

Możliwości występowania naturalnych złóż wodoru w warunkach polskich

Possibilities of natural hydrogen deposits in Polish conditions

Irena Matyasik, Maria Ciechanowska

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: W artykule przedstawiono wodór naturalny jako potencjalne bezemisyjne źródło energii odnawialnej, która w transformacji energetycznej całej gospodarki ma do odegrania niezwykle ważną rolę. Omówiono drogi migracji i akumulacji wodorowych. Podano przykłady występowania wodoru w różnych typach środowiska naturalnego i w różnych strukturach litologiczno-stratygraficznych, także na obszarach oceanicznych i w strefach występowania podwyższonej aktywności wulkanicznej. Przedstawiono źródła pochodzenia wodoru naturalnego, z których za najważniejsze przyjmuje się proces serpentynizacji, typowy dla skał ultrazasadowych bogatych w żelazo. Obecnie uważa się, że proces ten może generować aż 80% wodoru występującego na Ziemi. Innym procesem uczestniczącym w produkcji wodoru jest radioliza, zachodząca w skałach zawierających pierwiastki promieniotwórcze (m.in. U, Th), emitujące promieniowanie jonizujące i powodujące rozszczepianie cząstek wody. W czasie tej reakcji uwalniany jest wodór. Zaprezentowano wybrane prace badawcze prowadzone w Polsce na przestrzeni lat, w których zwrócono uwagę na obecność wodoru w gazach ziemnych związanych ze złożami węglowodorów czy ze złożami rud metali. Przeanalizowano 160 wyników badań składu gazów z otworów wiertniczych zlokalizowanych w rejonie północno-zachodniej Polski. Można zauważyć bardzo zmienne zawartości wodoru w tych próbkach. Jego zdecydowanie wyższe stężenia obserwuje się w utworach czerwonego spągowca, zaś znacznie niższe w utworach karbonu, dewonu i kambriu. Obecność wodoru jest związana nie tylko z litostratygrafią, ale także z budową tektoniczną danego obszaru. Przedstawiono kierunki prac badawczo-rozwojowych, które powinny być choć w części prowadzone na etapie wstępnej oceny możliwości występowania pułapek wodorowych i określenia ich potencjału.

Słowa kluczowe: naturalny wodór, źródła wodoru, serpentynizacja, geochemia powierzchniowa, migracja wodoru.

ABSTRACT: The article presents natural hydrogen as a potential emission-free source of renewable energy, which plays an extremely important role in the energy transformation of the entire economy. The pathways of hydrogen migration and accumulation are discussed. Examples of hydrogen occurrence in various types of natural environments and in various lithological-stratigraphic structures are provided, including oceanic areas and zones of elevated volcanic activity. The sources of natural hydrogen origin are presented, with serpentinization process, typical for ultrabasic iron-rich rocks, being considered the most important. Currently, it is believed that this process can generate up to 80% of the hydrogen occurring on Earth. Another process involved in hydrogen production is radiolysis, occurring in rocks containing radioactive elements (including U, Th), emitting ionizing radiation and causing water molecule splitting. Hydrogen is released during this reaction. Selected research works conducted in Poland over the years are presented, focusing on the presence of hydrogen in natural gases associated with hydrocarbon deposits or metal ore deposits. 160 results of gas composition studies from drilling holes located in the north-western region of Poland were analyzed. Highly variable hydrogen contents can be observed in these samples. Its significantly higher concentrations are observed in the Rotliegend formations, while much lower in the Carboniferous, Devonian, and Cambrian formations. The presence of hydrogen is related not only to lithostratigraphy but also to the tectonic structure of the area. Research and development directions are presented, which should be at least partially carried out at the stage of preliminary assessment of the possibilities of hydrogen trap occurrence and determination of their potential.

Key words: natural hydrogen, hydrogen sources, serpentinization, surface geochemistry, hydrogen migration.

Autor do korespondencji: I. Matyasik, e-mail: irena.matyasik@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 08.03.2024 r. Zatwierdzono do druku: 15.05.2024 r.

Wprowadzenie

Naturalne wycieki wodoru są znane od czasów starożytnych, kiedy to zidentyfikowano „Płomienie Chimery” w Turcji, stanowiące później pierwotne źródło płomienia olimpijskiego (Hosgormez et al., 2008). Wraz z odkryciem pod koniec XIX wieku gazu bogatego w wodór w kopalni węgla przez Dmitrija Mendelejewa, autora układu okresowego, utwierdziło się przekonanie o obecności wodoru naturalnego w niektórych wyciekach gazu (Prinzhofer et al., 2018). Następnie, na początku XX wieku, dwa odwierty poszukiwawcze naftowe w Australii Południowej, na półwyspie Eyre i na wyspie Kangaroo, natrafiły na gaz o bardzo wysokim stężeniu wodoru. Ponieważ celem poszukiwań były węglowodory, odkrycia te uległy zapomnieniu na większą część stulecia. W 1987 r. w otworze wiertniczym w Bourakebougou w Mali doszło do nagazowania i eksplozji. Było to związane z nagromadzeniem wodoru o czystości 98% – najwyższej odnotowanej do tej pory.

