



天然氢气: 一种潜在的零碳能源

刘全有^{1*}, 吴小奇^{2,3}, 孟庆强^{2,3}, 朱地⁴, 黄晓伟¹, 朱东亚^{2,3}, 李朋朋¹, 金之钧^{1*}

1. 北京大学能源研究院, 北京 100871;

2. 中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院, 北京 102260;

3. 页岩油气富集机理与高效开发全国重点实验室, 北京 102260;

4. 齐鲁工业大学(山东省科学院)能源研究所, 济南 250014

* 联系人, E-mail: liuqy@pku.edu.cn; jinzj1957@pku.edu.cn

2023年2月17日, Hand^[1]在*Science*上发表了“Hidden hydrogen: Does Earth hold vast stores of a renewable, carbon-free fuel?”一文, 对地球上是否存在巨量的天然氢(H₂)进行了探讨, 引发了全球能源界和科技界对这一可再生零碳能源的热议, “寻找天然氢源的热潮”也入选了*Science* “2023年度十大科学突破”。H₂燃烧产物只有水, 不释放CO₂, 因而被认为是最环保的绿色能源。天然H₂作为能源转型背景下不可忽视的新能源之一^[2], 除了在未来一次能源需求中扮演重要角色外, 甚至还可能成为气候问题的“解药”^[1], 同时其在原始有机质分子^[3]和地球早期生命形成^[4,5]中可能扮演了重要角色, 因而得到了国际社会越来越多的关注。

能源领域常用不同颜色来命名不同类型的H₂, 如来自化石燃料且制备过程中释放出CO₂的H₂称为“灰氢”, 而来自化石燃料但制备过程中碳被捕获或封存的H₂被称为“蓝氢”; 通过可再生能源如风能、太阳能来电解水、不发生碳排放而制备的H₂被称为“绿氢”; 自然界地质体中存储的具有经济价值的天然H₂, 直接开采是成本最低的制氢途径, 因而被称为“金氢”^[1]; 从能源清洁角度看, 我们更倾向于称之为白氢。由于常规制氢过程成本较高, 且与化学能源相比不具有竞争力, 而天然H₂则具有明显的成本优势^[6]。全球多处发现了天然H₂的踪迹^[7-13], 但天然氢气如何形成并运移、能否形成商业化聚集等仍然处于探索阶段^[1,14]。目前对全球天然H₂资源的估量十分巨大, 仅前寒武纪大陆岩石圈每年形成 5.54×10^{14} g H₂^[15]。尽管H₂在地下分布可能过于分散, 但在特定地区、特定地理条件下仍然可以形成聚集而具有商业化开采的潜力^[1], 但寻找天然H₂的有利聚集区有赖于对其形成机理和富集规律不断认识。因此, 本文拟在总结自然界H₂分布的基础上, 探讨天然H₂的形成机理, 进而展望天然氢的资源前景。

1 天然氢气的分布

由于化学性质活泼、易于反应, 地壳中的大部分H₂会被微生物消耗或通过化学反应转化为其他化合物, 但天然H₂在地球上仍然广泛存在, 勘探家已在除南极洲以外的大陆都发



刘全有 北京大学能源研究院博雅特聘教授、博士研究生导师。主要从事油气成藏地球化学、有机-无机相互作用等方面的教学和科研工作。



金之钧 石油地质学家, 中国科学院院士、俄罗斯自然科学院外籍院士, 北京大学能源研究院教授、博士研究生导师。主要从事深层油气成藏机理、海相油气地质理论、页岩油气富集机理等方面的科研工作。

现了天然H₂的迹象^[1,6]。自门捷列夫最早于1888年记录了乌克兰一处煤矿裂缝中的气苗中含有5.8%~7.5%的H₂以来^[6], 全球目前已发现了数百处H₂气苗^[1], 特别是非洲马里Bouraké-bougou村Bougou-1井持续产出的天然气中H₂含量高达97.4%^[13], 引发了全球对天然氢气研究的热潮。根据构造背景差异可以将天然H₂分布区总结为两大类: 以洋中脊、板块汇聚边缘蛇绿岩带、岩浆及温泉活动区为代表的构造活动带, 和以前寒武纪大陆基底为代表的构造稳定区^[16]。近年来在含油气盆地内部天然气中也发现了H₂^[12,17,18]。

天然H₂在洋中脊热液体系普遍存在^[19,20]。例如位于东太平洋隆起北纬21°处热液喷口喷出液体中含有H₂和CH₄, 每千

克喷出流体中含有 1.80×10^{-5} g H_2 , 据估算全球洋中脊系统每年释放出的 H_2 为 1.17×10^{11} g^[11]; 大西洋中脊Rainbow超镁铁质岩热液体系喷出的高温(364℃)流体中 H_2 含量为0.026 g/kg, H_2 在气体组分中占比超过40%^[21], 而Lost City热液区喷出热液中 H_2 含量为0.0018~0.029 g/kg^[20,22], 此外, 西南印度洋中脊辉长岩中包裹体内也发现了 H_2 ^[23]。

