

Природні джерела та умови утворення геологічного водню (в контексті пошуків водневих покладів)

К.А. Безручко, 2022

Інститут геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України, Дніпро, Україна
Надійшла 15 січня 2022 р.

Світові енергетичні проблеми значною мірою можуть бути вирішені у разі відкриття величезних кількостей газоподібного водню у вільному стані, що розглядається як перспективна альтернатива запасам традиційного викопного палива у земній корі. Проте розвиток водневої галузі стримується через низку проблем, зокрема в геології. На сьогодні немає ні стратегії пошуків та розвідки, ні оцінювання ресурсів, оскільки відсутні відповідний досвід та практичні рекомендації, спрямовані на геологічний водень.

Мета статті — встановлення і аналіз можливих шляхів та геологічних умов утворення, міграції та накопичення водню природного походження в земній корі для подальшого обґрунтування концепції пошуків скупчень вільного водню.

Розглянуто всі можливі теоретичні природні джерела та шляхи генерації водню у природних умовах. Загалом його походження передбачається магматичним, термогенним, ендогенним, біогенним, а також спричиненим радіолізом, розкладанням органічної речовини, взаємодією води з поновлювальними агентами в мантії. Проаналізовано всі відомі можливі шляхи генезису вільного водню у природних умовах. Геологічно контрольовані джерела природного водню можуть бути згруповані згідно з основними процесами: водні процеси гідролізу (декілька процесів, які включають окиснення залістистих мінералів, радіоліз, катаклаз та метаморфізм; розпад органічної речовини (у тому числі термічне дозрівання); розкладання водневовмісних сполук (зокрема метану і/або аміаку при метаморфізмі); глибока дегазація надр Землі. Проаналізовано можливі місця знаходження вільного водню у геологічному середовищі. Природні умови для підвищеного вмісту водню містять басейни з наявністю вуглеводнів, молоді відклади з рясною органічною речовиною, вугільні пласти, зони тектонічних розломів, екструзивні магматичні тіла, лужні магматичні комплекси, геотермальні поля, кристалічні фундаменти, товщі порід, збагачені калієм, соленосні товщі та ультраосновні породи.

Внаслідок невизначеності щодо шляхів та умов генерації водню у земній корі геологічні пошуки та можлива подальша розвідка водневих скупчень потребують поєднання методів і даних, які застосовують для традиційних пошуків вуглеводневих покладів — звичайних родовищ нафти та газу (материнські породи, резервуар, покришка), з урахуванням особливостей вільного водню, зокрема рухливості та реакційної здатності його молекули. Незалежно від генезису водню головні пошукові критерії потрібно орієнтувати на шляхи його міграції та наявність колектору та покришки. Такий підхід максимально поєднує конкуруючі між собою, з позиції генезису водню, гіпотези. Потрібні геологічна структура з відповідним резервуаром та флюїдоупор (покришка), який на відміну від флюїдоупорів у звичайному сенсі має бути не тільки непроникним, а й хімічно нейтральним стосовно водню.

Ключові слова: геологічний водень, джерела та шляхи генерації вільного водню, критерії пошуку водневих скупчень.

Прагнення до стійкого енергопостачання з низькими екологічними і економічними витратами є основною рушійною силою в поточному контексті переходу

світової енергетики до низьковуглецевого суспільства.

Найбільш перспективним напрямом у подальшому розвитку енергетики на сучасному етапі є використання водню як палива. Водень — висококалорійний газ, який, окрім енергетики, може знайти застосування у багатьох сферах промисловості. Великою перевагою водню є те, що при його спалюванні утворюється лише пара води. Отже, водень — також є екологічно чистим ідеальним паливом. Перехід до водневої енергетики є перспективним ще й тому, що водень є універсальною енергетичною сировиною. Потреба в такому паливі дуже актуальна, якщо врахувати, що основним джерелом забруднення повітря у містах є продукти неповного згоряння вуглецевмісного природного палива [Багрій, 2019].

Світові енергетичні проблеми значною мірою можуть бути вирішені у випадку відкриття величезних кількостей газоподібного водню у вільному стані, що може широко розглядатися як найбільш перспективна альтернатива запасам традиційного викопного палива у земній корі, які поступово скорочуються. Є підстави вважати, що на зміну вуглеводневій ері у світовій енергетиці прийде воднева. Перехід на водневе паливо вже розпочався і, за прогнозами, в наступні десятиліття буде поступово витіснити традиційні паливно-енергетичні ресурси. Водневоенергетична революція може докорінно змінити основи світової енергетики і значно покращити екологічну обстановку майбутнього.

І якщо з головним напрямом розвитку світової енергетичної галузі зрозуміло, що це є воднева енергетика, то питання зі шляхами залучення вільного водню залишається відкритим через різноманіття способів отримання водню в промислових обсягах. Це різноманіття способів отримання водню відкриває широке поле можливостей пошуку джерел водню. Серед цих потенційних джерел, крім того, можуть бути природні, а саме — геологічний водень, тобто водень, що може бути вилучений із земних надр. Питанням пошуку та залу-

чення геологічного водню останнім часом присвячена низка наукових досліджень у всьому світі взагалі і зокрема, в Україні. Теоретичним геологічним питанням наявності та перспектив пошуку скупчень вільного водню лише в Україні останнім часом присвячено низку праць [Шестопапов и др., 2018; Багрій, 2019; Гордиєнко, 2019; Русаков, 2020; Шестопапов, 2020].

Досі водень розглядався лише як вектор енергії, а не як заслуговуюча довіри великомасштабна альтернатива вуглеводням, оскільки більшість методів виробництва (наприклад, паровий риформінг метану), що зараз застосовуються, тільки затримують викиди CO₂. Його масове виробництво шляхом гідролізу води з використанням поновлюваних джерел енергії також є дуже складним завданням, оскільки вимагає як чистих водних ресурсів, так і місцевої інфраструктури зберігання [Truche, Bazarkina, 2019].

Відкриття сотень природних виходів вільного водню, здебільшого пов'язаних з циркуляцією гідротермальних флюїдів через ультраосновні породи як під морським дном, так і на континентах, усуває ці перешкоди, але піднімає важливі питання відносно енергетичного потенціалу, який ці джерела можуть представляти [Truche, Bazarkina, 2019]. Ці відкриття засвідчили, що молекулярний водень набагато ширше поширений в природі, чим вважалося раніше. Водень виявлено у високих концентраціях, часто як основний газ, майже в усіх типах геологічного середовища. Критична оцінка усіх запропонованих механізмів походження природного водню показує, що його глибинне походження потенційно є найбільш вірогідним поясненням його поширеності в природі [Zgonnik, 2020]. Водень геологічного походження може стати поновлюваним джерелом енергії майбутнього, і натепер у цьому напрямку ведуться численні дослідницькі проекти. Тому тема природного водню актуальна з самих різних точок зору. Джерела натурального водню є новим привабливим первинним безвуглецевим енергетичним ресурсом.

Але на сьогоднішній день у світовій

практиці майже відсутні обґрунтування пошуків промислових скупчень природного водню і, як наслідок, технології його видобутку. Важливим завданням науки є прогнозування, пошуки та розробка економічно вигідних способів добування і використання водню. Розвиток водневої галузі стримується через низку проблем, зокрема в геології. Як справедливо зазначається у праці [Truche, Bazarkina, 2019], природне виробництво водню — недавня область наукових досліджень, але мало що відомо про генерацію, міграцію, споживання та потенційне накопичення водню. На сьогодні немає ні стратегії пошуків та розвідки, ні оцінки ресурсів, оскільки відсутні відповідний досвід та практичні рекомендації, спрямовані на водень. Наразі уявляється необхідним вивчити, як водень мігрує і потрапляє в пастки у земній корі, щоб достовірно оцінити потенціал його відновлення як первинної природної продукції.

Основними питаннями на сучасному етапі залишаються оцінки обсягів водню, що дегазується, та можливість його акумуляції в земній корі — безумовно, утворення водню в значних об'ємах в надрах та його стійке збереження є складною проблемою, яка у зв'язку з новизною і слабкою вивченістю на сучасному етапі досліджень уявляється не меншою, якщо не важчою, ніж вуглеводневий комплекс проблем [Шестопалов и др., 2018; Шестопалов, 2020].

У нафтогазововидобувній промисловості превалює стійка ідея, що самородний водень не існує. Як зазначається у праці [Gaucher, 2020], ця парадигма явно є відповіддю на нестачу водню в мільйонах свердловин, пробурених на нафту і природний газ в осадових басейнах. Академічні дослідження за останні три десятиліття почали накопичувати значну кількість спостережень за витокami природного водню разом з абіотичним метаном. До прикладу це дослідження [Smith et al., 2005; Etiope, Schoell, 2014; Prinzhofer, Deville, 2015]. В [Gaucher, 2020] йдеться переважно про два основні геологічні середовища: докембрійські кристалічні щити і серпентинізо-

вані ультраосновні породи на серединно-океанічних хребтах та в межах наземних офіоліт-перидотитових масивів. Ці два середовища дуже рідко пробурювали нафтогазовою промисловістю, що пояснює, чому значні резервуари водню майже не мали шансів бути випадково виявленими під час розвідки нафтових провінцій.

Наголошується [Gaucher, 2020], що гірничодобувна промисловість часто працює в таких середовищах, але не завжди контролює повний склад газів, що виходять з гірських порід. Крім того, робоча глибина при видобутку корисних копалин зазвичай менше, ніж при розвідці нафти та газу, і виїняті породи, ймовірно, вже дегазовані через вибухові та інші гірничі праці [Gaucher, 2020]. За оцінкою авторів роботи [Truche, Bazarkina, 2019], 99 % програм глибокого буріння присвячено розвідці для подальшого видобутку нафти і газу в геологічних умовах, які не мають особливого відношення до пошуку водню. Тобто воднева проблема не розроблялася через виняткову націленість на традиційну мінеральну сировину. Скупчення водню раніше могли бути не виявлені, оскільки їх пошук не входив у завдання досліджень. Не було навіть єдиної думки, що вільний водень може існувати у геологічному середовищі як окремий ресурс з достатньою інтенсивністю для промислового вилучення.

У праці [Gaucher, 2020] зазначається, що можливості виявлення глибоких резервуарів водню на основі його вимірів у ґрунтах або водоносних горизонтах поблизу поверхні Землі сильно обмежені з трьох причин. По-перше, надзвичайно малий розмір молекули водню дає змогу їй дуже швидко адвектувати або дифундувати через приповерхневі середовища в атмосферу. По-друге, висока реакційна здатність водню з багатьма окисниками (такими як оксиди Fe, оксиди Mn та нітрати) може швидко руйнувати вільний водень в окислених приповерхневих середовищах. По-третє, численні мікроорганізми є енергійними споживачами водню як джерела енергії для підтримки свого метаболізму, і ці ор-

ганізми можуть виснажувати водень в мілководних середовищах. По цьому останньому пункту є дослідження, які доводять зв'язок між розвитком життя та доступністю водню на поверхні Землі [Martin et al., 2008; Russell et al., 2010]. Усі ці несприятливі чинники передбачають, що найбільш успішні зусилля із геологічної розвідки, ймовірно, включатимуть буріння до глибин, на яких ці приповерхневі процеси будуть виключені.

Отже, водень в природних умовах є найбільш легким, найбільш рухливим і найбільш хімічно активним газом. Висока хімічна активність водню і його висока мобільність, яка визначає його міграційну здатність, перешкоджає його наявності у вільній формі в земних надрах. На сьогодні більшість експертів дотримується думки, що чистий водень практично ніколи не існує в природі, а наявний виключно у хімічно зв'язаній формі. Типовим є висновок щодо того, що «у відкладах нафтогазоносних областей і металогенічних провінцій немає як глибинного, так і генерованого в будь-якому пласті молекулярного водню» [Моисишин и др., 2013].

У зв'язку з цим обґрунтування і постановка робіт з оцінювання перспектив виявлення промислових скупчень вільного водню в земній корі є вкрай складним, але й актуальним завданням сучасної геологічної науки.

Метою статті є встановлення і аналіз можливих шляхів та геологічних умов утворення, міграції та накопичення водню природного походження в земній корі для подальшого обґрунтування концепції пошуків скупчень вільного водню.

Головними питаннями для вирішення проблеми пошуків скупчень водню промислового значення є походження вільного водню в значних обсягах у надрах та можливості й умови його локалізації, накопичення та сталого зберігання. Хоча стосовно походження водневої сировини доречно зауважити, що тривалі дискусії, які тривають і досі, щодо органічного чи неорганічного генезису вуглеводнів, їх дуалістичні гіпотези тощо не завадили

успішному пошуку вуглеводневих родовищ та розвитку видобувної галузі у минулому.

Природні джерела та шляхи утворення (генерації) вільного водню. Насамперед є доцільним розглянути всі можливі теоретичні природні джерела та шляхи походження (генерації) водню у природних умовах. Загалом його походження передбачається магматичним, термогенним, ендегенним, біогенним, таким, що є спричиненим радіолізом, розкладанням органічної речовини, взаємодією води з поновлюючими агентами в мантії [Русачков, 2020].

В праці [Konk et al., 2015] конкретно перелічені окремі відомі абіогенні процеси генезису водню. Виробництво водню може включати дегазацію глибокої кори [Okuchi, 1997; Karato, 2006], кристалізацію базальтової магми [Christie et al., 1986; Holloway, O'Day, 1999; Holloway, O'Day, 2000] та низькотемпературні реакції, що відбуваються у дрібній корі, і це здебільшого пов'язано з активними розломами [Wakita et al., 1980; Sugisaki et al., 1983; Ware et al., 1984; Ito et al., 1999]. Активна вулканічна або сейсмічна діяльність генерує леткі сполуки, такі як водень, СО та сірководень, хоча зазвичай переважає СО₂, іноді надто суттєво [Sarda, Graham, 1990; Javoy, Pineau, 1991; Dixon et al., 1995; Soule et al., 2012].

Утворення геологічного (абіогенного) водню в надрах в цілому пов'язують з двома групами гіпотез: формування вторинного водню в земній корі та верхній мантії, як результат його виділення з води і деяких мінералів; вихід первинного водню з ядра і нижньої мантії, накопиченого в надрах при акреції планети [Шестопалов, 2020].

Глибинна дегазація первинного водню. Варто розглянути можливість ювенільного походження водню з нижньої мантії або ядра Землі. Аномальна концентрація водню в гірських породах та природних флюїдах може бути викликана глибинною дегазацією. Йдеться про глибинну дегазацію за рахунок активної міграції водню, сконцентрованого в ядрі внаслідок накопичення в процесі акреції планети. За оцін-

кою перспектив виявлення промислових скупчень ендогенного водню в літосфері, виконаною під керівництвом С.В. Белова [Белов, 2011], вулканізм нашої планети зумовлений глибинною дегазацією Землі в рифтових зонах, «гарячих точках» та в зонах субдукції островних дуг. При цьому провідним газом у зазначених структурах є водень. Як можливі джерела водню, окрім процесів гідролізу океанічної води при амфіболізації, хлоритизації, серпентинізації порід мантії в зонах субдукції, розглядаються рідке ядро планети та астеносфера [Белов, 2011].