Od tego czasu coraz więcej krajów/firm jest zainteresowanych poszukiwaniem złóż wodoru występujących samodzielnie lub w towarzystwie innych gazów, np. helu, ponieważ potencjał taniego wodoru jest obiecujący (po 2029 r. koszt wydobycia wynoszący poniżej jednego dolara za kilogram – Monzon Project, 2022).

Kiedyś sądzono, że wodór w postaci gazowej nie występuje na Ziemi, jednak niedawno odkryto złoża naturalnego H₂ także w USA, Korei Południowej i Hiszpanii, mając nadzieję, że będzie można go wydobywać w podobny sposób jak gaz ziemny, co tym samym może zapewnić tanie dostawy na skalę komercyjną bezemisyjnego H₂. Wycieki wodoru notowane były ponadto w latach 70. XX wieku w systemach hydrotermalnych w grzbietach śródoceanicznych (Zgonnik, 2020; Demming, 2023; USGS, 2023).

Wyływy wodoru zaobserwowano także w ofiolitach (Neal i Stanger, 1983; Abrajano et al., 1988) oraz na kontynentach w skałach klastycznych (Goebel et al., 1983; Angino et al., 1984). Pomimo takich coraz liczniej obserwowanych przypadków wyływy wodoru są traktowane jako ewenement geologiczny, a naturalny wodór dopiero niedawno został na poważnie potraktowany jako potencjalne czyste, zrównoważone źródło energii. Produkowany wodór jest szeroko stosowany w przemyśle chemicznym, a jego rosnąca rola jako nośnika energii skłania sektory przemysłu energetycznego do większych inwestycji w procesy magazynowania wodoru i produkcji energii elektrycznej.

Pomimo odwiercenia wielu milionów otworów poszukiwawczych w przemyśle naftowym – nie zwracano wcześniej uwagi na obecność wodoru w składzie gazów podczas opróbowania odwiertów. Działo się tak dlatego, że wodór jest rzadkością w skałach osadowych, z których wydobywa się ropę i gaz,

takich jak bogate w substancję organiczną łupki lub mułowce czy piaskowce i wapienie. Podczas procesów geologicznych, subsydencji i kompaktacji, z równoczesnym pograżaniem osadów i wzrostem temperatury, cząsteczki węgla w tych skałach zużywają cały dostępny wodór i tworzą węglowodory – związki o dłuższych łańcuchach. Wodór, jaki napotyka ropa naftowa podczas migracji do porowatych skał „zbiornikowych”, ma tendencję do wchodzenia z nią w reakcje, w wyniku czego wytwarzane są dodatkowe ilości węglowodorów. Wodór może również reagować z tlenem zawartym w skałach – powstaje wówczas woda – lub łączyć się z dwutlenkiem węgla – powstaje „abiotyczny” metan. Mikroorganizmy zużywają go, aby wytworzyć jeszcze więcej metanu. Geolodzy uważali, że wodór, nawet jeśli przetrwa, nie powinien się zatem kumulować. Wodór jest najmniejszą cząsteczką ze wszystkich, może przenikać przez minerały, a nawet metale. Jeśli Ziemia produkowała wodór, wydawało się mało prawdopodobne, aby się w niej zachował.

Wodór jako odnawialne źródło energii i jego rola w redukcji emisji gazów cieplarnianych

Wodór jest jednym z najczęściej wskazywanych źródeł energii, które mogą doprowadzić do gospodarki zeroemisyjnej. Doskonale sprawdza się w transporcie, przemyśle i generowaniu energii. Wodór jest nośnikiem energii, który na ogół zostaje wytworzony z innej substancji. Można go wytwarzać lub oddzielać z różnych źródeł, w tym wody, paliw kopalnych lub biomasy, i wykorzystywać jako źródło energii lub paliwo. Wodór charakteryzuje się najwyższą zawartością energii w jednostce masy spośród wszystkich popularnych paliw (około trzy razy więcej niż benzyna), ale ma najniższą zawartość energii objętościowo w postaci cieczy (około cztery razy mniej niż benzyna).

Wodór jest obecnie traktowany jako kluczowe źródło energii, które odegra zasadniczą rolę w procesie dekarbonizacji gospodarek na całym świecie. UE uruchomiła swoją strategię wodorową w 2020 r., wyznaczając cel polegający na produkcji do 10 mln ton odnawialnej wersji gazu każdego roku do 2030 r.

Co najważniejsze, naturalny wodór może być nie tylko czysty, ale także odnawialny. Generacja ropy naftowej i gazu ziemnego trwa miliony lat w osadach głęboko pograżonych, podczas gdy naturalny wodór jest zawsze wytwarzany na nowo, gdy woda podziemna reaguje z minerałami żelaza w podwyższonych temperaturach i ciśnieniach. W ciągu dziesięciu lat, odkąd odwiertami w Mali zaczęto pobierać wodór, przepływy nie zmniejszyły się, twierdzi Prinzhofer, który był konsultantem projektu. „Wodór pojawia się niemal wszędzie jako odnawialne źródło energii, a nie kopalne” (Knez i Zamani, 2023).