蛇绿岩是板块俯冲汇聚后的洋壳残片, 目前全球已发现多处蛇绿岩带气苗中含有 H_2 。例如阿曼蛇绿岩带多处气苗普遍含有 H_2 , 其中Bahla气苗中 H_2 含量为43%~97%, 而Huwayl Qufays气苗中 H_2 含量最高, 为99%^[10], 菲律宾Zambales蛇绿岩气苗中 H_2 含量除一个样品为8.4%外, 其余介于41.4%~45.6%^[7], 作为第一次奥运圣火采集地的土耳其Chimera地区其蛇绿岩中的气苗中含7.46%~11.3% H_2 ^[24], 而这些气苗已经活跃了超过2500年^[6,25], 全球不同蛇绿岩带气苗特征对比研究表明, 这些气苗根据气体组分特征可划分为富 H_2 、富 N_2 、 N_2 - H_2 - CH_4 、 H_2 - CH_4 四种类型。除富 N_2 型气苗中基本不含 H_2 外, 其余类型气苗中均含显著量的 H_2 , 如南太平洋New Caledonia岛 N_2 - H_2 - CH_4 型气苗中 H_2 含量为26.8%~36.1%, 而阿曼蛇绿岩带富 H_2 型气苗中 H_2 含量则为61.0%~87.3%^[26]。

氢是深部流体中重要的还原组分, 地球深部的氢可以通过脱气直接经由深大断裂和伴随的火山活动进入地壳^[27]。我国东部郯庐断裂带等地幔岩流体包裹体中普遍含有一定量的气态 H_2 , 其含量最高可达48.9%^[28], 五大连池部分火山岩中岩浆包裹体收缩气泡内 H_2 含量可达1.4%~2.6%^[29], 云南腾冲火山区温泉气中 H_2 含量介于0.00013%~0.0802%, 且与 CH_4 含量呈明显的正相关, 反映出二者可能具有成因上的联系^[30], 而热海地热区逸出气体中 H_2 含量最高可达5.15%^[31], 四川甘孜拖坝镇温泉气中 H_2 含量介于0.013%~0.602%^[32]。此外, 与岩浆岩相关的天然气及流体包裹体中也会伴随有 H_2 , 例如瑞典Siljan Ring坳陷Gravberg-1井罐顶气中 H_2 含量最高为3.7%^[33]; 俄罗斯西北部科拉半岛Khibina和Lovozero、格陵兰Ilímaussaq以及加拿大魁北克Strange Lake等碱性侵入杂岩体中流体包裹体内气体中普遍含有 H_2 , 其含量最高为93.11%^[34]。

全球多处前寒武纪古老地盾区地下水中检测到了 H_2 ^[35,36]。例如加拿大地盾Kidd Creek矿区距地表2072~2100 m深处地下水中的气体含有0.40%~12.7% H_2 ^[37]; 南非Witwatersrand盆地前寒武纪地盾岩石地下水溶解气中含有 H_2 , 其含量在气体组分中占比最高可达11.5%^[36], 芬兰斯堪的纳维亚前寒武纪地盾水溶气中 H_2 含量最高可达30.4%^[15]; 美国堪萨斯州钻遇前寒武纪基底的钻井其天然气中普遍含有 H_2 ^[38], 含量最高可达91.8%^[9]。

我国东部含油气盆地部分天然气中含有一定量的 H_2 , 如渤海湾盆地济阳坳陷不同地区天然气中普遍含有微量的 H_2 , 其含量为0.000652%~0.013272%^[39]; 苏北盆地黄桥气田二叠系天然气中 H_2 含量为0.01%~4.262%^[17]; 柴达木盆地三湖地

区罐顶气样品中检测出了一定浓度的 H_2 ^[18]; 鄂尔多斯盆地大牛地气田上古生界天然气中 H_2 含量介于0.01%~0.24%^[40]; 松辽盆地徐家围子断陷天然气气样品中部分气样中 H_2 含量较高^[41], 最高可达85.54%^[42]。而近年来松科2井钻探过程中在下白垩统登娄库组 and 营城组及基底岩石中发现大段连续的 H_2 气测异常^[43], 天然气样品中 H_2 含量介于10.38%~26.89%^[12], 引起了业内的广泛关注^[44,45]。由于以往研究天然气中非烃组分时未充分重视 H_2 ^[39,46], 且天然气中 H_2 含量一般较低而未进行测量, 目前业内发表的天然气组成中 H_2 含量数据并不多见, 加上 H_2 无色无味无毒, 因而天然 H_2 气苗早先未被识别出来^[6]。

2 天然氢气的形成机理

目前已在自然界多种环境中均发现了 H_2 , 其形成机理也引发了广泛的关注和猜想, 一般认为主要包括水岩反应、水的辐射分解、核幔内部深源氢脱气3种(图1)^[1], 而有机质分解、生物活动等也是潜在的生氢途径^[6]。