Розробляються гіпотези і чиняться спроби вивчення первинного водню, сконцентрованого, за уявленнями, в ядрі і нижній мантії Землі в період її акреції та дегазуючого із надр зі змінною активністю, що пульсує в часі упродовж усього періоду існування [Шестопапов, 2020]. Гіпотеза про первісне походження (гіпотеза гідридного ядра) з наступною активною глобальною дегазацією водню з глибин Землі була запропонована В.Н. Ларінім в 70-х роках минулого сторіччя [Ларин, 1980; Ларин, 2005]. На відміну від класичної точки зору про залізо-нікелеве ядро планети, він висловив думку про те, що ядро містить надстислий водень, що залишився від протопланетної стадії формування Землі. За А.В. Портновим [Портнов, 2010] не виключено, що тут міститься протонна плазма, при «обростанні» якої електронами виникають атоми водню і виділяється величезна теплова енергія. У рідкому ядрі атомарний водень можливо знаходиться в рівновазі з воднем, який є поглиненим залізо-нікелевим ядром. Явище поглинання найсильніше виявлене в платині та паладії, здатних вбирати в себе, як губка, на один об'єм металу до 900 об'ємів водню. Але це явище встановлене також для заліза, хрому, нікелю [Портнов, 2010].

Гіпотези глибинного водню, який значною мірою може бути присутнім у земному ядрі, та ключової ролі водню в дегазації та розвитку Землі розвиваються передусім на пострадянському просторі [Семененко, 1990; Маракушев, 1999; Isaev et al., 2007;

Склярів, 2012; Romyantsev, 2016; Кривицький, 2016 та ін.]. Про можливий періодичний потужний вихід глибинного водню свідчить [Шестопапов, 2020], посилаючись на результати досліджень В.Л. Сивороткіна, А. Джилата та А. Вола, А.Ю. Ретеюма та ін.

Багато досліджень доводять, що аномалії водню зазвичай пов'язані з розломами [Wakita et al., 1980; Jones, Pirkle, 1981; Ware et al., 1984; Sato et al., 1986; Щербаков, Козлова, 1986; McCarthy, McGuire, 1998; Rogozhin et al., 2010], які діють як флюїдопроводи. Це може свідчити про те, що структурні елементи, які випромінюють водень, є генетично пов'язаними із особливостями будови кристалічного фундаменту [Zgonnik et al., 2015].

Зазначимо, що гіпотеза В.М. Ларіна не є загально визнаною у світі, хоча серед науковців далекого зарубіжжя також є її прихильники. Це, насамперед, [Kronig et al., 1946; Stevenson, 1977; Poirier, 1994; Walshe, 2006; Gilat, Vol, 2005; 2012; Murphy, 2016; Ikuta et al., 2019]. Гідридний склад ядра Землі є надто сумнівним, тоді як будова ядер планет переважно залізо-нікелевого складу підтверджується доведеною будовою астероїдів класу М, які є уламками зруйнованих у минулому планет.

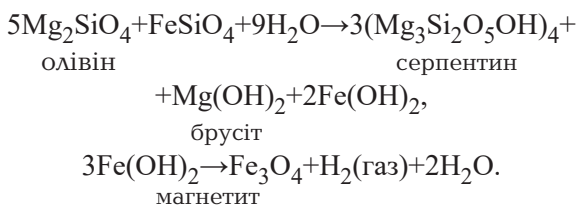
Генерація вторинного водню. Так званий вторинний водень природним чином може утворюватися внаслідок різноманітних геологічних реакційних процесів, що відбуваються у земній корі. Найбільш відомі процеси генезису природного водню за джерелами походження можуть бути сгруповані відповідно головним чинникам:

- 1) гідротермальні зміни основних та ультраосновних порід, серпентинізація та окислення двовалентного заліза;
- 2) радіоліз води внаслідок радіоактивного розпаду;
- 3) біологічне походження внаслідок життєдіяльності бактерій;
- 4) термічний розпад водневмісних сполук;
- 5) механо-радикальні процеси в розломних зонах.

1. *Гідротермальні зміни основних та*

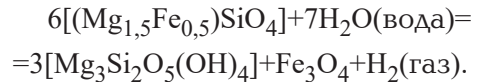
ультраосновних порід, серпентинізація та окислення двовалентного заліза. Велика кількість публікацій присвячена різним аспектам виникнення водню в результаті взаємодії води з мінералами основних та ультраосновних порід і, зокрема, з широко поширеним мінералом олівіном, а також унаслідок переробки порід верхньої мантії і кори магматичними процесами [Шестопапов, 2020]. Це зокрема [Sleep et al., 2004; McCollom, Bach, 2009; Russel et al., 2010; Белов, 2011; McCollom, Seewald, 2013; Šrámek et al., 2013; Wang et al., 2014; Holm et al., 2015; Konn et al., 2015; Worman et al., 2016; Huang et al., 2017; Malvoisin et al., 2017; Klein et al., 2019 и др.].

Серед всіх потенційних джерел молекулярного водню серпентинізація ультраосновних порід залишається найбільш вивченою. Природне виробництво водню шляхом серпентинізації найефективніше протікає в ультраосновних породах, оскільки мінерали, які утворюються в цих бідних кремнеземом породах під час змін, мають тенденцію виключати Fe(II) зі своїх металевих ділянок і частково окиснювати та осадувати залізо в магнетиті [McCollom, Seewald, 2001, 2006, 2007] та серпентині [Andreani et al., 2013; Evans et al., 2013]. Хімічно серпентинізація в цілому — це гідратація мінералів олівіна та ортопіроксена, які в основному складають верхню мантію [Konn et al., 2015]. Сильно відновні умови можуть бути створені під час серпентинізації в результаті, з одного боку, окиснення Fe(II) в олівіні, піроксені та піротині до Fe(III) в магнетиті і серпентині, а з іншого — відновленні водню з води в H₂ [Allen, Seyfried, 2003; Klein et al., 2009; McCollom, Bach, 2009]. Одне з рівнянь серпентинізації [Moody, 1976; Neal, Stanger, 1983; Mevel, 2003]:



Іншим рівнянням, коли окиснення Fe(II)-вміщуючих мінералів (наприклад, олі-

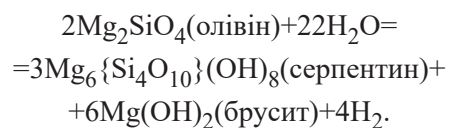
віну, піроксену) переважно до магнетиту (змішаний оксид Fe(II)/Fe(III)) призводить до супутнього відновлення води до H₂ [Neal, Stanger, 1983; McCollom, Seewald, 2013; Truche, Bazarkina, 2019], є:



Коли ультраосновні породи знаходяться під дією води за температурами до 400 °С, вони неминуче піддаються реакціям серпентинізації з утворенням серпентину ± бруситу ± тальку ± магнетиту (на додаток до другорядних фаз, таким як хлорит, тремоліт, вторинний діопсид, гранат, сульфіді Ni—Fe тощо). У багатьох випадках цей процес виділяє значну кількість водню [Klein et al., 2013].

У праці [Donze et al., 2020] зазначається, що сприятливою умовою для утворення водню в процесі серпентинізації є наявність низькокремнистих основних та ультраосновних порід, а також оптимальна температура. Оптимальною температурою для серпентинізації з максимальним утворенням магнетиту визначена температура 250—300 °С. Серпентинізація в праці [Konn, 2015] розглядається як домінуючий процес абіогенного утворення водню в гідротермальних системах, що містять ультраосновні породи, і є найбільш ефективним за температурами близько 300—350 °С [Klein et al., 2013]. У праці [Foustoukos et al., 2008] для процесу серпентинізації наведено схожий діапазон температур 270—350 °С. Утворення водню може бути також викликано взаємодією води в діапазоні температур від нижче 100 °С до 500 °С із залізовмісними мінералами з високою мірою відновлення, присутніми в ультраосновних діапірах континентальних умов або підводного середовища [Mével, 2003].

Як можливі джерела водню у праці [Белов, 2011] визначено також процеси гідролізу океанічної води при серпентинізації, амфіболізації та хлоритизації порід мантії в зонах субдукції за переважною схемою:



За загальними обсягами для всієї докембрійської кори (тобто $1,06 \cdot 10^8$ км²) припускають, що у породах шляхом гідратації виробляється водню від 0,2 до $1,8 \cdot 10^{11}$ моль/рік [Lollar et al., 2014; Donze et al., 2020]. У цілому переважна кількість відомих досліджень визначає серпентинізацію як провідний процес природного генезису вільного водню. Перспективність ультраосновних порід залежить від стану їх серпентинізації та часу цієї зміни і будь-якого наступного метаморфізму. Відомо [Smith et al., 2005], що серпентинізовані ультраосновні породи пов'язані з сильно відновними умовами. Умови відновлення демонструються наявністю самородних металів і сплавів металів, таких як мідь, нікель та залізо, й додаткових мінералів, таких як арсеніди, що стабільні лише в умовах відновлення [Ramdohr, 1967].

2. *Радіоліз води*. Радіолітична дисоціація води під час радіоактивного розпаду природних радіонуклідів U, Th і K у вміщуючих породах є ще одним потенційним джерелом водню [Lin et al., 2005; Konn et al., 2015]. Це радіоліз — процес, який спричиняє розпад хімічних сполук, у даному випадку води з утворенням молекул H₂, під дією іонізуючого випромінювання. Питанням розповсюдження водню, що виник внаслідок радіолізу води, присвячені також публікації [Vovk, 1987; Deyg et al., 1990; Sherwood Lollar et al., 2014; Warr et al., 2019]. У працях [Lin et al., 2005; Zgonnik et al., 2015] зазначається, що радіолізу з утворенням водню можуть також піддаватися органічні речовини. Як відомо, кристалічний фундамент, багатий радіогенними елементами, і особливо деякі типи старих докембрійських порід фундаменту, є потенційно родючими глибинними джерелами водню [Parnell et al., 2017; Lollar et al., 2014].

3. *Біогенний генезис водню (бактеріальна ферментація)*. Біохімічні гази — продукти життєдіяльності бактерій. Вони виникають при перетвореннях органічних речовин, відновленні сульфатів чи інших мінеральних солей. Унаслідок таких процесів можуть утворюватися H₂, H₂S, CO₂, N₂, CH₄, C₂H₆ тощо. Водень може утворювати-

ся як продукт життєдіяльності ферментативних анаеробних бактерій та ціанобактерій [Nandi et al., 1998; Truche, Bazarkina, 2019]. Біотичному походженню водню також присвячена низка досліджень [Takai et al., 2004; Lin et al., 2005; Russel et al., 2010; McCollom, Seewald, 2013; Wang et al., 2014; Konn et al., 2015]. Гетеротрофні бактерії виробляють водень шляхом ферментації органічних речовин або анаеробного окиснення монооксиду вуглецю [Silva et al., 2000; Sokolova et al., 2004; Pawar, 2013]. Докази існування підземних мікробних екосистем на водневій основі наведено в публікаціях [Takai et al., 2004; Brazelton et al., 2012].

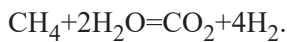
У праці [Konn et al., 2015] зазначається, що оскільки хемолітотрофні мікробні співтовариства зазвичай колонізують гідротермальні джерела, біогенні і термогенні процеси, ймовірно, вносять вклад у виробництво H₂, CH₄ та інших органічних сполук.

Зазвичай прийнято вважати, що вільний H₂, що продукується бактеріями, залишається в низьких концентраціях, тому що він швидко споживається метаногенними бактеріями та ґрунтовими ферментами [Conrad, Seiler, 1981]. Дійсно, біологічне виробництво H₂ відбувається усередині бактерійних консорціумів, де це цінне хімічне джерело енергії постійно споживається і, отже, залишається в низьких концентраціях (високий рівень H₂ концентрації інгібують H₂ продукуючі бактерії) [Zgonnik et al., 2015]. Водень вважається найбільш енергетичним субстратом, здатним підтримувати літоавтотрофні екосистеми в підземних середовищах, де він легко споживається [Nealson et al., 2005].

4. *Термічний розпад водневмісних сполук*. Іншим можливим джерелом водню може бути розпад деяких хімічних сполук у жорстких термодинамічних умовах. Зокрема це може бути розпад твердої або розчиненої органічної сировини і або пізні термічне визрівання, при якому утворюється водень під час остаточного крекінгу органічної речовини [Zgonnik et al., 2015]. Як зазначається в цій праці, чинником ге-

генерації водню може бути розпад метану і або аміаку при метаморфізмі за високої температури (понад 600 °С). Про розпад метану, за високими температурами в умовах верхньої мантії на С-графіт та H₂ йдеться також у праці [Kolesnikov et al., 2009].

На можливість утворення водню в процесі конверсії метану згадується в праці [Якуцени, 1984] — метан, хоч і самий термостійкий з вуглеводнів, у присутності води (а це, зазвичай, для осадових басейнів), вступаючи в реакцію з H₂O за температури 200—400 °С, утворює CO₂ та H₂:



Такі жорсткі температурні умови можуть виявитися цілком ординарними для деяких нафтогазоносних басейнів, навіть і на не занадто великих глибинах [Якуцени, 1984].

5. Механорадикальні процеси в розломних зонах. Механорадикальні реакції на поверхні тектонічних розломів є ще одним із можливих джерел вільного водню. Міграції та утворенню водню в розломних зонах присвячені праці [Wakita et al., 1980; Sugisaki et al., 1980; Jones, Pirkle, 1981; Ware et al., 1984; Sato et al., 1986; Su et al., 1992; Zhou et al., 2010 та ін.]. З активними розломами дрібної кори пов'язують низькотемпературні реакції утворення водню [Wakita et al., 1980; Sugisaki et al., 1983; Ware et al., 1984; Ito et al., 1999; Konn et al., 2015]. У працях [Hirose et al., 2011; Truche, Bazarkina, 2019] йдеться про те, що механорадикальні реакції запускаються тертям поверхонь свіжих силікатних мінералів, відслонених в активних розломах.

Механорадикальні реакції, що генерують H₂, також відбуваються на поверхні розломів під час землетрусів [Hirose et al., 2011]. Причому за даними [Wakita et al., 1980] такі реакції більш активно відбуваються на вологих поверхнях розломів. У праці [Hirose et al., 2011] зазначається, що експериментальні дані переконливо вказують на те, що механорадикальне утворення H₂ може відбуватися в багатьох різноманітних тектонічних умовах в результаті

діяльності розломів. При цьому показано, що генерація водню збільшується із посиленням магнітуди землетрусу за ступеневою залежністю. Наведені результати експериментів з високошвидкісного тертя, спрямовані на оцінку обсягів утвореного водню, свідчать, що обсяги H₂ збільшуються із зростанням роботи тертя (тобто з магнітудою землетрусу) і що концентрація водню більше 1,1 моль/кг рідини може бути досягнута в зоні розлому після землетрусів навіть невеликої магнітуди.

За загальними уявленнями після утворення водень може реагувати з окисними елементами — мінералізованими або розчиненими в геологічних флюїдах або дифундувати до поверхні і потрапляти у водні басейни або атмосферу [Truche, Bazarkina, 2019]. Потім цей водень може бути або джерелом енергії для розвитку бактерій [Lin, 2005; Sherwood Lollar et al., 2014], або реагентом для синтезу абіотичних вуглеводнів [McCollom, Seewald, 2013], але рідко, якщо взагалі коли-небудь, як безвуглецеве джерело енергії [Smith, 2005]. Як вже зазначалося, вважається, що його висока рухливість і реакційна здатність за високими, а також за низькими температурами у присутності бактерій запобігає його накопиченню в геологічному середовищі.

