

天然氢气研究的现状、进展及展望

孟庆强^{1,2}, 金之钧^{1,3,4}, 刘全有³, 孙冬胜¹, 孙建芳¹, 朱东亚¹, 黄晓伟⁵, 周袁⁶, 李强²,
魏永波⁷, 苏宇通³, 王璐³, 李朋朋³, 刘润超³, 刘佳宜¹

[1. 中国石化石油勘探开发研究, 北京 100083; 2. 山东科技大学, 山东 青岛 266590; 3. 北京大学, 北京 100085; 4. 北京大学鄂尔多斯能源研究院, 内蒙古 鄂尔多斯, 017000; 5. 中国地质大学(北京), 北京 100083; 6. 中国石油大学(北京), 北京 102206; 7. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100026]

摘要:化石能源导致的碳排放对环境可持续发展构成了巨大挑战, 寻找低碳甚至零碳排放的清洁能源, 是能源研究领域的重大科学问题和技术难题。天然氢气以其高热值、零排放和低成本的特点被视为未来最理想的清洁能源。通过分析氢气获取方式及发展趋势、天然氢气的形成及富集机理、分布特征、天然氢气形成与示踪、运移与保存理论和技术等的新进展, 综合研究全球天然氢气勘探实践采用的新方法、取得的新成果, 提出了天然氢气形成、保存与成藏理论、技术的关键科学问题。研究认为: 天然氢气的资源量较大, 形成机理多样, 聚集过程复杂, 勘探与开发风险较大, 应加强基础理论研究, 积极进行天然氢气勘探开发技术、装备研发; 提出天然氢气勘探的“遥感圈方向, 物探定来源, 化探选目标”的工作方法; 政府、行业应该在政策上予以积极支持, 加强顶层设计, 出台相关政策, 推动天然氢气的研究与勘探开发。

关键词:成藏规律; 保存机理; 形成速率; 天然氢气

中图分类号:TE132.1 **文献标识码:**A

Current status, advances, and prospects of research on natural hydrogen

MENG Qingqiang^{1,2}, JIN Zhijun^{1,3,4}, LIU Quanyou³, SUN Dongsheng¹, SUN Jianfang¹, ZHU Dongya¹,
HUANG Xiaowei⁵, ZHOU Yuan⁶, LI Qiang², WEI Yongbo⁷, SU Yutong³, WANG Lu³, LI Pengpeng³,
LIU Runchao³, LIU Jiayi¹

[1. Petroleum Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 100083, China; 2. Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China; 3. Peking University, Beijing 100085, China; 4. Ordos Research Institute of Energy, Peking University, Ordos, Inner Mongolia 017000, China; 5. China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 6. China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102206, China; 7. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100026, China]

Abstract: Carbon emissions from fossil fuels pose tremendous challenges to environmental sustainability. Hence, exploring clean energy with low or even zero carbon emissions represents a major scientific issue and technical difficulty in energy research. Natural hydrogen gas (NHG) is considered the ideal clean energy for the future due to its high heating value (HHV), zero carbon emissions, and low price. In this study, we analyze the hydrogen production methods and their trends, the formation and enrichment mechanisms and distribution of NHG, and recent advances in the theories and technologies for determining the formation, tracing, transport, and preservation of NHG. Furthermore, a comprehensive investigation of the novel methods and recent achievements in natural hydrogen exploration across the world lays the foundation to pinpoint critical scientific issues regarding the theory and technology of the formation, preservation, and accumulation of natural hydrogen. It can be concluded that natural hydrogen features substantial resources, various formation mechanisms, complex accumulation processes, and highly risky exploration and development. This necessitates intensified research on fundamental theories and proactive research and development of

收稿日期:2024-04-27;修回日期:2024-07-02。

第一作者简介:孟庆强(1978—),男,博士、高级工程师,天然氢形成机理与分布规律、油气成藏机理与分布预测。E-mail: mengqq2004@163.com。

通信作者简介:刘全有(1975—),男,博士、教授,油气地球化学、稀贵气体形成与富集机理。E-mail: qyliu@sohu.com。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U20B6001, 42172168);中国石化石油勘探开发研究院院控项目(YK2024018)。

technologies and equipment for natural hydrogen exploration and development. To this end, we propose an innovative approach of identifying “fairy circles” using remote sensing, determining natural hydrogen sources through geophysical exploration, and delineating exploration targets using geochemical exploration. It is recommended that relevant government departments and industrial sectors actively push forward the study and exploration and development of natural hydrogen by means of supportive policies rolled out, and top-level design strengthened.

Key words: accumulation pattern, preservation mechanism, formation rate, natural hydrogen

引用格式: 孟庆强, 金之钧, 刘全有, 等. 天然氢气研究的现状、进展及展望[J]. 石油与天然气地质, 2024, 45(5): 1483–1501. DOI: 10. 11743/ogg20240519.

MENG Qingqiang, JIN Zhijun, LIU Quanyou, et al. Current status, advances, and prospects of research on natural hydrogen[J]. Oil & Gas Geology, 2024, 45(5): 1483–1501. DOI: 10. 11743/ogg20240519.

氢气是一种无色、无味的可燃气体, 是分子量最小的气体单质, 具有较强的还原性。与甲烷相比, 氢气具有热值高、燃烧后二氧化碳零排放等优点, 是能源转型的理想气体, 全球氢气呈现出生产和需求持续增长的态势。然而, 目前主要的产氢方式是化石能源重整制氢, 会不可避免地排放一定数量的二氧化碳, 二氧化碳减排依然面临较大压力。地质环境中的天然氢气, 因其形成过程中无二氧化碳排放, 又被称为金氢或白氢, 是目前国外能源气体研究领域的热点, 因此也涌现了一批以天然氢气为目标的资源勘探公司。前人对天然氢气的形成和分布做了较多的探讨, 并提出了多种天然氢气形成与富集的地质模型, 丰富和完善了天然氢气形成与富集机理研究。但是, 由于前人对研究区大地构造特征的理解存在显著差异, 提出的地质模型均有较强的地域性。针对不同构造背景下天然氢气的形成与富集过程的差异性及其共性特征进行深入研究, 可以进一步明确天然氢气形成及其富集的过程与机理, 提高天然氢气勘探和利用效率。因此, 本文在前人研究的基础上, 结合中国天然氢气研究的最新进展, 系统分析不同天然氢气形成地质模型之间的差异, 总结天然氢气富集的规律, 提出天然氢气勘探方法, 并对未来的研究方向进行预测, 不但可以深化天然氢气形成机理研究, 而且有利于推动天然氢气勘探实践, 为更好地利用天然氢气资源提供借鉴。

1 利用天然氢气是社会和经济发展的必然趋势

获取能源的形式决定着社会经济走向。工业革命以来, 能源的获取方式是推动社会生产力高度发展的内在驱动力。氢气, 特别是天然氢气, 将是未来能源的重要组成部分。

1.1 氢气需求强劲增长

氢气作为化工气体, 在石油石化产业得到了广泛应用, 作为能源气体方兴未艾。美国、日本和欧洲等较早开展氢能研究, 建设了相对成熟的氢能基础设施, 全球正处于氢能发展的高潮。1974年, 国际氢能协会(IAHE)成立; 1998年, 欧盟成立了欧洲联合氢能项目(EIHP); 2003年, 国际能源署(IEA)的24个会员国成立了IEA氢气协调会(HGG), 建立了氢能技术的国际合作框架; 2003年, “氢能经济国际合作伙伴”(IPHE)会议在美国举行, 引导全球向“氢经济”过渡^[1]。

据国际氢能委员会和麦肯锡公司统计, 截至2023年12月, 全球总共宣布了1 400余个输氢管道项目, 与之相关的投资为 $5\,700\times 10^8$ 美元, 比2022年分别增加了34.6%和31.0%^[2]。麦肯锡公司预计到2050年, 在全球变暖幅度不超 1.5°C 的前提下, 全球氢气需求量为 $(12\,500\sim 58\,500)\times 10^4\text{ t/a}$ (图1a), 其中化石能源重整制氢的需求量将持续下降, 最大降幅约为 $6\,000\times 10^4\text{ t/a}$ (图1b)^[3]。

中国在2050年的氢气需求量将达到 $11\,200\times 10^4\text{ t/a}$, 其中用于能源领域的氢气为 $200\times 10^4\text{ t/a}$, 清洁氢气占比约为82%(图2)^[3]。而中国2023年氢气产量约为 $3\,300\times 10^4\text{ t}$ ^[4], 主要以化石能源重整制氢为主, 电解水制氢产量约为 $2\times 10^4\text{ t}$ ^[5]。

1.2 氢气获取方式及发展趋势

现阶段, 氢气主要通过煤制氢、天然气重整制氢、甲醇制氢、工业副产气(焦炉煤气和炼厂尾气)制氢以及电解水制氢等人工制氢方式获得^[6]。上述制氢过程均需要消耗化石能源, 并排放一定数量的二氧化碳, 因此, 利用这些技术生产的氢气, 被称为“二次能源”。依据制氢过程中排放的二氧化碳的强度, 人工制氢可以分为“灰氢”“蓝氢”和“绿氢”。灰氢是指利用化石燃料

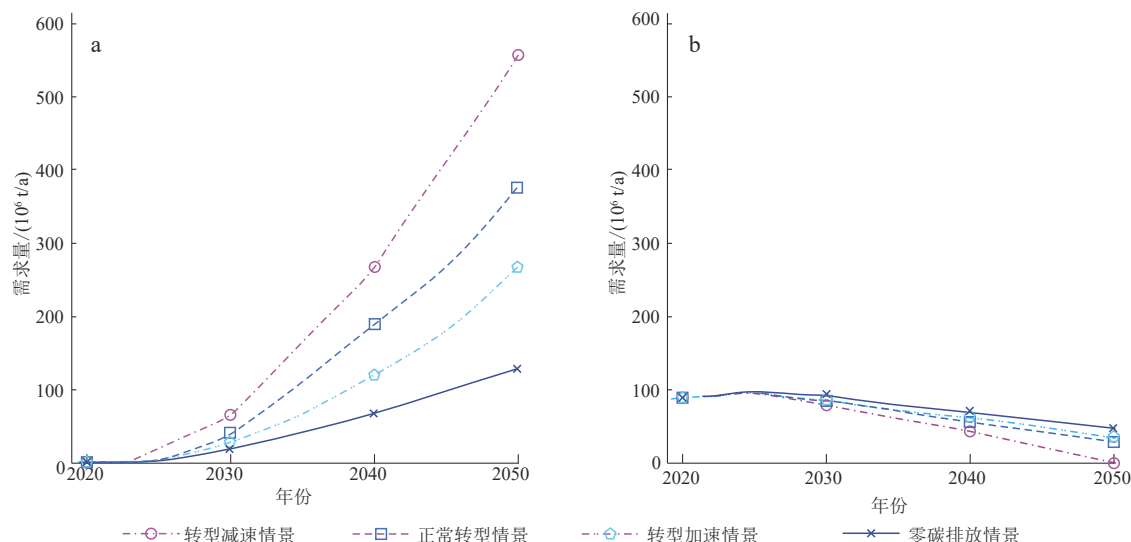


图1 2020—2050年全球清洁氢气(a)与灰氢(b)需求量预测(修改自文献[3])

Fig. 1 Global demand forecast for clean hydrogen (a) and grey hydrogen (b) from 2020 to 2050 (modified after reference [3])

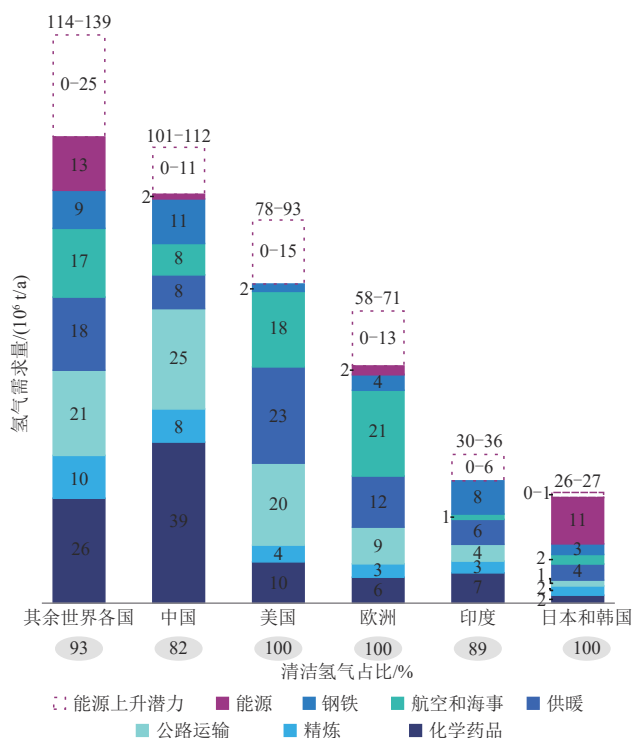


图2 转型加速情景下全球主要国家或地区2025年行业氢气需求量预测(修改自文献[3])

Fig. 2 Hydrogen demand forecast for various sectors in major countries or regions of the world in 2025 (modified after reference[3])

制氢过程中,排放较多二氧化碳的氢气。蓝氢是结合二氧化碳埋藏(及利用)技术的化石燃料制氢获得的氢气。绿氢是利用清洁能源或可再生能源获得电力,并通过电解水制氢技术得到的氢气。前二者的特点是氢气价格便宜,后者的特点是价格较贵。但随着CCS或者CCUS过程中二氧化碳价格的提高,蓝氢的价格也