实验研究表明, 蛇纹石化使得镁铁质和超镁铁质岩石中橄榄石内的二价铁转化为磁铁矿中的三价铁并产生 H_2 , 而 H_2 会进一步与 CO_2 发生费托合成反应生成 CH_4 等烃类^[47]。该过程在多个洋中脊热液体系以及蛇绿岩带已经得到了证实^[21,26,48]。由于含橄榄石、铁辉石等含铁矿物的镁铁质和超镁铁质岩石在地幔中占主导地位, 因此以蛇纹石化为代表的水与含铁矿物的反应被认为可能是最主要的 H_2 形成机制^[1,5,19,26], 包括岩浆冷却和结晶过程中二价铁与水反应生成磁铁矿和 H_2 ^[49]。菱铁矿等其他含铁矿物中的二价铁与水反应生成 H_2 ^[50]。由于高温下蛇纹石化为代表的水岩反应过程较快且可再生, 因而其产生的 H_2 总量可能占优势^[1]。因此, 自然界形成的天然 H_2 也被认为是可再生能源。

水的辐射分解常被认为是一种可能的生氢机制, 即地壳岩石中含有大量的放射性元素U、Th、K等, 其发生放射性衰变时释放 α 、 β 和 γ 射线, 产生的辐射能使得水分子分解为 H_2 和 O_2 ^[6]。该过程十分缓慢, 因此古老岩石更容易通过水的辐射分解产生 H_2 ^[1]。但值得注意的是, 水的辐射分解并非单一反应, 而是一系列复杂相关的反应过程, 其产生的氧化性物质往往被忽视, 因而当存在大量的 H_2 时, 其形成并不能归因于放射性衰变导致的水解^[6]。通过水的辐射分解形成的 H_2 在含量和氢同位素组成方面与蛇纹石化作用形成的 H_2 有一定的差别(图2)。

深源氢, 即来自地核或地幔中的 H_2 ^[6], 其可以沿着构造板块边缘和断裂向上运移, 但该理论仍然存在争议^[1]。由于钻井深度达不到地幔或地核而无法直接观察到深源氢, 但全球有多处的 H_2 被认为是深源氢, 且地核和地幔中含有显著量的氢以氢化物形式存在^[6]。深源氢根据成因可以分为原始氢和次生氢两类, 前者为地幔或地核中存储的原始 H_2 , 其以脱气的形式到达地表, 而后者为地幔或地核中通过不同化学反应形成的氢^[6]。洋中脊体系、岩浆及温泉活动区的天然 H_2 可能有

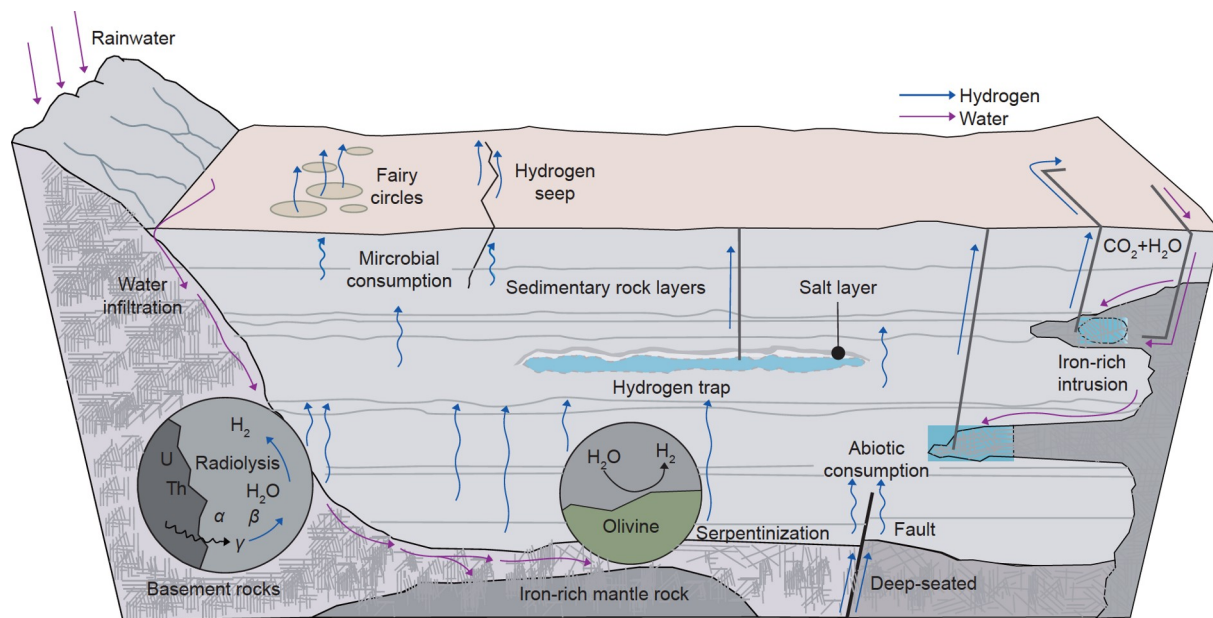


图 1 地球的天然氢工厂(据Hand^[1]修改)