Ця точка зору була нещодавно поставлена під сумнів після значних геологічних відкриттів, коли водень утримується в глибоких осадових формаціях, що лежать над внутрішньократонними кристалічними фундаментами. У праці [Truche, Bazarkina, 2019], з посиланням на дослідження [Smith, 2005], повідомляється про широко поширене збагачення воднем у водонасичених глинистих породах при 20 °С в оточенні уранових родовищ Сігар-Лейк (Атабаска, Канада). Виміри термодесорбції показують, що водень збагачений до 500 частин на мільйон (тобто 0,25 моль/кг породи) у цих водонасичених породах за дуже низького загального вмісту органічних речовин (менше 0,5 мас. %). Таке поглинання водню є порівняним і навіть перевищує ємність адсорбованого метану, про яку повідомлялося в інших джерелах

для чистих глинистих мінералів або сланців [Truche, Bazarkina, 2019]. За даними [Truche et al., 2018], від 4 до 17 % водню, генерованого радіолізом води за час існування (1,4 млрд років) родовища уранової руди Сігар-Лейк, було захоплено в навколишніх ореолах глинистих змін. На думку [Truche, Bazarkina, 2019], ці обсяги водню можуть становити близько 500 т. У праці [Truche et al., 2018] уперше засвідчено, що водень адсорбується на поверхні водонасичених глинистих мінералів, які присутні в осадових породах і породах фундаменту. В результаті не можна випускати з уваги процеси сорбції на шаруватих силікатах, оскільки вони можуть чинити важливий вплив на рухливість та стан водню в земній корі.

Родовище водню Буракебугу (Малі).

Так як більшість експертів дотримується думки, що чистий водень у значних обсягах практично ніколи не існує в природі, а перебуває виключно у хімічно зв'язаному стані, відкриття родовища в Малі засвідчило можливість існування на невеликих глибинах великого покладу природного водню. Зараз воно є єдиним достеменно відомим родовищем водню, придатним для експлуатації у промислових обсягах.

Оскільки наявність покладу вільного водню в Малі є винятковим, екстраординарним явищем — унікальною активною водневою системою, аналогів якої більш ніде дотепер не виявлено, доцільно розглянути особливості геологічної та гідрогеологічної будови цього родовища [Prinzhofer et al., 2018]. У 1987 р. на ділянці Буракебугу в 50 км на північний захід від столиці Бамако при бурінні гідрогеологічної свердловини Бугу-1 вдарив струмінь газу, що вміщував 98 % водню. Свердловина розташована в басейні Тамбаура Західно-Африканського кратону, де розкрила мезозойські долеритові сили, які перекриваються неопротеро-зойськими осадовими породами. Сили, за визначенням, є пластободібним інтрузивним тілом, що знаходиться в товщі слабкодислокованих осадових порід [Петрографический..., 1981].

Інтерпретація результатів детальної

сейсморозвідки високої розділювальної здатності в районі свердловини Бугу-1 виявила дві квіткоподібні структури, утворені внаслідок зсувних тектонічних деформацій [Briere et al., 2017]. Передбачається, що саме в них залягають скупчення водню. Свердловина Бугу-1 була заглушена на глибині 112 м через вибух газу в 1987 р. [Prinzhofer et al., 2018]. Тільки у 2011 р. канадська компанія «Petroma» її розконсервувала, щоб використовувати водень для заправки експериментальної електростанції довколишнього селища. До серпня 2018 р. електростанція успішно працювала 2 роки. У цьому ж році в радіусі 25 км навколо неї було спеціально пробурено ще 14 свердловин завглибшки від 105 до 1807,4 м, в яких не зафіксували зменшення припливу водню. За результатами цих досліджень було виявлено велике за площею водневе родовище діаметром до 8 км, що складається як мінімум з п'яти резервуарів водню, розділених долеритовими силами. Поклад водню пов'язаний з долеритовими силами, які в геологічному розрізі чергуються з шарами осадових порід і артезіанськими водними горизонтами, що перешкоджає вертикальній висхідній міграції водню та його витоку [Truche, Bazarkina, 2019].

Присутність слідів надзвичайно нестабільного монооксиду вуглецю CO свідчить про сучасне розвантаження газу разом із водою з гідрогеологічного горизонту, що залягає глибше — у фундаменті, про що свідчить велика кількість радіогенного гелію і аргону в асоціації з глибинним азотом [Русаков, 2020]. У праці [Gaucher, 2020] припускається, що «природний геохімічний реактор» виробляє водень «in situ». Конкретніше механізм генерації водню не розглядався. Вільний водень покладу пов'язують із слідами метану, азоту та гелію [Prinzhofer et al., 2018; Truche, Bazarkina, 2019]. Повідомлення [Petroma..., 2019] містить відомості, що вміст тут метану становить до 2 %.

Сам поклад класифікують як геологічне стратиграфічне скупчення, яке зумовлено перешаруванням долеритових силів та водонесних горизонтів. Наявність суміші газу

і води, діючої з артезіанською активністю, підтверджує наявність рідин під надмірним тиском. Це призводить до утворення виверження двофазного флюїду на поверхні гейзерного типу в багатьох свердловинах. Система «газліфт» і наявність слідів вкрай нестабільного оксиду вуглецю пов'язані з недавнім зарядом водневого газу в резервуари з підземних водоносних горизонтів, що вивергається разом із супутнею водою [Prinzhofer et al., 2018].

Інші джерела підвищеного вмісту водню у масивах гірських порід. Останнім часом у всьому світі активно ведуться пошуки місць з підвищеним вмістом водню. У всіх випадках йдеться не про родовища водню, а про його перевищений вміст над фоновим у складі природніх газів гірської товщі. В праці [Русаков, 2020] з посиланням на огляд [Smith et al., 2005] стисло перераховані основні райони світу, де зафіксована присутність водню, та виокремлено п'ять геологічних середовищ: офіоліти, басейни із стоншеною корою, басейни із значним вмістом калію, осадові басейни в кратонах та серединно-океанічні хребти. Всі вони теоретично вважаються перспективними для видобутку водню. За переліком у праці [Zgonnik et al., 2015] природні умови для водню містять басейни з наявністю вуглеводнів, молоді відклади з ясною органікою, вугільні пласти, зони розломів, екструзивні магматичні тіла, лужні магматичні комплекси, геотермальні поля, кристалічні фундаменти, товщі порід, збагачені калієм, соленосні товщі та ультраосновні породи.

До прикладу, іншим всесвітньовідомим геологічним об'єктом з наявністю вільного водню є комплекс ультраосновних порід офіоліту Оману. Офіолітові комплекси — це великі блоки океанічної кори і мантії, які тектонічно розміщені на периферії континентів. Розмір їх відслонень варіюється від декількох кілометрів у поперечному напрямку до тисяч квадратних кілометрів, а товщина ультраосновних порід може перевищувати 5 км. Офіоліти зустрічаються в усіх фанерозойських гірських поясах та докембрійських зе-

ленокамених поясах [Smith et al., 2005].

У даному випадку йдеться не про родовище водню, а більше про його підвищений вміст у складі природніх газів гірської товщі. Газоподібний водень, пов'язаний з лужними ґрунтовими водами, багатими $\text{Ca}_2+\text{OH}(\text{pH}=10\text{—}12)$, натепер виходить з ультраосновних порід офіоліту Оману. Ізотопні та хімічні дані вказують на те, що водень утворюється внаслідок низькотемпературних окиснювально-відновних реакцій у замкненому середовищі ґрунтових вод. Звичайно це маловідомий процес в гідросфері, але випадково виявляється незвичайними гідрогеологічними умовами в Омані, де атмосферний кисень повністю асимілюється. Передбачається, що генерація водню в мантійних нафтоматеринських породах на глибині та в середовищі на поверхні раннього архею може бути поширенішою, ніж передбачалося досі [Neal, Stanger, 1983].

Детальна характеристика офіолітового комплексу Оману наведена в праці [Русаков, 2020] з посиланням на дослідження [Vacquand et al., 2018].

Офіолітовий комплекс Семаїл (Оман) розташований в горах Омана і є найбільшим відслоненням у світі подібних систем. У цьому місці виходи води та газів на земну поверхню легкодоступні для відбору проб. З тектонічної точки зору офіолітовий комплекс є пластиною ультраосновних та основних порід, яка була насунута у пізньокрейдовий час на осадові океанічні або континентальні породи, що містять грубоуламкові та карбонатні фації. В тріщинах перидотитів розвинені серпентиніти та карбонатні жили. По розломах в офіолітах циркулює вода, яка розвантажується на контактах між мантійними породами та колишніми океанічними породами, що перекривають їх, та уздовж базальної площини насуву офіолітового покриву. Це створює ефективну дренажну мережу, де вода збагачена Ca^{2+} , H_2 та CH_4 . Концентрація водню і метану досягає 87,3 і 16,7 % відповідно.

За хімічним складом видокремлено чотири типи газів. У першому з них пере-

важає водень (61—87,33 %) в комплексі з азотом (9,4—28,5 %) і метаном (0,1—15,4 %). Газ цього типу зустрічається виключно у вигляді бульбашок у струмках, що витікають з ультраосновних порід. Другий тип газів (N_2 - H_2 - CH_4) характеризується вищою концентрацією азоту (45—65 %), який стає домінуючим газом, оскільки частка водню знижується до 25—36 %. Він мало поширений, оскільки зареєстрований тільки в декількох струмках. Концентрація метану більша, ніж у першому типі (5,7—15,7%). У третьому типі газів (N_2) переважає азот (більше 91 %), метану дуже мало (менше 0,01 %), а водень взагалі відсутній. Вони виходять на поверхню у вигляді бульбашок з менш лужної води. Температура води і газів більша, ніж у першому і другому типах, причому вона змінюється від 37,9 до 66 °C. Горизонт води з газом третього типу залягає в основі офіолітового покриву або в осіданнях безпосередньо над ним. Четвертий тип (H_2 - CH_4) представлено переважно воднем та метаном у різних пропорціях. Гази виходять безпосередньо з тріщин порід без наявності води. Азот майже відсутній, причому його концентрація не перевищує 2 %. В усіх чотирьох випадках водень є продуктом окиснення двовалентного заліза мінералів офіолітових порід.

У результаті спільного аналізу отриманої інформації щодо особливостей хімічного та ізотопного складів газів побудовано модель механізмів утворення їх різних типів залежно від геодинамічних станів виходу на поверхню [Русakov, 2020]. Водень продукується в офіолітовому покриві у сильнолужній воді на різних глибинах, що призводить до утворення різноманітних газових виходів залежно від того, які хімічні реакції відбуваються на контактах основних та ультраосновних порід з водою. Коли він генерується у приповерхневих водах, відбувається міграція вгору та вихід з гірських порід у складі газів першого типу. Водень, утворений у глибшому горизонті, може входити в газів першого, третього або четвертого типів. В останньому випадку він виходить на поверхню як суміш водню і метану. Виходи газів тре-

тього типу генеруються, коли в осіданнях у процесі вертикальної міграції збагачені азотом глибинні флюїди слабо реагують на води, збагачені воднем. Численні інші просочування, як зазначено у праці [Gaucher, 2020], саме абіотичних газів, більшість з яких пов'язані з офіолітовими провінціями, описані в літературі з різних місць по всьому світу, включаючи Туреччину, Оман, Японію, Філіппіни, Нову Зеландію, Нову Каледонію, Грецію, Португалію, Іспанію, Італію, Боснію, США (Каліфорнія) і Канаду. У змішаному газі, що вивільняється в цих місцях, водню зазвичай менше, ніж метану [Etiope et al., 2016]. Повідомляють про три ділянки з помітною концентрацією водню (понад 2600 часток на мільйон, або 0,26 % в газовій фазі) в Ронде (Іспанія), Таблелендс (Канада) та Хаппо (Японія). [Monnin et al., 2014] вказують на більш ніж 20 % водню з вихідного отвору затоки Прони (Нова Каледонія). Автори праці [Boulart et al., 2013] повідомляють про вміст до 12 % водню в блакитних басейнах Омана і до 1 % водню в надлужних джерелах масиву Вольтри (Італія).

У праці [Truche, Bazarkina, 2019] зазначається, що коротка історія перших відкриттів природних джерел водню з використанням виявлених ультраосновних порід (Оман, Філіппіни, Туреччина, Лігурія — Італія, Нова Каледонія) як пошукового орієнтиру і пов'язаних з ними механізмів генерації привела до парадигми, згідно з якою тільки гідротермальні зміни олівінових ультраосновних порід можуть утворювати значну кількість водню. Проте деякі геологічні спостереження припускають альтернативні процеси серпентинізації олівіну для генерації водню.

По-перше, водень є основним газовим компонентом (до 30 %), захопленим в утвореннях евапоритів і, зокрема, в сольових відкладах, що містять значну кількість карналіту та інших гідратованих солей калію [Smetannikov, 2011]. Цей водень може мати декілька джерел: (I) утворення під час раннього біорозкладання органічної речовини, (II) радіоліз води через підвищену концентрацію ^{40}K і ^{87}Rb та (III) екзогенні

джерела з наступною міграцією в евапоритові утворення.

По-друге, вугілля може бути особливо збагачене воднем. Зокрема вміст водню у вугільних газах колишнього Радянського Союзу коливається від 2,9 до 40 % [Levshounova, 1983; 1991]. Водень, що утворюється на ранній стадії дозрівання органічної речовини, може залишатися захопленим або адсорбованим у мікропорах вугілля, як і у випадку з метаном.

По-третє, водень особливо збагачений лужними інтрузивними породами, такими як плутони Ловозеро, Хібіни (Кольський півострів, Росія), Ілімаусак (Гренландія) та Стрейндж-Лейк (Канада) [Potter et al., 2013]. Флюїдні включення можуть містити до 40 % водню, а Кольська надглибока свердловина відома своїм досить високим рівнем виділення водню. За результатами газометрії Кольської свердловини виявлено суттєве зростання частки водню в газових сумішах, починаючи з 8500 м. Максимальний вміст водню становив від 5 до 30 м³ на 1 м³ вибуреної гірської породи при фоновому значенні вмісту водню 1,0 м³/м³. Зазначено, що в інтервалах 8900—9150, 9400—9500, 9900—10500 м спостерігаються синхронні сплески гелію, азоту, водню, метану, важких вуглеводнів [Кольская..., 1984].

Просочування водню було виявлене в субциркулярних западинах, розташованих у внутрішньократонних басейнах і, як зазначається у праці [Truche, Bazarkina, 2019], без чіткого зв'язку з ультраосновними комплексами, такими як Східноєвропейський кратон в Росії [Ларин, 2015], Атлантична прибережна рівнина в Північній Кароліні, США [Zgonnik et al., 2015]. До цього переліку, тобто без доведеного зв'язку з ультраосновними комплексами, автори праці [Truche, Bazarkina, 2019] відносять і басейн Таудені в Малі. Природа джерел активно дискутується. Зрозуміло, що серпентинізація олівіну — не єдиний процес, здатний викликати утворення молекулярного водню. Бактерійна ферментація, радіоліз води та гідротермальні зміни інших Fe (II)-вміщуючих мінералів,

таких як амфібол, слюда, хлорит або сидерит, ймовірно можуть відігравати цю роль [Truche, Bazarkina, 2019].

Витоки водню спостерігаються в стародавніх кратонах, у тому числі США, Бразилії, Південній Африці, Росії та Фінляндії [Larin et al., 2015; Zgonnik et al., 2015; Prinzhofer et al., 2018; Truche, Bazarkina, 2019; Gaucher, 2020]. У деяких випадках утворюються субциркулярні западини, які можуть виділяти значні обсяги водню [Gaucher, 2020]. За даними [Larin et al., 2014; 2015] обсяги досягають 21 000—27 000 м³ на добу з однієї кругової структури діаметром 1 км, що розташована в російській частині Європейського кратону. Походження водню в цих випадках залишається нез'ясованим, але на погляд авторів праці [Gaucher, 2020] може бути пов'язане як із серпентинізацією глибоко похованих ультраосновних порід, так і з радіолізом води або окисненням Fe (II)-вміщуючих мінералів (таких як сидерит, біотит або амфібол).

Латеральна дегазація на континентах виразно виявляється за кільцевими структурами на знімках із космосу та визначається кільцевим відбілюванням ґрунтів, знищенням лісів, кільцевими озерами та болотами, осіданнями ґрунту, кільцевими вибухами, пришвидшеними процесами карстоутворення.

