 446 с.
- Суханова Н. И., Трофимов С. Я., Полянская Л. М., Ларин Н. В., Ларин В. Н. Изменение гумозного состояния и структуры микробной биомассы в местах водородной эксгаляции. *Почвоведение*. 2013. № 2. С. 1—11.
- Урдуханов Р. И., Саидов О. А., Магомедов Х. Д. Изотопно-углеродные и водородно-гелиевые предвестники землетрясений. *Мониторинг. Наука и технологии*. 2019. № 1 (39). С. 13—23. <https://doi.org/10.25714/MNT.2019.39.002>.
- Шестопалов В. М., Лукин А. Е., Згонник В. А., Макаренко А. Н., Ларин Н. В., Богуславский А. С. Очерки дегазации Земли. Киев: ЧП «Итексервис», 2018. 232 с.
- Щербаков А. В., Козлова Н. Д. Распространенность водорода в подземных флюидах и связь аномально высоких его содержаний с глубинными разломами на территории СССР. *Геотектоника*. 1986. № 2. С. 56—66.
- Abrajano, T. A., Sturchio, N. C., Bohlke, J. K., Lyon, G. L., Poreda, R. J., Stevens, C. M. (1988). Methane-hydrogen gas seeps, Zambales ophiolite, Philippines: Deep or shallow origin? *Chemical Geology*, 71(1), 211—222. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90116-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90116-7).
- Aguilera, F., Benavente, Ó., Gutiérrez, F., Romero, J., Saltori, O., González, R., González, M., Caselli, A., & Pizarro, M. (2016). Eruptive activity of Planchón-Peteroa volcano for period 2010-2011, Southern Andean Volcanic Zone, Chile. *Andean Geology*, 43(1), 20—46. doi: 10.5027/andgeoV43n1-a02.
- Agusto, M., Tassi, F., Caselli, Z. A. T., Vaselli, O., Rouwet, D., Capaccioni, B., Caliro, S., Chiodini, G., & Darrach, T. (2013). Gas geochemistry of the magmatic-hydrothermal fluid reservoir in the Copahue-Caviahue Volcanic Complex (Argentina). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 257, 44—56. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2013.03.003>.
- Altamirano, J. I. C. (2006). Sampling and analysis of geothermal steam and geothermometer application in Krafla, Theistareykir, Reykjanes and Svartsengil, Iceland. In *Geothermal Training Programme (The United Nations University, Reports, No 13)* (pp. 153—169).
- Allard, P., Maiorani, A., Tedesco, D., Cartecchi, G., & Turi, B. (1991). Isotopic study of the origin of sulfur and carbon in Solfara fumaroles, Campi Flegrey caldera. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 48(1-2), 139–159. [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(91\)90039-3](https://doi.org/10.1016/0377-0273(91)90039-3).
- Arnórsson, S., Björksson, A., Gislason, G., & Gudmundsson, G. (1975). Systematic exploration of Krísuvík high-temperature area, Reykjanes peninsula, Iceland: *Proc. of Second United Nations Symposium on development and Use of Geothermal Resources* (Vol. 1, pp. 853—864). Us Government Printing Office, San Francisco.
- Barbier, S., Huang F., Andreani M., Tao, R., Hao, J., Eleish, A., Prabhu, A., Minhas, O., Fontaine, K., Fox, P., & Daniel, I. (2020). A Review of H₂, CH₄, and Hydrocarbon Formation in Experimental Serpentinization Using Network Analysis. *Frontiers in Earth Science*, 8. <https://doi.org/10.3389/feart.2020.00209>.
- Bergfeld, D., Lowenstern, J. B., Hunt, A. G., & Shanks, III W. C. P. (2011). *Gas and Isotope Chemistry of Thermal Features in Yellowstone National Park, Wyoming*. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2011—5012, 26 p.
- Biocchi, G., Tassi, F., Bonini, M., Capecchiacci, F., Ruggieri, G., Bucciatti, A., Burgassi, B., & Vaselli, O. (2013). The high p CO₂ Caprese Reservoir (Northern Apennines, Italy): Relationships between present- and paleo-fluid geochemistry and structural setting. *Chemical Geology*, 351(2), 40—56. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.05.001>.

- Briere, D., Jerzykiewicz, T., & Śliwiński, W. (2017). On generating a geological model for hydrogen gas in the Southern Taudenni Megabasin (Bourakebougou area, Mali). Search and Discovery Article #4204. Retrieved from http://www.searchanddiscovery.com/documents/2017/42041jerzykiewicz/ndx_jerzykiewicz.pdf.
- Birkle, P., Marín, E.P., Pinti, D.L., & Castro, C. (2016). Origin and evolution of geothermal fluids from Las Tres Vírgenes and Cerro Prieto fields, Mexico — Co-genetic volcanic activity and paleoclimatic constraints. *Applied Geochemistry*, 65, 3—53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.10.009>.
- Brombach, T., Caliro, S., Chiodini, G., Fiebig, J., Hunziker, J.C., & Raco, B. (2003). Geochemical evidence for mixing of magmatic fluids with seawater, Nisyros hydrothermal system, Greece. *Bulletin of Volcanology*, 65, 505—516. <https://doi.org/10.1007/s00445-003-0278-x>.
- Boulart, C., Chavagnac, V., Monnin, C., Delacour, A., Ceuleneer, G., & Hoareau, G. (2013). Differences in gas venting from ultramafic-hosted warm springs: the example of Oman and Voltri Ophiolites. *Ophioliti*, 38(2), 143—156. doi: 10.4454/ofioliti.v38i2.423.
- Byrd, D. (2014). 4.8 — magnitude earthquake in Yellowstone Park on March 30. Retrieved from <https://earthsky.org/earth/earthquake-in-yellowstone-national-park-on-march-30>.
- Capasso, G., Carapezza, M., Federico, C., Inguaggiato, S., & Rizzo, A. (2005). Geochemical monitoring of the 2002—2003 eruption at Stromboli volcano (Italy): Precursory changes in the carbon and helium isotopic composition of fumarole gases and thermal waters. *Bulletin Volcanology*, 68, 118—134. <https://doi.org/10.1007/s00445-005-0427-5>.
- Carapezza, M.L., & Tarchini, L. (2007). Accidental gas emission from shallow pressurized aquifers at Alban Hills volcano (Rome, Italy): Geochemical evidence of magmatic degassing? *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 165, 5—16. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2007.04.008>.
- Chiodini, G., Marini, L., & Russo, M. (2001). Geochemical evidence for the existence of high temperature hydrothermal brines at Vesuvio volcano, Italy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(13), 2129—2147. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00583-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00583-X).
- Chiodini, G., Caliro, S., Lowenstern, J.B., Evans, W.C., Bergfeld, D., Tassi, F., & Tedesco, D. (2012). Insights from fumarole gas geochemistry on the origin of hydrothermal fluids on the Yellowstone Plateau. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 89, 265—278. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.04.051>.
- Coveney, Jr R.M., Goebel, E.D., Zeller, E.J., Dreschhoff, A.A.M., & Angino, E.E. (1987). Serpentinization and origin of hydrogen gas in Kansas. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 71(1), 39—48. <https://doi.org/10.1306/94886D3F-1704-11D7-8645000102C1865D>.
- Crespo-Medina, M., Twing, K., Sánchez, R., Brazzelton, W.J., McCollom, T.M., & Screnk, M.O. (2017, 23 May). Methane Dynamics in a Tropical Serpentinizing Environment: The Santa Elena Ophiolite, Costa-Rica. *Frontiers Microbiology*. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.00916>.
- Daae, F.L., Økland, I., Dahle, H., Jørgensen, S.L., Thorseth, I.H., & Pedersen, R.B. (2013). Microbial life associated with low-temperature alteration of ultramafic rocks in the Leka ophiolite complex. *Geobiology*, 11(4), 318—339. <https://doi.org/10.1111/gbi.12035>.
- D'Allessandro, W., Yüce, G., Italiano, F., Bello, S., Gübay, A., Yasin, D.U., & Gagliano, A.L. (2018). Large compositional differences in the gases releases from Kizildag ophiolitic body (Turkey): Evidence of prevailing abiogenic origin. *Marine and Petroleum Geology*, 89(1), 174—184. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.12.017>.
- Deronzier, G-F., & Giouse, H. (2020). Vaux-en-Bugey (Ain, France): the first gas field produced in France, providing learning lessons for natural hydrogen in the sub-surface? *BSGF Earth Sciences Bulletin*, 191(7). <https://doi.org/10.1051/bsgf/20220005>.
- Dugamin, E., Truche, L., & Donzē, E. (2019). Natural hydrogen exploration guide. Retrieved from https://www.researchgate.net/profile/Frederic_Donze/publication/330728855-Natural_Hydrogen_Exploration_Guide/links/5c59492e299bf12be3fd2524/Natural-Hydrogen-Exploration-Guide.pdf.