将进一步提高。电解槽产能增加、可再生能源发电价格降落会进一步降低绿氢的生产成本,目前各种制氢技术及其特点如表1所示。

为了加速降低碳排放强度,全球各主要国家和经济体均提出在能源转型过程中增加绿氢的份额。2022年欧盟发布“Repower EU”计划,强调了在2030年实现自产 $1\,000\times 10^4$ t/a可再生能源制氢和 $1\,000\times 10^4$ t/a绿氢进口计划^[7]。美国为了加速其脱碳目标,于2023年出台了《国家清洁氢能战略和路线图》,计划2050年通过清洁氢能贡献10%的碳减排量,到2030,2040和2050年清洁氢需求将分别达到 $1\,000$, $2\,000$ 和 $5\,000\times 10^4$ t/a^[8]。

中国政府2020年宣布“双碳目标”之后,对氢气,特别是绿氢的需求增长较快。2021年,国家发改委和国家能源局联合印发《氢能产业发展中长期规划(2021—2035年)》,指出“氢能是未来国家能源体系的重要组成部分”,提出要构建“清洁化、低碳化、低成本的多元制氢体系”,实现“对能源绿色转型发展起到重要支撑作用”^[9]。

因此,发现和利用低碳、低价的氢气,是能源转型的重要组成部分,也是实现碳中和的重要技术路线之一。天然氢气因其零排放的特点,在实现“碳中和”过程中具有特别重要的意义。

2 天然氢气研究现状

传统观点认为,氢气具有较强的还原性,极易被氧化,所以,在浅表地质环境中难以存在。过去人们对地质环境中的天然氢气均关注较少,但Petersen较早地

表1 当前主要制氢技术及其特点对比(修改自文献[6])

Table 1 Comparison of current major technologies for hydrogen production and their characteristics (modified after reference [6])						
氢气类型	技术路线	技术成熟度	成本/(元/kg)	碳排放强度*	主要特点	发展趋势
灰氢	煤制氢	成熟	6.0~12.0	19~29	适合大规模制氢,成本低,碳排放强,杂质气体多	逐渐减少
	天然气制氢	成熟	7.0~24.0	10~12		
蓝氢	煤制氢+CCUS	示范论证	11.0~15.0	≤2	碳排放强度明显降低,成本相对较高,对碳价敏感	与油气开发技术耦合发展
	天然气制氢+CCUS	示范论证		≤1		
	焦炉煤气制氢	成熟	0.8~1.3	2~5	排放强度不大,价格低,适合规模化生产;杂质气体复杂,提纯难度大	短期看适合推广,但产能有限
	氯碱化工	成熟	1.2~1.8			
	轻烃利用	成熟	1.2~1.8			
	合成氨、合成甲醇	成熟	1.3~2.0			
绿氢	电网电力电解水制氢	初步成熟	21.0~31.0	38~45	氢气纯度高;成本高	未来主要供氢形式,目前产能较低
	水电风电电解水制氢			<1		
	光伏发电制氢			<3		

注:* 指每生产1kg氢气排放的二氧化碳质量,kg(CO₂)/kg(H₂)。

提醒油气勘探家要关注沉积盆地中的天然氢气^[10];近年来,全球能源需求量日益增长、环境问题日益严重,氢气作为一种清洁能源受到高度重视。Hand在Science上发文探讨了地球上是否存在巨量的天然氢^[11],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”在Science杂志“2023年度十大科学突破”中位列第二^[12]。中国学者虽然也较早地报道过天然氢气^[13-25],但没有将其作为能源气体进行深入研究。从对沉积盆地氢气的地球化学特征的针对性研究开始^[26],中国学者逐渐探讨了典型地区的天然氢气资源量^[27]及其能源意义^[28-29],将天然氢气作为能源气体进行研究。

2.1 天然氢气的分布特征

全球天然氢气资源的估量十分巨大,据美国地质调查局(USGS)的研究,地球上氢气资源约为1×10¹² t,主要分布在海洋、裂谷带、火山岩等环境中,且一般含量较低。但按照人类仅能经济利用其中的1%计算,可供利用的天然氢气可达100×10⁸ t,可供人类利用百年以上^[30]。全球已在不同环境中发现了数百处氢气气苗(图3),尽管氢气含量分布不均,但在特定地区、特定地质条件下仍然可以聚集并具备商业开采潜力。

门捷列夫最早于1888年在东欧一处煤矿的断层中发现氢气^[31],早在1930年代,美国^[32]、澳大利亚^[33]和俄罗斯^[34]等国的沉积盆地中就发现了天然氢气,但并未开展后续的进一步研究,1967年在俄罗斯科拉半岛上一处基性火山岩复合体的气体中测到了含量为2.80%~3.80%的氢气^[35]。第一次石油危机(1973年)后,为了寻找替代性能源,欧洲和美国对天然氢气的分布特征进行了针对性研究,先后发现了多处高含量的

天然氢气^[36-45],而且这方面的研究一直持续至今^[46-48]。经测算,仅前寒武纪大陆岩石圈每年就可形成5.54×10⁸ t氢气^[49]。近年来,俄罗斯尤达克纳亚钻石矿山42号井在金伯利岩岩脉中发现氢气,初始日产量约10×10⁴ m³^[31];阿尔巴尼亚的布尔奇泽铬铁矿中每年逸出的天然氢气超过200 t^[50];非洲马里Bougou-1井持续产出的天然气中氢气含量达97.40%^[51];美国Kansas盆地Sue Duroche#2井前寒武纪基底产出气体中氢气含量最高达91.80%^[52]。这些都说明开发利用天然氢气是可行的,也使得天然氢气成为研究的热点。美国Kansas盆地北美大裂谷轴部地区Heis井中氢气含量最初在34.00%左右,随后有所降低,但在30年后又逐渐恢复至30.00%以上,这证明天然氢气处于持续生成的过程中,并且在人类可知的时间范围内能自动补充^[53]。

中国也发现了天然氢气气苗。在火山活动地区,腾冲^[15-18]和长白山^[19-20]等地的温泉气中均检测到了含量超过1.00%的天然氢气;双辽新生代玄武岩和地幔捕虏体的流体包裹体中氢气含量高达26.00%^[54];庐断裂带周缘的即墨温泉中存在含量为13.00%的氢气^[55]。在沉积盆地中,东营凹陷高清-平南断裂带附近油井伴生气中氢气含量最高可达4.47%^[56-57];松辽盆地SK2井中氢气含量最高超过25.00%^[58-61],可能为有机-无机混合成因;四川盆地天然气中氢气含量为0.01%~4.30%不等^[62-63],特别是在泥页岩系统中,最高可达49.00%^[64];鄂尔多斯盆地苏里格气田氢气最高含量为2.10%^[65];内蒙古商都盆地商探1井和商探2井钻遇古近系小丹岱组时,均在泥浆气泡中检测到含量超过1.00%的氢气^[66];楚雄盆地也发现了含量最高为43.79%的氢气^[25]。煤层气中的氢气被认为是由

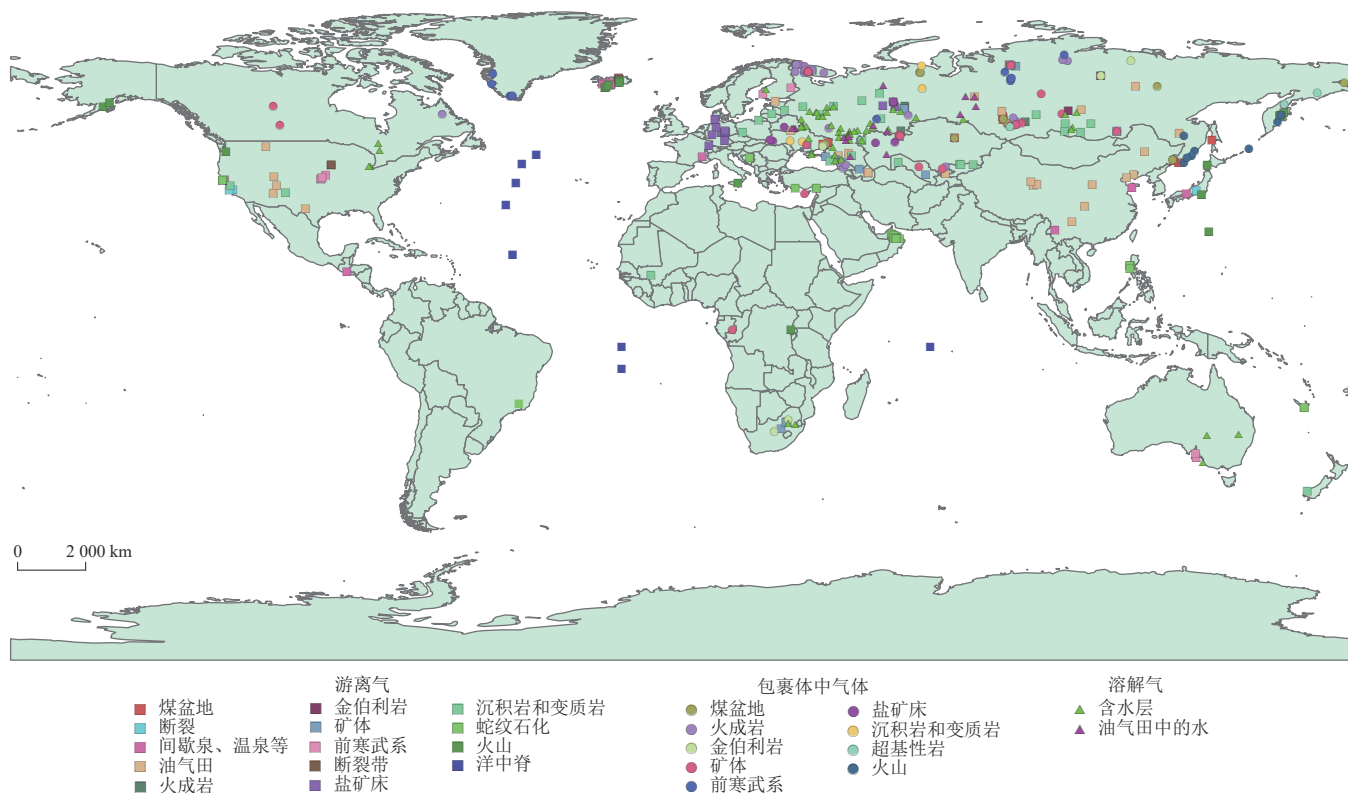


图3 全球天然氢气气苗分布(修改自文献[31])

Fig. 3 Global distribution of natural hydrogen seepages (modified after reference [31])

无机深源氢气与有机氢气混合而成的,有机氢气主要是通过煤分子结构单元的芳构化和缩合作用生成的氢自由基结合而成,并在煤体中以解吸-吸附动态平衡状态存在^[67]。

2.2 天然氢气富集机理

目前尽管有较多关于天然氢气的研究,使其成为天然气研究领域的热点。但是,对于天然氢气形成、保存与富集等方面的单项要素研究或者综合成藏研究仍相对薄弱。

2.2.1 天然氢气形成与示踪

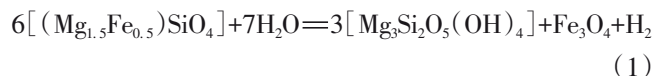
由于氢气性质活泼,在多种地质环境中均有发现,因此,天然氢气的来源和成因复杂。对于天然氢气的来源,有学者将其划分为原始成因氢气和次生成因氢气,前者主要包括地幔或者地核中的氢释放至地表形成的氢气,后者是地幔或地壳中通过各种反应生成的氢气^[31]。

天然氢气可以按照有机成因与无机成因进行划分。有机成因氢气包括有机质分解过程中产生的氢气和微生物作用产生的氢气。有机质分解过程中发生的官能团改变,会产生氢自由基,氢自由基结合形成氢

气。有机质热解生烃实验气态产物中的氢气^[68-71]、相对封闭的页岩气或者致密气中的氢气,以及煤层气中的氢气都与上述过程密切相关。产氢微生物可以改造富有机质的煤或者烃源岩形成含量较高的氢气^[72],是有机成因氢气的重要类型之一。

无机成因氢气主要包括幔源流体脱气、水-岩反应和水被辐照分解等^[73]。水-岩反应包括蛇纹石化作用^[44]、水与岩石新鲜面的反应^[74-75]以及矿物中的羟基反应^[37]等。其中,水-岩反应(蛇纹石化)、水被辐照分解以及深部流体脱气作用是形成高含量氢气的主要过程。

一般认为含二价铁离子矿物的蛇纹石化作用是最主要的生氢机理[公式(1)]^[44]:



蛇纹石化可以在广泛的温度和压力条件下发生,从浅地表的热液温泉(30~100℃,约0.1 MPa)^[47,76-77],到洋底热液喷口(约300℃,50.0 MPa)^[78],乃至上地幔环境(约600℃,6 000.0 MPa)^[79-82],最利于蛇纹石化的反应温度在200~310℃。目前,关于蛇纹石化生氢的研究主要集中在影响该反应的各种条件的定性研究上,而对于反应速率以及生氢总量的评价方法,有待深入研究。

岩石中放射性元素如铀(^{238}U 和 ^{235}U)、钍(^{232}Th)和钾(^{40}K)衰变释放的 α 、 β 和 γ 射线可以电离水,产生氢自由基。氢自由基结合成氢气^[83]。少量研究探讨了水被辐照分解生氢的反应速率^[84],该反应速率取决于放射性元素的浓度、裂缝孔隙中水的数量以及流体中溶解的阴离子和阳离子的浓度。当水在沉积物或结晶岩石中被辐照分解时,水主要被限制在孔隙和裂缝空间中^[85]。因此,岩石渗透率和孔隙度对于估算水被辐照分解的产氢量至关重要。由于目前缺乏对这些因素的系统研究,因此限制了更加精准地计算水被辐照分解生氢的产量。