Ще одним відомим регіоном з міграцією природного водню з глибинних джерел та підвищенням вмістом водню у поверхневих гірських породах є басейн Сан-Франциско (Бразилія). Геофізичні дані свідчать, що цей внутрішньократонний басейн характеризується відносно високим геотермічним градієнтом, глибокими розломами, що окреслюють структуру горсту і грабену та впливають на всю осадову товщу, архейськими і палеопротерозойськими фундаментами, збагаченими радіогенними елементами, наявністю основних та ультраосновних порід та можливим карстовим резервуаром, розташованим на 400 м нижче денної поверхні [Donzé et al., 2020]. Тут водневий газ надходить з невеликих топографічних западин круглої форми, без рослинності, і в одному з них зареєстрована

но вміст водню у діапазоні концентрацій від 50 до 80 % [Prinzhofer et al., 2019; Cathles, Prinzhofer, 2020]. За даними [Flude et al., 2019], у районі басейну Сан-Франциско також зафіксували до 20 % вмісту водню, в основному у супроводі азоту та декількох відсотків метану, в газовій суміші з устя розвідувальних свердловин і виходів природного газу.

За даними [Donzé et al., 2020], витік водню супроводжується гелієм, ізотопи якого виявляють сильну корову сигнатуру. Високий геотермічний градієнт може бути пов'язаний з тонкою літосферою, збагаченою радіогенними елементами, що також може сприяти масовому процесу радіолізу води на глибині, вивільнюючи значну кількість водню. Як альтернатива, у фундаменті також задокументовані ультраосновні породи, які могли утворювати водень під час серпентинізації. Сейсмічні профілі показують, що розломи, помітні на поверхні, глибоко укорінюються у фундаменті і можуть відводити флюїди зі значних глибин на невеликі глибини за короткий проміжок часу. Карбонатні резервуари в межах групи Бамбуї, яка формує основну частину осадових шарів, перетинаються системою розломів і можуть відігравати роль тимчасових зон накопичення вільного водню. Утворення воронкоподібних розташованих на глибинах до 400 м, шляхом хімічного розчинення може пояснити наявність субкругових западин, помітних на поверхні. Ці воронки можуть контролювати міграцію газу з резервуарів тимчасового зберігання у верхньому шарі формації Бамбуї на поверхню. Потіки водню, що покидають ці структури, розглядаються через призму моделі виробництва водню в докембрійській континентальній корі [Donzé et al., 2020]. Автори зазначеної праці розглядають утворення водню комплексом чинників — внаслідок реакцій серпентинізації, радіолізу, гідратації та глибинного походження.

Є інформація про наявність широко поширених скупчень природного водню на невеликих глибинах. У праці [Zgonnik et al., 2015] зазначаються великі області, де

природний водень був виявлений у надрах на глибині близько 100 м (район затоки Кароліна, США). Дослідження ґрунтових газів було проведене в Північній Кароліні в морфологічних депресіях під загальною назвою «Кароліна» та навколишніх затоках. Цей тип депресій спостерігається на атлантичних прибережних рівнинах США, але питання їх походження залишається відкритим. У дослідженні [Zgonnik et al., 2015] зазначається, що навколо цих заток були виявлені значні концентрації молекулярного водню. Результати цих досліджень припускають, що еліптичні западини, відомі як затоки Кароліни, є поверхневим віддзеркаленням шляхів підтоку для газоподібного водню, що рухається з глибини на поверхню.

Можливі механізми утворення, транспортування, а також геологічний контроль шляхів міграції флюїдів дискутуються з посиланням на гіпотезу про те, що затоки Кароліни є результатом локальних обвалень, викликаних зміною гірських порід уздовж глибоких шляхів міграції водню до поверхні. Зазначається, що сучасні просочування водню порівняні з аналогічними структурами, які спостерігалися раніше на Східноєвропейській платформі. За оцінками [Zgonnik et al., 2015], добова витрата водню за деякими з цих об'єктів є досить високою — до 3000—4400 м³/км². Цей молекулярний водень ймовірно походить з геохімічних процесів, що відбуваються під осадовою товщею, і мігрує до поверхні. На думку авторів праці [Zgonnik, 2015], якщо такі міграційні шляхи водню існують, можливо, що цей потік спричиняє взаємодії газу і породи, утворюючи неглибокі проходи. Ці шляхи можуть зв'язувати потоки газоподібного водню з формацією поверхневих топографічних аномалій, відповідних заток Кароліни, і цей процес може сприяти активному та постійному їх розвитку на сьогодні.

Таким чином, нові спостереження внутрішньократонних просочувань та скупчень водню без достеменного генетичного зв'язку з ультраосновними формаціями ставлять під сумнів сучасне розуміння ви-

робництва і частку водню в корі, на чому наголошується у працях [Larin et al., 2015; Zgonnik et al., 2015; Prinzhofer et al., 2018; Truche, Bazarkina, 2019].

Витоки водню та викиди газу-водню у гідротермальних жерлах також відбуваються уздовж серединно-океанічних хребтів, що зафіксовано дослідженнями на Східнотихоокеанському та Серединно-Атлантичному хребтах [Welhan, Craig, 1979; Charlou, Donval, 1993; Bogdanov et al., 1995]. Один із таких випадків — це відома гідротермальна система Лост-Сіті, що знаходиться не безпосередньо на хребті, а неподалік від трансформного розлому Атлантида, що в 15 км на захід від Серединно-Атлантичного хребта [Proskurowski et al., 2008]. На думку [Gaucher, 2020], серпентинізація є основною реакцією, що пояснює підвищені концентрації водню в таких гідротермальних флюїдах.

У праці [Konon et al., 2015] зазначається, що і водень, і метан постійно виділяються у великих обсягах в гідротермальних флюїдах, які виходять з гідротермальних полів ультраосновних порід, виявлених уздовж Серединно-Атлантичного хребта. Враховуючи величезну кількість цих відкритих або передбачуваних полів, гідротермальні потоки є значним вкладом водню та метану в океан. Хоча є докази їх абіогенного походження за результатами стабільних ізотопів вуглецю та водню, лабораторних експериментів і термодинамічних даних, а ні їх походження, а ні шляхи реакцій, що генерують ці гази, ще повною мірою не з'ясовані. Із реальних даних достеменно невідомо їх походження та механізм утворення. Оскільки хемолітотрофні мікробні співтовариства зазвичай колонізують гідротермальні джерела, біогенні та термогенні процеси, ймовірно, вносять внесок у виробництво водню, метану та інших органічних сполук. Можливо існує консенсус щодо змішаного походження (як джерел, так і процесів), що узгоджується з неоднозначною природою ізотопних даних. Але залишається відкрите питання, в яких саме пропорціях [Konon et al., 2015].

Таким чином, можна зробити висно-

вок, що на даний час немає глибокого розуміння водневої системи від першоджерела до міграції та акумуляції, вичерпного переліку всього комплексу геологічних умов її існування. Але можливий процес утворення скупчень водню у надрах в цілому можна порівняти з добре вивченим утворенням покладів вуглеводнів. Передбачається, що для виробництва водню має бути: 1) джерело, наприклад, багате U та Fe; 2) порода-колектор та 3) геологічна пастка. Дослідження показують, що в Малі водень утворюється в глибинних материнських породах архейського віку. У цій конкретній системі водень потім уловлюється і накопичується у 5 резервуарах, перекритих 5 потоками застиглої лави [Milner, 2020].

Незалежно від генезису водню (існування надглибинного первинного водню чи вторинного водню, що формується переважно в земній корі і верхній мантії), доцільно прийняти головні складові вуглеводневих систем, які поєднують три ключові елементи — материнську породу, колектор, пастку. Концепції, що існують у нафтогазовій промисловості, можуть бути адаптовані у новому водневому секторі.

Хоча з огляду на особливості водневої сировини головними чинниками формування скупчень є в першу чергу наявність колектору-резервуару та покришки. При цьому важливо наголосити, що породи покришки для утримання вільного водню мають відповідати, на відміну від звичайних традиційних порід-екранів (флюїдоупорів) вуглеводневих покладів, ще низькі додаткових вимог. Породи покришки для утримання водневого скупчення мають бути не лише непроникними чи низькопроникними, але, і зважаючи на високу хімічну реакційну здатність водню, хімічно неактивними, тобто хімічно нейтральними відносно водню.

Якщо поєднати три ключових елементи, що складають вуглеводневу систему, то доцільно прийняти трибічну концепцію «материнська порода, резервуар і пастка» при пошуках природного водню та абіотичних газів. Деякі важливі частини системи природного водню вже відомі. Вже виділено

три основні типи материнських порід; ультраосновні породи; кратони, багаті залізом та збагачені ураном породи. Для перших двох джерел утворення водню пов'язане з окисненням Fe (II) водою. Для третього джерела утворення водню пов'язане з радіолізом води під дією природної радіоактивності. Перетворення водню на абіотичний метан може відбуватися за деяких обставин за допомогою реакцій Сабат'є або Фішера-Тропша [Reeves, Fiebig, 2020]. За думкою [Gaucher, 2020], це означає, що виявлення абіотичного метану може бути корисним індикатором присутності природного водню. Праця [Konn et al., 2015] також містить відомості про значний спільний витік метану та водню у гідротермальних флюїдах з гідротермальних полів ультраосновних порід, що розвантажуються в океан уздовж Серединно-Атлантичного хребта.

Згідно з гідрогеобіогенномантією парадигмою авторів праці [Багрій та ін., 2019], запаси водню і вуглецю в мантії в зонах контакту постійно поповнюються з верхніх оболонок Землі в умовах кругообігу речовини внаслідок геодинамічних процесів, а в результаті синтезу в мантійних товщах створюються газоенергетичні компоненти — спектр вуглеводнів, водень та їх скупчення. Тобто тут також йдеться про можливість спільного знаходження водню та вуглеводнів у літосфері.

Деякі науковці дотримуються іншої думки щодо спільного співіснування водню та метану. Зокрема у праці [Шестопапов, 2020] зазначається, що поклади водню можуть формуватися за межами родовищ вуглеводнів, оскільки водень витрачається на утворення метану та його гомологів. Хоча і наголошується, що виявлення родовищ вуглеводнів та водню доцільно вирішувати як єдину комплексну задачу, за принципом: де є вуглеводні, там нема водню. На думку [Шестопапов, 2020], цей оцінюваний водень вже значною мірою витрачається на формування, підтримку та можливе сучасне збільшення запасів вуглеводнів у басейні. Перспективними можуть виявитися лише ті його частини,

які у зв'язку з відсутністю активного вуглецю та інших причин залишилися не задіяними в утворенні вуглеводнів.

Ймовірно обидві точки зору щодо співіснування метану та водню доречні, що зумовлено різноманітними процесами їх природного генезису. Якщо джерело походження є спільним, наприклад біогенним, то в складі газів породних масивів можуть бути присутніми як метан, так і водень. У тих випадках, коли водень разом з вуглецем є будівельним матеріалом для утворення метану, кількість водню буде обмежена або він буде зовсім відсутнім.

Ще одним індикатором наявності водню у надрах може бути гелій. На думку авторів праці [Багрій та ін., 2019], проблема водню генетично кореспондується з гелієвою проблематикою. Згідно з їх концепцією [Багрій та ін., 2019], газ йде з надглибинних структур мантії в результаті синтезу водометанових біогенноокисних субстратів. Разом із гелієм з глибин планети піднімається водень, де він, як вуглеводні та гелій, може концентруватися, створюючи промислові скупчення. Згідно з їх гіпотезою, вуглеводні та їх складові, в тому числі водень, за своєю природою — продукти відновлюваного замкнутого глобального кругообігу біогенномантійних процесів від O, H, C до широкого спектра геохімічних елементів у шарі Гутенберга, що включають мантійні компоненти U, Ra, He, Fe і багато інших, а також S та інші складові геохімічних процесів [Багрій та ін., 2019].

Про генетичний зв'язок між воднем, утвореним у процесі радіоліза, та радіогенним гелієм свідчать автори праці [Parnell, Blamey, 2017]. Як вже зазначалося у праці [Donze et al., 2020], витік водню супроводжується гелієм, ізотопи якого виявляють потужну корову сигнатуру. Щодо зв'язку гелія та водню у земних надрах йдеться також у праці [Якуцени, 1984].

Як потенційні показники на наявність водню визначені [Donze et al., 2020] також породи, збагачені ураном, торієм, калієм та, окрім гелію, ще радієм та радоном.

Потенційні материнські породи для водню наведені в праці [Truche, Bazarkina,

2019]. Це можуть бути ультраосновні породи або лужні граніти. Ці утворення час-то відповідають офіолітовим швам або перидотітовим масивам, затиснутим під час орогенних фаз. Присутність архейських зеленокам'яних поясів, що містять ультраосновні породи, може також представляти відмінні зони утворення водню або за допомогою серпентинізації, або радіолізу води. Є також внутрішньократонні зони, в яких можуть спостерігатися значні витоки водню [Larin et al., 2015; Zgonnik et al., 2015; Prinzhofer et al., 2018; Truche, Bazarkina, 2019], без чіткого зв'язку з ультраосновними породами. У цих останніх випадках можна передбачити гідротермальні зміни інших Fe(II)-вміщуючих мінералів, таких як амфібол, слюда, хлорит. Можливими надійними покриттями (екранами)-флюїдоупорами можуть бути щільні магматичні та метаморфічні породи. У межах України цю функцію можуть виконувати потужні сольові відклади. На таку можливість, коли пласти солі можуть ізолювати докембрійські резервуари, вказує [Гордиенко, 2019]. У деяких випадках розсіянню природних газів з ущільнених формацій можуть перешкоджати водонасичені колектори [Якуцени, 1984].

Також важливо розглянути можливі шляхи міграції водню, особливо з погляду на його глибинний генезис. Як слушно зауважує [Шестопапов, 2020], це можуть бути зони розломів, які можуть забезпечувати висхідне транспортування значних обсягів водню відповідно до будь-якої групи гіпотез щодо його походження. Це мають бути потужні глибинні розломи, до яких тяжіють відповідні резервуари для проміжного накопичення водню, що перекриваються слабопроникними пластами, здатними уповільнити висхідну дегазацію водню [Шестопапов, 2020]. У цій же праці [Шестопапов, 2020] зроблено припущення, що у разі стабільного надходження та виробництва водню відбір його може здійснюватися безпосередньо з транспортної системи, тобто з розламаної зони, але це, мабуть, можливо лише за стабільного надходження та значних витрат водню, і ро-

битися важливе зауваження, що в умовах України (території з помірною активізацією геолого-геофізичних процесів) може виявитися нереалістичним. Також варти ми уваги є глибоко укорінені у фундаменті розломи, такі як горстові та грабеніві структури [Truche, Bazarkina, 2019; Donze et al., 2020].

Згідно з [Truche, Bazarkina, 2019], потрібні нові експериментальні дані та моделі реактивного переносу для дослідження міграції та зберігання водню в глибоких геологічних середовищах. Фундаментальні дані, такі як розчинність водню, розподіл пари та рідини або адсорбція мінералів у геологічно значущих умовах, все ще відсутні. Механізм захоплення водню може ґрунтуватися на поєднанні як адсорбційних властивостей водню, так і низької розчинності, що можуть діяти спільно як непроникний бар'єр. Будь-яка спроба моделювання поведінки водню в глибоких геологічних середовищах буде помилковою у відсутності кількісних даних щодо цих двох ключових процесів [Truche, Bazarkina, 2019].

Висновки. 1. Пошуком водню, як самостійною корисною копалиною у земних надрах, протягом минулого часу системно не займалися. Під час ведення випробувальних робіт водень зазвичай залишався поза увагою та контролем дослідників-пошуковиків. Його наявність, тим більш кількісний вміст, у гірських породах та підземних водах цілеспрямовано не визначалися та не досліджувалися. Тому достеменні пошукові геологічні критерії для пошуку та виявлення скупчень вільного водню натеper відсутні.