- Emmanuel, S., & Ague, J.J. (2007). Implication of present-day abiogenic methane fluxes for the Early Archaean atmosphere. *Geophysical Research Letters*, 34(5), L15810. <https://doi.org/10.1029/2007GL030532>.
- Etiopio, G. (2017). Abiotic methane in continental serpentinization sites: an overview. 15th Water-Rock Interaction International Symposium, WRI-15. *Procedia Earth and Planetary Science* 17(1), 9—12. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2016.12.006>.
- Etiopio, G., Tsikouras, B., Kordella, S., Ifandi, E., Christodoulou, D., & Papatheodorou, G. (2013). Methane flux and origin in the Othrys ophiolite hyperalkaline springs, Greece. *Chemical Geology*, 347(1), 161—174. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.04.003>.
- Etiopio, G., Vadillo, I., Whitticar, M.J., Marques, J.M., Carreira, P.M., Tiago, I., Benavente, J., Jimenez, P., & Urresti, B. (2016). Abiotic methane seepage in the Ronda peridotite massif, southern Spain. *Applied Geochemistry*, 6(1), 101—113. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.12.001>.
- Etiopio, G., Samardžić, N., Grassa, F., Hrvatovi, H., Miošić, H., Skopljak, F., Samardžić, N., Grassa, F., Hrvatovi, H., Miošić, N., & Skopljak, F. (2017). Methane and hydrogen in hyperalkaline groundwaters of the serpentinized Dinaride ophiolite belt, Bosnia and Herzegovina. *Applied Geochemistry*, 84, 286—296. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.07.006>.
- Evans, C.S. (2010). Playas in Kansas and the High Plains. In *Kansas Geological Survey* (pp. 1—6). Public Information Circular 30.
- Farrell, J., Smith, R.B., Husen, S., & Diehl, T. (2014). Tomography from 26 years of seismicity revealing that the spatial extent of the Yellowstone crustal magma reservoir extends well beyond the Yellowstone caldera. *Geophysical Research Letters*, 41, 1—5. <http://doi.org/10.1002/2014GL059588>.
- Firestone, R.B., West, B.A., Kennet, J.P., Becker, L., Bunch, T.E., Revay, Z.S., Shultz, P.H., Belgya, T., Kennet, D.J., Erladson, J.M., Goodyear, A.C., Harris, R.S., Howard, G.A., Kloosterman, J.B., Lechler, P., Maewski, P.A., Montgomery, J., Poreda, R., Darrach, T., Que Hee, S.S., Smith, A.R., Stich, A., Topping, W., Wittke, J.H., & Wolbach, W.S. (2007). Evidence for an extraterrestrial impact 12,900 years ago that contributed to the megafaunal extinctions and the Younger Dryas cooling: *Proc. of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104(41), 16016—16021. <https://doi.org/10.1073/pnas.0706977104>.
- Fourré, E., Napoli, R.Di., Aiuppa, A., Aiuppa, F., Gaubi, E., Jean-Baptiste, P., Allard, P., Calabrese, S., & Ben Mamou, A. (2011). Regional variations in the chemical and helium-carbon isotope composition of geothermal fluids across Tunisia. *Chemical Geology*, 288(1-2), 67—85. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.07.003>.
- Garofalo, K. (2006). Origin, composition and evolution of fumarolic fluids of subduction zone volcanoes in Nicaragua. *Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel*, 100 p.
- Garofalo, K., Tassi, F., Vaselli, O., Delgado-Huertás, A., Tedesco, D., Frische, M., Hansteen, T.H., Poreda, R.J., & Strauch, W. (2006). Fumarolic gases at Mombacho volcano (Nicaragua): presence of magmatic gas species and implications for volcanic surveillance. *Bulletin of Volcanology*, 69, 785—795. <http://doi.org/10.1007/s00445-006-0108-z>.
- Gibbon Geyser Basin (Yellowstone hot spot) geothermal features. (2010). Retrieved from www.jsgeology.net.
- Goebel, E.D., Coveney, R.M.Jr., Angino, E.E., & Zeller, E.J. (1983). Naturally occurring hydrogen gas from a borehole on the western flank of the Nemaha Anticline in Kansas. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 67(8), 1324. <https://doi.org/10.1306/03B5B76D-16D1-11D7-8645000102C1865D>.
- Goff, F., McMurtry, G.M., Counce, D., Simac, J.A., Roldán-Manzo, A.R., & Hilton, D.R. (2000). Contrasting hydrothermal activity at Sierra Negra and Alcedo volcanoes, Galapagos Archipelago, Ecuador. *Bulletin of Volcanology*, 62, 34—52. <https://doi.org/10.1007/s004450050289>.
- Graham, D.W. (2002). Gas isotope geochemistry of Mid-Ocean Ridge and Ocean island basalts characterization of mantle source reservoirs. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 47(1), 247—317. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.47.8>.

- Grassa, F., Inguaggiato, S., & Liotta, M. (2008). Fluid Geochemistry of Stromboli. *Geophysical Monograph Series*, 182, 49—63. <https://doi.org/10.1029/182GM06>.
- Gudjónsdóttir, S.R., Ilyinskaya, E., Hreinsdóttir, S., Bergsson, B., Pfeffer, M.A., Michalczywska, K., Aiuppa, A., & Óladóttir, A.A. (2018). Gas emissions and crustal deformation from the Krýsuvík high temperature geothermal system, Iceland. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 391, 106350. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2018.04.007>.
- Guélard, J., Beaumont, V., Rouchon, V., Guyot, F., Pillot, D., Jezequel, D., Ader, M., Newell, K.D., & Deville, E. (2018). Natural H₂ in Kansas: Deep or shallow origin? *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18(5), 1841—1865. <https://doi.org/10.1002/2016GC006544>.
- Guélard, J. (2016). Characterisation des emanations de dihydrogène naturel en contexte intracratonique: Exemple d'une interaction gaz/eau/roche au Kansas. *PhD thesis, Paris 6 Université de Pierre et Marie Curie*, 295 p.
- Harvey, D. (2016). Solutions Manual to Analytical Chemistry 2.1. Retrieved from <http://dpquadweb.depauw.edu/harveyweb/eTextProjectSMFiles/AC2.1SolnManual.pdf>.
- Haynes, W.M., Lide, D.R., & Bruno, T.J. (2016). *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. 97th Edition. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1560 p.
- Hosgormez, H., Etioppe, G., & Yalc, M.N. (2008). New evidence for a mixed inorganic and organic origin of the Olympic Chimaera fire (Turkey): a large onshore seepage of abiogenic gas. *Geofluids*, 8(4), 263—273. <https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2008.00226.x>.
- Huang, H.-H., Lin, F.-C., Schmandt, B., Farrell, J., Smith, R.B., & Tsai, V.C. (2015). The Yellowstone magmatic system from the mantle plume to the upper crust. *Science Express*, 348, 773—776. <https://doi.org/10.1126/science.aaa5648>.
- Hurwitz, S., Lowenstern, J.B. (2014). Dynamics of the Yellowstone hydrothermal system. *Review of Geophysics*, 51, 375—411, doi: 10.1002/2014RG000452.
- Inguaggiato, S., Pecoraino, G., & D'Amorec, F. (2000). Chemical and isotopic characterization of fluid manifestations of Ischia Island (Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 99(1-4), 151—178. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(00\)00158-X](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(00)00158-X).
- Italiano, F., Yuce, G., Uysal, I.T., Gasparon, M., & Morelli, G. (2014). Insights into mantle-type volatiles contribution from dissolved gases in artesian waters of the Great Artesian Basin, Australia. *Chemical Geology*, 378-379, 75—85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.04.013>.
- Johnsgard, S.K. (1988). The fracture pattern of north-central Kansas and its relation to hydrogen soil gas anomalies over the midcontinent rift system. *Master of Science Thesis, the University of Kansas*, 12 p.
- Jones, V.T., & Pirkle, R.J. (1981). Helium and hydrogen soil gas anomalies associated with deep or active faults. *Presented to the American Chemical Society, March 29—April 3, 1981, Atlanta, Georgia*.
- Joseph, E.P., Fournier, N., Lindsay, J.M., Robertson, R., & Beckles, D.M. (2013). Chemical and isotopic characteristics of geothermal fluids from Sulphur Springs, Saint Lucia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 254, 23—26.
- Kalacheva, E., Taran, Yu., & Kotenko, T. (2015). Geochemistry and solute fluxes of volcano-hydrothermal systems of Shiashkotan, Kuril Islands. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 256, 40—54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2015.03.010>.
- Kalacheva, E., Taran, Yu., Kotenko, T., Hattori, K., Kotenko, L., & Solis-Pichardo, G. (2016). Volcano-hydrothermal system of Ebeko volcano, Paramushir, Kuril Islands: Geochemistry and solute fluxes of magmatic chlorine and sulfur. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 310, 118—131. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2015.11.006>.
- Klein, F., Grozeva, N.G., & Seewalda, J.S. (2019). Abiotic methane synthesis and serpentinization in olivine-hosted fluid inclusions. *PNAS* 116(36), 17666—17672. <https://doi.org/10.1073/pnas.1907871116>.
- Kyriakopoulos, G.K. (2010). Natural degassing of carbon dioxide and hydrogen sulphide