地球深部含有大量的氢,可以在过渡带、下地幔或地核中保留^[86]。氢的存在可能是地幔软流层电导率异常的原因^[87]。大量的氢以水合物的形式储存在地幔中^[88],第一个自然氢化物(VH_2)的发现进一步证实了地幔中存在富氢流体^[89]。岩浆脱气是地幔脱气形成氢气的重要方式之一。火山喷发期间的岩浆气体中可以检测到氢气是有利的证据。在夏威夷,氢气在火山气体中的含量可达1.8%^[90]。全球而言,从陆地火山排放的氢气量大约为 $4.96 \times 10^9 \text{ mol/a}$ ^[91]。据此可推测,在深部流体向上运移过程中,由于温度、压力等物理化学条件变化,会分离出大量氢气,并存在于沉积盆地等地壳浅部地区。深部流体向上运移过程中脱出氢气的临界条件是什么?深部流体中氢气的储量有多少?这些均是亟需突破的前沿科学问题。

虽然目前关于天然氢气成因的研究较多,但是,如何准确识别天然氢气的来源一直存在争议。早期主要通过天然氢气赋存的地质环境来判断其来源。由于北美裂谷系 Kansas 盆地以及 Gravberg-1 井存在深大断裂,因此氢气被认为是地球脱气的产物^[42]。随着研究方法与技术不断进步,逐渐有一些研究根据天然氢气地化特征以及伴生气体、围岩特性等划分氢气来源。前人注意到高含量的天然氢气与富含二价铁离子的矿物存在较强的正相关性,认为天然氢气是蛇纹石化作用的产物^[48]。而关于水被辐照分解生氢,主要依据氢气赋存地层中异常高的放射性元素丰度进行判断^[92]。这些对天然氢气成因的研究,虽然较为合理地解释了研究区天然氢气的来源,但对于天然氢气及其伴生气的成因识别,主要还是定性-半定量研究。

Milkov 在统计了全球不同地质构造背景中天然氢气及其混合气的含量、同位素组成特征和氦气同位素等基础上,提出了基于天然氢气中氢同位素组成的成因判识方法,即 $\delta\text{D}_{\text{H}_2}(\text{SMOW}) < -650\text{‰}$ 为壳源氢气,而 $\delta\text{D}_{\text{H}_2}(\text{SMOW}) > -650\text{‰}$ 为幔源氢气,但并未明确 $\delta\text{D}_{\text{H}_2}$

(SMOW)=-650‰时的成因归属^[93],根据作者认为壳源氢气的同位素组成更轻的观点,在该分类方法中, $\delta\text{D}_{\text{H}_2}(\text{SMOW})=-650\text{‰}$ 应属于壳源成因,因此,上述划分标准应为 $\delta\text{D}_{\text{H}_2}(\text{SMOW}) \leq -650\text{‰}$ 为壳源氢气。目前成因判识主要集中在壳源和幔源氢气的判识,对于更为具体的氢气来源判识标准(如准确区分蛇纹石化、水被辐照分解生氢等),仍没有定论。

中国学者通过对济阳坳陷构造活动区金刚石中的流体包裹体研究,证实了幔源富氢流体对盆地的影响^[57]。在此基础上,通过统计不同地区天然气中氢气的地球化学特征,初步建立幔源氢气的判识标准^[27](图4)。应用该模板,在济阳坳陷的高青-平南断裂带证实了深源流体携带幔源氢气进入盆地^[56],识别了松辽盆地松科2井天然氢气的成因^[58]。

此后,中国学者又提出了基于天然氢气氢同位素组成及其伴生甲烷含量关系的天然氢气成因识别模板(图5),初步建立了不同成因类型氢气判识指标^[53],进一步完善了天然氢气的成因识别方法。但是该模板提出的壳源氢气与幔源氢气的氢同位素组成与前人^[93]的划分标准截然不同,需要根据统计数据源的地质背景,并考虑氢气与含氢物质之间的同位素分馏过程进行更深入研究,从而进一步明确壳源氢气与幔源氢气的氢同位素组成。

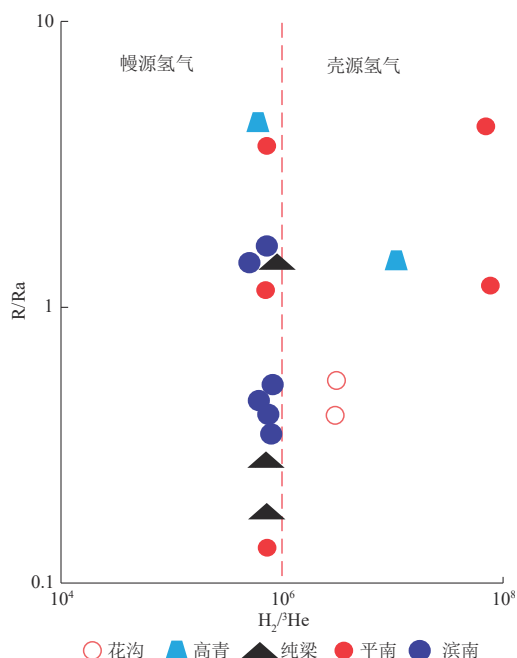


图4 基于天然气组分含量特征的天然氢气识别模板
(据文献[27])

Fig. 4 Template for identifying natural hydrogen based on natural gas composition (reference [27])

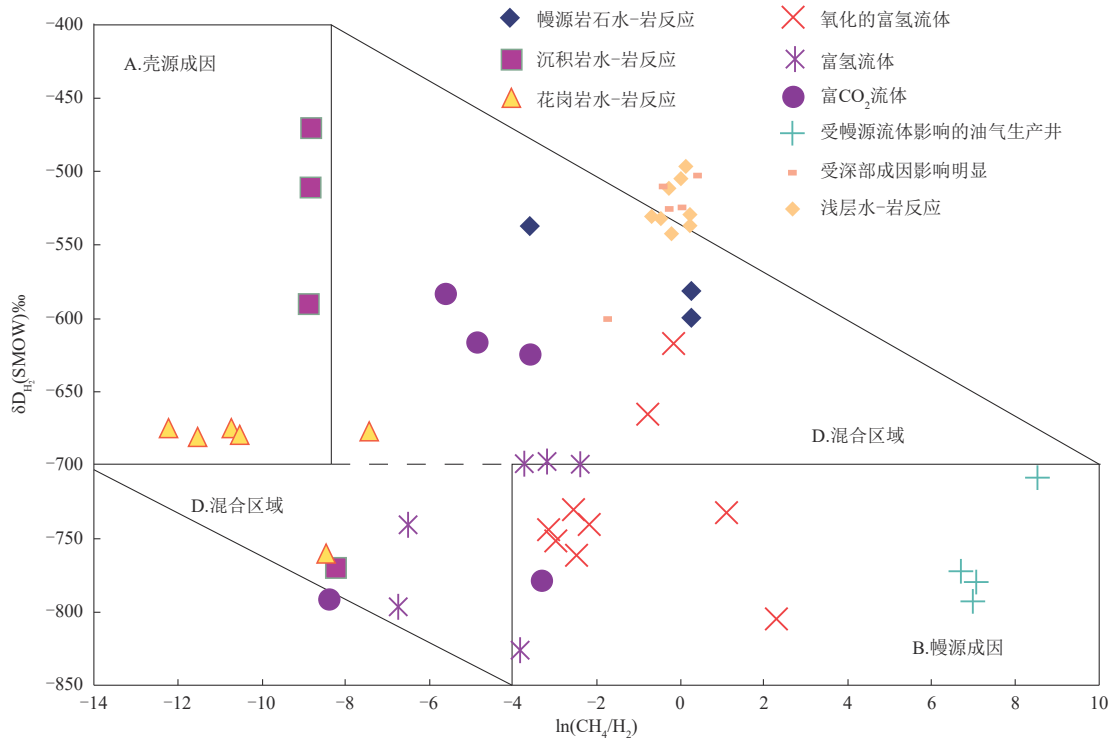


图5 天然氢气成因判别模板(据文献[53])

Fig. 5 Template for identifying the origin of natural hydrogen (reference [53])

2.2.2 天然氢气的运移与保存

前人认为天然氢气在地下 15 000 m 及以深环境中形成,并主要通过深源岩石和水运移:自地下 15 000 m 运移至地表过程中,1 kg 结晶岩石可以释放 75 cm³ 氢气,而 1 cm³ 水则释放 12 cm³ 氢气^[94](图 6)。该模型首次定量描述了天然氢气的运移方式,但对于氢气以何种状态被岩石运移,在什么深度下氢气开始以游离态分子形式存在等关键问题,未进行探讨。

研究表明,氢气极易单独或者与其他气体共同运移。前人对氢气的运移过程及机理进行过较为详细的探讨^[95-96],氢和氦有相似的扩散特性,它们在行为和分布上表现出密切的关系,有助于加深对氢气运移的理解。氢浓度和氦浓度的相关系数为 0.7,表明高氢浓度和高氦浓度与深大断裂有关^[31]。深大断裂是天然氢气垂直运移的最优通道^[97],但天然氢气沿断裂运移的过程中,能否沿地层走向水平运移,其动力学机制是什么?运移过程中天然氢气的组分及同位素组成是否发生改变,改变程度如何?目前这些问题均研究薄弱,近乎空白。

氢气具有分子小、质量轻、活性强和易扩散的特点,保存条件是决定氢气能否规模聚集的关键因素。目前,关于天然氢气保存条件的研究较少。Maiga 等基

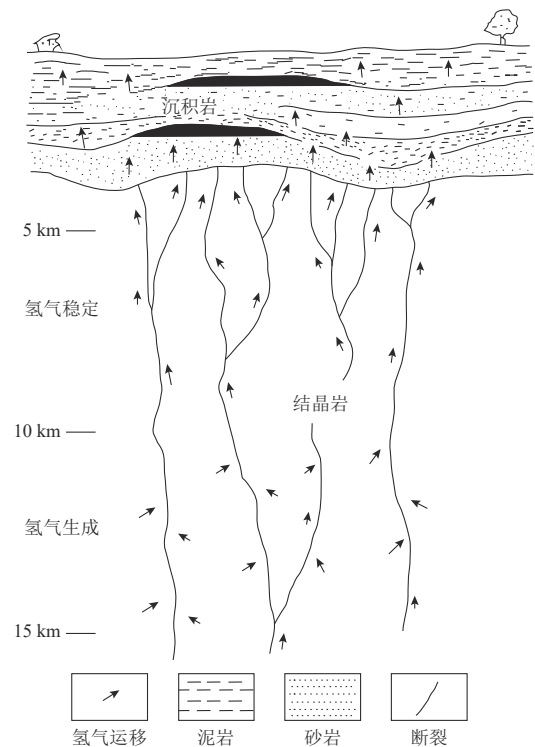


图6 深源氢气形成及运移模式(据文献[94])

Fig. 6 Formation and migration patterns of natural hydrogen with a deep-seated origin (reference [94])

于测井数据、地层厚度图、氢气孔隙度和渗透率等数据,对马里 Bourakebougou 的天然氢气井的盖层(辉绿

岩)进行了分析,认为辉绿岩的厚度、断裂的密度和尺寸对于其封闭能力非常重要^[98]。该研究仅仅是对盖层(辉绿岩)的厚度和断裂密度的定性讨论,缺乏辉绿岩对氢气的封闭能力的定量表征。

气体扩散系数可以表征气体在地层中的扩散能力,是盖层封闭性能评价的重要参数。目前对于氢气在岩石中扩散的研究主要集中在地下储氢目标层系岩石^[99-100],缺乏对天然氢气显示异常地区岩石类型的研究。地层温度、压力、岩性、孔隙度及孔隙结构均会影响氢气的扩散行为,但缺乏这些因素的系统研究。

2.2.3 天然氢气富集机理

天然氢气不但成因复杂,并且富集机理也比较复杂。前人提出了一些概念模型,有利于进一步理解天然氢气的富集过程。

美国地质调查局石油地球化学家 Geoferry Ellis 提出了与“含油气系统”类似的“氢系统”,并建立了相关的地质模型(图7)^[101]。

上述模型强调天然氢气的持续生成过程, Scoot 井的氢气含量变化也证明了这个观点^[53]。该模型主要强调蛇纹石化、深源氢气和水电解分解生氢等3种氢气来源,并认为盆地内同时存在不同类型的氢气消耗过程,如生物消耗、氧化和逸散等。在适当的条件下,只要天然氢气形成的速率大于其消耗速率,氢气就可以富集成藏。在这种情况下,天然氢气富集对运移

通道和储集空间的要求相对较低,精确研究氢源的生氢速率、上覆岩石中氢气散失速率和天然氢气的保存机理,才能明确天然氢气富集过程。

Christopher 等分析了澳大利亚天然氢气的富集过程,认为天然氢气的形成、运移和富集等过程,与油气成藏过程具有相似性,并基于油气成藏地质模型提出了天然氢气成藏模型(图8)^[102]。

在该模型中,天然氢气的聚集是源岩、运移通道、储集空间、圈闭类型等多因素共同作用的结果,并认为源于沉积盆地基底之下的侵入体主要通过2种方式提供氢源:一是侵入体直接输入,即氢气源于侵入体(岩浆)脱气;二是侵入体通过水-岩反应形成氢气。该模型中起源于沉积盆地基底之下的侵入体,与中国学者提出的“深部流体”^[27]概念相同,故该模型强调沉积盆地中氢气的深源成因。马里 Bourakebogou 和北美 Kansas 等天然氢气藏可以基于该模型对天然氢气的来源、运移过程、储集空间以及保存条件等进行成藏要素划分^[103]。

沉积盆地内部存在天然氢气氢源、具有明确天然氢气储层和盖层的地质条件时,利用上述2个模型预测天然氢气的分布具有较好的效果。传统的石油与天然气的成藏机理理论及勘探技术方法,也可以用于天然氢气勘探。但天然气资源评价及经济性评价方法,并不能完全用于天然氢气,这是因为不同成因的天然氢气的通量难以计算,而目前的油气资源评价方法的主要依据是油气有机成因,即可以用烃源岩中有机碳