Figure 1 Natural hydrogen factories in the Earth (modified after Hand^[1])

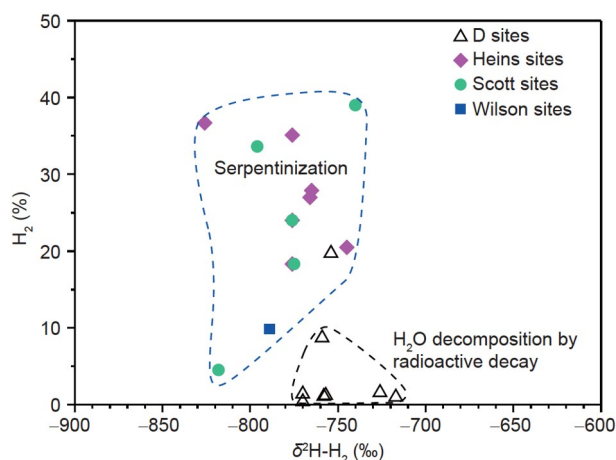


图2 美国Kansas盆地不同地区天然气中 H_2 含量与氢同位素值相关图(数据来源: Guélard等人^[9], Newell等人^[38])

Figure 2 Correlation diagram of the content versus hydrogen isotopic value of H_2 in natural gas from different regions in the Kansas Basin, United States (data source: Guélard et al.^[9], Newell et al.^[38])

显著深源氢的贡献.

有机质的分解也被认为是一种可能的生氢途径,但目前对其具体过程等尚缺乏坚实的依据^[6,43]。多个含煤盆地中发现了H₂且煤化作用末期的煤样中H₂含量最高,因此含煤盆地中的H₂可能与煤的变质作用有关^[6]。鄂尔多斯盆地大牛地气田上古生界天然气中H₂与CH₄的氢同位素值呈正相关,表明其可能受成熟度控制^[40];松辽盆地沙河子组泥岩和煤的热模拟实验研究揭示了其有机质生氢潜力较大,且生氢高峰(R_o 为

3.5%~5.0%) 在晚期生气停止之后, 因此松科2井泥浆气中的游离态 H_2 可能为沙河子组烃源岩生成的有机氢侧向运移而来^[44]

生物活动也常被用来解释天然气中 H_2 的成因,这类 H_2 可以通过有机质的厌氧分解、发酵、固氮细菌的活动产生^[6],例如柴达木盆地三湖地区罐顶气中的 H_2 被认为来自有机质的微生物降解作用^[18]。但产氢微生物往往与耗氢微生物共存,使得生物活动产生的 H_2 快速转化为其他化合物,因而耗氢过程引起了更多关注,如微生物和土壤均会使得 H_2 分解而损耗^[6]。因此,生物活动成因的 H_2 较难形成有效聚集。

3 天然氢源的资源前景

目前商业化制氢往往利用化石能源或者可再生电能,前者会产生污染,而后者价格相对昂贵,而天然氢若能形成规模性聚集,就可以进行商业化钻探,因此天然氢能产业界主要关心的是有没有足够量的天然氢资源^[1]. 自然界的生氢过程自原始地球时期就一直存在且仍会在未来持续进行,因而天然氢可以被认为是一种可再生能源,甚至是未来的终极能源,如蛇纹石化被认为是一种快速且可再生的天然H₂制造者;地核和地幔中的氢化物可能自地球形成时就存在,因而深源氢可能是一种用之不竭的能源^[6].

一些学者对天然氢的年通量进行了估算,如全球洋中脊裂谷系天然氢的年通量约为 $1.2 \times 10^{11} \text{ g}$ ^[41];每立方米洋中脊玄武岩(MORB)发生水岩反应能够产生606.82 g的 H_2 ,全球洋壳玄武岩与水反应每年产生的 H_2 可达 $1.27 \times 10^{13} \text{ g}$ ^[51],全球蛇绿岩带天然氢的年通量则为 $(0.18 \sim 0.36) \times 10^{12} \text{ g}$ ^[6];全球海洋岩石圈中水岩反应生成的 H_2 总量每年约为 $2.02 \times 10^{11} \text{ g}$,而前寒

武纪大陆基底占据地球陆地面积的70%，其岩石圈中水辐射分解和水岩反应生成的 H_2 总量每年分别为 $(3.23\sim 9.48)\times 10^{10}$ g和 $(0.40\sim 3.63)\times 10^{11}$ g，对全球 H_2 的总贡献量与海洋系统的相当，而以往研究低估了其贡献^[15]。岩浆活动也会伴随释放可观的氢，据估算仅渤海湾盆地惠民凹陷夏38井区辉绿岩侵入体携带的氢气 8.01×10^9 g^[46]。