2. Водень є надто рухливим (мобільним) та хімічно активним елементом, тому його наявність у вільному стані у великих обсягах у вигляді скупчень промислового значення в природних умовах є вельми проблематичною. Активізація пошуків скупчень вільного водню природного походження потребує нових наукових знань щодо реакційної здатності молекули водню, можливості його хімічного та біологічного споживання у геологічному середовищі.

3. На даний час відомим у світі є лише одне природне родовище геологічного водню (практично чистого — вміст 98 %) Буракебугу в Малі, яке за своєю сутністю та природою є унікальним. Воно особливе та виняткове за геологічно-гідрогеологічною та геохімічною будовою. Це геологічне стратиграфічне скупчення є системою резервуарів і пасток з надлишковим тиском флюїдів (вода плюс водень), утворене перешаруванням долеритових силів та принаймні 5 проникних водоносних горизонтів. Причому питання генезису водню на цьому родовищі не є достеменно та остаточно з'ясованим.

4. Проаналізовано всі відомі можливі шляхи генезису вільного водню у природних умовах. Геологічно контрольовані джерела природного водню можуть бути згруповані згідно з основними процесами: 1) водні процеси гідролізу (декілька процесів, які включають окиснення залізних мінералів, радіоліз, катаклаз та метаморфізм; 2) розпад органічної речовини (у тому числі термічне дозрівання); 3) розкладання водневовмісних сполук (зокрема метану і/або аміаку при метаморфізмі); 4) глибока дегазація надр Землі.

Варто зауважити, що генерація або вивільнення та подальша міграція водню у земній корі автоматично не означає можливості його накопичення та формування скупчень у геологічному середовищі, тим більш промислового значення. Продукування молекулярного водню не обов'язково має вести до формування скупчень у земній корі — великі об'єми вільного водню, утвореного у земних надрах, згодом дегазуються в атмосферу.

5. Проаналізовано можливі місця знаходження вільного водню у геологічному середовищі. Природні умови для підвищеного вмісту водню містять басейни з наявністю вуглеводнів, молоді відклади з рясною органікою, вугільні пласти, зони тектонічних розломів, екструзивні магматичні тіла, лужні магматичні комплекси, геотермальні поля, кристалічні фундаменти, товщі порід, збагачені калієм, соленосні товщі та ультраосновні породи. Залиша-

ється нез'ясованим питання, чи є водень глибинного походження підтоком.

6. На сьогодні немає глибокого розуміння існування водневої системи від джерела походження до можливого формування скупчень. На даний час окрім націлювання на офіолітові масиви або округлі структури в плоскій осадовій місцевості, що перебиває кратонні фундаменти, та глибинні розломи переважно мантійного закладання, які розташовані в зонах сучасної активізації, нема конкретних критеріїв для спрямування і ведення пошукових та тим паче розвідувальних робіт.

7. Геологічні пошуки та можлива подальша розвідка водневих скупчень потребують поєднання методів та даних, що застосовуються для традиційних пошуків вуглеводневих покладів — звичайних родовищ нафти та газу (материнські породи, резервуар, покришка) у сполученні з урахуванням особливостей вільного водню, зокрема рухливості та реакційної здатності його молекули. Незалежно від генезису водню, з огляду на його особливості, головні пошукові критерії мають орієнтуватись в першу чергу на шляхи його міграції та наявність колектору та покришки. Такий підхід максимально поєднує конкуруючі між собою, з точки зору генезису водню, гіпотези. Для цього потрібні геологічна структура з відповідним резервуаром та флюїдоупор (покришка), яка на відміну від флюїдоупорів у звичайному сенсі має бути не тільки непроникною, а й ще хімічно нейтральною відносно водню.

8. Для вирішення проблеми пошуків придатного до видобутку природного вільного водню в Україні необхідно проведення попередніх науково-дослідних проектів, які поєднують геологію, геофізику, гідрогеологію, геохімію та геомеханіку. На першій стадії проекти мають бути спрямовані на вибір перспективних ділянок, зокрема у зонах потужних глибинних розломів, які можуть містити природні системи ємностей з покращеними фільтраційно-ємнісними властивостями під непроникними, хімічно нейтральними відносно водню покришок, що здатні

перешкоджати висхідному потоку глибинних газів. Такими покривками можуть бути, передусім, потужні відклади девонської солі. На наступній стадії необхідно проведення геофізичних робіт для підтвердження наявності потенційних резервуарів на великих глибинах. У випадку позитивних результатів завершальна стадія має передбачати буріння глибоких розвідувальних свердловин у зони розуцільнення. Такий проєкт має бути комплексним, тобто передбачати проведення спільних пошукових робіт з огляду на ймовірність виявлення окрім водню покладів вуглеводнів, оскільки реалізація подібного проєкту не виключає відкриття скупчень інших газів за рахунок накопичення внаслідок

підтоку з глибоких верств земної кори.

9. Обґрунтування і подальші дослідження оцінки перспектив виявлення промислових скупчень надглибинного та вторинного геологічного водню в земних надрах спрямовані на вирішення воднево-енергетичних та екологічних проблем сучасності, актуальні і мають чітко виражену інноваційну складову, важливу для модернізації української економіки та її сталого соціально-економічного розвитку. За позитивним результатом це може стати значним кроком науково-технічного прогресу як у сенсі розвитку геологічної науки, так і суттєвого матеріального зиску для народно-господарчого комплексу держави.

Список літератури

- Багрій І.Д., Гожик П.Ф., Павлюк М.І., Забулотов Ю.Л., Рудько Г.І., Мальчевський І.А., Респкін О.О., Кузьменко С.О. Обґрунтування пошукової технології водневих скупчень та геодинамічних явищ (нафтогазоносні регіони, шахтні поля). Київ: Фоліант, 2019. 96 с.
- Белов С.В. Водородная дегазация планеты: анализ вулканических структур. *Око планеты*. 2011. Режим доступа: <https://oko-pla.net.su/phenomen/phenomence/93242-vodorodnaya-degazaciya-planety-analiz-vulkanicheskih-struktur.html>.
- Гордиенко В.В. О водородной дегазации в зонах современной активизации Украины. *Геофиз. журн.* 2019. Т. 41. № 5. С. 115—127. <https://doi.org/10.24028/gzh.0203-3100.v41i5.2019.183617>.
- Кольская сверхглубокая. Исследование глубинного строения континентальной коры с помощью бурения Кольской сверхглубокой скважины. Ред. Е.А. Козловский. Москва: Недра, 1984. 490 с.
- Мойсишин В.М., Наумко І.М., Пилипець В.І., Радченко В.В., Халімендіков Є.М., Кожушок О.Д., Зінченко С.А., Шевелєв Л.В., Юшков Є.О. Турчин В.А. Комплексне освоєння газовугільних родовищ на основі потокових технологій буріння свердловин. Київ: Наук. думка, 2013. 310 с.
- Кривицкий В.А. Парадоксы трансмутации и развитие Земли. Неочевидные доказательства. Москва: Академика, 2016. 239 с.
- Ларин В.Н. Гипотеза изначально гидридной Земли. Москва: Недра, 1980. 216 с.
- Ларин В.Н. Наша Земля (происхождение, состав, строение и развитие изначально гидридной Земли). Москва: Агар, 2005. 247 с.
- Маракушев А.А. Происхождение Земли и природа ее эндогенной активности. Москва: Наука, 1999. 253 с.
- Петрографический словарь. Ред. В.П. Петрова, О.А. Богатикова, Р.П. Петрова. Москва: Недра, 1981. 496 с.
- Портнов А.В. Вулканы — месторождения водорода. *Промышленные ведомости*. 2010. № 10—12. Режим доступа: <https://www.promved.ru/articles/article.phtml?id=2015>.
- Русаков О.М. Глобальная инвентаризация измерений концентрации свободного и растворенного в подземных водах молекулярного водорода в земной коре суши. *Геофиз. журн.* 2020. Т. 42. № 6. С. 59—99. <https://doi.org/10.24028/gzh.0203-3100.v42i6.2020.222284>.
- Семенов Н.П. Кислородно-водородная модель Земли. Киев: Наук. думка, 1990. 240 с.
- Скляров А.Ю. Сенсационная история Земли. Москва: Вече, 2012. 256 с.

- Шестопалов В.М. О геологическом водороде. *Геофиз. журн.* 2020. Т. 42. № 6. С. 3—35. <https://doi.org/10.24028/gzh.0203-3100.v42i6.2020>.
- 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.
- Шестопалов В.М., Макаренко А.Н. О некоторых результатах исследований, развивающих идею В.И. Вернадского о «газовом дыхании» Земли. *Геолог. журн.* 2013. № 3. С. 7—25.
- 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.
- Якуцени В.П. Интенсивное газонакопление в недрах. Ленинград: Наука, 1984. 124 с.
- Allen, D.E., & Seyfried, W.E. (2003). Compositional controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges: an experimental study at 400 °C, 500 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 1531—1542. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01173-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01173-0).
- Andreani, M., Muñoz, M., Marcaillou, C., & Delacour, A. (2013). μ XANES study of iron redox state in serpentinite during oceanic serpentinitization. *Lithos*, 178, 70—83. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.04.008>.
- Bogdanov, Y.A. et al. (1995). A study of the hydrothermal field at 14°45'N on the Mid-Atlantic Ridge using the MIR submersibles. *BRIDGE Newsletter*, 9, 9—13.
- 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, 143—156. <https://doi.org/10.4454/phioliti.v38i2.423>.
- Brazelton, W.J., Nelson, B., & Schrenk, M.O. (2012). Metagenomic evidence for H₂ oxidation and H₂ production by serpentinite-hosted subsurface microbial communities. *Front Microbiol*, 2. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2011.00268>.
- 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.
- Conrad, R., & Seiler, W. (1981). Decomposition of atmospheric hydrogen by soil microorganisms and soil enzymes. *Soil Biology and Biochemistry*, 13, 43—49. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(81\)90101-2](https://doi.org/10.1016/0038-0717(81)90101-2).
- Cathles, L., & Prinzhofer, A. (2020). What Pulsating H₂ Emissions Suggest about the H₂ Resource in the São Francisco Basin of Brazil. *Geosciences*, 10, 149. <https://doi.org/10.3390/geosciences10040149>.
- Charlou, J-L., & Donval, J-P. (1993). Hydrothermal methane venting between 12°N and 26°N along the Mid-Atlantic Ridge. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 98(B6), 9625—9642. <https://doi.org/10.1029/92JB02047>.
- Christie, D.M., Carmichael, S.E., & Langmuir, C.H. (1986). Oxidation states of mid-ocean ridge basalt glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, 79, 397—411. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(86\)90195-0](https://doi.org/10.1016/0012-821X(86)90195-0).
- Deyg, R., Kishore, K., Moorthy, P.N., et al. (1990). *Water radiolysis at high temperatures and pressures*. Bombay: Bhabha Atomic Research Centre, 27 p.
- Dixon, J.E., Stolper, E.M., & Holloway, J.R. (1995). An experimental study of water and carbon dioxide in mid-ocean ridge basaltic liquids. Part I: calibration and solubility models. *Journal of Petrology*, 36, 1607—1631. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.petrology.a037267>.
- Donzé, F.V., Truche, L., Namin, P.S., Lefeuvre, N., & Bazarkina, E.F. (2020). Migration of Natural Hydrogen from Deep-Seated Sources in the São Francisco Basin, Brazil. *Geosciences*, 10, 346. <https://doi.org/10.3390/geosciences10090346>.
- Evans, B.W., Hattori, K., & Baronnet, A. (2013). Serpentinite: what, why, where? *Elements*, 9, 99—106. <https://doi.org/10.2113/gselements.9.2.99>.
- Etiopie, G., & Schoell, M. (2014). Abiotic gas: atypical but not rare. *Elements*, 10, 291—296. <https://doi.org/10.2113/gselements.10.4.291>.
- Etiopie, G., Vadillo, I., Whitar, M.J., Marques, J.M., Carreira, P.M., Tiago, I., Benavente, J.,

- Jiménez, P., & Urresti, B. (2016). Abiotic methane seepage in the Ronda peridotite massif, southern Spain. *Applied Geochemistry*, 66, 101—113. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.12.001>.
- Flude, S., Warr, O., Magalhães, N. Bordmann, V., Fleury, J.M., Reis, H.L.S., Trindade, R.I., Hillegonds, D., Sherwood Lollar, B., & Ballentine, C.J. (2019). *Deep crustal source for hydrogen and helium gases in the São Francisco Basin, Minas Gerais, Brazil*. AGUFM 2019, EP51D-2111.
- Foustoukos, D.I., Savov, I.P., & Janecky, D.R. (2008). Chemical and isotopic constraints on water/rock interactions at the Lost City hydrothermal field, 30 N Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 5457—5474. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.07.035>.
- Gaucher, E.C. (2020). New Perspectives in the Industrial Exploration for Native Hydrogen. Retrieved from <http://elementsmagazine.org/2020/02/01/new-perspectives-in-the-industrial-exploration-for-native-hydrogen/>.
- Gilat, A.L., & Vol, A. (2012). Degassing of primordial hydrogen and helium as the major energy source for internal terrestrial processes. *Geoscience Frontiers*, 3(6), 911—921. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2012.03.009>.
- Gilat, A.L., & Vol, A. (2005). Primordial hydrogen-helium degassing, an overlooked major energy source for internal terrestrial processes. *HAIT Journal of Science and Engineering B*, 2(1-2), 125—167.
- Hirose, T., Kawagucci, S., & Suzuki, K. (2011). Mechanoradical H₂ generation during simulated faulting: Implications for an earthquake-driven subsurface biosphere. *Geophysical Research Letters*, 38, L17303. <https://doi.org/10.1029/2011GL048850>.
- Holloway, J.R., & O'Day, P. (1999). Hydrogen flux at MORs: potential for primary biologic production in seafloor hydrothermal systems. *Eos*, 80(46), F83.
- Holloway, J.R., & O'Day, P. (2000). Production of CO₂ and H₂ by diiking-eruptive events at mid-ocean ridges: implications for abiotic organic synthesis and global geochemical cycling. *International Geology Review*, 42, 673—683. <https://doi.org/10.1080/00206810009465105>.
- Holm, N.G., Oze, C., Mousis, O., Waite, J.H., & Guilbert-Lepoutre, A. (2015). Serpentinization and the formation of H₂ and CH₄ on celestial bodies (planets, moons, comets). *Astrobiology*, 15(7), 587—600. <https://doi.org/10.1089/ast.2014.1188>.
- Horning, G., Sohn, R.A., Canales, J.P., & Dunn, R.A. (2018). Local seismicity of the rainbow massif on the Mid-Atlantic Ridge. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 123, 1615—1630. <https://doi.org/10.1002/2017JB015288>.
- Huang, R., Lin, C., Sun, W., Ding, X., Zhan, W., & Zhu, J. (2017). The production of iron oxide during peridotite serpentinization: Influence of pyroxene. *Geoscience Frontiers*, 8(6), 1311—1321. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2017.01.001>.
- Ikuta, D., Ohtani, E., Sano-Furakawa, A., Shibazaki, Y., Terasaki, H., Yuan, L., & Hattori, T. (2019). Interstitial hydrogen atoms in face-centered cubic iron in the Earth's core. *Scientific Reports*, 9, 7108. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43601-z>.
- Isaev, E.I., Skorodumova, N.V., Ahuja, R., Vekilov, Yu.K., & Johansson, B. (2007). Dynamic stability of Fe-Hin the Earth's mantle and core regions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 104(22), 9168—9171. <https://doi.org/10.1073/pnas.0609701104>.
- Ito, T., Nagamine, K., Yamamoto, K., Adacht, M., & Kawabe, I. (1999). Preseismic hydrogen gas anomalies caused by stress-corrosion process preceding earthquakes. *Geophysical Research Letters*, 26, 13—17. <https://doi.org/10.1029/1999GL900407>.
- Javoy, M., & Pineau, F. (1991). The volatile record of a «popping» rock from the Mid-Atlantic Ridge at 148 N: chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles. *Earth and Planetary Science Letters*, 107, 598—611. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(91\)90104-P](https://doi.org/10.1016/0012-821X(91)90104-P).
- Jones, V.T., & Pirkle, R.J. (1981). Helium and hydrogen soil gas anomalies associated with deep or active faults. *Proc. of the 1981 American Chemical Society Annual Meeting, Atlanta, GA*.
- Karato, S. (2006). Remote sensing of hydrogen in Earth's mantle. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 62, 343—375. <https://doi.org/10.2138/rmg.2006.62.15>.
- Klein, F., Bach, W., Jöns, N., McCollom, T., Mos-