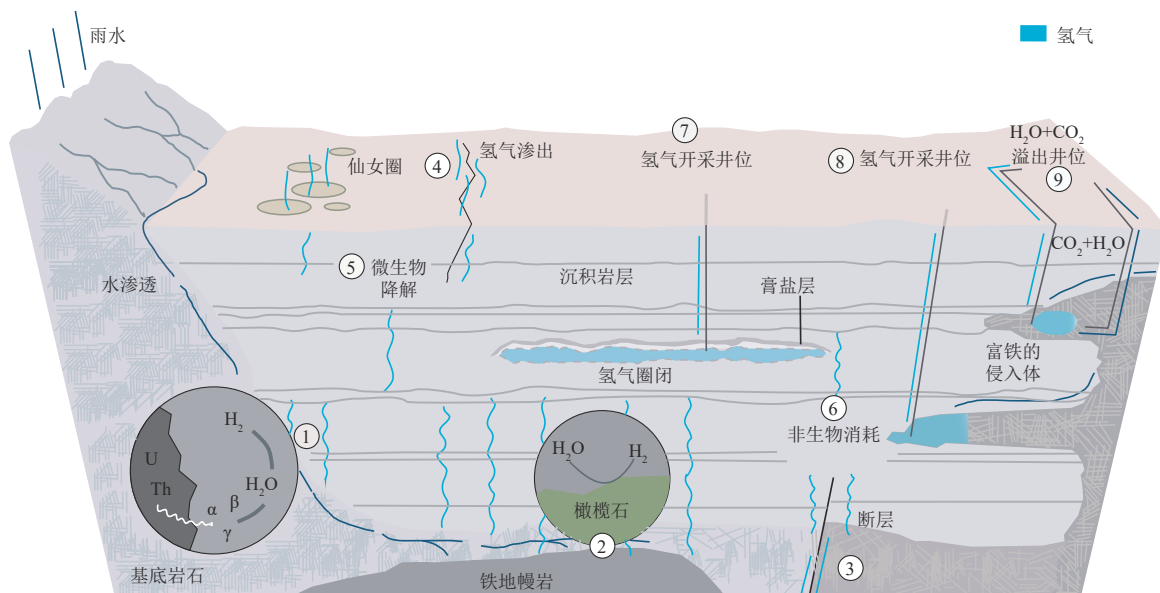


图7 氢系统地质模型(据文献[101])

Fig. 7 Geologic model showing the hydrogen generation system (reference [101])

- ① 水被辐照分解生氢;② 橄榄石水-岩反应生氢;③ 基底断裂输导深源氢气;④ 地表“仙女圈”分布;⑤ 地表面微生物降解有机质生氢;⑥ 地层中非微生物消耗氢气;⑦ 断裂带周围氢气井;⑧ 盆地内部氢气发现井;⑨ 断裂带附近氢气与其他伴生气体分布井

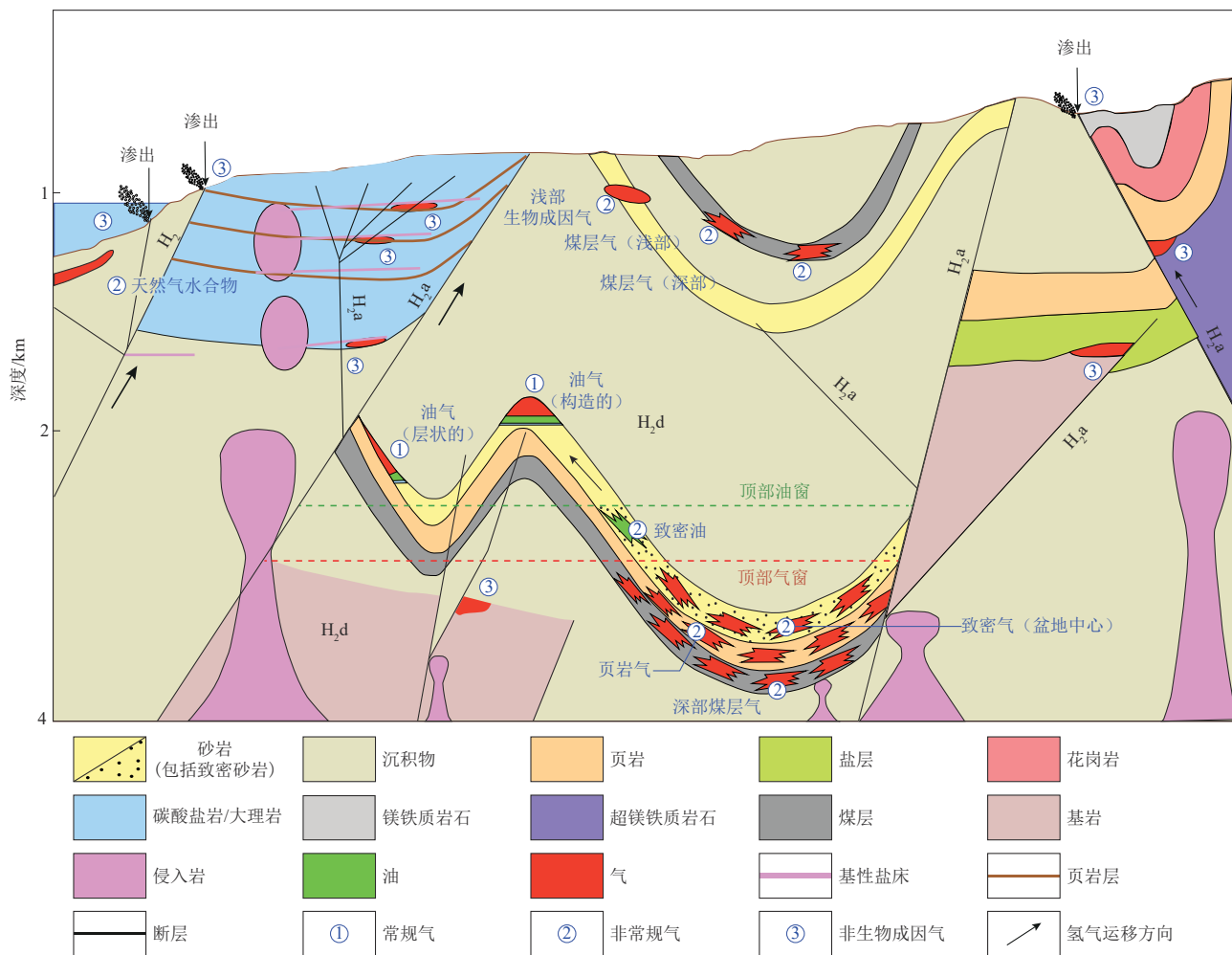


图8 氢气成藏要素地质模型(据文献[104])

Fig. 8 Geologic model showing factors governing hydrogen accumulation (reference [104])

H_{2,a}. 以对流形式运移的氢气; H_{2,d}. 以扩散形式运移的氢气

的含量及有机质成熟度对烃源岩的潜在资源量进行计算。

中国学者也提出了天然氢气富集的地质模型(图9)^[104]。该模型认为氢气主要来自盆地基底的水-岩反应,并且碰撞带俯冲洋壳蛇纹石化产生的氢气是火山岛弧带氢气的主要成因,深切至基底的高角度断裂是氢气运移的主要通道。盖层是氢气成藏的关键要素。

与含油气系统不同的是,在沉积盆地周缘,特别是俯冲带周边缺乏沉积记录的地区,如现代火山、温泉、裸露区等,上述模型很难解释高含量天然氢气的形成过程。全球碰撞带及周缘高含量天然氢气形成过程与分布特征表明,板块碰撞带及周缘氢气有2个主要来源:①板块碰撞带造成的深大断裂本身是深源岩浆上涌通道,为岩浆脱气组分中的氢气等提供了良好的运移通道;②板块碰撞在板块内部形成的断裂,是地表水循环至板块内部深层的路径,为板块内部水-岩反应提供物

质基础。水中溶解的 N_2 和 CO_2 影响蛇纹石化作用的进行程度及产物特征:当水中溶解较少的 CO_2 和 N_2 时,最终产物以 H_2 为主;当水溶解 CO_2 的速率与 H_2 的形成速率大致相当时, CO_2 可全部还原为 CH_4 ,此时,气体以 CH_4 为主,仅在部分地区有少量 H_2 伴生;当水溶 CO_2 供应充分时,蛇纹石化作用进行得更彻底,此时, CO_2 进一步被还原为 CH_4 ,仅有少量未反应完的 CO_2 与 CH_4 共存。因此,气藏的类型及规模与板块碰撞带的位置密切相关^[29]。阿尔巴尼亚 Bulqizë 铬铁矿发现的高含量氢气藏中, CH_4/H_2 含量比值变化较大^[50],这可能与断层带分布范围大、不同层位的地下水供应状态变化较大有关(图10)。

除此之外,天然氢气的吸附富集过程不容忽视。虽然天然氢气分子小、化学性质活泼,但蒙脱石、伊利石和高岭石等黏土矿物因其特殊的层状结构,具有较大的比表面积,故而具有较强的氢气吸附能力。王璐

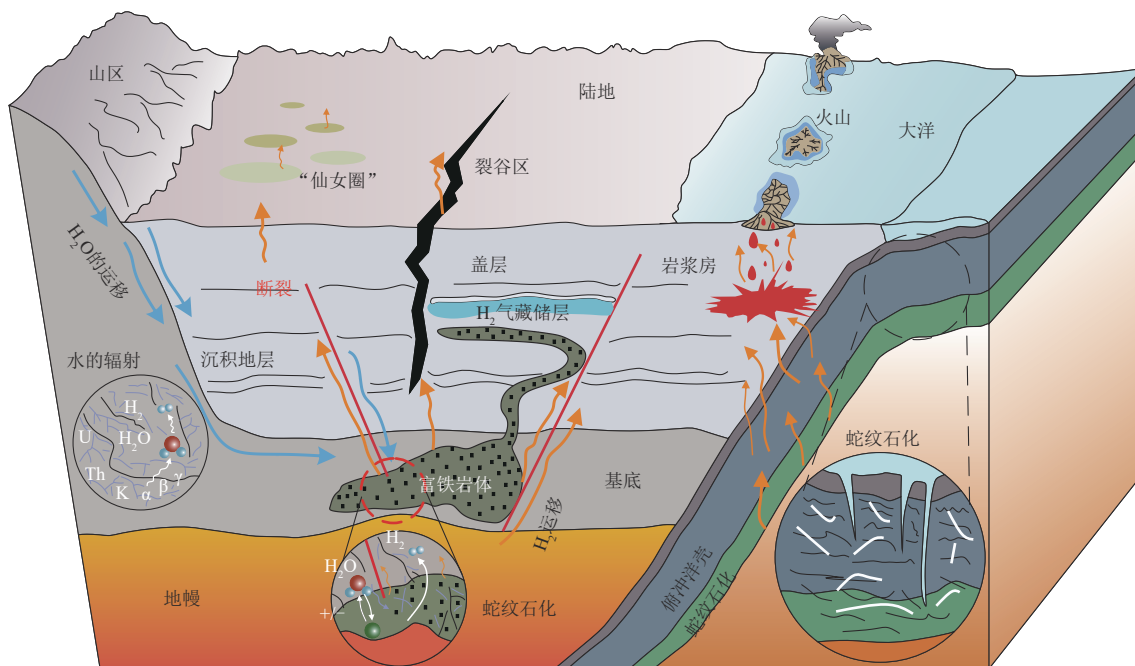


图9 天然氢气富集地质模型(据文献[104])

Fig. 9 Geologic model showing natural hydrogen enrichment (reference [104])

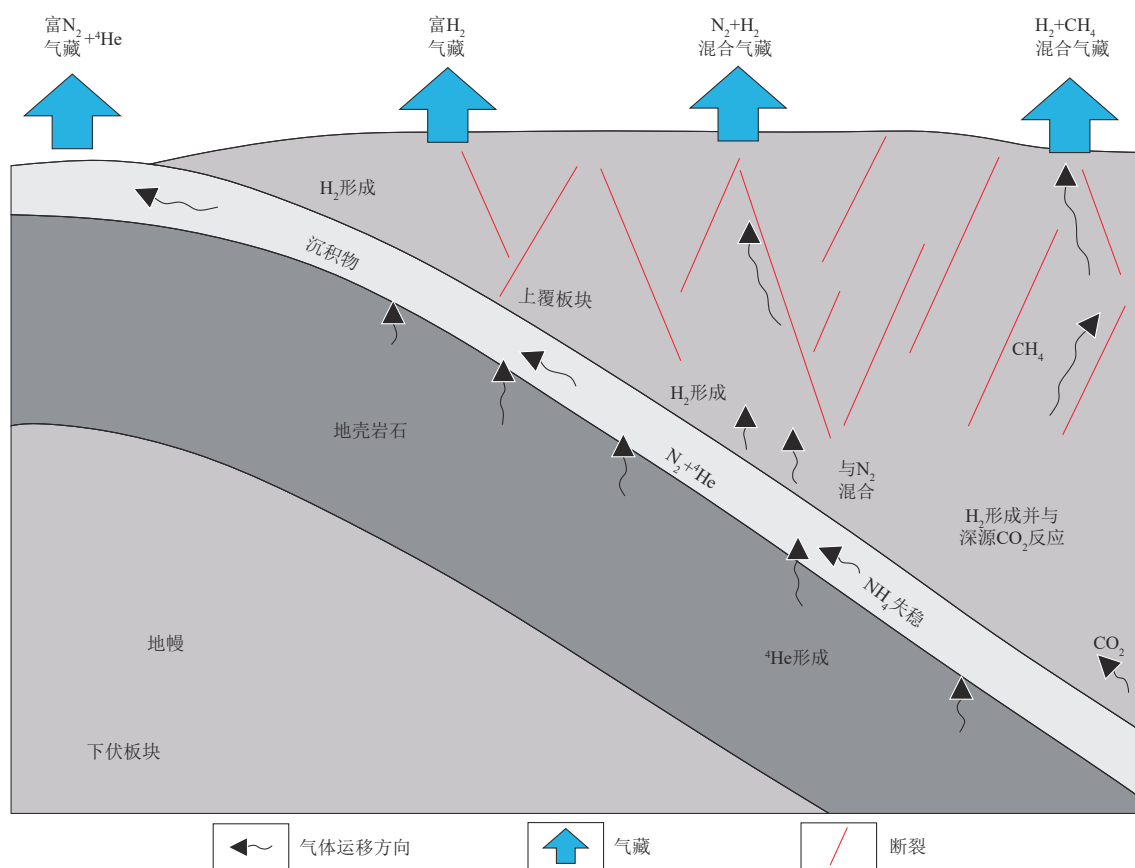


图10 板块碰撞带富氢地质模型(据文献[29])