尽管全球天然气的年通量很大，但其有可能过于分散而提取时没有经济效益。同时，由于氢分子小、极易扩散且化学性质过于活泼，因而很难被圈闭所捕获而聚集成藏^[1,6]。近年来，国外相继成立了一些氢能研究机构和公司并在天然氢源勘探方面开展了尝试，如2019年Gold Hydrogen公司在美国内布拉斯加州Geneva附近针对天然氢源钻探了一口3400 m深的钻井；2022年美国石油地质家协会(AAPG)成立了第一个天然氢委员会；2023年美国地质调查局(USGS)在雪佛龙和英国石油公司的资助下启动了一个研究联盟；美国能源部也启动了一项价值2000万美元的天然氢研发计划^[1]。从整体上看，目前全球天然气的勘探仍处于初始阶段^[1]，而寻找地表 H_2 显示可以为在地下寻找规模性氢气藏指明方向^[6]。

虽然天然氢具备广阔的前景令人兴奋，但仍然存在各种开发技术限制和科学问题有待解决，目前位于马里的Bougou-1井仍是目前唯一已知可持续产出天然 H_2 的地方^[1]。天然 H_2 能否成藏以及 H_2 的成藏机制是未来探索的关键^[14]。天然 H_2 分布及富集特征初步研究表明，大陆裂谷背景下的沉积盆地、具有深部流体活动的沉积盆地、控制含油气盆地分布

的板块碰撞带与俯冲带及其周缘等具备发育高含量 H_2 的地质条件，是未来天然 H_2 资源勘探的重点地区^[39,46]。开展天然 H_2 资源调查和评价，研发 H_2 探测技术和设备，揭示 H_2 在自然界中富集的主控因素，探讨 H_2 的形成、运移和富集机理，进而预测高含量 H_2 分布区，对于有效降低 H_2 勘探风险、服务氢能经济发展及减少碳排放具有重要的战略意义，也是未来天然氢源研究的方向。

4 结语

作为潜在的可再生零碳能源，天然氢源近年来引发了全球能源界和科技界研究的热潮。目前国内外已发现的天然氢气主要位于洋中脊、板块汇聚边缘蛇绿岩带、岩浆及温泉活动区等构造活动带和以前寒武纪大陆基底为代表的构造稳定区，近年来尽管在含油气盆地内部也有部分发现，但以往对天然气中的氢气未给予充分重视，因而研究程度较低。天然氢气主要通过水岩反应、水的辐射分解和核幔内部深源氢脱气产生，而有机质分解、生物活动等生成的氢气可能也有一定的贡献。全球天然氢源的年通量巨大，但由于氢分子小、极易扩散且易于反应，因此在地质体中往往过于分散而开采的经济效益偏低。天然氢源可能具有广阔的资源前景，但氢气的勘探目前仍处于初始阶段，有必要进一步开展天然氢气资源调查和评价，并研发氢气探测技术和设备。这不仅有利于揭示天然氢的形成、运移和富集机理，而且可以有效降低 H_2 勘探风险、服务氢能经济发展。

致谢 感谢3位匿名审稿人提出的宝贵修改意见。感谢国家自然科学基金(U20B6001, 42141021, U2244209, 42172149, 42172168)和腾讯科学探索奖的资助。

推荐阅读文献

- Hand E. Hidden hydrogen: Does Earth hold vast stores of a renewable, carbon-free fuel? *Science*, 2023, 379: 630–636
- Tian Q N, Zhang W, Wang H H, et al. Non-negligible new energy in the energy transition context: Natural hydrogen (in Chinese). *Geol Survey China*, 2022, 9: 1–15 [田黔宁, 张伟, 王海华, 等. 能源转型背景下不可忽视的新能源: 天然氢. *中国地质调查*, 2022, 9: 1–15]
- Lancet M S, Anders E. Carbon isotope fractionation in the Fischer-Tropsch synthesis and in meteorites. *Science*, 1970, 170: 980–982
- Sherwood Lollar B. Life's chemical kitchen. *Science*, 2005, 304: 972–973
- Sleep N H, Meibom A, Fridriksson T, et al. H_2 -rich fluids from serpentinization: Geochemical and biotic implications. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2004, 101: 12818–12823
- Zgonnik V. The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review. *Earth-Sci Rev*, 2020, 203: 103140
- Abrajano T A, Sturchio N C, Bohlke J K, et al. Methane-hydrogen gas seeps, Zambales ophiolite, Philippines: Deep or shallow origin? *Chem Geol*, 1988, 71: 211–222
- Charlou J L, Donval J P, Fouquet Y, et al. Geochemistry of high H_2 and CH_4 vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field ($36^{\circ}14'N$, MAR). *Chem Geol*, 2002, 191: 345–359
- Guélard J, Beaumont V, Rouchon V, et al. Natural H_2 in Kansas: Deep or shallow origin? *Geochem Geophys Geosyst*, 2017, 18: 1841–1865
- Neal C, Stanger G. Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman. *Earth Planet Sci Lett*, 1983, 66: 315–320
- Welhan J A, Craig H. Methane and hydrogen in East Pacific Rise hydrothermal fluids. *Geophys Res Lett*, 1979, 6: 829–831
- Han S, Tang Z, Wang C, et al. Hydrogen-rich gas discovery in continental scientific drilling project of Songliao Basin, Northeast China: New insights into deep Earth exploration. *Sci Bull*, 2022, 67: 1003–1006