- and its environmental impact at Milos Island, Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece. Proceedings of the 12th International Congress Patras, May, 2010*.
- Larin, N. (1993). *Hydridic Earth. The new geology of our primordially hydrogen-rich planet*. Calgary: PolarPublishing, 242 p.
- Larin, N., Zgonnik, V., Rodina, S., Deville, E., Prinzhofer, A., & Larin, V.N. (2015). Natural Molecular Hydrogen Seepage Associated with Surficial, Rounded Depressions on the European Craton in Russia. *Natural Resources Research*, 24, 369—383. <https://doi.org/10.1007/s11053-014-9257-5>.
- Laurey, P., & Chamberlain, D. (2002). *The South Carolina Aquarium Guide to Aquatic Habitats of South Carolina*. Columbia: Univ. of South Carolina Press, 301 p.
- Li, L., Wing, B., Bui T.H., McDermott, J.M., Slater, G.F., Wei, S., Lacrampe-Couloume, G., & Sherwood Lollar, B. (2016). Sulfur mass-independent fractionation in subsurface fracture waters indicates a long-standing sulfur cycle in Precambrian rocks. *Nature Communication*, 7, 13252. <https://doi.org/10.1038/ncomms13252>.
- Lin, Li-H., Hall, J., Lippmann-Pipke, J., Ward, J.A., Sherwood Lollar, B., DeFlaun, M., Rothmel, R., Moser, M., Gihring, T.M., Mislouack, B., Onstott, T.C. (2005). Radiolytic H₂ in continental crust: Nuclear power for deep subsurface microbial communities. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6(7), Q07003. <https://doi.org/10.1029/2004GC000907>.
- Lippmann, J., Stute, M., Torgersen, T., Moser, D.P., Hall, J.A., 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 2003. *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).
- Lowernstern, J.B., Evans, W.C., Bergfeld, D., & Hunt, A.G. (2014). Prodigious degassing of a billions years of accumulated radiogenic helium at Yellowstone. *Nature*, 506, 355—358. <https://doi.org/10.1038/nature12992>.
- Lowernstern, J.B., & Janik, C.J (2002). The origin of reservoir liquids and vapors from the Geysers Geothermal Field, California (USA). *US Society of Economic Geologists Special Publication*, 10, 1—53.
- Marques, J.M., Neves, M. O., Miller, A.Z., Rocha, C., Vance, S., Christensen, L., Etiope, G, Carreira, P.M, & Suzuki, S. (2017). Water-rock interaction ascribed to hyperalkaline mineral waters in the Cabeço de Vide serpentinized ultramafic intrusive massif (Central Portugal). 15th Water-Rock Interaction International Symposium, WRI-15. *Procedia Earth and Planetary Science*, 17, 646—649.
- Mazzini, A., Lupi, M., Sciarra, A., Hammed, M., Schmidt, S.T., & Suessenberger, A. (2019). Concentric Structures and hydrothermal venting in the Western Desert, Egypt. *Frontiers in Earth Science*, 7, 266. <https://doi.org/10.3389/feart.2019.00266>.
- Mayhew, L., Ellison, E.T., McCollom, T.M., Trainor, T.P., & Templeton, A.S. (2013). Hydrogen generation from low-temperature water-rock reactions. *Nature Geoscience*, 6(6), 478—484. <https://doi.org/10.1038/ngeo1825>.
- McCarthy, Jr.J.H., Cunningham, K.I., Roberts, A.A., & Dietrich, J.A. (1986). *Soil gas studies around hydrogen-rich natural gas wells in northern Kansas*. Open-File Report 86-461. United States Department of the Interior, Geological Survey.
- McCarthy, H., & McGurie, E. (1998). Soil gas studies along the Carlin trend, Eureka and Elko counties, Nevada. In: R.H. Tosdal (Ed.), *Contributions to the gold metallogeny of Northern Nevada* (pp. 243—250). USGS Open-File Report 98-338. <https://doi.org/10.3133/ofr98338B>.
- McCollom, T.M., & Bach, W. (2009). Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica*, 37(3), 856—875. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.032>
- Miller, H.M. (2017). Low temperature hydrogen production and habitability of a hyperalkaline serpentinites aquifer in the Samail ophiolite. *Doctor of Philosophy Thesis, the University of Colorado*, 333 p.
- Minissale, A., Magro, G., Martinelli, G., Vaselli, O., & Tassi, G.F. (2000). Fluid geochemical transect in the Northern Apennines (central-northern Italy): fluid genesis and migration and tectonic implication. *Tectonics*, 319(3), 199—222. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(00\)00031-7](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(00)00031-7).
- Minissale, A., Corti, G., Tassi, F., Darrah, T.H, Va-

- selli, O., Montanari, D., Montegrossi, G., Yirgu, G., Selmo, E., & Teclu, A. (2017). Geothermal potential and origin of natural thermal fluids in the northern Lake Abaya area, Main Ethiopian Rift, East Africa. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 336, 1—18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.01.012>.
- Mizutani, Y., & Sogiura, T. (1982). Variations in chemical and isotopic compositions of fumarolic gases from Showashinzan volcano, Hokkaido, Japan. *Geochemical Journal*, 16, 63—71. <https://doi.org/10.2343/geochemj.16.63>.
- Morrill, R.L., Kuenen J.G., Johnson O.J., Suzuki, S., Rietze, A., Sessions, A.L., Fogel, M.L., & Nealson, K.H. (2013). Geochemistry and geobiology of a present-day serpentinization site in California: The Cedars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 109, 222—240. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.01.043>.
- Nelson, P.L., & Grand, S.P. (2018). Lower-mantle plume beneath the Yellowstone hotspot revealed by core waves. *Nature Geoscience*, 11, 280—284. <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0075-y>.
- Neubeck, A., Duc, N.T., Bastviken, D.T., Crill, P., & Holm, N.G. (2011). Formation of H₂ and CH₄ by weathering of olivine at temperatures between 30 and 70 °C. *Geochemical Transactions*, 12(1), 6. <https://doi.org/10.1186/1467-4866-12-6>.
- Newell, D.K., Doveton, J.H., Merriam, D.F., Sherwood Lollar, B., Waggoner, W.M., & Magnuson, M.L. (2007). H₂-rich and hydrocarbon gas recovered in a deep Precambrian well in northeastern Kansas. *Natural Resources Research*, 16(3), 277—292. <https://doi.org/10.1007/s11053-007-9052-7>.
- Ólafsson, M., Torfason, H., & Grönvold, K. (2000). Surface exploration and monitoring of geothermal activity in the Kverkjöll geothermal area, Central Island. *Proceedings World Geothermal Congress 200, Kyushu-Tohoku, Japan, May 28—June 10, 2000*.
- Pawson, J.F. (2014). *Abiotic Methane Formation at the Dun Mountain Ophiolite, New Zealand*. Master of Science Degree Thesis, University of Canterbury, 84 p.
- Pitkänen, P., & Partamies, S. (2007). *Origin and Implications of Dissolved Gases in Groundwater at Olkiluoto*. Posiva Oy FI-27160, Finland, 62 p.
- Prinzhofer, A. & Deville, E. (2015). *L'hydrogène naturel, la prochaine révolution énergétique? Une Énergie Inépuisable Et Non Polluante*. Paris: Berlin, 171 p.
- Prinzhofer, A., Ciss, C.S.T., & Diallo, A.B. (2018). Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). *Journal of Hydrogen Energy*, 43(42), 19315—19326.
- 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>.
- Priatna, P., & Kadarsetia, A. (2007). Characteristics of volcanic gas correlated to the eruption activity; Case study in the Merapi Volcano, periods of 1990—1994. *Indonesian Journal on Geosciences*, 2(4), 235—246. <http://dx.doi.org/10.17014/ijog.vol2no4.20074>.
- Rizzo, A.L., Barberi, F., Carapezza, M.L., Di Piazza, A., Francalanci, L., Sortino, F., & D'Alessandro, W. (2015). New mafic magma refilling a quiescent volcano: Evidence from He-Ne-Ar isotopes during the 2011—2012 unrest at Santorini, Greece. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 16(3), 1—17. <https://doi.org/10.1002/2014GC005653>.
- Sato, M., Sutton, A.I., McGee, K.A., & Russell-Robinson, S. (1986). Monitoring of hydrogen along the San Andreas and Calaveras faults in central California in 1980—1984. *Journal Geophysical Research*, 91(B12), 1315—1326. <https://doi.org/10.1029/JB091iB12p12315>.
- Sherwood Lollar, J., Voglesonger, I.K., Lin, L-H., Lacrampe-Couloume, G., Telling, J., Abrajano, T.A., Onstott, T.C., & Pratt, L.M. (2007). Hydrogeologic Controls on Episodic H₂ Release from Precambrian Fractured Rocks—Energy for Deep Subsurface Life on Earth and Mars. *Astrobiology*, 7(6), 971—986. <https://doi.org/10.1089/ast.2006.0096>.
- Shinohara, H., Giggenlach, W. F., Kazahaya, K., & Hedenquist, F.W. (1993). Geochemistry of volcanic gases and hot springs of Satsuma-Iwojima, Japan: Following Matsuo. *Geochemical Journal*, 27, 271—285. <https://doi.org/10.2343/geochemj.27.271>.

- Sleep, N.H., Meibom, A., Fridriksson, G., Coleman, Th.R., & Bird, D.K. (2004). H₂-rich fluids from serpentinization: Geochemical and biotic implications. *PNAS*, *101*(35), 12818—12623. <https://doi.org/10.1073/pnas.0405289101>.
- Smith, N.J.P., Shepherd, T.J., Styles, M.T., & Williams, G.M. (2005). Hydrogen exploration: a review of global hydrogen accumulations and implications for prospective areas in NW Europe. In: A.G. Doré, B.A. Vining (Eds.), *Petroleum Geology: North-West Europe and Global Perspectives-Proceedings of the 6th Petroleum Geology Conference* (pp. 349—358). Published by the Geological Society, London.
- Spear, J.R., Walker, J.J., McCollom, T.M., & Pace, N.R. (2005). Hydrogen and bioenergetics in the Yellowstone geothermal ecosystem. *Proceeding of the National Academy of Sciences*, *102*(7), 2555—2560. <https://doi.org/10.1073/pnas.0409574102>.
- Suda, K., Ueno, Y., Yoshizakia, M., Nakamura, H., Kurokawa, K., Nishiyama, E., Yoshino, K., Honkoh, Y., Kawashi, K., Omori, S., Yamada, K., Yoshida, N., & Maruyama, S. (2014). Origin of methane in serpentinites-hosted hydrothermal systems: The CH₄-H₂-H₂O hydrogen isotope systematics of the Hakuba Happo hot spring. *Earth and Planetary Science Letters*, *386*(1), 112—125. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.11.001>.
- Sugisaki, R., Anno, H., Adashi, M., & Ui, H. (1980). Geochemical features of gases and rocks along active faults. *Geochemical Journal*, *14*, 101—112. <https://doi.org/10.2343/geochemj.14.101>.
- Suzuki, S., Ishii, S., Wu, A., Tenney, A., Wanger, G., Kueen, J.G., & Nealson, K.H. (2013). Microbial diversity in the Cedars, an ultrabasic ultrareducing, and low salinity serpentinizing ecosystem. *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *110*(38), 15336—15341. <https://doi.org/10.1073/pnas.1302426110>.
- Szponar, N., Brazelton, W.J., Schrenk, M.O., Bower, D.M. A.D., Steele, M., & Morril, P. (2013) Geochemistry of a continental site of a serpentinization the Tablelands Ophiolite, Gros Morne National Park: A Mars analogue. *Icarus*, *224*(2), 286—296. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2012.07.004>.
- Symonds, R.B., Rose, W.I., Gerlach, T.M., Briggs, P.H., & Harmon, R.S. (1990). Evaluation of gases, condensates, and SO₂ emissions from Augustine volcano, Alaska: The degassing of a Cl-rich volcanic system. *Bulletin of Volcanology*, *52*, 355—374. <https://doi.org/10.1007/BF00302048>.
- Tamburello, G., Agosto, M., Caselli, A., Tassi, F., Vaselli, O., Calabrese, S., Rouwet, D., Capaccioni, B., Di Napoli, R., Cardellini, C., Chiodini, G., Bitetto, M., Brusca, L., Bellomo, S., & Aiuppa, A. (2015). Intense magmatic degassing through the lake of Copahue volcano, 2013—2014. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *120*, 6071—6084. <https://doi.org/10.1002/2015JB012160>.
- Taran, Yu., A., Hedenquist, J.W., Korzhinsky, M.A., Tkachenko, S.I., & Shmulgovich, K.I. (1995). Geochemistry of magmatic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril Islands. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *59*(9), 1749—1761. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00079-F](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00079-F).
- Taran, Y., Fischer, T.P., Pokrovsky, B., Sano, Y., Armienta, M.A., & Macias, J.I. (1998). Geochemistry of the volcano-hydrothermal system of El Chichón Volcano, Chiapas, Mexico. *Bulletin of Volcanology*, *59*, 436—449. <https://doi.org/10.1007/s004450050202>.
- Taran, Y.A., Varley, N.R., Inguaggiato, S., & Cienfuegos, E. (2011). Geochemistry of H₂- and CH₄-enriched hydrothermal fluids of Socorro Island, Revillagigedo Archipelago, Mexico. Evidence for serpentinization and abiogenic methane. *Geofluids*, *10*(4), 542—555. <https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2010.00314.x>.
- The Fiery Origins of Carolina Bays. (2013). Retrieved from <https://www.coastalreview.org/2013/08/the-fiery-origins-of-carolina-bays/>.
- Tassi, F., Vaselli, O., Capaccioni, B., La Pira, V.G., Macias, J.L., 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 Research*, *123*, 105—121. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(03\)00031-3](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(03)00031-3).
- Tassi, F., Vaselli, O., Capaccioni, B., Giolito, C., Duarte, E., Fernandez, E., Minissale, A., & Magro, G. (2005). The hydrothermal-volcanic system of Rincon de la Vieja volcano (Costa Rica): A combined (inorganic and organic) geo-