- kowitz, B., & Berquó, T. (2009). Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15°N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 6868—6893. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.08.021>.
- Klein, F., Grozeva, N.G., & Seewald, J.S. (2019). Abiotic methane synthesis and serpentinization in olivine — hosted fluid inclusions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 116(36), 17666—17672. Retrieved from www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1907871116.
- Klein, F., Wolfgang, B., & McCollom, T.M. (2013). Compositional controls on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Lithos*, 178(15), 55—69. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.03.008>.
- Kolesnikov, A., Kutcherov, V., & Goncharov, A. (2009). Methane-derived hydrocarbons produced under upper-mantle conditions Methane-derived hydrocarbons produced under upper-mantle conditions. *Nature Geoscience*, 2, 566—570. <https://doi.org/10.1038/ngeo591>.
- Konn, C., Charlou, J.L., Holm, N.G., & Mousis, O. (2015). The production of Methane, Hydrogen and Organic Compounds in Ultramafic — Hosted Hydrothermal Vents of the Mid-Atlantic Ridge. *Astrobiology*, 15(5), 381—399. <https://doi.org/10.1089/ast.2014.1198>.
- Kronig, R., de Boer, J., & Korringa, J. (1946). On the internal constitution of the Earth. *Physica*, 12(5), 245—256. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(46\)80065-X](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(46)80065-X).
- Larin, V. N., & Warren Hunt, C. (1993). *Hydridic Earth: the new geology of our primordially hydrogen-rich planet*. Alberta: Polar Publishing.
- Larin, N.V., Zgonnik, V., Rodina, S., Deville, E., Prinzhofner, A., & Larin, V.N. (2015). Natural molecular hydrogen seepage associated with surficial, rounded depressions on the European craton in Russia. *Natural Resources Research*, 24(3), 369—383. <https://doi.org/10.1007/s11053-014-9257-5>.
- Levshounova, S.P. (1991). Hydrogen in petroleum geochemistry. *Terra Nova*, 3(6), 579—585. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.1991.tb00199.x>.
- Levshounova, S.P. (1983). Solid solutions of hydrogen in sedimentary rocks. *Doklady Academy of Science, USSR Earth Science Section*, 272, 73—75.
- Lin, L.H., Slater, G.F., Sherwood Lollar B., Lacrampe-Couloume, G., & Onstott, T.C. (2005). The yield and isotopic composition of radiolytic H₂, a potential energy source for the deep subsurface biosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 893—903. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.032>.
- Lollar, B.S., Onstott, T.C., Lacrampe-Couloume, G., & Ballentine, C.J. (2014). The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global H₂ production. *Nature*, 516, 379—382. <https://doi.org/10.1038/nature14017>.
- Malvoisin, B., Brantut, N., & Kaczmarek, M. (2017). Control of serpentinisation rate by reaction-induced cracking. *Earth and Planetary Science Letters*, 476, 143—152. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.07.042>.
- Martin, W., Baross, J., Kelley, D., & Russell, M.J. (2008). Hydrothermal vents and the origin of life. *Nature Reviews Microbiology*, 6, 805—814. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1991>.
- Mevel, C. (2003). Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Comptes Rendus Geoscience*, 335, 825—852.
- McCarthy, H., & McGuire, E. (1998). Soil gas studies along the Carlin trend, Eureka and Elko counties, Nevada. In R.M. Tosdal (Ed.), *Contributions to the gold metallogeny of Northern Nevada. Open-File Report 98-338* (pp. 243—250). US Dept. of the Interior, US Geological Survey, Menlo Park.
- McCollom, T. M. & Bach, W. (2009). Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinisation of ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(3), 856—875. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.032>.
- McCollom, T.M., & Seewald, J.S. (2007). Abiotic synthesis of organic compounds in deep sea hydrothermal environments. *Chemical Reviews*, 107, 382—401. <https://doi.org/10.1021/cr0503660>.
- McCollom, T.M., & Seewald, J.S. (2001). A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO₂ to hydrocarbons during serpenti-

- zation of olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 3769—3778. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00655-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00655-X).
- McCollom, T.M., & Seewald, J.S. (2006). Carbon isotope composition of organic compounds produced by abiotic synthesis under hydrothermal conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 243, 74—84. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.01.027>.
- McCollom, T.M., & Seewald, J.S. (2013). Serpentinites, hydrogen and life. *Elements*, 9(2), 129—134. <https://doi.org/10.2113/gselements.9.2.129>.
- Milner, Z. (2020). Fuel of The *Future: the hydrogen field in Mali that could change our climate fortunes (December 30, 2020)*. Retrieved from <https://www.palatinat.org.uk/fuel-of-the-future-the-hydrogen-field-in-mali-that-could-change-our-climate-fortunes/>.
- Monnin, C., Chavagnac, V., Boulart, C., Ménez, B., Gerard, M., Gerard, E., Pisapia, C., Quemeneur, M., Erauso, G., Postec, A., Guentas-Dombrowski, L., Payri, C., & Pelletier, B. (2014). Fluid chemistry of the low temperature hyperalkaline hydrothermal system of Prony Bay (New Caledonia). *Biogeosciences*, 11, 5687—5706. <https://doi.org/10.5194/bg-11-5687-2014>.
- Moody, J.B. (1976). Serpentinization: a review. *Lithos*, 9, 125—138. [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(76\)90030-X](https://doi.org/10.1016/0024-4937(76)90030-X).
- Murphy, C.A. (2016). Hydrogen in the Earth's Core: Review of the Structural, Elastic and Thermodynamic Properties of Iron-Hydrogen Alloys. In *Deep Earth: Physics and Chemistry of the Lower Mantle and Core* (pp. 253—264). <https://doi.org/10.1002/9781118992487.ch20>.
- Nandi, R., & Sengupta, S. (1998). Microbial Production of Hydrogen: An Overview. *Critical reviews in microbiology*, 24, 61—84. <https://doi.org/10.1080/10408419891294181>
- Neal, C., & Stanger, G. (1983). Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman. *Earth and Planetary Science Letters*, 66, 315—320. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(83\)90144-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(83)90144-9).
- Nealson, K.H., Inagaki, F., & Takai, K. (2005). Hydrogen-driven subsurface lithoautotrophic microbial ecosystems (SLiMEs): do they exist and why should we care? *Trends in Microbiology*, 13, 405—410. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2005.07.010>.
- Okuchi, T. (1997). Hydrogen partitioning into molten iron at high pressure: implications for Earth's core. *Science*, 278, 1781—1784. <https://doi.org/10.1126/science.278.5344.1781>.
- Parnell, J., & Blamey, N. (2017). Global hydrogen reservoirs in basement and basins. *Geochemical transactions*, 18, 2.
- Pawar, S., & Van Niel, E.J. (2013). Thermophilic biohydrogen production: how far are we? *Applied microbiology and biotechnology*, 97, 7999—8009.
- Petroma Fuels a Green Revolution with Natural Hydrogen. Retrieved from <https://www.bisinfotech.com/petroma-fuels-a-green-revolution-with-natural-hydrogen/>.
- Poirier, I. (1994). Light elements in the Earth's outer core: a critical review. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 85, 319—337. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(94\)90120-1](https://doi.org/10.1016/0031-9201(94)90120-1).
- Potter, J., Salvi, S., & Longstaffe, F.J. (2013). Abiogenic hydrocarbon isotopic signatures in granitic rocks: Identifying pathways of formation. *Lithos*, 183, 114—124. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.10.001>.
- Prinzhofer, A., Cissé, C.S.T., & Diallo, A.B. (2018). Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). *International Journal of Hydrogen. Energy*, 43(42), 19315—19326. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.193>.
- Prinzhofer, A., & Deville, É. (2015). *Hydrogène naturel. La prochaine révolution énergétique? Une énergie inépuisable et non polluante*. Berlin, 190 p.
- 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, 5676—5685. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.119>.
- Proskurowski, G., Lilley, M.D., Seewald, J.S., Früh-Green, G.L., Olson, E.J., Lupton, J.E., Sylva, S.P., & Kelley, D.S. (2008). Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field. *Science*, 319, 604—607. <https://doi.org/10.1126/science.1151194>.

- Ramdohr, P. (1967). A widespread mineral association connected with serpentinization. *Neues Jahrbuch für Mineralogische Abhandlung*, 107, 241—265.
- Reeves, E.P., & Fiebig, J. (2020). Abiotic synthesis of methane and organic compounds in Earth's lithosphere. *Elements*, 16(1), 25—32. <https://doi.org/10.2138/gselements.16.1.25>.
- Rogozhin, E.A., Gorbatikov, A.V., Larin, N.V., & Stepanova, M.Y. (2010). Deep structure of the Moscow Aulacogene in the western part of Moscow. *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics*, 46(8), 973—981. <https://doi.org/10.1134/S0001433810080062>.
- Rumyantsev, V.N. (2016). Hydrogen in the Earth's outer core and its role in the deep Earth geodynamics. *Geodynamics and Tectonophysics*, 7(1), 119—135. <https://doi.org/10.5800/GT-2016-7-1-0200>.
- Russell, M.J., Hall, A.J., & Martin, W. (2010). Serpentinization as a source of energy at the origin of life. *Geobiology*, 8(5), 355—371. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2010.00249.x>.
- Sarda, P., & Graham, D. (1990). Mid-ocean ridge popping rocks: implications for degassing at ridge crests. *Earth and Planetary Science Letters*, 97, 268—289. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(90\)90047-2](https://doi.org/10.1016/0012-821X(90)90047-2).
- Sato, M., Sutton, A.L., McGee, K.A., & Russell Robinson, S. (1986). Monitoring of hydrogen along the San Andreas and Calaveras faults in central California in 1980—1984. *Journal of Geophysical Research*, 91(B12), 1315—1326. <https://doi.org/10.1029/JB091iB12p12315>.
- Schindwein, V., & Schmid, F. (2016). Mid-ocean-ridge seismicity reveals extreme types of ocean lithosphere. *Nature*, 535, 276—279. <https://doi.org/10.1038/nature18277>.
- Shcherbakov, A.V., & Kozlova, N.D. (1986). Occurrence of hydrogen in subsurface fluids and the relationship of anomalous concentrations to deep faults in the USSR. *Geotectonics*, 20, 120—128.
- Sherwood Lollar, B., Onstott, T., Lacrampe-Couloume, G., & Ballentine, C. (2014). The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global H₂ production. *Nature*, 516, 379—382. <https://doi.org/10.1038/nature14017>.
- Silva, P.J., Van den Ban, E.C.D., Wassink, H., Haaker, H., de Castro, B., Robb, F.T., & Hagen, W.R. (2000). Enzymes of hydrogen metabolism in *Pyrococcus furiosus*. *European Journal of Biochemistry*, 267, 6541—6551. <https://doi.org/10.1046/j.1432-1327.2000.01745.x>.
- Sleep, N.H., Meibom, A., Fridriksson, Th., Coleman, R.G. & Bird, D.K. (2004). H₂-rich fluids from serpentinization: geochemical and biotic implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 101(35), 818—823. <https://doi.org/10.1073/pnas.0405289101>.
- Smetannikov, A.F. (2011). Hydrogen generation during the radiolysis of crystallization water in carnallite and possible consequences of this process. *Geochemistry International Journal*, 49(9), 916—924. <https://doi.org/10.1134/S0016702911070081>.
- 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.
- Sokolova, T., Jeanthon, C., Kostrikina, N., Chernyh, N., Lebedinsky, A., Stackebrandt, E., & Bonch-Osmolovskaya, E. (2004). The first evidence of anaerobic CO oxidation coupled with H₂ production by a hyperthermophilic archaeon isolated from a deep sea hydrothermal vent. *Extremophiles*, 8, 317—323. <https://doi.org/10.1007/s00792-004-0389-0>.
- Soule, S.A., Nakata, D.S., Fornari, D.J., Fundis, A.T., Perfit, M.R., & Kurz, M.D. (2012). CO₂ variability in mid-ocean ridge basalts from syn-emplacement degassing: constraints on eruption dynamics. *Earth and Planetary Science Letters*, 327—328, 39—49. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.01.034>.
- Šrámek, O., McDonough, W.F., Kite, E.S., Lekić, V., Dye, S.T., & Zhong, S. (2013). Geophysical and geochemical constraints on geoneutrino fluxes from Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 361, 356—366. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.11.001>.
- Stevenson, D.I. (1977). Hydrogen in the Earth's core. *Nature*, 268, 130—131. <https://doi.org/10.1038/268130a0>.

- Su, Q., Zeller, E., & Angino, E.E. (1992). Inducing action of hydrogen migrating along faults on earthquakes. *Acta Seismologica Sinica*, 5(4), 841—847. <https://doi.org/10.1007/BF02651032>.
- Sugisaki, R., Anno, H., Adashi, M., & Ui, H. (1980). Geochemical features of gases and rocks along active faults. *Geochemical Journal*, 14(3), 101—112. <https://doi.org/10.2343/geochemj.14.101>.
- Sugisaki, R., Ido, M., Takeda, H., Isobe, Y., Hayashi, Y., Nakamura, N., Satake, H., & Mizutani, H. (1983). Origin of hydrogen and carbon dioxide in fault gases and its relation to fault activity. *Journal of Geology*, 91, 239—258. <https://doi.org/10.1086/628769>.
- Takai, K., Gamou, T., Tsunogai, U., Nakayama, N., Hirayama, H., Nealson, K.H., & Horikoshi, K. (2004). Geochemical and microbiological evidence for a hydrogen-based, hyperthermophilic subsurface lithoautotrophic microbial ecosystem (HyperSLiME) beneath an active deep sea hydrothermal field. *Extremophiles*, 8, 269—282. <https://doi.org/10.1007/s00792-004-0386-3>.
- Truche, L., & Bazarkina, E. (2019). Natural hydrogen the fuel of the 21st century. *E3S Web of Conferences* 98, 03006. <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*, 493, 186—197. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.04.038>.
- 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>.
- Vovk, I.F. (1987). Radiolytic salt enrichment and brine in the crystalline basement of the East European platform, in Saline Water and Gases in Crystalline Rocks. *Geological Association of Canada, Special Paper*, 33, 197—210.
- Wakita, H., Nakamura, Y., Kita, I., Fujii, N., & Notsu, K. (1980). Hydrogen release: New indicator of fault activity. *Science*, 210, 188—190. <https://doi.org/10.1126/science.210.4466.188>.
- Walshe, J.L. (2006). Degassing of hydrogen from the Earth's core and related phenomena of the system Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18), A684—A684. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1490>.
- Wang, X.B., Ouyang, Z.Y., Zhuo, Sh.G., Zhang, M.F., Zheng, G.D., & Wang, Y.L. (2014). Serpentinization, abiogenic organic compounds, and deep life. *Science China, Earth Sciences*, 57(5), 878—887. <https://doi.org/10.1007/s11430-014-4821-8>.
- Ware, R.N., Roecken, C. & Wyss, M. (1984). The detection and interpretation of hydrogen in fault gases. *Pure and Applied Geophysics*, 122(2—4), 392—402. <https://doi.org/10.1007/BF00874607>.
- Warr, O., Guinta, T., Ballentine, Ch.J., & Sherwood Lollar, B. (2019). Mechanisms and rates of He, Ar, and H₂ production and accumulation in fracture fluids in Precambrian Shield environments. *Chemical Geology*, 530, 119322. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119322>.
- Welhan, J.A., & Craig, H. (1979). Methane and hydrogen in East Pacific Rise hydrothermal fluids. *Geophysical Research Letters*, 6, 829—831. <https://doi.org/10.1029/GL006i011p00829>.
- Worman, S.L., Pratson, L.F., Karson, J.A., & Klein, E.M. (2016). Global rate and distribution of H₂ gas produced by serpentinization within oceanic lithosphere. *Geophysical Research Letters*, 43, 6435—6443. <https://doi.org/10.1002/2016GL069066>.
- 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. (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>.
- 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>.