- 13 Prinzhofer A, Tahara Cissé C S, Diallo A B. Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). *Int J Hydrogen Energy*, 2018, 43: 19315–19326
- 14 Jin Z J, Wang L. Does hydrogen reservoir exist in nature (in Chinese)? *Earth Sci*, 2022, 47: 3858–3859 [金之钧, 王璐. 自然界有氢气藏吗? *地球科学*, 2022, 47: 3858–3859]
- 15 Sherwood Lollar B, Onstott T C, Lacrampe-Couloume G, et al. The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global H₂ production. *Nature*, 2014, 516: 379–382
- 16 Liu J, Liu Q, Xu H, et al. Genesis and energy significance of natural hydrogen. *Unconven Resour*, 2023, 3: 176–182
- 17 Liu Q, Zhu D, Jin Z, et al. Effects of deep CO₂ on petroleum and thermal alteration: The case of the Huangqiao oil and gas field. *Chem Geol*, 2017, 469: 214–229
- 18 Shuai Y H, Zhang S C, Su A G, et al. Geochemical evidence for strong ongoing methanogenesis in Sanhu region of Qaidam Basin. *Sci China Ser D-Earth Sci*, 2010, 53: 84–90
- 19 Holm N G, Charlou J L. Initial indications of abiogenic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, mid-Atlantic Ridge. *Earth Planet Sci Lett*, 2001, 191: 1–8
- 20 Proskurowski G, Lilley M D, Kelley D S, et al. Low temperature volatile production at the Lost City Hydrothermal Field, evidence from a hydrogen stable isotope geothermometer. *Chem Geol*, 2006, 229: 331–343
- 21 Charlou J L, Fouquet Y, Bougault H, et al. Intense CH₄ plumes generated by serpentinization of ultramafic rocks at the intersection of the 15°20'N fracture zone and the Mid-Atlantic Ridge. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62: 2323–2333
- 22 Proskurowski G, Lilley M D, Seewald J S, et al. Abiogenic hydrocarbon production at lost city hydrothermal field. *Science*, 2008, 319: 604–607
- 23 Kelley D S, Früh-Green G L. Abiogenic methane in deep-seated mid-ocean ridge environments: Insights from stable isotope analyses. *J Geophys Res*, 1999, 104: 10439–10460
- 24 Hosgormez H, Etiope G, Yalçın M N. New evidence for a mixed inorganic and organic origin of the Olympic Chimaera fire (Turkey): A large onshore seepage of abiogenic gas. *Geofluids*, 2008, 8: 263–273
- 25 Hosgormez H. Origin of the natural gas seep of Çirali (Chimera), Turkey: Site of the first Olympic fire. *J Asian Earth Sci*, 2007, 30: 131–141
- 26 Vacquand C, Deville E, Beaumont V, et al. Reduced gas seepages in ophiolitic complexes: Evidences for multiple origins of the H₂-CH₄-N₂ gas mixtures. *Geochim Cosmochim Acta*, 2018, 223: 437–461
- 27 Yang L, Jin Z J. The effect of hydrogen from deep fluid on hydrocarbon generation (in Chinese). *Earth Sci Front*, 2001, 8: 337–341 [杨雷, 金之钧. 深部流体中氢的油气成藏效应初探. *地学前缘*, 2001, 8: 337–341]
- 28 Yang X Y, Liu D L, Tao S Z. Composition and implications of inclusions in the typical mantle rocks from East China (in Chinese). *Acta Petrol Sin*, 1999, 20: 19–23 [杨晓勇, 刘德良, 陶士振. 中国东部典型地幔岩中包裹体成分研究及意义. *石油学报*, 1999, 20: 19–23]
- 29 Dai J X, Wen H F, Song Y. Natural gas of the mantle origin in Wudalianchi (in Chinese). *Petrol Geol Exp*, 1992, 14: 200–203 [戴金星, 文亨范, 宋岩. 五大连池地幔成因的天然气. *石油实验地质*, 1992, 14: 200–203]
- 30 Wang X B, Xu S, Chen J F, et al. The component and helium isotopic composition characteristics of spring gases in Tengchong volcanic area (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 1993, 38: 814–817 [王先彬, 徐胜, 陈践发, 等. 腾冲火山区温泉气体组分和氦同位素组成特征. *科学通报*, 1993, 38: 814–817]
- 31 Shanguan Z G, Huo W G. δD values of escaped H₂ from hot springs at the Tengchong Rehai geothermal area and its origin. *Chin Sci Bull*, 2002, 47: 146–149 [上官志冠, 霍卫国. 腾冲热海地区逸出H₂的 δD 值及其成因. *科学通报*, 2001, 46: 1316–1320]
- 32 Dai J X, Dai C S, Song Y. Geochemical characters, carbon and helium isotopic compositions of natural gas from hot springs of some areas in China. *Sci China Ser B: Chem*, 1994, 37: 758–767 [戴金星, 戴春森, 宋岩, 等. 中国一些地区温泉中天然气的地球化学特征及碳、氦同位素组成. *中国科学B辑: 化学*, 1994, 24: 426–433]
- 33 Jeffrey A W A, Kaplan I R. Hydrocarbons and inorganic gases in the Gravberg-1 well, Siljan Ring, Sweden. *Chem Geol*, 1988, 71: 237–255
- 34 Potter J, Konnerup-Madsen J. A review of the occurrence and origin of abiogenic hydrocarbons in igneous rocks. *Geol Soc Lond Spec Publ*, 2003, 214: 151–173
- 35 Sherwood Lollar B, Frapre S K, Weise S M, et al. Abiogenic methanogenesis in crystalline rocks. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 5087–5097
- 36 Sherwood Lollar B, Voglesonger K, Lin L H, et al. Hydrogeologic controls on episodic H₂ release from precambrian fractured rocks—Energy for deep subsurface life on earth and mars. *Astrobiology*, 2007, 7: 971–986
- 37 Sherwood Lollar B, Westgate T D, Ward J A, et al. Abiogenic formation of alkanes in the Earth's crust as a minor source for global hydrocarbon reservoirs. *Nature*, 2002, 416: 522–524
- 38 Newell K D, Doveton J H, Merriam D F, et al. H₂-rich and hydrocarbon gas recovered in a deep precambrian well in Northeastern Kansas. *Nat Resour Res*, 2007, 16: 277–292
- 39 Meng Q Q, Jin Z J, Liu W H, et al. Distribution and genesis of hydrogen gas in natural gas (in Chinese). *Petrol Geol Exp*, 2014, 36: 712–717 [孟庆强, 金之钧, 刘文汇, 等. 天然气中伴生氢气的资源意义及其分布. *石油实验地质*, 2014, 36: 712–717]