- chemical approach to understanding the origin of the fluid discharges and its possible application to volcanic surveillance. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 148(3-4), 315—333. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2005.05.001>.
- Tassi, F., Venturi, S., Cabassi, J., Capecchiacci, F., Nisi, B., & Vaselli, O. (2015). Volatile organic compounds (VOCs) in soil gases from Solfatara crater (Campi Flegrei, southern Italy): Geogenic source(s) vs. biogeochemical processes. *Applied Geochemistry*, 56, 37—49. <http://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.005>.
- Truche, L., & Bazarkina, E.F. (2019). Natural hydrogen the fuel of the 21st century. In *16th International Symposium on Water-Rock Interaction (WRI-16) and 13th International Symposium on Applied Isotope Geochemistry (1st IAGC International Conference)*. *E3S Web Conf.* (Vol. 98). <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199803006>.
- Truche, L., Joubert, G., Dargent, M., Martz, P., Cathelineau, M., Rigaudier, T., & Quirt, D. (2018). Clay minerals trap hydrogen in the Earth's crust: Evidence from the Cigar Lake uranium deposit, Athabasca. *Earth and Planetary Science Letters*, 2(1), 186—197. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.04.038>.
- Tsunogai, U., Kamimura, K., Anzai, S., Nakagawa, F., & Komatsu, D.D. (2011). Hydrogen isotopes in volcanic plumes: Tracers for remote temperature sensing of fumaroles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(16), 4531—4546. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.05.023>.
- Vacquand, C. (2011). Genèse et mobilité de l'hydrogène naturel: source d'énergie ou vecteur énergétique stockable? *Thèse. Présentée devant l'Institut de Physique du Globe de Paris Le 18 mars 2011*, 174 p.
- Vacquand, C., Deville, E., Beaumont, V., Guyot, F., Sissmann, O., Pillot, D., Arcilla, C., & Prinzhofer, A. (2018). Reduced gas seepages in ophiolitic complexes: Evidences for multiple origins of the H₂-CH₄-N₂ gas mixtures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 223(1), 437—461. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.12.018>.
- Villemant, B., Komorowski, J.C., Dessert, C., Michel, A., Crispi, O., Hammouya, G., Beauducel, F., & De Chabalier, J.B. (2014). Evidence for a new shallow magma intrusion at La Soufrière of Guadeloupe (Lesser Antilles). Insights from long-term geochemical monitoring of halogen-rich hydrothermal fluids. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 285, 247—277. <http://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2014.08.002>.
- Zelenski, M.E, Taran, Yu.A., Dubinina, E.O., Shapar, V.N., & Polyntseva, E.A. (2012). Sources of Volatiles for a Subduction Zone Volcano: Mutnovsky Volcano, Kamchatka. *Geochemistry International*, 50(6), 502—521. <https://doi.org/10.1134/S001670291204009X>.
- 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>.
- Zgonnik, V., Beaumont, V., Deville, E., Larin, N., Pillot, D., & Farrell, K.M. (2015). Evidence for natural molecular hydrogen seepage associated with Carolina bays (surficial, ovoid depressions on the Atlantic Coastal Plain, Province of the USA). *Progress in Earth and Planetary Science*, 2, 31. <https://doi.org/10.1186/s40645-015-0062-5>.
- Zgonnik, V., Beaumont, V., Larin, N., Pillot, D., & Deville, E. (2019). Diffused flow of molecular hydrogen through the Western Hajar mountains, Northern Oman. *Arabian Journal of Geosciences*, 12, 71. <https://doi.org/10.1007/s12517-019-4242-2>.
- Zhou, X., Du, J., Chen, Z., Cheng, J., Tang, Yi., Yang, L., Xie, C., Cui, Y., Liu, L., Yi, L., Yang, P., & Li, Y. (2010). Geochemistry of soil gas in the seismic fault zone produced by the Wenchuan Ms 8.0 earthquake, southwestern China. *Geochemical Transactions*, 11, 5. <https://doi.org/10.1186/1467-4866-11-5>.

A global inventory of concentration measurements of free and dissolved in underground waters molecular hydrogen in the Earth's crust on land

O.M. Rusakov, 2020

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

This paper presents a global inventory of concentration measurements of free and dissolved in underground water molecular hydrogen sampling areas in the Earth's crust on land. The inventory table indicates their regional belonging, the average hydrogen concentration and standard deviation at each point if concentration exceeds 0.01 %. For information analysis, sampling reservoirs are classified in 5 groups depending on the type of degassing structures. They are ophiolite complexes, geothermal systems, underground waters, ultrabasite massifs, and soils. Samples were taken on 5 continents in 32 countries from 97 reservoirs in 318 sampling areas. The 3481 gas analyzes revealed the presence of hydrogen of different concentrations. The 294 values of R/Ra were presented. All sampling reservoirs are plotted on a world map, which also shows the position of wells in the territory of the former USSR, where hydrogen from underground waters was recorded. In general, most of the reservoirs studied contain hydrogen in small quantities, since only 16 (16.5%) of them have concentration of more than 5 %. The highest concentration of hydrogen (average value of 60.34 %, 7 wells) is in the heads of hydrogeological wells immediately after drilling completion. The concentration of hydrogen in soil near wells is 1070—1600 times less than hydrogen in the wells coming from underground water horizons. Zones of the present-day activation accompanied with intensive geothermal processes generate low concentration hydrogen, whose mean value is 1.6 ± 3.97 % (43 analyses). In soil gases, the hydrogen concentration varies from 0.03 to 0.06 % with exception of the Moscow region (0.25 %). The concentration of hydrogen in soil of the zones of active faults varies randomly along the faults depending on the composition of the sedimentary rocks filling them. Only in the zones of active faults during several years of preparation of strong earthquakes in the region hydrogen released to the day surface whose concentration exceeds the background value by 200 times reaching 4 %. The presence of hydrogen in gases with the mantle component was mentioned 14 times in publications mainly due to the values of R/Ra. However, the first integrated study of helium isotopes relationships and seismotomographic data suggests a unique case of occurrence of mantle hydrogen in one of geothermal features of the Yellowstone caldera. The present-day water plays a key role in the formation of hydrogen. Its generation occurs exclusively in the Earth's crust because of the oxidation of ferrous iron by alkaline water in basic and ultrabasic rocks resulted from various chemical reaction schemes and water vapor always occurrence in magmatic gases where hydrogen is registered 24 times. In rare cases (4), the source of hydrogen in negligible quantities is alkaline water radiolysis or radioactive decay.

Key words: free molecular hydrogen, the Earth's crust, types of hydrogen reservoirs, hydrogen concentration, hydrogen formation mechanisms.