Natural sources and conditions of geological hydrogen generation (in the context of hydrogen deposits searches)

K.A. Bezruchko, 2022

Institute of Geotechnical Mechanics named by N. Poljakov
of National Academy of Sciences of Ukraine, Dnipro, Ukraine

World energy problems can largely be solved in the event of discovering huge amounts of gaseous hydrogen in a free state, which is considered as a promising alternative to the reserves of traditional fossil fuel in the earth's crust. However, the hydrogen industry's development is inhibited by many challenges, in particular, in geology. Today there is neither strategy for exploration activity nor resource evaluation due to the lack of relevant experience and practical recommendations aimed at geological hydrogen.

The purpose of the work is to establish and analyze potential ways and geological conditions for the formation, migration, and accumulation of hydrogen of natural origin in the earth's crust for the further justification of the concept of the search of free hydrogen accumulation.

The author has considered all possible theoretical natural sources and ways of generating hydrogen naturally. Its origin is generally assumed to magmatic, thermogenic, endogenous, biogenic, as well as one that is caused by radiolysis, decomposition of organic matter, the interaction of water with reducing agents in the mantle. All known possible ways of the genesis of free hydrogen in natural conditions are analyzed. Geologically controlled sources of natural hydrogen can be grouped according to the main processes: aqueous processes of hydrolysis (several processes including the oxidation of iron minerals, radiolysis, cataclasis and metamorphism; decomposition of organic matter (including thermal maturing); decomposition of hydrogen-containing compounds (in particular, methane and/or ammonia at metamorphisms); deep degassing of Earth's interior. Potential location areas of free hydrogen in a geological environment are analyzed. Natural conditions for high/increased hydrogen content have basins with the presence of hydrocarbons, recent deposits with prolific organic, coal beds, zones of tectonic faults, extrusive magmatic bodies, alkaline magmatic complexes, geothermal fields, crystalline basements, geologic formation of rocks enriched with potassium, salt-bearing sections and ultrabasic rocks.

Due to the uncertainty concerning the ways and conditions for generating hydrogen in the earth's crust, geological searches and possible further study of hydrogen accumulations require a mix of methods and approaches used for traditional searches of hydrocarbon deposits – conventional oil and gas fields (source rocks, basin, cap) given the features of free hydrogen, in particular, mobility and reactive capacity of its molecule. Regardless of the genesis of hydrogen, the main search criteria should be focused on the ways of its migration and the availability of a basin and a cap. This approach maximally combines hypotheses competing among themselves (from the viewpoint of the genesis of hydrogen). It is required the geological structure with the corresponding basin and fluid trap (cap), which, unlike the fluid traps in the usual sense, should be not only impermeable but also chemically neutral in relation to hydrogen.

Key words: geological hydrogen, sources and ways of generating free hydrogen, criteria for finding hydrogen accumulations.

References

- Bahrii, I.D., Hozhyk, P.F., Pavliuk, M.I., Zabulov, Yu.L., Rudko, H.I., Malchevskiy, I.A., Riepin, O.O., Kuzmenko, S.O. (2019). *Justification of the search technology for hydrogen accumulations and Geodynamic phenomena (oil and gas-bearing regions, mine fields)*. Kyiv: Foliant, 96 p. (in Ukrainian).
- Belov, S.V. (2011). Hydrogen degassing of the planet: analysis of volcanic structures. *Oko planet*. Retrieved from <https://oko-planet.su/phenomen/phenomscience/93242-vodorodnaya-degaza-ciya-planety-analiz-vulkanicheskikh-struktur.html> (in Russian).
- Gordiyenko, V.V. (2019). On hydrogen degassing in the areas of recent activation of Ukraine. *Geophysical Journal*, 41(5), 115—127. <https://doi.org/10.24028/gzh.0203-3100.v41i5.2019.183617> (in Russian).
- Kozlovsky, E.A. (Ed.). (1984). *Study of the Deep Structure of the Continental Crust by Drilling the Kola Superdeep Well*. Moscow: Nedra, 492 p. (in Russian).
- Moisyshyn, V.M., Naumko, I.M., Pylypets, V.I., Radchenko, V.V., Khalimendikov, Ye.M., Kozhushok, O.D., Zinchenko, S.A., Sheveliev, L.V., Yushkov, Ye.O., & Turchin, V.A. (2013). *Integrated development of coal gas fields based on in-line well drilling technologies*. Kiev: Naukova Dumka, 310 p. (in Ukrainian).
- Kryvytskyi, V.A. (2016). *Paradoxes of Transmutation and Earth Development. Unobvious Evidence*. Moscow: Akademika, 239 p. (in Russian).
- Laryn, V.N. (1980). *The hypothesis of an initially hydride Earth*. Moscow: Nedra, 216 p. (in Russian).
- Laryn, V.N. (2005). *Our Earth (origin, composition, structure and evolution of primordially hydride Earth)*. Moscow: Agar, 247 p. (in Russian).
- Marakushev, A.A. (1999). *Origin of the Earth and nature of its endogenous activity*. Moscow: Nauka, 253 p. (in Russian).
- Petrova, V.P., Bogatikova, O.A., & Petrova, R.P. (Eds.). (1981). *Petrographic Dictionary*. Moscow: Nedra, 496 p. (in Russian).
- Portnov, A.V. (2010). Volcanoes — natural hydrogen fields. *Promyshlennye vedomosti*, (10—12). Retrieved from <https://www.promved.ru/articles/article.phtml?id=2015> (in Russian).
- Rusakov, O.M. (2020). A global inventory of concentration measurements of free and dissolved in underground waters molecular hydrogen in the Earth's crust on land. *Geophysical Journal*, 42(6), 59—99. <https://doi.org/10.24028/gzh.0203-3100.v42i6.2020.222284> (in Russian).
- Semenenko, N.P. (1990). *Oxygen-hydrogen model of the Earth*. Kiev: Naukova Dumka, 240 p. (in Russian).
- Skliarov, A.Yu. (2012). *Sensational history of the Earth*. Moscow: Veche, 256 p. (in Russian).
- Shestopalov, V.M. (2020). On geological hydrogen. *Geophysical Journal*, 42(6), 3—35. <https://doi.org/10.24028/gzh.0203-3100.v42i6.2020> (in Russian).
- Shestopalov, V.M., Lukin, A.Yu., Zgonik, V.A., Makarenko, A.N., Larin, N.V., & Bohuslavsky, A.S. (2018). *Essays on Earth degassing*. Kiev: Itek-servis, 232 p. (in Russian).
- Shestopalov, V.M., & Makarenko, A.N. (2013). On some results of research developing V.I. Vernadsky's idea of «gas respiration» of the Earth. Article 1. Surface and near-surface manifestations of abnormal degassing. *Heolohichnyy Zhurnal*, (3), 7—25 (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).
- Yakutseny, V.P. (1984). *Intensive gas accumulation in the subsurface*. Leningrad: Nauka, 124 p. (in Russian).
- Allen, D.E., & Seyfried, W.E. (2003). Compositional controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges: an experimental study at 400 °C, 500 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 1531—1542. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01173-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01173-0).
- Andreani, M., Muñoz, M., Marcaillou, C., & Delacour, A. (2013). μ XANES study of iron redox state in serpentine during oceanic serpentinization. *Lithos*, 178, 70—83. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.04.008>.

- Bogdanov, Y.A. et al. (1995). A study of the hydrothermal field at 14°45'N on the Mid-Atlantic Ridge using the MIR submersibles. *BRIDGE Newsletter*, 9, 9—13.
- 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, 143—156. <https://doi.org/10.4454/ofioliti.v38i2.423>.
- Brazelton, W.J., Nelson, B., & Schrenk, M.O. (2012). Metagenomic evidence for H₂ oxidation and H₂ production by serpentinite-hosted subsurface microbial communities. *Front Microbiol*, 2. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2011.00268>.
- 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.
- Conrad, R., & Seiler, W. (1981). Decomposition of atmospheric hydrogen by soil microorganisms and soil enzymes. *Soil Biology and Biochemistry*, 13, 43—49. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(81\)90101-2](https://doi.org/10.1016/0038-0717(81)90101-2).
- Cathles, L., & Prinzhofer, A. (2020). What Pulsating H₂ Emissions Suggest about the H₂ Resource in the São Francisco Basin of Brazil. *Geosciences*, 10, 149. <https://doi.org/10.3390/geosciences10040149>.
- Charlou, J.-L., & Donval, J.-P. (1993). Hydrothermal methane venting between 12°N and 26°N along the Mid-Atlantic Ridge. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 98(B6), 9625—9642. <https://doi.org/10.1029/92JB02047>.
- Christie, D.M., Carmichael, S.E., & Langmuir, C.H. (1986). Oxidation states of mid-ocean ridge basalt glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, 79, 397—411. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(86\)90195-0](https://doi.org/10.1016/0012-821X(86)90195-0).
- Deyg, R., Kishore, K., Moorthy, P.N., et al. (1990). *Water radiolysis at high temperatures and pressures*. Bombay: Bhabha Atomic Research Centre, 27 p.
- Dixon, J.E., Stolper, E.M., & Holloway, J.R. (1995). An experimental study of water and carbon dioxide in mid-ocean ridge basaltic liquids. Part I: calibration and solubility models. *Journal of Petrology*, 36, 1607—1631. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.petrology.a037267>.
- Donzé, F.V., Truche, L., Namin, P.S., Lefeuvre, N., & Bazarkina, E.F. (2020). Migration of Natural Hydrogen from Deep-Seated Sources in the São Francisco Basin, Brazil. *Geosciences*, 10, 346. <https://doi.org/10.3390/geosciences10090346>.
- Evans, B.W., Hattori, K., & Baronnet, A. (2013). Serpentine: what, why, where? *Elements*, 9, 99—106. <https://doi.org/10.2113/gselements.9.2.99>.
- Etiopie, G., & Schoell, M. (2014). Abiotic gas: atypical but not rare. *Elements*, 10, 291—296. <https://doi.org/10.2113/gselements.10.4.291>.
- Etiopie, G., Vadillo, I., Whitar, M.J., Marques, J.M., Carreira, P.M., Tiago, I., Benavente, J., Jiménez, P., & Urresti, B. (2016). Abiotic methane seepage in the Ronda peridotite massif, southern Spain. *Applied Geochemistry*, 66, 101—113. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.12.001>.
- Flude, S., Warr, O., Magalhães, N. Bordmann, V., Fleury, J.M., Reis, H.L.S., Trindade, R.I., Hillegonds, D., Sherwood Lollar, B., & Ballentine, C.J. (2019). *Deep crustal source for hydrogen and helium gases in the São Francisco Basin, Minas Gerais, Brazil*. AGUFM 2019, EP51D-2111.
- Foustoukos, D.I., Savov, I.P., & Janecky, D.R. (2008). Chemical and isotopic constraints on water/rock interactions at the Lost City hydrothermal field, 30 N Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 5457—5474. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.07.035>.
- Gaucher, E.C. (2020). New Perspectives in the Industrial Exploration for Native Hydrogen. Retrieved from <http://elementsmagazine.org/2020/02/01/new-perspectives-in-the-industrial-exploration-for-native-hydrogen/>.
- Gilat, A.L., & Vol, A. (2012). Degassing of primordial hydrogen and helium as the major energy source for internal terrestrial processes. *Geoscience Frontiers*, 3(6), 911—921. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2012.03.009>.
- Gilat, A.L., & Vol, A. (2005). Primordial hydrogen-helium degassing, an overlooked major energy

- source for internal terrestrial processes. *HAIT Journal of Science and Engineering B*, 2(1-2), 125—167.
- Hirose, T., Kawagucci, S., & Suzuki, K. (2011). Mechanoradical H₂ generation during simulated faulting: Implications for an earthquake-driven subsurface biosphere. *Geophysical Research Letters*, 38, L17303. <https://doi.org/10.1029/2011GL048850>.
- Holloway, J.R., & O'Day, P. (1999). Hydrogen flux at MORs: potential for primary biologic production in seafloor hydrothermal systems. *Eos*, 80(46), F83.
- Holloway, J.R., & O'Day, P. (2000). Production of CO₂ and H₂ by diiking-eruptive events at mid-ocean ridges: implications for abiotic organic synthesis and global geochemical cycling. *International Geology Review*, 42, 673—683. <https://doi.org/10.1080/00206810009465105>.
- Holm, N.G., Oze, C., Mousis, O., Waite, J.H., & Guilbert-Lepoutre, A. (2015). Serpentinization and the formation of H₂ and CH₄ on celestial bodies (planets, moons, comets). *Astrobiology*, 15(7), 587—600. <https://doi.org/10.1089/ast.2014.1188>.
- Horning, G., Sohn, R.A., Canales, J.P., & Dunn, R.A. (2018). Local seismicity of the rainbow massif on the Mid-Atlantic Ridge. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 123, 1615—1630. <https://doi.org/10.1002/2017JB015288>.
- Huang, R., Lin, C., Sun, W., Ding, X., Zhan, W., & Zhu, J. (2017). The production of iron oxide during peridotite serpentinization: Influence of pyroxene. *Geoscience Frontiers*, 8(6), 1311—1321. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2017.01.001>.
- Ikuta, D., Ohtani, E., Sano-Furakawa, A., Shibazaki, Y., Terasaki, H., Yuan, L., & Hattori, T. (2019). Interstitial hydrogen atoms in face-centered cubic iron in the Earth's core. *Scientific Reports*, 9, 7108. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43601-z>.
- Isaev, E.I., Skorodumova, N.V., Ahuja, R., Vekilov, Yu.K., & Johansson, B. (2007). Dynamic stability of Fe-H in the Earth's mantle and core regions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 104(22), 9168—9171. <https://doi.org/10.1073/pnas.0609701104>.
- Ito, T., Nagamine, K., Yamamoto, K., Adacht, M., & Kawabe, I. (1999). Preseismic hydrogen gas anomalies caused by stress-corrosion process preceding earthquakes. *Geophysical Research Letters*, 26, 13—17. <https://doi.org/10.1029/1999GL900407>.
- Javoy, M., & Pineau, F. (1991). The volatile record of a «popping» rock from the Mid-Atlantic Ridge at 148 N: chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles. *Earth and Planetary Science Letters*, 107, 598—611. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(91\)90104-P](https://doi.org/10.1016/0012-821X(91)90104-P).
- Jones, V.T., & Pirkle, R.J. (1981). Helium and hydrogen soil gas anomalies associated with deep or active faults. *Proc. of the 1981 American Chemical Society Annual Meeting, Atlanta, GA*.
- Karato, S. (2006). Remote sensing of hydrogen in Earth's mantle. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 62, 343—375. <https://doi.org/10.2138/rmg.2006.62.15>.
- Klein, F., Bach, W., Jöns, N., McCollom, T., Moskowitz, B., & Berquó, T. (2009). Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15°N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 6868—6893. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.08.021>.
- Klein, F., Grozeva, N.G., & Seewald, I.S. (2019). Abiotic methane synthesis and serpentinization in olivine — hosted fluid inclusions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 116(36), 17666—17672. Retrieved from www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.19078711116.
- Klein, F., Wolfgang, B., & McCollom, T.M. (2013). Compositional controls on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Lithos*, 178(15), 55—69. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.03.008>.
- Kolesnikov, A., Kutcherov, V., & Goncharov, A. (2009). Methane-derived hydrocarbons produced under upper-mantle conditions. Methane-derived hydrocarbons produced under upper-mantle conditions. *Nature Geoscience*, 2, 566—570. <https://doi.org/10.1038/ngeo591>.
- Konn, C., Charlou, J.L., Holm, N.G., & Mousis, O. (2015). The production of Methane, Hydrogen and Organic Compounds in Ultramafic — Hosted Hydrothermal Vents of the Mid-Atlantic Ridge. *Astrobiology*, 15(5), 381—399. <https://doi.org/10.1089/ast.2014.1198>.