Fig. 10 Geologic model showing hydrogen enrichment in a plate collision zone (reference [29])

等研究表明,蒙脱石、绿泥石、海泡石和坡缕石等黏土矿物具有较强的吸附氢气能力。基于Langmuir等温吸

附曲线,25℃下蒙脱石的最大吸附量为0.182 mmol/g,绿泥石为0.023 mmol/g^[105]。氢气在黏土矿物中达到

吸附平衡状态后,压力降低或者温度升高将打破其平衡状态,氢气会发生解吸附作用,从黏土矿物中脱出,变成游离氢气,从而完成氢气赋存方式的转变。

综上所述,天然氢气的富集模式与其所处的构造环境密切相关。在板块碰撞带、盆地边缘(深大断裂周缘及现代火山岩区)以及盆地内部具有不同的来源及富集模式。天然氢气在盆地内部的富集过程与油气富集过程具有相似性,因此,油气勘探的一些原理、方法与技术,经过适当改进或者改造之后,可以用于天然氢气的勘探。但板块碰撞带以及沉积盆地周缘天然氢气的形成与富集,具有不同的模式,需要研发针对性的方法及技术,才能准确判定天然氢气的来源、精准预测高含量天然氢气的富集,为开发利用提供理论支撑。

3 全球天然氢气勘探实践新进展

以天然氢气为勘探目标的勘探活动,目前正处于蓬勃发展阶段。与之相关的理论研究,仍处于探索阶段。

3.1 政府和行业的政策支持力度逐渐增强

近年来主要发达国家重视天然氢气的勘探开发,通过设置专项资金、将天然氢气设为单独矿种等举措支持天然氢气的研究与利用。美国地质调查局自2000年在Kilauea火山发现天然氢气以来^[106],在该领域开展了持续研究,并于2023年提出了“天然氢气系统”(Hydrogen System)的概念^[101]。美国能源部2023年发布的探索性专项中,专门设置了天然氢气成因研究(Topic G)和开发利用项目(EXPLORATORY TOPICS, DE-FOA0002784和DE-FOA0002785)^[107],麻省理工学院、科罗拉多矿业学院、得克萨斯理工大学和洛斯阿拉莫斯国家实验室以及包括获得亚马逊和比尔·盖茨资助的氢气生产初创公司Koloma等私营公司参加了该项目^[108],该项目于2024年4月正式启动。澳大利亚高度重视天然氢气的研究及利用,通过立法将天然氢气确定为单独矿种,并成立澳大利亚天然氢气协会,以推动天然氢气勘探进程^[109]。法国于2022年4月通过法律形式确认天然氢气是一种单独的矿产资源,并为相关公司颁发独家研究许可证(PER)或勘探许可证(特许权),TBH2 Aquitaine公司成为该国第一家获得氢气勘探许可证的公司^[110]。西班牙政府近期批准了天然氢气勘探项目——Monzón项目,所在区块天然氢气总可采储量估计为 $(500 \sim 1\,000) \times 10^4$ t,阿拉贡省

则可能超过 1×10^8 t^[111]。2024年2月,菲律宾政府就2个天然氢气勘探的矿权区进行拍卖^[112],这2个区块为菲律宾蛇绿岩带的一部分,前人认为该地区高含量($\geq 42\%$)的天然氢气是幔源玄武岩中橄榄石蛇纹石化的产物^[36]。

中国在天然氢气研究方面目前尚无专门的政策,但相关科研机构已着手布局天然氢气的研究。中国国家自然科学基金委员会于2011年资助了中国第一个以天然氢气为研究目标的理论探索项目(项目编号41102075),并在2024年《地球宜居性的深部驱动机制重大研究计划》中设置了重点支持项目研究天然氢气的来源与富集^[113],这是中国首个以天然氢气为主要研究目标的国家级重大项目。中国石化于2021年设置了天然氢气研究的基础性前瞻性研究项目(P21085-15),以中国石化东部探区为例,探索含油气沉积盆地内天然氢气的成因机理及分布特征,这也是目前已知最早的国内企业自设天然氢气研究项目。

3.2 勘探方法新进展

目前,用于天然氢气勘探的方法主要以国外为主,这与前期国外理论研究较多密切相关。国外公司尝试过多种天然氢气勘探方法,并在部分领域取得了突破,但前人并未进行系统总结。结合前人研究进展,本文认为“遥感圈方向,物探定来源,化探选目标”是较为合理的勘探方法。

遥感圈方向主要是利用高空或者低空遥感方法识别“仙女圈”。“仙女圈”(Fairy Circle)是地表植被特异性生长形成的环状构造。马里天然氢气的勘探过程中首先注意到了天然氢气富集与地表环状植被特征之间的关系,随后,多位学者借鉴该方法,在全球不同的地点识别出了为数众多的“仙女圈”,与天然氢气富集具有较好的对应关系。

物探定来源主要是应用地球物理方法识别盆地内的侵入体与深大断裂。如图7—图9所示,沉积盆地内天然氢气的来源,主要是深源氢气通过深大断裂的输导,以及侵入体通过水-岩反应形成氢气。目前用于石油与天然气勘探的地球物理技术,在识别构造和侵入体方面已经非常成熟,并且效果较好。因此,在沉积盆地内勘探天然氢气,现有的地球物理技术可以发挥很大作用。

化探选目标是利用地表地球化学勘探方法,对“仙女圈”土壤气中的氢气含量进行调查。马里、澳大利亚等地的天然氢气藏已经证实了二者之间的关系。

Dugamin E. 等提出的天然氢气勘探指南中,强调利用地表地球化学勘探方法获取土壤气中天然氢气的浓度,用于优选潜在的目标区^[114]。Alain 认为地表土壤气中的氢气含量反映了对氢气具有输导作用的地下隐伏断层的位置^[115]。所以,气体地球化学勘探是发现天然氢气藏的重要方法。在其他方法未获得突破性的理论或实践进展之前,该方法仍是最有效、最便捷的天然氢气勘探方式。

3.3 天然氢气勘探新进展

据统计,目前国外专门从事天然氢气勘探的公司超过40个,比2010年增加了30多个^[103]。这些公司总共投入了十多亿美元进行天然氢气的勘探与钻探工作,已经成功钻探了30多口天然氢气探井,并且发现了高含量天然氢气气藏。窦立荣等介绍了截至2023年国外天然

氢气勘探的主要进展^[104],本文不再赘述。

值得注意的是,澳大利亚 Gold Hydrogen 公司在袋鼠岛上部署的 Ramsay 1 井于2024年3月试井,在寒武系灰岩中发现了含量为73.3%的氢气。2024年4月,该公司在 Ramsay 2 井中进行了测试,在250~1 000 m 深度范围内共发现了7个含氢地层,在531 m 深度处录得纯度高达95.8%的氢气(扣除空气组分),储层为 Kulpara 组白云岩。同时,在612~777 m 深度段发现了氦气,氦气浓度均超过2.0%,深度640 m 处最高为17.5%^[116]。

中国方面,北京大学研究团队2023年采用与 Alain 等相同的设备和方法,在中国三水盆地开展了氢气专项普查工作,在火成岩分布区地表土壤气中发现了最大浓度超过2 000 ppm 的天然氢气(图11),认为该区具有极好的天然氢气勘探前景^[117]。

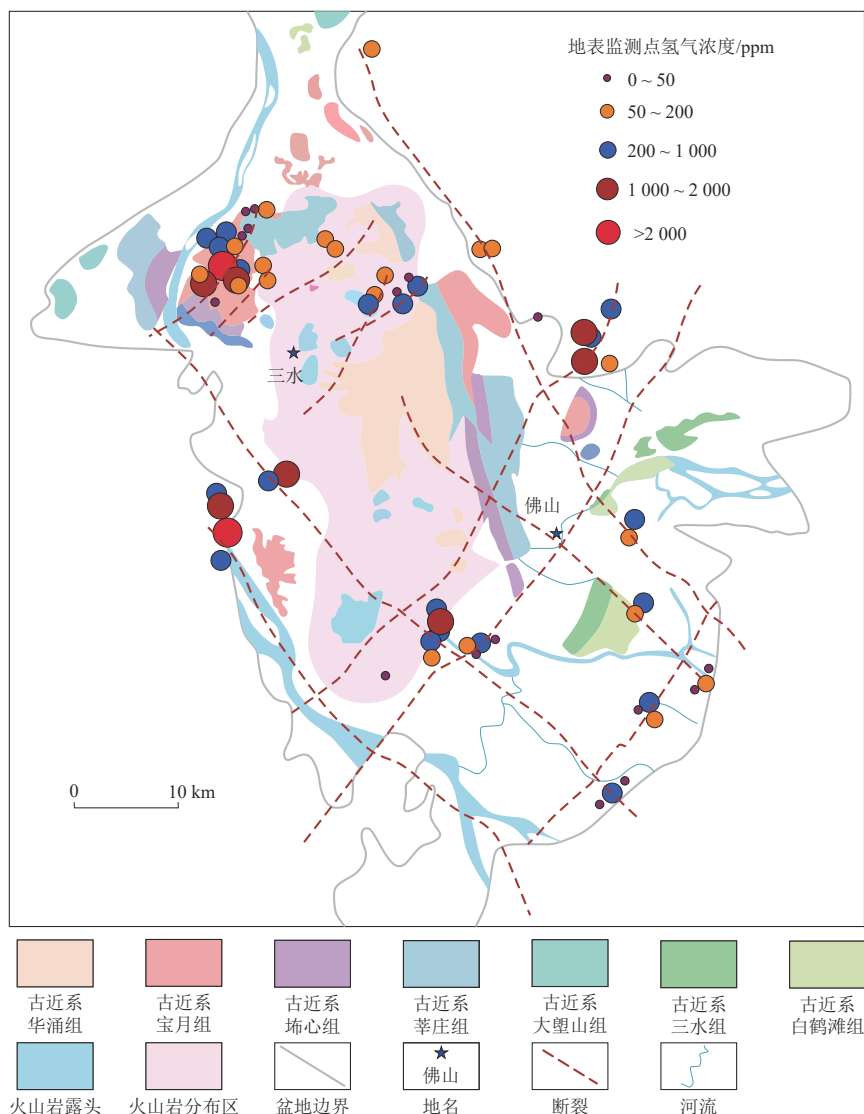


图11 三水盆地地表天然氢气分布特征(修改自文献[117])

Fig. 11 Distribution of natural hydrogen on the surface of the Sanshui Basin, China (modified after reference [117])

4 启示及展望

4.1 解放思想,是发现天然氢气的第一步

“首先找到石油的地方是在人们的脑海里”,1952年美国石油地质学家华莱士·普拉特在其名作《找油的哲学》中的这个论断^[118],不仅指导了常规油气勘探理论进步,更促进了页岩气^[119]和页岩油^[120-122]等非常规油气理论进步,也促进了火山活动对油气成藏促进作用的研究^[123-126]和油气开发理论和技术的发展^[127-130],该理论在天然氢气勘探领域仍然适用。传统观点认为氢气具有较强的还原性而难以在地质环境中存在。但天然氢气近100年的发现历程表明,天然氢气不但可以在深层地质环境中存在,而且可以在地球表生系统中存在;不仅在盆地中存在,在造山带也可以存在。从国外天然氢气的勘探态势看,当今天然氢气面临的局面,与2002年页岩气面临的局面具有极高的相似性,即面临应用突破的前夜。随着对天然氢气研究程度的增加,国家对清洁氢气需要的持续攀升,勘探理论与开发方法逐渐成熟,天然氢气勘探及开发利用也将获得新突破。

4.2 政府及行业的支持,是推动天然氢气理论及实践发展的关键力量

国外天然氢气研究与勘探的迅速发展,与气候变化以及各国能源转型导致的对清洁能源的需求密不可分。如前文所述,美国和法国等国家已经出台相关政策和资金支持措施,比如将天然氢气作为独立矿种,对天然氢气的生产进行补贴,直接出资支持相关研究及勘探活动等,推动了天然氢气研究的不断深入。美国石油地质协会(AAPG)在2019年设置了天然氢专业委员会,在凝聚研究力量和推动天然氢气研究方面发挥了重要作用。

4.3 天然氢气的勘探与开发有例可循,但“内外有别”

天然氢气的勘探,并不完全是从零开始。国外发现天然氢气,大部分是在勘探油气的过程中偶然发现的。油气勘探与开发的成熟技术,经过改造可以直接用于沉积盆地内的天然氢气勘探与开发。如前文所述,沉积盆地内天然氢气最主要的来源是富 Fe^{2+} 岩石的水-岩反应。而这些岩石主要以深源岩石为主,因此,深大断裂和侵入体周缘成为沉积盆地内发现天然氢气的主要目标。现有的地震勘探技术,可

以对沉积盆地内侵入体以及深大断裂进行精细刻画。在沉积盆地之外的深大断裂带或现代火山区,天然氢气主要分布在含铬铁矿等固体矿产区,这恰恰是固体矿产地球科学家们工作的强项,也有比较成熟的勘探技术识别矿体范围,为勘探天然氢气提供了技术支撑。