References

- Bagriy, I.D., & Kuzmenko, S.A. (2019). Scientific substantiation of the spatial distribution and mapping of anomalous manifestations of hydrogen as an energy raw material of the XXI century in oil-and-gas structures of Ukraine and warning of geodynamic events. *Heolohichnyy zhurnal*, (1), 59—77. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2019.1.159241> (in Russian).
- Bembel, M.R., Kuzmin, A.A., Podkorytov, M.S., Bembel, A.R., Prokopov, S.P., & Antonovich, M.M. (2011). Hydrogen degassing of the Earth's core. *Akademicheskii vestnik*, (4), 138—144 (in Russian).
- Vernadskiy, V.I. (1960). *Selected Works* (Vol. 4, Book 2). Moscow: Publ. House of the Academy of Sciences of the USSR, 651 p. (in Russian).
- Vinogradov, A.P. (1963). Chemistry of the Earth. In *Through the eyes of a scientist* (pp. 27—46). Moscow: Publ. House of the Academy of Sciences of the USSR (in Russian).
- Kozlova, N.S., Rudakov, V.P., Shuleikin, V.N., Voytov, G.I., & Baranova, L.V. (1999). Emanation and electrical effects in the atmosphere of subsurfaces above the Kaluga impact ring structure. *Russian Rossiyskiy zhurnal nauk o Zemle*, (1). Retrieved from <http://elpub.wdcb.ru/journals/rjes/rus/v01/rje99027/rje99027.htm> (in Russian).
- Litvinova, I.V. (2019). Hydrogeological criteria of oil-and-gas content of the Kureiskaya syncline. *Candidate's thesis*. Novosibirsk, 202 p. (in Russian).
- Molchanov, V.I. (1981). *Generation of hydrogen in lithogenesis*. Novosibirsk: Nauka, 142 p. (in Russian).
- Nivin, V.A. (2013). Gas components in igneous rocks: geochemical, mineragenic and ecological aspects and consequences (on the example of intrusive complexes of the Kola province). *Doctor's thesis*. Apatity, 354 p. (in Russian).
- Novosiletskiy, R.M., & Sharun, D.V. (1982). Hydrogeochemical indicators of the AHRP distribution zone in the DDB. *Geologiya nefti i gaza*, (7), 41—46 (in Russian).
- Rodionov, V.G. (2010). *Energy: Problems of the Present and Opportunities for the Future*. Moscow: ENAS, 344 p. (in Russian).
- Sorokhtin, O.G., & Ushakov, S.A. (1991). *Global evolution of the Earth*. Moscow: Publishing house of Moscow State University, 446 p. (in Russian).
- Sukhanova, N.I., Trofimov, S.Ya., Polyanskaya, L.M., Larin, N.V., & Larin, V.N. (2013). Changes in the gummy state and structure of microbial biomass at the sites of hydrogen exhalation. *Pochvovedeniye*, (2), 1—11 (in Russian).
- Urdukhanov, R.I., Saidov, O.A., & Magomedov, Kh.D. (2019). Carbon isotopic and hydrogen-helium precursors of earthquakes. *Monitoring. Nauka i tekhnologii*, (1), 13—23. <https://doi.org/10.25714/MNT.2019.39.002> (in Russian).
- Shestopalov, V.M., Lukin, A.E., Zgonnik, V.A., Makarenko, A.N., Larin, N.V., & Boguslavskiy, A.S. (2018). *Essays on the degassing of the Earth*. Kiev: PE «Itek-service», 232 p. (in Russian).
- Shcherbakov, A.V., & Kozlova, N.D. (1986). The prevalence of hydrogen in underground fluids and the relationship of its anomalously high concentrations with deep faults in the USSR. *Geotektonika*, (2), 56—66 (in Russian).
- Abrajano, T.A., Sturchio, N.C., Bohlke, J.K., Lyon, G.L., Poreda, R.J., Stevens, C.M. (1988). Methane-hydrogen gas seeps, Zambales ophiolite, Philippines: Deep or shallow origin? *Chemical Geology*, 71(1), 211—222. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90116-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90116-7).
- Aguilera, F., Benavente, Ó., Gutiérrez, F., Romero, J., Saltori, O., González, R., González, M., Caselli, A., & Pizarro, M. (2016). Eruptive activity of Planchón-Peteroa volcano for period 2010-2011, Southern Andean Volcanic Zone, Chile. *Andean Geology*, 43(1), 20—46. doi: 10.5027/andgeoV43n1-a02.
- Agusto, M., Tassi, F., Caselli, Z.A.T., Vaselli, O., Rouwet, D., Capaccioni, B., Caliro, S., Chiodini, G., & Darrah, T. (2013). Gas geochemistry of the magmatic-hydrothermal fluid reservoir in the Copahue-Caviahue Volcanic Complex (Argentina). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 257, 44—56. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2013.03.003>.
- Altamirano, J.I.C. (2006). Sampling and analysis of geothermal steam and geothermometer application in Krafla, Theistareykir, Reykjanes and Svartsengil, Iceland. In *Geothermal Train-*

- ing Programme (The United Nations University, Reports, No 13) (pp. 153—169).
- Allard, P., Maiorani, A., Tedesco, D., Cartecchi, G., & Turi, B. (1991). Isotopic study of the origin of sulfur and carbon in Solfara fumaroles, Campi Flegrey caldera. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 48(1-2), 139–159. [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(91\)90039-3](https://doi.org/10.1016/0377-0273(91)90039-3).
- Arnórsson, S., Björksson, A., Gíslason, G., & Gudmundsson, G. (1975). Systematic exploration of Krísvík high-temperature area, Reykjanes peninsula, Iceland: *Proc. of Second United Nations Symposium on development and Use of Geothermal Resources* (Vol. 1, pp. 853—864). Us Government Printing Office, San Francisco.
- Barbier, S., Huang F., Andreani M., Tao, R., Hao, J., Eleish, A., Prabhu, A., Minhas, O., Fontaine, K., Fox, P., & Daniel, I. (2020). A Review of H₂, CH₄, and Hydrocarbon Formation in Experimental Serpentinization Using Network Analysis. *Frontiers in Earth Science*, 8. <https://doi.org/10.3389/feart.2020.00209>.
- Bergfeld, D., Lowenstern, J.B., Hunt, A.G., & Shanks, III W.C.P. (2011). *Gas and Isotope Chemistry of Thermal Features in Yellowstone National Park, Wyoming*. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2011—5012, 26 p.
- Biocchi, G., Tassi, F., Bonini, M., Capecciacci, F., Ruggieri, G., Buccianti, A., Burgassi, B., & Vasselli, O. (2013). The high *p* CO₂ Caprese Reservoir (Northern Apennines, Italy): Relationships between present- and paleo-fluid geochemistry and structural setting. *Chemical Geology*, 351(2), 40—56. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.05.001>.
- Briere, D., Jerzykiewicz, T., & Śliwiński, W. (2017). On generating a geological model for hydrogen gas in the Southern Taudenni Megabasin (Bourakebougou area, Mali). Search and Discovery Article #4204. Retrieved from http://www.searchanddiscovery.com/documents/2017/42041jerzykiewicz/ndx_jerzykiewicz.pdf.
- Birkle, P., Marín, E.P., Pinti, D.L., & Castro, C. (2016). Origin and evolution of geothermal fluids from Las Tres Vírgenes and Cerro Prieto fields, Mexico — Co-genetic volcanic activity and paleoclimatic constraints. *Applied Geochemistry*, 65, 3—53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.10.009>.
- Brombach, T., Caliro, S., Chiodini, G., Fiebig, J., Hunziker, J.C., & Raco, B. (2003). Geochemical evidence for mixing of magmatic fluids with seawater, Nisyros hydrothermal system, Greece. *Bulletin of Volcanology*, 65, 505—516. <https://doi.org/10.1007/s00445-003-0278-x>.
- Boulart, C., Chavagnac, V., Monnin, C., Delacour, A., Ceuleneer, G., & Hoareau, G. (2013). Differences in gas venting from ultramafic-hosted warm springs: the example of Oman and Voltri Ophiolites. *Ofioliti*, 38(2), 143—156. doi: 10.4454/ofioliti.v38i2.423.
- Byrd, D. (2014). 4.8 — magnitude earthquake in Yellowstone Park on March 30. Retrieved from <https://earthsky.org/earth/earthquake-in-yellowstone-national-park-on-march-30>.
- Capasso, G., Carapezza, M., Federico, C., Inguaggiato, S., & Rizzo, A. (2005). Geochemical monitoring of the 2002—2003 eruption at Stromboli volcano (Italy): Precursory changes in the carbon and helium isotopic composition of fumarole gases and thermal waters. *Bulletin of Volcanology*, 68, 118—134. <https://doi.org/10.1007/s00445-005-0427-5>.
- Carapezza, M.L., & Tarchini, L. (2007). Accidental gas emission from shallow pressurized aquifers at Alban Hills volcano (Rome, Italy): Geochemical evidence of magmatic degassing? *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 165, 5—16. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2007.04.008>.
- Chiodini, G., Marini, L., & Russo, M. (2001). Geochemical evidence for the existence of high temperature hydrothermal brines at Vesuvio volcano, Italy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(13), 2129—2147. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00583-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00583-X).
- Chiodini, G., Caliro, S., Lowenstern, J.B., Evans, W.C., Bergfeld, D., Tassi, F., & Tedesco, D. (2012). Insights from fumarole gas geochemistry on the origin of hydrothermal fluids on the Yellowstone Plateau. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 89, 265—278. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.04.051>.
- Coveney, Jr R.M., Goebel, E.D., Zeller, E.J., Dreschhoff, A.A.M., & Angino, E.E. (1987). Serpentinization and origin of hydrogen gas in Kansas. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 71(1), 39—48. <https://doi.org/10.1306/94886D3F-1704-11D7-8645000102C1865D>.