- 40 Liu Q, Jin Z, Meng Q, et al. Genetic types of natural gas and filling patterns in Daniudi gas field, Ordos Basin, China. *J Asian Earth Sci*, 2015, 107: 1–11
- 41 Yang Y F, Zhang Q, Huang H P, et al. Abiogenic natural gases and their accumulation model in Xujiaweizi area, Songliao Basin, Northeast China (in Chinese). *Earth Sci Front*, 2000, 7: 523–533 [杨玉峰, 张秋, 黄海平, 等. 松辽盆地徐家围子断陷无机成因天然气及其成藏模式. *地学前缘*, 2000, 7: 523–533]
- 42 Huang F T. Oil, Gas & Water Geochemistry in Songliao Basin (in Chinese). Beijing: Petroleum Industry Press, 1999. 1–237 [黄福堂. 松辽盆地油气水地球化学. 北京: 石油工业出版社, 1999. 1–237]
- 43 Han S B, Tang Z Y, Yang C L, et al. Genesis and energy significance of hydrogen in natural gas (in Chinese). *Nat Gas Geosci*, 2021, 32: 1270–1284 [韩双彪, 唐致远, 杨春龙, 等. 天然气中氢气成因及能源意义. *天然气地球科学*, 2021, 32: 1270–1284]
- 44 Horsfield B, Mahlstedt N, Weniger P, et al. Molecular hydrogen from organic sources in the deep Songliao Basin, P.R. China. *Int J Hydrogen Energy*, 2022, 47: 16750–16774
- 45 Wang L, Jin Z, Liu Q, et al. The occurrence pattern of natural hydrogen in the Songliao Basin, P.R. China: Insights on natural hydrogen exploration. *Int J Hydrogen Energy*, 2024, 50: 261–275
- 46 Meng Q Q, Jin Z J, Sun D Y, et al. Geological background and exploration prospects for the occurrence of high-content hydrogen (in Chinese). *Petrol Geol Exp*, 2021, 43: 208–216 [孟庆强, 金之钧, 孙冬胜, 等. 高含量氢气赋存的地质背景及勘探前景. *石油实验地质*, 2021, 43: 208–216]
- 47 Berndt M E, Allen D E, Seyfried W E. Reduction of CO₂ during serpentinization of olivine at 300°C and 500 bar. *Geology*, 1996, 24: 351–354
- 48 Kelley D S, Karson J A, Fruh-Green G L, et al. A serpentinite-hosted ecosystem: The lost city hydrothermal field. *Science*, 2005, 307: 1428–1434
- 49 Hoke L, Lamb S, Hilton D R, et al. Southern limit of mantle-derived geothermal helium emissions in Tibet: Implications for lithospheric structure. *Earth Planet Sci Lett*, 2000, 180: 297–308
- 50 Milesi V, Prinzhofer A, Guyot F, et al. Contribution of siderite–water interaction for the unconventional generation of hydrocarbon gases in the Solimões basin, north-west Brazil. *Mar Pet Geol*, 2016, 71: 168–182
- 51 Holloway J R, O'day P A. Production of CO₂ and H₂ by dike-eruptive events at mid-Ocean Ridges: Implications for abiotic organic synthesis and global geochemical cycling. *Int Geol Rev*, 2000, 42: 673–683