- Kronig, R., de Boer, J., & Korringa, J. (1946). On the internal constitution of the Earth. *Physica*, 12(5), 245—256. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(46\)80065-X](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(46)80065-X).
- Larin, V. N., & Warren Hunt, C. (1993). *Hydridic Earth: the new geology of our primordialyhydrogen-rich planet*. Alberta: Polar Publishing.
- Larin, N.V., 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(3), 369—383. <https://doi.org/10.1007/s11053-014-9257-5>.
- Levshounova, S.P. (1991). Hydrogen in petroleum geochemistry. *Terra Nova*, 3(6), 579—585. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.1991.tb00199.x>.
- Levshounova, S.P. (1983). Solid solutions of hydrogen in sedimentary rocks. *Doklady Academy of Science, USSR Earth Science Section*, 272, 73—75.
- Lin, L.H., Slater, G.F., Sherwood Lollar B., Lacrampe-Couloume, G., & Onstott, T.C. (2005). The yield and isotopic composition of radiolytic H₂, a potential energy source for the deep subsurface biosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 893—903. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.032>.
- Lollar, B.S., Onstott, T.C., Lacrampe-Couloume, G., & Ballentine, C.J. (2014). The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global H₂ production. *Nature*, 516, 379—382. <https://doi.org/10.1038/nature14017>.
- Malvoisin, B., Brantut, N., & Kaczmarek, M. (2017). Control of serpentinisation rate by reaction-induced cracking. *Earth and Planetary Science Letters*, 476, 143—152. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.07.042>.
- Martin, W., Baross, J., Kelley, D., & Russell, M.J. (2008). Hydrothermal vents and the origin of life. *Nature Reviews Microbiology*, 6, 805—814. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1991>.
- Mevel, C. (2003). Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Comptes Rendus Geoscience*, 335, 825—852.
- McCarthy, H., & McGuire, E. (1998). Soil gas studies along the Carlin trend, Eureka and Elko counties, Nevada. In R.M. Tosdal (Ed.), *Contributions to the gold metallogeny of Northern Nevada. Open-File Report 98-338* (pp. 243—250). US Dept. of the Interior, US Geological Survey, Menlo Park.
- McCullom, T. M. & Bach, W. (2009). Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinisation of ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(3), 856—875. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.032>.
- McCullom, T.M., & Seewald, J.S. (2007). Abiotic synthesis of organic compounds in deep sea hydrothermal environments. *Chemical Reviews*, 107, 382—401. <https://doi.org/10.1021/cr0503660>.
- McCullom, T.M., & Seewald, J.S. (2001). A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO₂ to hydrocarbons during serpentinization of olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 3769—3778. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00655-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00655-X).
- McCullom, T.M., & Seewald, J.S. (2006). Carbon isotope composition of organic compounds produced by abiotic synthesis under hydrothermal conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 243, 74—84. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.01.027>.
- McCullom, T.M., & Seewald, J.S. (2013). Serpentinites, hydrogen and life. *Elements*, 9(2), 129—134. <https://doi.org/10.2113/gselements.9.2.129>.
- Milner, Z. (2020). Fuel of The Future: the hydrogen field in Mali that could change our climate fortunes (December 30, 2020). Retrieved from <https://www.palatinat.org.uk/fuel-of-the-future-the-hydrogen-field-in-mali-that-could-change-our-climate-fortunes/>.
- Monnin, C., Chavagnac, V., Boulart, C., Ménez, B., Gerard, M., Gerard, E., Pisapia, C., Quemeneur, M., Erauso, G., Postec, A., Guentas-Dombrowski, L., Payri, C., & Pelletier, B. (2014). Fluid chemistry of the low temperature hyperalkaline hydrothermal system of Prony Bay (New Caledonia). *Biogeosciences*, 11, 5687—5706. <https://doi.org/10.5194/bg-11-5687-2014>.
- Moody, J.B. (1976). Serpentinization: a review. *Lithos*, 9, 125—138. [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(76\)90030-X](https://doi.org/10.1016/0024-4937(76)90030-X).

- Murphy, C.A. (2016). Hydrogen in the Earth's Core: Review of the Structural, Elastic and Thermodynamic Properties of Iron-Hydrogen Alloys. In *Deep Earth: Physics and Chemistry of the Lower Mantle and Core* (pp. 253—264). <https://doi.org/10.1002/9781118992487.ch20>.
- Nandi, R., & Sengupta, S. (1998). Microbial Production of Hydrogen: An Overview. *Critical reviews in microbiology*, 24, 61—84. <https://doi.org/10.1080/10408419891294181>
- Neal, C., & Stanger, G. (1983). Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman. *Earth and Planetary Science Letters*, 66, 315—320. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(83\)90144-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(83)90144-9).
- Nealson, K.H., Inagaki, F., & Takai, K. (2005). Hydrogen-driven subsurface lithoautotrophic microbial ecosystems (SLiMEs): do they exist and why should we care? *Trends in Microbiology*, 13, 405—410. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2005.07.010>.
- Okuchi, T. (1997). Hydrogen partitioning into molten iron at high pressure: implications for Earth's core. *Science*, 278, 1781—1784. <https://doi.org/10.1126/science.278.5344.1781>.
- Parnell, J., & Blamey, N. (2017). Global hydrogen reservoirs in basement and basins. *Geochemical transactions*, 18, 2.
- Pawar, S., & Van Niel, E.J. (2013). Thermophilic biohydrogen production: how far are we? *Applied microbiology and biotechnology*, 97, 7999—8009.
- Petroma Fuels a Green Revolution with Natural Hydrogen. Retrieved from <https://www.bisinfotech.com/petroma-fuels-a-green-revolution-with-natural-hydrogen/>.
- Poirier, I. (1994). Light elements in the Earth's outer core: a critical review. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 85, 319—337. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(94\)90120-1](https://doi.org/10.1016/0031-9201(94)90120-1).
- Potter, J., Salvi, S., & Longstaffe, F.J. (2013). Abiogenic hydrocarbon isotopic signatures in granitic rocks: Identifying pathways of formation. *Lithos*, 183, 114—124. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.10.001>.
- Prinzhofer, A., Cissé, C.S.T., & Diallo, A.B. (2018). Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). *International Journal of Hydrogen. Energy*, 43(42), 19315—19326. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.193>.
- Prinzhofer, A., & Deville, É. (2015). *Hydrogène naturel. La prochaine révolution énergétique? Une énergie inépuisable et non polluante*. Berlin, 190 p.
- 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, 5676—5685. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.119>.
- Proskurowski, G., Lilley, M.D., Seewald, J.S., Früh-Green, G.L., Olson, E.J., Lupton, J.E., Sylva, S.P., & Kelley, D.S. (2008). Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field. *Science*, 319, 604—607. <https://doi.org/10.1126/science.1151194>.
- Ramdohr, P. (1967). A widespread mineral association connected with serpentinization. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlung*, 107, 241—265.
- Reeves, E.P., & Fiebig, J. (2020). Abiotic synthesis of methane and organic compounds in Earth's lithosphere. *Elements*, 16(1), 25—32. <https://doi.org/10.2138/gselements.16.1.25>.
- Rogozhin, E.A., Gorbatikov, A.V., Larin, N.V., & Stepanova, M.Y. (2010). Deep structure of the Moscow Aulacogene in the western part of Moscow. *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics*, 46(8), 973—981. <https://doi.org/10.1134/S0001433810080062>.
- Rumyantsev, V.N. (2016). Hydrogen in the Earth's outer core and its role in the deep Earth geodynamics. *Geodynamics and Tectonophysics*, 7(1), 119—135. <https://doi.org/10.5800/GT-2016-7-1-0200>.
- Russell, M.J., Hall, A.J., & Martin, W. (2010). Serpentinization as a source of energy at the origin of life. *Geobiology*, 8(5), 355—371. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2010.00249.x>.
- Sarda, P., & Graham, D. (1990). Mid-ocean ridge popping rocks: implications for degassing at ridge crests. *Earth and Planetary Science Letters*, 97, 268—289. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(90\)90047-2](https://doi.org/10.1016/0012-821X(90)90047-2).
- Sato, M., Sutton, A.L., McGee, K.A., & Russel Rob-

- inson, S. (1986). Monitoring of hydrogen along the San Andreas and Calaveras faults in central California in 1980—1984. *Journal of Geophysical Research*, 91(B12), 1315—1326. <https://doi.org/10.1029/JB091iB12p12315>.
- Schindwein, V., & Schmid, F. (2016). Mid-ocean-ridge seismicity reveals extreme types of ocean lithosphere. *Nature*, 535, 276—279. <https://doi.org/10.1038/nature18277>.
- Shcherbakov, A.V., & Kozlova, N.D. (1986). Occurrence of hydrogen in subsurface fluids and the relationship of anomalous concentrations to deep faults in the USSR. *Geotectonics*, 20, 120—128.
- Sherwood Lollar, B., Onstott, T., Lacrampe-Couluome, G., & Ballentine, C. (2014). The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global H₂ production. *Nature*, 516, 379—382. <https://doi.org/10.1038/nature14017>.
- Silva, P.J., Van den Ban, E.C.D., Wassink, H., Haaker, H., de Castro, B., Robb, F.T., & Hagen, W.R. (2000). Enzymes of hydrogen metabolism in *Pyrococcus furiosus*. *European Journal of Biochemistry*, 267, 6541—6551. <https://doi.org/10.1046/j.1432-1327.2000.01745.x>.
- Sleep, N.H., Meibom, A., Fridriksson, Th., Coleman, R.G. & Bird, D.K. (2004). H₂-rich fluids from serpentinization: geochemical and biotic implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 101(35), 818—823. <https://doi.org/10.1073/pnas.0405289101>.
- Smetannikov, A.F. (2011). Hydrogen generation during the radiolysis of crystallization water in carnallite and possible consequences of this process. *Geochemistry International Journal*, 49(9), 916—924. <https://doi.org/10.1134/S0016702911070081>.
- 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.
- Sokolova, T., Jeanthon, C., Kostrikina, N., Chernyh, N., Lebedinsky, A., Stackebrandt, E., & Bonch-Osmolovskaya, E. (2004). The first evidence of anaerobic CO oxidation coupled with H₂ production by a hyperthermophilic archaeon isolated from a deep sea hydrothermal vent. *Extremophiles*, 8, 317—323. <https://doi.org/10.1007/s00792-004-0389-0>.
- Soule, S.A., Nakata, D.S., Fornari, D.J., Fundis, A.T., Perfit, M.R., & Kurz, M.D. (2012). CO₂ variability in mid-ocean ridge basalts from syn-emplacement degassing: constraints on eruption dynamics. *Earth and Planetary Science Letters*, 327—328, 39—49. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.01.034>.
- Šrámek, O., McDonough, W.F., Kite, E.S., Lekić, V., Dye, S.T., & Zhong, S. (2013). Geophysical and geochemical constraints on geoneutrino fluxes from Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 361, 356—366. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.11.001>.
- Stevenson, D.I. (1977). Hydrogen in the Earth's core. *Nature*, 268, 130—131. <https://doi.org/10.1038/268130a0>.
- Su, Q., Zeller, E., & Angino, E.E. (1992). Inducing action of hydrogen migrating along faults on earthquakes. *Acta Seismologica Sinica*, 5(4), 841—847. <https://doi.org/10.1007/BF02651032>.
- Sugisaki, R., Anno, H., Adashi, M., & Ui, H. (1980). Geochemical features of gases and rocks along active faults. *Geochemical Journal*, 14(3), 101—112. <https://doi.org/10.2343/geochemj.14.101>.
- Sugisaki, R., Ido, M., Takeda, H., Isobe, Y., Hayashi, Y., Nakamura, N., Satake, H., & Mizutani, H. (1983). Origin of hydrogen and carbon dioxide in fault gases and its relation to fault activity. *Journal of Geology*, 91, 239—258. <https://doi.org/10.1086/628769>.
- Takai, K., Gamo, T., Tsunogai, U., Nakayama, N., Hirayama, H., Nealson, K.H., & Horikoshi, K. (2004). Geochemical and microbiological evidence for a hydrogen-based, hyperthermophilic subsurface lithoautotrophic microbial ecosystem (HyperSLiME) beneath an active deep sea hydrothermal field. *Extremophiles*, 8, 269—282. <https://doi.org/10.1007/s00792-004-0386-3>.
- Truche, L., & Bazarkina, E. (2019). Natural hydrogen the fuel of the 21st century. *E3S Web of Conferences* 98, 03006. <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*, 493, 186—197. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.04.038>.
- 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>.
- Vovk, I.F. (1987). Radiolytic salt enrichment and brine in the crystalline basement of the East European platform, in Saline Water and Gases in Crystalline Rocks. *Geological Association of Canada, Special Paper*, 33, 197—210.
- Wakita, H., Nakamura, Y., Kita, I., Fujii, N., & Notsu, K. (1980). Hydrogen release: New indicator of fault activity. *Science*, 210, 188—190. <https://doi.org/10.1126/science.210.4466.188>.
- Walshe, J.L. (2006). Degassing of hydrogen from the Earth's core and related phenomena of the system Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18), A684—A684. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1490>.
- Wang, X.B., Ouyang, Z.Y., Zhuo, Sh.G., Zhang, M.F., Zheng, G.D., & Wang, Y.L. (2014). Serpentinization, abiogenic organic compounds, and deep life. *Science China, Earth Sciences*, 57(5), 878—887. <https://doi.org/10.1007/s11430-014-4821-8>.
- Ware, R.N., Roecken, C. & Wyss, M. (1984). The detection and interpretation of hydrogen in fault gases. *Pure and Applied Geophysics*, 122(2—4), 392—402. <https://doi.org/10.1007/BF00874607>.
- Warr, O., Guinta, T., Ballentine, Ch.J., & Sherwood Lollar, B. (2019). Mechanisms and rates of He, Ar, and H₂ production and accumulation in fracture fluids in Precambrian Shield environments. *Chemical Geology*, 530, 119322. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119322>.
- Welhan, J.A., & Craig, H. (1979). Methane and hydrogen in East Pacific Rise hydrothermal fluids. *Geophysical Research Letters*, 6, 829—831. <https://doi.org/10.1029/GL006i011p00829>.
- Worman, S.L., Pratson, L.F., Karson, J.A., & Klein, E.M. (2016). Global rate and distribution of H₂ gas produced by serpentinization within oceanic lithosphere. *Geophysical Research Letters*, 43, 6435—6443. <https://doi.org/10.1002/2016GL069066>.
- 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. (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>.
- 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>.