- Crespo-Medina, M., Twing, K., Sánchez, R., Brazelton, W.J., McCollom, T.M., & Screnk, M.O. (2017, 23 May). Methane Dynamics in a Tropical Serpentinizing Environment: The Santa Elena Ophiolite, Costa-Rica. *Frontiers Microbiology*. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.00916>.
- Daae, F.L., Økland, I., Dahle, H., Jørgensen, S.L., Thorseth, I.H., & Pedersen, R.B. (2013). Microbial life associated with low-temperature alteration of ultramafic rocks in the Leka ophiolite complex. *Geobiology*, 11(4), 318—339. <https://doi.org/10.1111/gbi.12035>.
- D'Allessandro, W., Yüce, G., Italiano, F., Bello-mo, S., Gübay, A., Yasin, D.U., & Gagliano, A.L. (2018). Large compositional differences in the gases releases from Kizildag ophiolitic body (Turkey): Evidence of prevailingly abiogenic origin. *Marine and Petroleum Geology*, 89(1), 174—184. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.12.017>.
- Deronzier, G-F., & Giouse, H. (2020). Vaux-en-Bugey (Ain, France): the first gas field produced in France, providing learning lessons for natural hydrogen in the sub-surface? *BSGF Earth Sciences Bulletin*, 191(7). <https://doi.org/10.1051/bsgf/20220005>.
- Dugamin, E., Truche, L., & Donzè, E. (2019). Natural hydrogen exploration guide. Retrieved from https://www.researchgate.net/profile/Frederic_Donze/publication/330728855_Natural_Hydrogen_ExplExplora_Guide/links/5c59492e299bf12be3fd2524/Natural-Hydrogen-Exploration-Guide.pdf.
- Emmanuel, S., & Ague, J.J. (2007). Implication of present-day abiogenic methane fluxes for the Early Archaean atmosphere. *Geophysical Research Letters*, 34(5), L15810. <https://doi.org/10.1029/2007GL030532>.
- Etioppe, G. (2017). Abiotic methane in continental serpentinization sites: an overview. 15th Water-Rock Interaction International Symposium, WRI-15. *Procedia Earth and Planetary Science* 17(1), 9—12. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2016.12.006>.
- Etioppe, G., Tsikouras, B., Kordella, S., Ifandi, E., Christodoulou, D., & Papatheodorou, G. (2013). Methane flux and origin in the Othrys ophiolite hyperalkaline springs, Greece. *Chemical Geology*, 347(1), 161—174. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.04.003>.
- Etioppe, G., Vadillo, I., Whitticar, M.J., Marques, J.M., Carreira, P.M., Tiago, I., Benavente, J., Jimenez, P., & Urresti, B. (2016). Abiotic methane seepage in the Ronda peridotite massif, southern Spain. *Applied Geochemistry*, 6(1), 101—113. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.12.001>.
- Etioppe, G., Samardžić, N., Grassa, F., Hrvatovi, H., Miošić, H., Skopljak, F., Samardzi, N., Grassa, F., Hrvatovi, H., Miosic, N., & Skopljak, F. (2017). Methane and hydrogen in hyperalkaline groundwaters of the serpentinized Dinaride ophiolite belt, Bosnia and Herzegovina. *Applied Geochemistry*, 84, 286—296. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.07.006>.
- Evans, C.S. (2010). Playas in Kansas and the High Plains. In *Kansas Geological Survey* (pp. 1—6). Public Information Circular 30.
- Farrell, J., Smith, R.B., Husen, S., & Diehl, T. (2014). Tomography from 26 years of seismicity revealing that the spatial extent of the Yellowstone crustal magma reservoir extends well beyond the Yellowstone caldera. *Geophysical Research Letters*, 41, 1—5. <http://doi.org/10.1002/2014GL059588>.
- Firestone, R.B., West, B.A., Kennet, J.P., Becker, L., Bunch, T.E., Revay, Z.S., Shultz, P.H., Belgya, T., Kennet, D.J., Erladson, J.M., Goodyear, A.C., Harris, R.S., Howard, G.A., Kloosterman, J.B., Lechler, P., Maewski, P.A., Montgomery, J., Poreda, R., Darrach, T., Que Hee, S.S., Smith, A.R., Stich, A., Topping, W., Wittke, J.H., & Wolbach, W.S. (2007). Evidence for an extraterrestrial impact 12,900 years ago that contributed to the megafaunal extinctions and the Younger Dryas cooling: *Proc. of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104(41), 16016—16021. <https://doi.org/10.1073/pnas.0706977104>.
- Fourré, E., Napoli, R.Di., Aiuppa, A., Aiuppa, F., Gaubi, E., Jean-Baptiste, P., Allard, P., Calabrese, S., & Ben Mamou, A. (2011). Regional variations in the chemical and helium-carbon isotope composition of geothermal fluids across Tunisia. *Chemical Geology*, 288(1-2), 67—85. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.07.003>.
- Garofalo, K. (2006). Origin, composition and evolution of fumarolic fluids of subduction zone volcanoes in Nicaragua. *Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel*, 100 p.

- Garofalo, K., Tassi, F., Vaselli, O., Delgado-Huertás, A., Tedesco, D., Frische, M., Hansteen, T.H., Poreda, R.J., & Strauch, W. (2006). Fumarolic gases at Mombacho volcano (Nicaragua): presence of magmatic gas species and implications for volcanic surveillance. *Bulletin of Volcanology*, 69, 785—795. <http://doi.org/10.1007/s00445-006-0108-z>.
- Gibbon Geyser Basin (Yellowstone hot spot) geothermal features. (2010). Retrieved from www.jsgeology.net.
- Goebel, E.D., Coveney, R.M.Jr., Angino, E.E., & Zeller, E.J. (1983). Naturally occurring hydrogen gas from a borehole on the western flank of the Nemaha Anticline in Kansas. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 67(8), 1324. <https://doi.org/10.1306/03B5B76D-16D1-11D7-8645000102C1865D>.
- Goff, F., McMurtry, G.M., Counce, D., Simac, J.A., Roldán-Manzo, A.R., & Hilton, D.R. (2000). Contrasting hydrothermal activity at Sierra Negra and Alcedo volcanoes, Galapagos Archipelago, Ecuador. *Bulletin of Volcanology*, 62, 34—52. <https://doi.org/10.1007/s004450050289>.
- Graham, D.W. (2002). Gas isotope geochemistry of Mid-Ocean Ridge and Ocean island basalts characterization of mantle source reservoirs. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 47(1), 247—317. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.47.8>.
- Grassa, F., Inguaggiato, S., & Liotta, M. (2008). Fluid Geochemistry of Stromboli. *Geophysical Monograph Series*, 182, 49—63. <https://doi.org/10.1029/182GM06>.
- Gudjónsdóttir, S.R., Ilyinskaya, E., Hreinsdóttir, S., Bergsson, B., Pfeffer, M.A., Michalczywska, K., Aiuppa, A., & Óladóttir, A.A. (2018). Gas emissions and crustal deformation from the Krýsuvík high temperature geothermal system, Iceland. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 391, 106350. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2018.04.007>.
- Guélard, J., Beaumont, V., Rouchon, V., Guyot, F., Pillot, D., Jezequel, D., Ader, M., Newell, K.D., & Deville, E. (2018). Natural H₂ in Kansas: Deep or shallow origin? *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18(5), 1841—1865. <https://doi.org/10.1002/2016GC006544>.
- Guélard, J. (2016). Caractérisation des émanations de dihydrogène naturel en contexte intracratonique: Exemple d'une interaction gaz/eau/roche au Kansas. *PhD thesis, Paris 6 Université de Pierre et Marie Curie*, 295 p.
- Harvey, D. (2016). Solutions Manual to Analytical Chemistry 2.1. Retrieved from http://dpquadweb.depauw.edu/harvey_web/eTextProjectSMFiles/AC2.1SolnManual.pdf.
- Haynes, W.M., Lide, D.R., & Bruno, T.J. (2016). *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. 97th Edition. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1560 p.
- Hosgormez, H., Etiope, G., & Yalc, M.N. (2008). New evidence for a mixed inorganic and organic origin of the Olympic Chimaera fire (Turkey): a large onshore seepage of abiogenic gas. *Geofluids*, 8(4), 263—273. <https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2008.00226.x>.
- Huang, H.-H., Lin, F.-C., Schmandt, B., Farrell, J., Smith, R.B., & Tsai, V.C. (2015). The Yellowstone magmatic system from the mantle plume to the upper crust. *Science Express*, 348, 773—776. <https://doi.org/10.1126/science.aaa5648>.
- Hurwitz, S., Lowenstern, J.B. (2014). Dynamics of the Yellowstone hydrothermal system. *Review of Geophysics*, 51, 375—411, doi: 10.1002/2014RG000452.
- Inguaggiato, S., Pecoraino, G., & D'Amorec, F. (2000). Chemical and isotopical characterization of fluid manifestations of Ischia Island (Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 99(1-4), 151—178. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(00\)00158-X](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(00)00158-X).
- Italiano, F., Yuze, G., Uysal, I.T., Gasparon, M., & Morelli, G. (2014). Insights into mantle-type volatiles contribution from dissolved gases in artesian waters of the Great Artesian Basin, Australia. *Chemical Geology*, 378-379, 75—85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.04.013>.
- Johnsgard, S.K. (1988). The fracture pattern of north-central Kansas and its relation to hydrogen soil gas anomalies over the midcontinent rift system. *Master of Science Thesis, the University of Kansas*, 12 p.
- Jones, V.T., & Pirkle, R.J. (1981). Helium and

- hydrogen soil gas anomalies associated with deep or active faults. *Presented to the American Chemical Society, March 29—April 3, 1981, Atlanta, Georgia.*
- Joseph, E.P., Fournier, N., Lindsay, J.M., Robertson, R., & Beckles, D.M. (2013). Chemical and isotopic characteristics of geothermal fluids from Sulphur Springs, Saint Lucia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 254, 23—26.
- Kalacheva, E., Taran, Yu., & Kotenko, T. (2015). Geochemistry and solute fluxes of volcano-hydrothermal systems of Shishkotan, Kuril Islands. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 256, 40—54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2015.03.010>.
- Kalacheva, E., Taran, Yu., Kotenko, T., Hattori, K., Kotenko, L., & Solis-Pichardo, G. (2016). Volcano-hydrothermal system of Ebeko volcano, Paramushir, Kuril Islands: Geochemistry and solute fluxes of magmatic chlorine and sulfur. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 310, 118—131. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2015.11.006>.
- Klein, F., Grozeva, N.G., & Seewalda, J.S. (2019). Abiotic methane synthesis and serpentinization in olivine-hosted fluid inclusions. *PNAS* 116(36), 17666—17672. <https://doi.org/10.1073/pnas.1907871116>.
- Kyriakopoulos, G.K. (2010). Natural degassing of carbon dioxide and hydrogen sulphide and its environmental impact at Milos Island, Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece. Proceedings of the 12th International Congress Patras, May, 2010.*
- Larin, N. (1993). *Hydridic Earth. The new geology of our primordially hydrogen-rich planet.* Calgary: PolarPublishing, 242 p.
- Larin, N., Zgonnik, V., Rodina, S., Deville, E., Prinzhofer, A., & Larin, V.N. (2015). Natural Molecular Hydrogen Seepage Associated with Surficial, Rounded Depressions on the European Craton in Russia. *Natural Resources Research*, 24, 369—383. <https://doi.org/10.1007/s11053-014-9257-5>.
- Laurey, P., & Chamberlain, D. (2002). *The South Carolina Aquarium Guide to Aquatic Habitats of South Carolina.* Columbia: Univ. of South Carolina Press, 301 p.
- Li, L., Wing, B., Bui T.H., McDermott, J.M., Slater, G.F., Wei, S., Lacrampe-Couloume, G., & Sherwood Lollar, B. (2016). Sulfur mass-independent fractionation in subsurface fracture waters indicates a long-standing sulfur cycle in Precambrian rocks. *Nature Communication*, 7, 13252. <https://doi.org/10.1038/ncomms13252>.
- Lin, Li-H., Hall, J., Lippmann-Pipke, J., Ward, J.A., Sherwood Lollar, B., DeFlaun, M., Rothmel, R., Moser, M., Gihring, T.M., Mislowack, B., Onstott, T.C. (2005). Radiolytic H₂ in continental crust: Nuclear power for deep subsurface microbial communities. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6(7), Q07003. <https://doi.org/10.1029/2004GC000907>.
- Lippmann, J., Stute, M., Torgersen, T., Moser, D.P., Hall, J.A., 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 2003. *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).
- Lowernstern, J.B., Evans, W.C., Bergfeld, D., & Hunt, A.G. (2014). Prodigious degassing of a billions years of accumulated radiogenic helium at Yellowstone. *Nature*, 506, 355—358. <https://doi.org/10.1038/nature12992>.
- Lowernstern, J.B., & Janik, C.J (2002). The origin of reservoir liquids and vapors from the Geysers Geothermal Field, California (USA). *US Society of Economic Geologists Special Publication*, 10, 1—53.
- Marques, J.M., Neves, M. O., Miller, A.Z., Rocha, C., Vance, S., Christensen, L., Etiope, G, Carreira, P.M, & Suzuki, S. (2017). Water-rock interaction ascribed to hyperalkaline mineral waters in the Cabeço de Vide serpentinized ultramafic intrusive massif (Central Portugal). 15th Water-Rock Interaction International Symposium, WRI-15. *Procedia Earth and Planetary Science*, 17, 646—649.
- Mazzini, A., Lupi, M., Sciarra, A., Hammed, M., Schmidt, S.T., & Suessenberger, A. (2019). Concentric Structures and hydrothermal venting in the Western Desert, Egypt. *Frontiers in Earth Science*, 7, 266. <https://doi.org/10.3389/feart.2019.00266>.
- Mayhew, L., Ellison, E.T., McCollom, T.M., Trainor, T.P., & Templeton, A.S. (2013). Hydrogen generation from low-temperature water-rock