4.4 天然氢气的勘探与开发风险较大

由于氢气是最小的单质,分子直径小、化学性质活泼,因此,与常规天然气(如甲烷和二氧化碳等)相比,其具有不同的成藏地质条件。目前对于天然氢气成藏过程及其机理的研究十分薄弱。高效的勘探方法与技术,目前也在持续探索中。国外目前钻探成功的天然氢气探井,大部分都是位于历史上已经发现的天然氢气藏的附近,能否在新地区发现天然氢气藏以及如何发现,仍然是目前迫切需要回答的问题。

4.5 未来工作建议

为尽早在我国实现天然氢气藏勘探的新突破,应该着重做好以下几方面的工作。

1) 在国家和行业层面加强顶层设计。国外成功的经验表明,政府和行业对于推动天然氢研究与勘探具有不可替代的作用。建议政府相关部门加强调研及研究,将天然氢气列为单独的矿种,出台相关补贴或者优惠政策,吸引新兴创投企业进行天然氢气的理论研究和技术研发。相关行业或部门制定相关重点或重大基础理论研究计划,组织国家战略科技力量持续开展基础理论研究,推动天然氢气的研究与利用。

2) 加速天然氢气的调查。中国天然氢气的分布现状尚未做过针对性分析。国外的经验表明,大部分天然氢气是在油气勘探或者采矿过程中发现的。因此,建议相关行业或产业部门在常规的组分分析项目中增加天然氢气含量的检测,及时识别天然氢气含量异常情况,并组织力量进行针对性研究。对于公益性矿产调查部门,以查明天然氢气异常区为主要目标;对于油气行业而言,老井复查和老资料重新解释等方式是发现天然氢气最快捷和最可行的方法。

3) 加强基础理论研究。尽管距发现天然氢气已有近100年的历史,但关于天然氢气成因、分布及富集的基础理论研究仍然十分薄弱。由于天然氢气的富集过程涉及到构造地质、沉积地质、地球物理、地球化学、盆地模拟和数值模拟等学科,因此,不但要

加强学科基础研究,更要加强不同学科之间的交叉与融合,才能推动天然氢气基础理论研究不断取得新进展。

4) 推进天然氢气研究的装备研发。目前人们主要是借助石油与天然气勘探领域成熟的技术及装备进行天然氢气理论与勘探实践。由于天然氢气的特殊性质,现有技术方法和装备体系需要进一步升级。例如,利用地球物理技术能否识别储层中的天然氢气,是否存在特定的参数可以实现这一目的。天然氢气勘探目前高度依赖地表地球化学勘探,但现有的装备中并未配备专门的氢气探测装备。低空遥感技术可以识别天然氢气,能否实现在线连续监测等。早日研发相关技术及装备,才能在天然氢气勘探中抢占先机。

5 结论

1) 天然氢气是一种零碳排放、价格低廉的清洁能源气体,在未来能源体系中将发挥重要作用。研究表明,天然氢气具有较大的资源基础,目前受制于理论研究薄弱、缺乏针对性技术等因素,勘探程度较低。

2) 天然氢气的形成过程复杂,聚集成藏模式较多,但可以归纳为碰撞带、深大断裂周缘及盆地内3种主要模式。各种模式中,深源和水-岩反应是天然氢气最主要的来源。

3) 天然氢气富集过程与油气成藏过程具有相似性,目前成熟的油气成藏理论经过适当改进,可以用于天然氢气成藏机理与分布规律研究。但对于天然氢气藏的资源评价,需要进一步研究,提出针对性方法。

4) 中国天然氢气研究目前尚处于探索阶段,取得了一些初步的新认识。要通过政府、行业或部门加强顶层设计,出台相关政策,推动天然氢气的研究与勘探开发,及早实现天然氢气勘探与开发的新突破,为天然氢气的规模化开发和利用做好理论与技术储备。

6) 天然氢气勘探技术及装备具有其特殊性,只有尽早开展技术及装备的研发,抢占天然氢气勘探开发技术高地,才能在未来的天然氢气竞争中不受制于人。

参 考 文 献

- [1] 张然. 全球氢能产业发展的现状与趋势[EB/OL]. (2021-05-18)[2024-06-07]. <https://fdi.mofcom.gov.cn/resource/pdf/2021/05/18/e0464fc02abe4c9b9054a9258f82f812.pdf>.
ZHANG Ran. The current status and trends of the global hydrogen energy industry[EB/OL]. (2021-05-18)[2024-06-07]. <https://fdi.mofcom.gov.cn/resource/pdf/2021/05/18/e0464fc02abe4c9b9054a9258f82f812.pdf>.
- [2] Hydrogen Council, McKinsey & Company. Hydrogen insights 2023 [EB/OL]. (2023-05-11)[2024-06-07]. <https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2023/12/Hydrogen-Insights-Dec-2023-Update.pdf>.
- [3] McKinsey & Company. Global energy perspective 2023; Hydrogen outlook [EB/OL]. (2024-01-10)[2024-06-07]. <https://www.mckinsey.com/industries/oil-and-gas/our-insights/global-energy-perspective-2023-hydrogen-outlook>.
- [4] 熊庆人. 氢能技术发展现状及其标准化[J]. 中国标准化, 2024(5): 95-101.
XIONG Qingren. Technological development status and standardization of hydrogen energy [J]. China Standardization, 2024(5): 95-101.
- [5] 冉永平, 丁怡婷. 我国首个万吨级光伏绿氢项目全面投产[N]. 人民日报, 2023-08-31(10).
RAN Yongping, DING Yiting. China's first 10000 ton photovoltaic green hydrogen project is fully put into operation[N]. People's Daily, 2023-08-31(10).
- [6] 徐硕, 余碧莹. 中国氢能技术发展现状与未来展望[J]. 北京理工大学学报(社会科学版), 2021, 23(6): 1-12.
XU Shuo, YU Biying. Current development and prospect of hydrogen energy technology in China [J]. Journal of Beijing Institute of Technology (Social Sciences Edition), 2021, 23(6): 1-12.
- [7] European Commission. REPowering the EU with hydrogen valleys: Clean hydrogen partnership invests EUR 105.4 million for funding 9 hydrogen valleys across Europe [EB/OL]. (2023-01-31)[2024-06-07]. https://www.clean-hydrogen.europa.eu/media/news/repowering-eu-hydrogen-valleys-clean-hydrogen-partnership-invests-eur-1054-million-funding-9-2023-01-31_en?utm_source=Google&utm_medium=email&utm_campaign=Hydrogen+call+22.
- [8] U. S. Department of Energy. U. S. national clean hydrogen strategy and roadmap [EB/OL]. (2023-06-05)[2024-06-07]. <https://www.hydrogen.energy.gov/library/roadmaps-vision/clean-hydrogen-strategy-roadmap>.
- [9] 中华人民共和国国家发展和改革委员会, 国家能源局. 氢能产业发展中长期规划(2021-2035年)[EB/OL]. [2024-06-07]. http://zfxgk.nea.gov.cn/1310525630_16479984022991n.pdf.
National Development and Reform Commission, National Energy Administration. Medium- and long-term planning for the development of the hydrogen energy industry (2021-2035) [EB/OL]. [2024-06-07]. http://zfxgk.nea.gov.cn/1310525630_16479984022991n.pdf.
- [10] PETERSEN H C. Does natural hydrogen exist?[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1990, 15(1): 55.
- [11] HAND E. Hidden hydrogen [J]. Science, 2023, 379 (6633): 630-636.
- [12] COUZIN-FRANKEL J, HAND E, LANGIN K, et al. Runners-up [J]. Science, 2023, 382(6676): 1228-1233.
- [13] 戴金星. 云南省腾冲县硫磺塘天然气的碳同位素组成特征和成因[J]. 科学通报, 1988, 33(15): 1168-1170.

- DAI Jinxing. Composition characteristics and origin of carbon isotope of Liuhuangtang natural gas in Tengchong county, Yunnan province[J]. Chinese Science Bulletin, 1988, 33(15): 1168–1170.
- [14] 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、氢同位素组成[J]. 中国科学(B辑), 1994, 24(4): 426–433.
- DAI Jinxing, DAI Chunsen, SONG Yan, et al. Geochemical characters, carbon and helium isotopic compositions of natural gas from hot springs of some areas in China[J]. Science in China (Series B), 1994, 24(4): 426–433.
- [15] 王先彬, 徐胜, 陈践发, 等. 腾冲火山区温泉气体组分和氢同位素组成特征[J]. 科学通报, 1993, 38(9): 814–817.
- WANG Xianbin, XU Sheng, CHEN Jianfa, et al. Composition and helium isotopic characters of natural gas in Tengchong volcanic hot spring[J]. Chinese Science Bulletin, 1993, 38(9): 814–817.
- [16] 上官志冠, 白春华, 孙明良. 腾冲热海地区现代幔源岩浆气体释放特征[J]. 中国科学: 地球科学, 2000, 30(4): 407–414.
- SHANGGUAN Zhiguan, BAI Chunhua, SUN Mingliang. Mantle derived magmatic gas releasing features at the Rehai area, Tengchong county, Yunnan Province, China[J]. Science China Earth Sciences, 2000, 30(4): 407–414.
- [17] 上官志冠, 霍卫国. 腾冲热海地热区逸出 H_2 的 δD 值及其成因[J]. 科学通报, 2001, 46(15): 1316–1320.
- SHANGGUAN Zhiguan, HUO Weiguo. δD values of escaped H_2 from hot springs at the Tengchong Rehai geothermal area and its origin[J]. Chinese Science Bulletin, 2001, 46(15): 1316–1320.
- [18] SHANGGUAN Zhiguan, HUO Weiguo. δD values of escaped H_2 from hot springs at the Tengchong Rehai geothermal area and its origin[J]. Chinese Science Bulletin, 2002, 47(2): 148–150.
- [19] 高清武. 长白山天池火山水热活动及气体释放特征[J]. 地球学报, 2004, 25(3): 345–350.
- GAO Qingwu. Volcanic hydrothermal activities and gas-releasing characteristics of the Tianchi lake region, Changbai mountains [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2004, 25(3): 345–350.
- [20] 高清武, 李霓. 腾冲和五大连池火山区流体地球化学特征及成因探讨[J]. 地质论评, 1999, 45(4): 345–351.
- GAO Qingwu, LI Ni. A discussion on fluid geochemistry and origin of the Tengchong and Wudalianchi volcanic areas [J]. Geological Review, 1999, 45(4): 345–351.
- [21] 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[J]. 石油学报, 1999, 20(1): 19–23.
- YANG Xiaoyong, LIU Deliang, TAO Shizhen. Compositions and implications of inclusions in the typical mantle rocks from East China[J]. Acta Petrolei Sinica, 1999, 20(1): 19–23.
- [22] 张铭杰, 王先彬, 李立武, 等. 幔源矿物中 H_2 赋存状态的初步研究[J]. 地质学报, 2002, 76(1): 39–44.
- ZHANG Mingjie, WANG Xianbin, LI Liwu, et al. Mode of occurrence of H_2 in mantle-derived minerals[J]. Acta Geologica Sinica, 2002, 76(1): 39–44.
- [23] ZHANG M J, HU P Q, WANG X B, et al. The fluid compositions of lherzolite xenoliths in Eastern China and Western American [C]//Goldschmidt Conference Abstracts 2005. Amsterdam: Elsevier, 2005: A146.
- [24] 陶明信, 徐永昌, 史宝光, 等. 中国不同类型断裂带的地幔脱气与深部地质构造特征[J]. 中国科学: 地球科学, 2005, 35(5): 441–451.
- TAO Mingxin, XU Yongchang, SHI Baoguang, et al. Mantle degassing and deep structure characters of different kinds of fracture, China [J]. Science China Earth Sciences, 2005, 35(5): 441–451.
- [25] 李秀梅, 刘映辉, 温景萍. 楚雄盆地乌龙1井天然气的地球化学特征和地质意义[J]. 天然气工业, 2002, 22(5): 16–19.
- LI Xiumei, LIU Yinghui, WEN Jingping. Geochemical characteristics of the natural gas from Well Wulong-1, Chuxiong Basin, and its geological significance[J]. Natural Gas Industry, 2002, 22(5): 16–19.
- [26] 刘国勇, 张刘平, 杨振平. 天然气中氢气的地化特征及油气成藏效应[J]. 天然气工业, 2004, 24(11): 31–33.
- LIU Guoyong, ZHANG Liuping, YANG Zhenping. Geochemical characteristics of hydrogen in natural gas and its reservoiring effect [J]. Natural Gas Industry, 2004, 24(11): 31–33.
- [27] 金之钧, 胡文瑄, 张刘平, 等. 深部流体活动及油气成藏效应 [M]. 北京: 科学出版社, 2007: 1–230.
- JIN Zhijun, HU Wenxuan, ZHANG Liuping, et al. Deep fluid activity and its effects on oil and gas accumulation [M]. Beijing: Science Press, 2007: 1–230.
- [28] 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[J]. 石油实验地质, 2014, 36(6): 712–717, 724.
- MENG Qingqiang, JIN Zhijun, LIU Wenhui, et al. Distribution and genesis of hydrogen gas in natural gas[J]. Petroleum Geology and Experiment, 2014, 36(6): 712–717, 724.
- [29] 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[J]. 石油实验地质, 2021, 43(2): 208–216.
- MENG Qingqiang, JIN Zhijun, SUN Dongsheng, et al. Geological background and exploration prospects for the occurrence of high-content hydrogen [J]. Petroleum Geology and Experiment, 2021, 43(2): 208–216.
- [30] ELLIS G S. Understanding the potential for geologic hydrogen resources [EB/OL]. [2024-06-07]. https://www.hydrogen.energy.gov/docs/hydrogenprogramlibraries/pdfs/review23/arpa005_ellis_2023_o-pdf.pdf?Status=Master.
- [31] ZGONNIK V. The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review [J]. Earth-Science Reviews, 2020, 203: 103140.
- [32] NEWCOMBE R B. Natural gas fields of Michigan [C]//LEY H A. Geology of Natural Gas. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, 1935: 787–812.
- [33] WOOLNOUGH W G. Natural gas in Australia and New Guinea [J]. AAPG Bulletin, 1934, 18(2): 226–242.
- [34] BOHDANOWICZ C. Natural gas occurrences in Russia (U. S. S. R.) [J]. AAPG Bulletin, 1934, 18(6): 746–759.
- [35] KRYVDIK S G, NIVIN V A, KUL' CHITSKAYA A A, et al. Hydrocarbons and other volatile components in alkaline rocks from the Ukrainian shield and Kola Peninsula [J]. Geochemistry