Summary for “天然氢气: 一种潜在的零碳能源”

Natural hydrogen: A potential carbon-free energy source

Quanyou Liu^{1*}, Xiaoqi Wu^{2,3}, Qingqiang Meng^{2,3}, Di Zhu⁴, Xiaowei Huang¹, Dongya Zhu^{2,3}, Pengpeng Li¹ & Zhijun Jin^{1*}¹ Institute of Energy, Peking University, Beijing 100871, China;² Petroleum Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 102260, China;³ State Key Laboratory of Shale Oil and Gas Enrichment Mechanisms and Effective Development, Beijing 102260, China;⁴ Energy Research Institute, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250014, China* Corresponding authors, E-mail: liuqy@pku.edu.cn; jinzj1957@pku.edu.cn

The combustion of hydrogen produces only water without releasing CO₂, and thus hydrogen is considered to be the most environmentally friendly form of green energy. As a result, the potential of naturally-occurring hydrogen as a renewable carbon-free energy source has attracted a research boom amongst global communities in energy, science and technology. The “Hunt for natural hydrogen heats up” was selected as one of the “2023 breakthroughs of the year” in the journal *Science*. Direct extraction of natural hydrogen with economic values stored in economic quantities in geological bodies is probably the cheapest approach to produce hydrogen. Therefore, natural hydrogen is often called “gold hydrogen”. The geographical and geological distribution of natural hydrogen is summarized in this study, and its mechanisms of formation are discussed, with a view to help assess the resource potential of natural hydrogen. The study indicates that natural hydrogen is widely distributed on Earth. Natural hydrogen seeps are mainly located at the structurally active belts such as mid-oceanic ridges, ophiolite belts in the convergent margins of the plates, magmatic active zones, hot spring areas, and structurally stable zones such as Precambrian continental basements. Hydrogen has been discovered in natural gas from Chinese petroliferous basins such as Qaidam, Subei, Songliao, Bohai Bay, Ordos, and Tarim. However, little attention has been paid to it in the past. Hydrogen in natural gas is typically present in low concentrations, and therefore there are limited studies on the geological formation mechanisms of hydrogen, which has aroused extensive attention and conjecture due to the diversification of the formation environment. The reaction of water with iron-bearing minerals, represented by serpentization, is thought to be the most important mechanism of hydrogen formation, and the decomposition of water by radiation during radioactive decay is also considered as a possible mechanism for significant hydrogen generation. The Earth’s core and mantle contain both primordial hydrogen and hydrogen produced by different chemical reactions, and hydrogen generated by both these deep sources can reach the surface through degassing. Moreover, the decomposition of organic matter and biological activity are also believed to be potential approaches to generate hydrogen. These mechanisms have all existed since primitive Earth time and will continue in the future. The processes such as the water-rock reactions are reproducible in nature, therefore, natural hydrogen is considered as a renewable energy. The main concern of the natural hydrogen industry is the availability of sufficient natural hydrogen resource. The annual natural hydrogen fluxes from mid-oceanic ridges, water-rock reactions and decomposition of water by radiation are commonly in the magnitude of 10¹⁰–10¹³ g according to different estimates. However, hydrogen diffuses easily due to its small molecular size and is chemically reactive. Therefore, natural hydrogen in geological bodies is commonly too dispersed to extract commercially. Several hydrogen research institutions and companies have been established abroad in recent years, and attempts have been made to explore for natural hydrogen. However, exploration is still in the infancy. Surface hydrogen seeps may indicate the potential for finding large-scale hydrogen gas pools underground. The exploration and exploitation of natural hydrogen resource have broad prospects, and it is necessary to further understand and evaluate the occurrence of natural hydrogen resources and develop hydrogen detection technology and equipment. This will not only help with understanding generation, migration and enrichment mechanisms of natural hydrogen, but also reduce the risk in hydrogen exploration and promote the development of a hydrogen energy economy.

natural hydrogen, distribution characteristics, generation mechanism, resource prospect, carbon-free energydoi: [10.1360/TB-2024-0029](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0029)