- reactions. *Nature Geoscience*, 6(6), 478—484. <https://doi.org/10.1038/ngeo1825>.
- McCarthy, Jr.J.H., Cunningham, K.L., Roberts, A.A., & Dietrich, J.A. (1986). *Soil gas studies around hydrogen-rich natural gas wells in northern Kansas*. Open-File Report 86-461. United States Department of the Interior, Geological Survey.
- McCarthy, H., & McGurie, E. (1998). Soil gas studies along the Carlin trend, Eureka and Elko counties, Nevada. In: R.H. Tosdal (Ed.), *Contributions to the gold metallogeny of Northern Nevada* (pp. 243—250). USGS Open-File Report 98-338. <https://doi.org/10.3133/ofr98338B>.
- McCullom, T.M., & Bach, W. (2009). Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica*, 37(3), 856—875. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.032>
- Miller, H.M. (2017). Low temperature hydrogen production and habitability of a hyperalkaline serpentinites aquifer in the Samail ophiolite. *Doctor of Philosophy Thesis, the University of Colorado*, 333 p.
- Minissale, A., Magro, G., Martinelli, G., Vaselli, O., & Tassi, G.F. (2000). Fluid geochemical transect in the Northern Apennines (central-northern Italy): fluid genesis and migration and tectonic implication. *Tectonics*, 319(3), 199—222. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(00\)00031-7](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(00)00031-7).
- Minissale, A., Corti, G., Tassi, F., Darrah, T.H., Vaselli, O., Montanari, D., Montegrossi, G., Yirgu, G., Selmo, E., & Teclu, A. (2017). Geothermal potential and origin of natural thermal fluids in the northern Lake Abaya area, Main Ethiopian Rift, East Africa. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 336, 1—18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.01.012>.
- Mizutani, Y., & Sogiura, T. (1982). Variations in chemical and isotopic compositions of fumarolic gases from Showashinzan volcano, Hokkaido, Japan. *Geochemical Journal*, 16, 63—71. <https://doi.org/10.2343/geochemj.16.63>.
- Morrill, R.L., Kuenen J.G., Johnson O.J., Suzuki, S., Rietze, A., Sessions, A.L., Fogel, M.L., & Nealson, K.H. (2013). Geochemistry and geobiology of a present-day serpentinization site in California: The Cedars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 109, 222—240. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.01.043>.
- Nelson, P.L., & Grand, S.P. (2018). Lower-mantle plume beneath the Yellowstone hotspot revealed by core waves. *Nature Geoscience*, 11, 280—284. <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0075-y>.
- Neubeck, A., Duc, N.T., Bastviken, D.T., Crill, P., & Holm, N.G. (2011). Formation of H₂ and CH₄ by weathering of olivine at temperatures between 30 and 70 °C. *Geochemical Transactions*, 12(1), 6. <https://doi.org/10.1186/1467-4866-12-6>.
- Newell, D.K., Doveton, J.H., Merriam, D.F., Sherwood Lollar, B., Waggoner, W.M., & Magnuson, M.L. (2007). H₂-rich and hydrocarbon gas recovered in a deep Precambrian well in northeastern Kansas. *Natural Resources Research*, 16(3), 277—292. <https://doi.org/10.1007/s11053-007-9052-7>.
- Ólafsson, M., Torfason, H., & Grönvold, K. (2000). Surface exploration and monitoring of geothermal activity in the Kverkjöll geothermal area, Central Island. *Proceedings World Geothermal Congress 200, Kyushu-Tohoku, Japan, May 28—June 10, 2000*.
- Pawson, J.F. (2014). *Abiotic Methane Formation at the Dun Mountain Ophiolite, New Zealand*. Master of Science Degree Thesis, University of Canterbury, 84 p.
- Pitkänen, P., & Partamies, S. (2007). *Origin and Implications of Dissolved Gases in Groundwater at Olkiluoto*. Posiva Oy FI-27160, Finland, 62 p.
- Prinzhofe, A. & Deville, E. (2015). *L'hydrogène naturel, la prochaine révolution énergétique? Une Énergie Inépuisable Et Non Polluante*. Paris: Berlin, 171 p.
- Prinzhofe, A., Ciss, C.S.T., & Diallo, A.B. (2018). Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). *Journal of Hydrogen Energy*, 43(42), 19315—19326.
- Prinzhofe, 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>.
- Priatna, P., & Kadarsetia, A. (2007). Characteristics of volcanic gas correlated to the eruption activity; Case study in the Merapi Volcano, periods of 1990—1994. *Indonesian Journal on Geo-*

- sciences*, 2(4), 235—246. <http://dx.doi.org/10.17014/ijog.vol2no4.20074>.
- Rizzo, A.L., Barberi, F., Carapezza, M.L., Di Piazza, A., Francalanci, L., Sortino, F., & D'Alessandro, W. (2015). New mafic magma refilling a quiescent volcano: Evidence from He-Ne-Ar isotopes during the 2011—2012 unrest at Santorini, Greece. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 16(3), 1—17. <https://doi.org/10.1002/2014GC005653>.
- Sato, M., Sutton, A.I., McGee, K.A., & Russell-Robinson, S. (1986). Monitoring of hydrogen along the San Andreas and Calaveras faults in central California in 1980—1984. *Journal Geophysical Research*, 91(B12), 1315—1326. <https://doi.org/10.1029/JB091iB12p12315>.
- Sherwood Lollar, J., Voglesonger, I.K., Lin, L.-H., Lacrampe-Couloume, G., Telling, J., Abrajano, T.A., Onstott, T.C., & Pratt, L.M. (2007). Hydrogeologic Controls on Episodic H₂ Release from Precambrian Fractured Rocks—Energy for Deep Subsurface Life on Earth and Mars. *Astrobiology*, 7(6), 971—986. <https://doi.org/10.1089/ast.2006.0096>.
- Shinohara, H., Giggenlach, W. F., Kazahaya, K., & Hedenquist, F.W. (1993). Geochemistry of volcanic gases and hot springs of Satsuma-Iwojima, Japan: Following Matsuo. *Geochemical Journal*, 27, 271—285. <https://doi.org/10.2343/geochemj.27.271>.
- Sleep, N.H., Meibom, A., Fridriksson, G., Coleman, Th.R., & Bird, D.K. (2004). H₂-rich fluids from serpentinization: Geochemical and biotic implications. *PNAS*, 101(35), 12818—12623. <https://doi.org/10.1073/pnas.0405289101>.
- Smith, N.J.P., Shepherd, T.J., Styles, M.T., & Williams, G.M. (2005). Hydrogen exploration: a review of global hydrogen accumulations and implications for prospective areas in NW Europe. In: A.G. Doré, B.A. Vining (Eds.), *Petroleum Geology: North-West Europe and Global Perspectives—Proceedings of the 6th Petroleum Geology Conference* (pp. 349—358). Published by the Geological Society, London.
- Spear, J.R., Walker, J.J., McCollom, T.M., & Pace, N.R. (2005). Hydrogen and bioenergetics in the Yellowstone geothermal ecosystem. *Proceeding of the National Academy of Sciences*, 102(7), 2555—2560. <https://doi.org/10.1073/pnas.0409574102>.
- Suda, K., Ueno, Y., Yoshizakia, M., Nakamura, H., Kurokawa, K., Nishiyama, E., Yoshino, K., Honkoh, Y., Kawashi, K., Omori, S., Yamada, K., Yoshida, N., & Maruyama, S. (2014). Origin of methane in serpentinites-hosted hydrothermal systems: The CH₄-H₂-H₂O hydrogen isotope systematics of the Hakuba Happo hot spring. *Earth and Planetary Science Letters*, 386(1), 112—125. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.11.001>.
- Sugisaki, R., Anno, H., Adashi, M., & Ui, H. (1980). Geochemical features of gases and rocks along active faults. *Geochemical Journal*, 14, 101—112. <https://doi.org/10.2343/geochemj.14.101>.
- Suzuki, S., Ishii, S., Wu, A., Tenney, A., Wanger, G., Kueen, J.G., & Nealon, K.H. (2013). Microbial diversity in the Cedars, an ultrabasic ultrareducing, and low salinity serpentinizing ecosystem. *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(38), 15336—15341. <https://doi.org/10.1073/pnas.1302426110>.
- Szponar, N., Brazelton, W.J., Schrenk, M.O., Bower, D.M. A.D., Steele, M., & Morril, P. (2013). Geochemistry of a continental site of serpentinization the Tablelands Ophiolite, Gros Morne National Park: A Mars analogue. *Icarus*, 224(2), 286—296. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2012.07.004>.
- Symonds, R.B., Rose, W.I., Gerlach, T.M., Briggs, P.H., & Harmon, R.S. (1990). Evaluation of gases, condensates, and SO₂ emissions from Augustine volcano, Alaska: The degassing of a Cl-rich volcanic system. *Bulletin of Volcanology*, 52, 355—374. <https://doi.org/10.1007/BF00302048>.
- Tamburello, G., Agosto, M., Caselli, A., Tassi, F., Vaselli, O., Calabrese, S., Rouwet, D., Capaccioni, B., Di Napoli, R., Cardellini, C., Chiodini, G., Bitetto, M., Brusca, L., Bellomo, S., & Aiuppa, A. (2015). Intense magmatic degassing through the lake of Copahue volcano, 2013—2014. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 120, 6071—6084. <https://doi.org/10.1002/2015JB012160>.
- Taran, Yu., A., Hedenquist, J.W., Korzhinsky, M.A., Tkachenko, S.I., & Shmulgovich, K.I. (1995). Geochemistry of magmatic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril Islands. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(9), 1749—1761. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00079-F](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00079-F).
- Taran, Y., Fischer, T.P., Pokrovsky, B., Sano, Y.,