- International, 2007, 45(3): 270–294.
- [36] ABRAJANO T A, STURCHIO N C, BOHLKE J K, et al. Methane-hydrogen gas seeps, Zambales Ophiolite, Philippines: Deep or shallow origin? [J]. *Chemical Geology*, 1988, 71(1/3): 211–222.
- [37] NEAL C, STANGER G. Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1983, 66: 315–320.
- [38] SANO Y, URABE A, WAKITA H, et al. Origin of hydrogen-nitrogen gas seeps, Oman [J]. *Applied Geochemistry*, 1993, 8(1): 1–8.
- [39] LYON G L, HULSTON J R. Carbon and hydrogen isotopic compositions of New Zealand geothermal gases [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48(6): 1161–1171.
- [40] JEFFREY A W A, KAPLAN I R. Hydrocarbons and inorganic gases in the Gravberg-1 well, Siljan Ring, Sweden [J]. *Chemical Geology*, 1988, 71(1/3): 237–255.
- [41] GOEBEL E D, COVENEY R M, Jr, ANGINO E E, et al. Naturally occurring hydrogen gas from a borehole on the western flank of Nemaha anticline in Kansas [J]. *AAPG Bulletin*, 1983, 67(8): 1324.
- [42] GOEBEL E D, COVENEY R M, ANGINO E E, et al. Geology, composition, isotopes of naturally occurring H_2/N_2 rich gas from wells near Junction City, Kansas [J]. *Oil & Gas Journal*, 1984, 82(19): 215–222.
- [43] ANGINO E E, COVENEY R M. Hydrogen and nitrogen-origin, distribution, and abundance [J]. *Oil & Gas Journal*, 1984, 82(3): 142–146.
- [44] COVENEY R M, Jr, GOEBEL E D, ZELLER E J, et al. Serpentinization and the origin of hydrogen gas in Kansas [J]. *AAPG Bulletin*, 1987, 71(1): 39–48.
- [45] MARTY B, GUNNLAUGSSON E, JAMBON A, et al. Gas geochemistry of geothermal fluids, the Hengill area, southwest rift zone of Iceland [J]. *Chemical Geology*, 1991, 91(3): 207–225.
- [46] NEWELL K D, DOVETON J H, MERRIAM D F, et al. H_2 -rich and hydrocarbon gas recovered in a deep Precambrian well in northeastern Kansas [J]. *Natural Resources Research*, 2007, 16(3): 277–292.
- [47] ETIOPE G, SCHOELL M, HOSGÖRMEZ H. Abiotic methane flux from the Chimaera seep and Tekirova ophiolites (Turkey): Understanding gas exhalation from low temperature serpentinization and implications for Mars [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 310(1/2): 96–104.
- [48] VACQUAND C, DEVILLE E, BEAUMONT V, et al. Reduced gas seepages in ophiolitic complexes: Evidences for multiple origins of the $H_2-CH_4-N_2$ gas mixtures [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 223: 437–461.
- [49] LOLLAR B S, ONSTOTT T C, LACRAMPE-COULOUME G, et al. The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global H_2 production [J]. *Nature*, 2014, 516(7531): 379–382.
- [50] TRUCHE L, DONZÉ F V, GOSKOLLI E, et al. A deep reservoir for hydrogen drives intense degassing in the Bulqizë ophiolite [J]. *Science*, 2024, 383(6683): 618–621.
- [51] PRINZHOFER A, TAHARA CISSÉ C S, DIALLO A B. Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali) [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(42): 19315–19326.
- [52] GUÉLARD J, BEAUMONT V, ROUCHON V, et al. Natural H_2 in Kansas: Deep or shallow origin? [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2017, 18(5): 1841–1865.
- [53] 孟庆强. 地质体中天然氢气成因识别方法初探 [J]. *石油实验地质*, 2022, 44(3): 552–558.
- MENG Qingqiang. Identification method for the origin of natural hydrogen gas in geological bodies [J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2022, 44(3): 552–558.
- [54] 高金亮, 刘嘉麒, 郭正府, 等. 双辽新生代玄武岩及地幔捕虏体内流体的组成、碳同位素特征及其来源 [J]. *岩石学报*, 2017, 33(1): 81–92.
- GAO Jinliang, LIU Jiaqi, GUO Zhengfu, et al. Chemical and carbon isotopic compositions of volatiles in Shuangliao Cenozoic basalts and related mantle xenoliths: Implications for origins of volatiles [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2017, 33(1): 81–92.
- [55] HAO Yinlei, PANG Zhonghe, TIAN Jiao, et al. Origin and evolution of hydrogen-rich gas discharges from a hot spring in the eastern coastal area of China [J]. *Chemical Geology*, 2020, 538: 119477.
- [56] MENG Qingqiang, SUN Yuhua, TONG Jianyu, et al. Distribution and geochemical characteristics of hydrogen in natural gas from the Jiyang Depression, Eastern China [J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2015, 89(5): 1616–1624.
- [57] 金之钧, 杨雷, 曾溅辉, 等. 东营凹陷深部流体活动及其生烃效应初探 [J]. *石油勘探与开发*, 2002, 29(2): 42–44.
- JIN Zhijun, YANG Lei, ZENG Jianhui, et al. Deep fluid activities and their effects on generation of hydrocarbon in Dongying depression [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2002, 29(2): 42–44.
- [58] HORSFIELD B, MAHLSTEDT N, WENIGER P, et al. Molecular hydrogen from organic sources in the deep Songliao Basin, P. R. China [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(38): 16750–16774.
- [59] HAN Shuangbiao, XIANG Chaohan, DU Xin, et al. Geochemistry and origins of hydrogen-containing natural gases in deep Songliao Basin, China: Insights from continental scientific drilling [J]. *Petroleum Science*, 2024, 21(2): 741–751.
- [60] HAN Shuangbiao, TANG Zhiyuan, WANG Chengshan, et al. Hydrogen-rich gas discovery in continental scientific drilling project of Songliao Basin, Northeast China: new insights into deep Earth exploration [J]. *Science Bulletin*, 2022, 67(10): 1003–1006.
- [61] 韩双彪, 唐致远, 杨春龙, 等. 天然气中氢气成因及能源意义 [J]. *天然气地球科学*, 2021, 32(9): 1270–1284.
- HAN Shuangbiao, TANG Zhiyuan, YANG Chunlong, et al. Genesis and energy significance of hydrogen in natural gas [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2021, 32(9): 1270–1284.
- [62] 张水昌, 朱光有, 陈建平, 等. 四川盆地川东北部飞仙关组高含硫化氢大型气田群气源探讨 [J]. *科学通报*, 2007, 52(增刊

- 1): 86–94.
- ZHANG Shuichang, ZHU Guangyou, CHEN Jianping, et al. The discussion on gas source of gas field group with high H_2S content in Feixianguan Formation, northeastern Sichuan Basin [J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(S1): 86–94.
- [63] 余川. 川东南地区下志留统页岩气成藏条件及资源潜力分析 [D]. 成都: 西南石油大学, 2012.
- YU Chuan. Analysis on accumulation conditions and resource potential of lower Silurian shale gas in southeastern Sichuan [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2012.
- [64] 秦川, 余谦, 刘伟, 等. 黔北地区牛蹄塘组富有机质泥岩储层特征 [J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2017, 39(4): 13–24.
- QIN Chuan, YU Qian, LIU Wei, et al. Reservoir characteristics of organic-rich mudstone of Niutitang Formation in northern Guizhou [J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition), 2017, 39(4): 13–24.
- [65] 林良彪, 蔺宏斌, 侯明才, 等. 鄂尔多斯盆地苏里格气田上古生界天然气地球化学及成藏特征 [J]. 沉积与特提斯地质, 2009, 29(2): 77–82.
- LIN Liangbiao, LIN Hongbin, HOU Mingcai, et al. Geochemistry and accumulation of the Upper Palaeozoic natural gas in the Sulige Gas Field, Ordos Basin [J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 2009, 29(2): 77–82.
- [66] 李玉宏, 魏仙样, 卢进才, 等. 内蒙古自治区商都盆地新生界氢气成因 [J]. 天然气工业, 2007, 27(9): 28–30.
- LI Yuhong, WEI Xianyang, LU Jincai, et al. Origin of Cenozoic hydrogen in Shangdu Basin, Inner Mongolia autonomous region [J]. Natural Gas Industry, 2007, 27(9): 28–30.
- [67] 周强, 江洪清, 梁汉东. 沁水盆地南部煤层气中氢气释放规律研究 [J]. 天然气地球科学, 2006, 17(6): 871–873.
- ZHOU Qiang, JIANG Hongqing, LIANG Handong. Analysis of the hydrogen release from coalbed gas, southern Qinshui Basin [J]. Natural Gas Geoscience, 2006, 17(6): 871–873.
- [68] 秦建中. 中国烃源岩 [M]. 北京: 科学出版社, 2005: 1–277.
- QIN Jianzhong. Source rock of China [M]. Beijing: Science Press, 2005: 1–277.
- [69] LI Xiaoqiang, KROOSS B M, WENIGER P, et al. Liberation of molecular hydrogen (H_2) and methane (CH_4) during non-isothermal pyrolysis of shales and coals: Systematics and quantification [J]. International Journal of Coal Geology, 2015, 137: 152–164.
- [70] LI Xiaoqiang, KROOSS B M, WENIGER P, et al. Molecular hydrogen (H_2) and light hydrocarbon gases generation from marine and lacustrine source rocks during closed-system laboratory pyrolysis experiments [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017, 126: 275–287.
- [71] 帅燕华, 张水昌, 苏爱国, 等. 柴达木盆地三湖地区产甲烷作用仍在强烈进行的地球化学证据 [J]. 中国科学: 地球科学, 2009, 39(6): 734–740.
- SHUAI Yanhua, ZHANG Shuichang, SU Aiguo, et al. Geochemical evidence for strong ongoing methanogenesis in Sanhu region of Qaidam Basin [J]. Science China Earth Sciences, 2009, 39(6): 734–740.
- [72] 肖栋, 元雪芳, 段月岚, 等. 寺河矿 15 号煤层中产氢产乙酸微生物的富集和群落结构研究 [J]. 中国煤炭, 2020, 46(12): 95–104.
- XIAO Dong, YUAN Xuefang, DUAN Yuelan, et al. Research on enrichment and community structure of hydrogen and acetic acid producing microorganisms in Sihe No. 15 coal seam [J]. China Coal, 2020, 46(12): 95–104.
- [73] KLEIN F, TARNAS J D, BACH W. Abiotic sources of molecular hydrogen on earth [J]. Elements, 2020, 16(1): 19–24.
- [74] SUGISAKI R, IDO M, TAKEDA H, et al. Origin of hydrogen and carbon dioxide in fault gases and its relation to fault activity [J]. The Journal of Geology, 1983, 91(3): 239–258.
- [75] KITA I, MATSUO S, WAKITA H, et al. D/H ratios of H_2 in soil gases as an indicator of fault movements [J]. Geochemical Journal, 1980, 14(6): 317–320.
- [76] MAYHEW L E, ELLISON E T, MCCOLLOM T M, et al. Hydrogen generation from low-temperature water-rock reactions [J]. Nature Geoscience, 2013, 6(6): 478–484.
- [77] NEUBECK A, DUC N T, BASTVIKEN D, et al. Formation of H_2 and CH_4 by weathering of olivine at temperatures between 30 and 70 °C [J]. Geochemical Transactions, 2011, 12(1): 6.
- [78] KLEIN F, BACH W, JÖNS N, et al. Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15°N on the Mid-Atlantic Ridge [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(22): 6868–6893.
- [79] HYNDMAN R D, PEACOCK S M. Serpentinization of the forearc mantle [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2003, 212(3/4): 417–432.
- [80] 章钰桢, 姜兆霞, 李三忠, 等. 大洋橄榄岩的蛇纹石化过程: 从海底水化到俯冲脱水 [J]. 岩石学报, 2022, 38(4): 1063–1080.
- ZHANG Yuzhen, JIANG Zhaoxia, LI Sanzhong, et al. The process of oceanic peridotite serpentinization: From seafloor hydration to subduction dehydration [J]. Acta Petrologica Sinica, 2022, 38(4): 1063–1080.
- [81] DENG Jianghong, HE Yongsheng, ZARTMAN R E, et al. Large iron isotope fractionation during mantle wedge serpentinization: Implications for iron isotopes of arc magmas [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2022, 583: 117423.
- [82] LI Yinchuan, WEI Haizhen, PALMER M R, et al. Equilibrium boron isotope fractionation during serpentinization and applications in understanding subduction zone processes [J]. Chemical Geology, 2022, 609: 121047.
- [83] DZAUGIS M E, SPIVACK A J, DUNLEA A G, et al. Radiolytic hydrogen production in the subseafloor basaltic aquifer [J]. Frontiers in Microbiology, 2016, 7: 76.
- [84] LIPPMANN J, STUTE M, TORGERSEN T, et al. Dating ultra-deep mine waters with noble gases and ^{36}Cl , Witwatersrand Basin, South Africa [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67(23): 4597–4619.
- [85] LIN H T, COWEN J P, OLSON E J, et al. Dissolved hydrogen and methane in the oceanic basaltic biosphere [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2014, 405: 62–73.
- [86] WILLIAMS Q, HEMLEY R J. Hydrogen in the deep earth [J].

- Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2001, 29: 365–418.
- [87] KARATO S. The role of hydrogen in the electrical conductivity of the upper mantle[J]. *Nature*, 1990, 347(6290): 272–273.
- [88] SCHMANDT B, JACOBSEN S D, BECKER T W, et al. Dehydration melting at the top of the lower mantle[J]. *Science*, 2014, 344(6189): 1265–1268.
- [89] BINDI L, CÁMARA F, GAIN S E M, et al. Kishonite, VH_2 , and oreillyite, Cr_2N , two new minerals from the corundum xenocrysts of Mt Carmel, Northern Israel[J]. *Minerals*, 2020, 10(12): 1118.
- [90] CRUIKSHANK D P, MORRISON D, LENNON K. Volcanic gases: Hydrogen burning at Kilauea Volcano, Hawaii [J]. *Science*, 1973, 182(4109): 277–279.
- [91] MOUSSALLAM Y, OPPENHEIMER C, AIUPPA A, et al. Hydrogen emissions from Erebus volcano, Antarctica[J]. *Bulletin of Volcanology*, 2012, 74(9): 2109–2120.
- [92] SHERWOOD LOLLAR B, VOGLESONGER K, LIN L H, et al. Hydrogeologic controls on episodic H_2 release from precambrian fractured rocks—energy for deep subsurface life on earth and Mars [J]. *Astrobiology*, 2007, 7(6): 971–986.
- [93] MILKOV A V. Molecular hydrogen in surface and subsurface natural gases: Abundance, origins and ideas for deliberate exploration[J]. *Earth-Science Reviews*, 2022, 230: 104063.
- [94] KAWKES H. Geothermal hydrogen [Z]. *Mining Engineering*, 1980: 671–675.
- [95] 秦胜飞, 周国晓, 李济远, 等. 氢气与氮气富集耦合作用及其重要意义[J]. *天然气地球科学*, 2023, 34(11): 1981–1992.
- QIN Shengfei, ZHOU Guoxiao, LI Jiyuan, et al. The coupling effect of helium and nitrogen enrichment and its significance[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2023, 34(11): 1981–1992.
- [96] 高宇, 刘全有, 吴小奇, 等. 鄂尔多斯盆地东胜与大牛地气田壳源氢气成藏差异性[J]. *天然气地球科学*, 2023, 34(10): 1790–1800.
- GAO Yu, LIU Quanyou, WU Xiaoqi, et al. Research on the difference of crustal helium accumulation in Dongsheng and Daniudi gas fields, Ordos Basin [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2023, 34(10): 1790–1800.
- [97] JOHNSGARD S K. The fracture pattern of north-central Kansas and its relation to hydrogen soil gas anomalies over the Midcontinent Rift System: KGS Open File Report 8–25 [R]. Lawrence: Kansas Geological Survey, 1988: 112.
- [98] MAIGA O, DEVILLE E, LAVAL J, et al. Trapping processes of large volumes of natural hydrogen in the subsurface: The emblematic case of the Bourakebougou H_2 field in Mali [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 50 (Part B): 640–647.
- [99] KESHAVARZ A, ABID H, ALI M, et al. Hydrogen diffusion in coal: Implications for hydrogen geo-storage[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608(Part 2): 1457–1462.
- [100] RAZA A, ARIF M, GLATZ G, et al. A holistic overview of underground hydrogen storage: Influencing factors, current understanding, and outlook[J]. *Fuel*, 2022, 330: 125636.
- [101] ELLIS G, GELMAN S E. A preliminary model of global subsurface natural hydrogen resource potential [J]. *Geological Society of America Abstracts with Programs*, 2022, 54(5): 页码范围缺失.
- [102] BOREHAM C J, EDWARDS D S, CZADO K, et al. Hydrogen in Australian natural gas: Occurrences, sources and resources [J]. *The APPEA Journal*, 2021, 61: 163–191.
- [103] 苏宇通, 金之钧, 刘润超, 等. 非洲马里气田天然氢气勘探案例介绍及全球天然氢气勘探进展[J/OL]. *石油与天然气地质*: 1–19 [2024–06–07]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.4820.TE.20240301.1546.002.html>.
- SU Yutong, JIN Zhijun, LIU Runchao, et al. Natural hydrogen exploration: a case from Mali gas field in Africa and global progress[J/OL]. *Oil & Gas Geology*: 1–19 [2024–06–07]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.4820.TE.20240301.1546.002.html>.
- [104] 窦立荣, 刘化清, 李博, 等. 全球天然氢气勘探开发利用进展及中国的勘探前景[J]. *岩性油气藏*, 2024, 36(2): 1–14.
- DOU Lirong, LIU Huaqing, LI Bo, et al. Global natural hydrogen exploration and development situation and prospects in China [J]. *Lithologic Reservoirs*, 2024, 36(2): 1–14.
- [105] WANG Lu, JIN Zhijun, LIU Quanyou, et al. The occurrence pattern of natural hydrogen in the Songliao Basin, P. R. China: Insights on natural hydrogen exploration [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 50 (Part B): 261–275.
- [106] Hawaiian Volcano Observatory. Volcano Watch—flames from vents are hydrogen gas burning [EB/OL]. (2000–03–09) [2024–06–07]. <https://www.usgs.gov/news/volcano-watch-flames-vents-are-hydrogen-gas-burning>.
- [107] U. S. Department of Energy. ARPA-E funding opportunity announcements [EB/OL]. [2024–06–07]. <https://arpa-e-foa.energy.gov/>.
- [108] MIT. Extracting hydrogen from rocks [EB/OL]. (2024–04–08) [2024–06–07]. <https://news.mit.edu/2024/iwnetim-abate-aims-extract-hydrogen-rocks-0408>.
- [109] Geoscience Australia. Australia's hydrogen production potential [EB/OL]. (2023–10–24) [2024–06–07]. <https://www.ga.gov.au/scientific-topics/energy/resources/hydrogen/australias-hydrogen-production-potential>.
- [110] 韩啸. “天然氢”的潜力 [EB/OL]. (2024–01–15) [2024–06–07]. http://www.xinhuanet.com/globe/2024-01/15/c_1310759239.htm.
- HAN Xiao. Potential of natural hydrogen [EB/OL]. (2024–01–15) [2024–06–07]. http://www.xinhuanet.com/globe/2024-01/15/c_1310759239.htm.
- [111] Helios Aragon. Monzon project [EB/OL]. [2024–06–07]. <https://helios-aragon.com/aragon-project/>.
- [112] COLLINS L. ‘Gas seeps’ |Philippines opens auction for natural-hydrogen exploration rights across two zones near Manila [EB/OL]. (2024–02–26) [2024–06–07]. <https://www.hydrogeninsight.com/innovation/gas-seeps-philippines-opens-auction-for-natural-hydrogen-exploration-rights-across-two-zones-near-manila/2-1-1603600>.
- [113] 国家自然科学基金委员会. 关于发布地球宜居性的深部驱动机制重大研究计划2024年度项目指南的通告 [EB/OL]. (2024–04–12) [2024–06–07]. <https://www.nsf.gov.cn/publish/>

- portal0/tab442/info92366. htm.
- National Natural Science Foundation of China. Notice on the release of the 2024 project guidelines for the major research plan on the deep driving mechanism of the earth's livability[EB/OL]. (2024-04-12)[2024-06-07]. <https://www.nsf.gov.cn/publish/portal0/tab442/info92366.htm>.
- [114] DUGAMIN E, TRUCHE L, DONZÉ F V. Natural hydrogen exploration guide [Z]. Geonum Ed.: ISRN GEONUM-NST--2019-01--ENG, 16 pages, 2019.
- [115] PRINZHOFER A, RIGOLLET C, LEFEUVRE N, et al. Maricá (Brazil), the new natural hydrogen play which changes the paradigm of hydrogen exploration [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 62: 91-98.
- [116] 王海华, 薛迎喜, 张炜, 等. 全球天然氢勘查开发最新发展态势分析[J]. 中国地质调查, 2024, 11(3): 1-8.
- WANG Haihua, XUE Yingxi, ZHANG Wei, et al. Analysis of the latest development trend of global natural hydrogen exploration and development[J]. Geological Survey of China, 2024, 11(3): 1-8.
- [117] JIN Zhijun, ZHANG Panpan, LIU Runchao, et al. Discovery of anomalous hydrogen leakage sites in the Sanshui Basin, South China[J]. Science Bulletin, 2024, 69(9): 1217-1220.
- [118] PRATT W E. Toward a philosophy of oil-finding [J]. AAPG Bulletin, 1952, 36(12): 2231-2236.
- [119] 边瑞康, 孙川翔, 聂海宽, 等. 四川盆地东南部五峰组-龙马溪组深层页岩气藏类型、特征及勘探方向[J]. 石油与天然气地质, 2023, 44(6): 1515-1529.
- BIAN Ruikang, SUN Chuanxiang, NIE Haikuan, et al. Types, characteristics, and exploration targets of deep shale gas reservoirs in the Wufeng-Longmaxi formations, southeastern Sichuan Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2023, 44(6): 1515-1529.
- [120] 郭旭升, 马晓潇, 黎茂稳, 等. 陆相页岩油富集机理探讨[J]. 石油与天然气地质, 2023, 44(6): 1333-1349.
- GUO Xusheng, MA Xiaoxiao, LI Maowen, et al. Mechanisms for lacustrine shale oil enrichment in Chinese sedimentary basins[J]. Oil & Gas Geology, 2023, 44(6): 1333-1349.
- [121] 赵晨旭, 李忠诚, 郭世超, 等. 松辽盆地南部长岭断陷青一段陆相页岩地球化学和沉积环境特征[J]. 特种油气藏, 2023, 30(6): 55-61.
- ZHAO Chenxu, LI Zhongcheng, GUO Shichao, et al. Characteristics of geochemistry and depositional environment of terrestrial shales in the first member of Qingshankou Formation of Changling fault depression in the southern Songliao Basin[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2023, 30(6): 55-61.
- [122] 韩载华, 刘华, 赵兰全, 等. 渤海湾盆地临南洼陷古近系沙河街组源-储组合类型与致密(低渗)砂岩油差异富集模式[J]. 石油与天然气地质, 2024, 45(3): 722-738.
- HAN Zaihua, LIU Hua, ZHAO Lanquan, et al. Source rock-reservoir assemblage types and differential oil enrichment model in tight (low-permeability) sandstone reservoirs in the Paleocene Shahejie Formation in the Linnan sub-sag, Bohai Bay Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2024, 45(3): 722-738.
- [123] 李宁, 李瑞磊, 苗贺, 等. 松辽盆地深层中-基性火山岩有利相带及储层“甜点”逐级识别[J]. 石油与天然气地质, 2024, 45(3): 801-815.
- LI Ning, LI Ruilei, MIAO He, et al. Stepwise identification of favorable facies belts and reservoir sweet spots of deep intermediate-basic volcanic rocks in the Songliao Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2024, 45(3): 801-815.
- [124] 高涛, 曹宝军, 纪学雁, 等. 松辽盆地北部深层火山岩气藏勘探开发关键技术[J]. 大庆石油地质与开发, 2024, 43(3): 172-182.
- GAO Tao, CAO Baojun, JI Xueyan, et al. Key technologies for exploration and development of deep volcanic gas reservoirs in northern Songliao Basin [J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2024, 43(3): 172-182.
- [125] 左如斯, 曾翔, 曹忠祥, 等. 沉积岩中沸石类矿物成岩演化特征及其意义[J]. 新疆石油地质, 2023, 44(5): 543-553.
- ZUO Rusi, ZENG Xiang, CAO Zhongxiang, et al. Diagenetic evolution and its significance of zeolites in sedimentary rocks [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2023, 44(5): 543-553.
- [126] 王玉伟, 陈红汉, 曹自成, 等. 顺北地区流体活动对储层形成的控制作用[J]. 断块油气田, 2023, 30(1): 44-51.
- WANG Yuwei, CHEN Honghan, CAO Zicheng, et al. Controlling effects of fluid activity on reservoir formation in Shunbei area [J]. Fault-Block Oil and Gas Field, 2023, 30(1): 44-51.
- [127] 马代鑫, 任宪军, 赵密福, 等. 火山岩气藏勘探开发理论技术与实践——以松南断陷白垩系火山岩为例[J]. 油气藏评价与开发, 2024, 14(2): 167-175.
- MA Daixin, REN Xianjun, ZHAO Mifu, et al. Theories, technologies and practices of exploration and development of volcanic gas reservoirs: A case study of Cretaceous volcanic rocks in Songnan fault depression [J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2024, 14(2): 167-175.
- [128] 凡玉梅, 凡哲元, 余强. 基于开发技术的稠油油藏未动用储量分类评价[J]. 石油地质与工程, 2023, 37(3): 63-68.
- FAN Yumei, FAN Zheyuan, YU Qiang. Classification and evaluation of undeveloped reserves in heavy oil reservoirs based on development technologies [J]. Petroleum Geology and Engineering, 2023, 37(3): 63-68.
- [129] 杜涛, 曲希玉, 王清斌, 等. 渤中19-6凝析气田孔店组砂砾岩储层压实成岩裂缝垂向演化特征[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2023, 53(1): 17-29.
- DU Tao, QU Xiyu, WANG Qingbin, et al. Vertical evolution characteristics of compaction diagenetic fractures in glutenite reservoirs of Kongdian Formation in Bozhong 19-6 condensate gas field [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2023, 53(1): 17-29.
- [130] 伦增珉, 王海涛, 张超, 等. 稠油油藏CO₂与化学剂协同强化蒸汽驱机制[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2023, 47(6): 72-79.
- LUN Zengmin, WANG Haitao, ZHANG Chao, et al. Mechanisms of synergistic enhancement of steam flooding by CO₂ and chemical agents in heavy oil reservoirs [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2023, 47(6): 72-79.