- Armienta, M.A., & Macias, J.I. (1998). Geochemistry of the volcano-hydrothermal system of El Chichón Volcano, Chiapas, Mexico. *Bulletin of Volcanology*, 59, 436—449. <https://doi.org/10.1007/s004450050202>.
- Taran, Y.A., Varley, N.R., Inguaggiato, S., & Cienfuegos, E. (2011). Geochemistry of H₂- and CH₄-enriched hydrothermal fluids of Socorro Island, Revillagigedo Archipelago, Mexico. Evidence for serpentinization and abiogenic methane. *Geofluids*, 10(4), 542—555. <https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2010.00314.x>.
- The Fiery Origins of Carolina Bays. (2013). Retrieved from <https://www.coastalreview.org/2013/08/the-fiery-origins-of-carolina-bays/>.
- Tassi, F., Vaselli, O., Capaccioni, B., La Pira, V.G., Macias, J.L., 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 Research*, 123, 105—121. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(03\)00031-3](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(03)00031-3).
- Tassi, F., Vaselli, O., Capaccioni, B., Giolito, C., Duarte, E., Fernandez, E., Minissale, A., & Magro, G. (2005). The hydrothermal-volcanic system of Rincon de la Vieja volcano (Costa-Rica): A combined (inorganic and organic) geochemical approach to understanding the origin of the fluid discharges and its possible application to volcanic surveillance. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 148(3-4), 315—333. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2005.05.001>.
- Tassi, F., Venturi, S., Cabassi, J., Capecchiacci, F., Nisi, B., & Vaselli, O. (2015). Volatile organic compounds (VOCs) in soil gases from Solfatara crater (Campi Flegrei, southern Italy): Geogenic source(s) vs. biogeochemical processes. *Applied Geochemistry*, 56, 37—49. <http://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.005>.
- Truche, L., & Bazarkina, E.F. (2019). Natural hydrogen the fuel of the 21st century. In *16th International Symposium on Water-Rock Interaction (WRI-16) and 13th International Symposium on Applied Isotope Geochemistry (1st IAGC International Conference)*. *E3S Web Conf.* (Vol. 98). <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199803006>.
- Truche, L., Joubert, G., Dargent, M., Martz, P., Cathelineau, M., Rigaudier, T., & Quirt, D. (2018). Clay minerals trap hydrogen in the Earth's crust: Evidence from the Cigar Lake uranium deposit, Athabasca. *Earth and Planetary Science Letters*, 2(1), 186—197. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.04.038>.
- Tsunogai, U., Kamimura, K., Anzai, S., Nakagawa, F., & Komatsu, D.D. (2011). Hydrogen isotopes in volcanic plumes: Tracers for remote temperature sensing of fumaroles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(16), 4531—4546. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.05.023>.
- Vacquand, C. (2011). Genèse et mobilité de l'hydrogène naturel: source d'énergie ou vecteur énergétique stockable? *Thèse. Présentée devant l'Institut de Physique du Globe de Paris Le 18 mars 2011*, 174 p.
- Vacquand, C., Deville, E., Beaumont, V., Guyot, F., Sissmann, O., Pillot, D., Arcilla, C., & Prinzhofer, A. (2018). Reduced gas seepages in ophiolitic complexes: Evidences for multiple origins of the H₂-CH₄-N₂ gas mixtures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 223(1), 437—461. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.12.018>.
- Villemant, B., Komorowski, J.C., Dessert, C., Michel, A., Crispi, O., Hammouya, G., Beauducel, F., & De Chabalier, J.B. (2014). Evidence for a new shallow magma intrusion at La Soufrière of Guadeloupe (Lesser Antilles). Insights from long-term geochemical monitoring of halogen-rich hydrothermal fluids. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 285, 247—277. <http://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2014.08.002>.
- Zelenski, M.E., Taran, Yu.A., Dubinina, E.O., Shapar, V.N., & Polyntseva, E.A. (2012). Sources of Volatiles for a Subduction Zone Volcano: Mutnovsky Volcano, Kamchatka. *Geochemistry International*, 50(6), 502—521. <https://doi.org/10.1134/S001670291204009X>.
- 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>.
- Zgonnik, V., Beaumont, V., Deville, E., Larin, N., Pillot, D., & Farrell, K.M. (2015). Evidence for natural molecular hydrogen seepage associated with Carolina bays (surficial, ovoid depressions on the Atlantic Coastal Plain, Province of the USA). *Progress in Earth and Planetary*

- Science*, 2, 31. <https://doi.org/10.1186/s40645-015-0062-5>.
- Zgonnik, V., Beaumont, V., Larin, N., Pillot, D., & Deville, E. (2019). Diffused flow of molecular hydrogen through the Western Hajar mountains, Northern Oman. *Arabian Journal of Geosciences*, 12, 71. <https://doi.org/10.1007/s12517-019-4242-2>.
- Zhou, X., Du, J., Chen, Z., Cheng, J., Tang, Yi., Yang, L., Xie, C., Cui, Y., Liu, L., Yi, L., Yang, P., & Li, Y. (2010). Geochemistry of soil gas in the seismic fault zone produced by the Wenchuan Ms 8.0 earthquake, southwestern China. *Geochemical Transactions*, 11, 5. <https://doi.org/10.1186/1467-4866-11-5>.

Глобальна інвентаризація вимірювань концентрації вільного і розчиненого в підземних водах молекулярного водню в земній корі суші

О.М. Русаков, 2020

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

Проведено глобальну інвентаризацію вимірювань концентрації вільного і розчиненого у підземних водах молекулярного водню в земній корі суші із зазначенням їх регіональної прив'язки, середньої концентрації водню і її стандартного відхилення в кожному пункті, якщо концентрація перевищує 0,01 %. Для аналізу інформації пункти відбору залежно від типу дегазуючих структур класифіковані на 5 груп. Вони представлені офіолітовими комплексами, геотермальними системами, підземними водами, масивами ультрабазитів і ґрунтами. Зразки відібрані на 5 континентах у 32 країнах із 97 резервуарів 318 пунктів. У 3481 аналізі газів встановлено наявність водню з різними концентраціями. Подано 294 значення R/Ra. Всі резервуари нанесено на карту світу, на якій також показано положення свердловин на території колишнього СРСР, де зареєстровано наявність водню, що надходить із підземних вод. У цілому основна маса вивчених резервуарів містить водню у невеликій кількості, тому що тільки в 16 (16,5 %) з них його концентрація перевищує 5 %. Найбільшу концентрацію водню (середнє значення 60,34 %, 7 свердловин) зафіксовано в оголовках гідрогеологічних свердловин безпосередньо після завершення буріння. Концентрація водню в ґрунті в околі свердловин у 1070—1600 разів менша, ніж водню у свердловинах, що надходить з підземних водних горизонтів. Зони сучасної активізації, що супроводжуються інтенсивними геотермальними процесами, генерують водень низької концентрації, у середньому — $1,6 \pm 3,97$ % (43 вимірювання). У ґрунтових газах концентрація водню коливається в діапазоні 0,03—0,06 %, за винятком Московської області (0,25 %). Концентрація водню в ґрунті зон активних розломів змінюється хаотично уздовж порушень залежно від складу осадових порід, що їх заповнюють. Лише в зонах активних розломів протягом декількох років підготовки в регіоні сильних землетрусів зафіксовано виходи водню на земну поверхню з концентрацією, яка перевищує фонову до 200 разів, сягаючи 4 %. Про наявність водню у складі газів з мантією компонентою згадується в 14 публікаціях, в основному, виходячи з величини R/Ra. Однак перший спільний аналіз співвідношень ізотопів гелію і сейсмографічних даних дає змогу припустити унікальний випадок наявності водню в одній геотермальній структурі Єллоустонської кальдери. Ключову роль в утворенні водню відіграє сучасна вода. Його генерація відбувається виключно в земній корі в результаті окиснення лужної водою двовалентного заліза в основних і ультраосновних породах за різними схемами хімічних реакцій, а водяна пара завжди наявна у магматичних газах, де водень зареєстрований 24 рази. У поодиноких (чотири) випадках джерелом водню в незначних кількостях є радіоліз лужної води або радіоактивний розпад.

Ключові слова: вільний молекулярний водень, земна кора, типи резервуарів, концентрація водню, механізми утворення водню.