Pełne wykorzystanie możliwości wodoru jest jednak powiązane z szeregiem wyzwań. Należy mieć na uwadze to, że w przyszłości będzie on odgrywał bardzo ważną rolę jako paliwo bezemisyjne i może zrewolucjonizować przejście przemysłu energochłonnego na czystą energię, znacznie przyspieszając transformację energetyczną, m.in. w Europie. Najbardziej pożądanymi byłby wodór pochodzący z naturalnie występujących źródeł, a powstający w procesach geologicznych. Jego zaletą jest eliminacja emisji CO₂ podczas produkcji, natomiast problemem – obecnie mała ilość informacji o zasobności naturalnych źródeł i ich lokalizacji. Od XIX wieku do dnia dzisiejszego wodór wykrywano w różnych miejscach na świecie, ale nigdy nie został on w pełni zbadany ani wykorzystany, bo priorytetem było poszukiwanie węglowodorów. Wydaje się, że dotychczas wystąpiło kilka przyczyn, dla których wodór naturalny nie był doceniany:

- 1) Pierwszym powodem jest to, że większość głębokich odwiertów wiercono w celu poszukiwania ropy naftowej i gazu ziemnego w skałach osadowych. W tego typu skałach obecność wolnego wodoru jest rzadsza w porównaniu ze skałami magmowymi i przeobrażonymi, gdyż szybko przekształca się on w węglowodory.
- 2) Drugi powód wynika z charakterystyki tego gazu – wodór jest bardzo lekki i łatwo dyfunduje, przez co łatwo przedostaje się z porów skał (lub potencjalnych pułapek podziemnych) na powierzchnię (Knez i Zamani, 2023).
- 3) Trzeci powód wiąże się z powszechnym przekonaniem, że źródła naturalnego wodoru występują sporadycznie.

Drogi migracji i akumulacje wodoru na świecie

Pojawienie się komunikatów i artykułów prasowych dotyczących nagromadzenia naturalnego wodoru w podwęglowych strukturach geologicznych wschodniej części Lotaryngii we Francji zaktywizowało po raz kolejny i bardzo zainteresowało całe środowisko geologów i geofizyków zajmujących się poszukiwaniem złóż węglowodorów (Mateja-Furmanik, 2023). Obecnie we Francji prowadzone są prace badawcze na ww. strukturach geologicznych, ale są już też planowane poszukiwania w rejonie Alp, Pirenejów czy na terenach zamorskiego terytorium – Nowej Kaledonii.

Wodór naturalny, który nazwano „białym” (a niekiedy nawet i „złotym”) wodorem, stanowi bezemisyjne źródło energii odnawialnej. Istnieje nadzieja, że w przyszłości, po potwierdzeniu jego znaczących ilości i po dopracowaniu m.in. technologii jego pozyskiwania czy transportu, wodór ten stanie się jednym z najbardziej pożądanym źródeł energii, zajmując czołowe miejsce na liście paliw przyszłości.

Kompleksowy przegląd miejsc występowania wodoru naturalnego na różnych kontynentach opublikował Zgonnik (2020), podając wyniki bardzo wielu obserwacji i badań świadczących o tym, że wodór ten jest zdecydowanie szerszej rozpowszechniony w przyrodzie, niż dotychczas sądzono. Praktycznie występuje on w różnych typach środowiska, a jego pochodzenie jest najczęściej związane z głębokimi strukturami geologicznymi, zalegającymi w górnej części płaszcza Ziemi (Giannesini et al., 2009). Występowanie wodoru naturalnego zostało potwierdzone m.in.:

- **w Mali** – w 2007 r. przeprowadzone badania próbki gazu pobranego z wiejskiej studni odwierconej za wodą do głębokości 108 m, które wykazały obecność w niej 98% wodoru. Odwiert ten został wykonany 20 lat wcześniej i porzucony z uwagi na negatywny wynik. Na obszarze tym w 2018 r. wykonano 18 płytkich odwiertów eksploatacyjnych i zainstalowano generator dostosowany do spalania wodoru, a produkujący energię elektryczną, zasilającą domostwa wiejskie (Petersen, 1990; Prinzhofner et al., 2018);
 - **w USA** – firma Natural Hydrogen Energy w 2019 r., jako pierwsza na kontynencie amerykańskim, odwierciła w stanie Nebraska otwór poszukiwawczy za naturalnym wodorem. Uzyskano szereg unikalnych informacji metodycznych pomiarowo-interpretacyjnych w zakresie geologiczno-wiertniczym, dotyczących zarówno identyfikacji nagromadzeń wodoru, jak i źródeł jego pochodzenia. Obecnie firma ta pracuje nad uruchomieniem komercyjnej produkcji wodoru (Demming, 2023). W USA potwierdzono dwa główne obszary poszukiwań wodoru naturalnego: wzdłuż Atlantyckiej Równiny Przybrzeżnej oraz w środkowej części USA. Według Amerykańskiej Służby Geologicznej (USGS, 2023) ilość naturalnego wodoru może zaspokoić rosnący światowy popyt na tysiące lat;
 - **w Australii** – w północno-zachodniej części potwierdzono emanacje wodorowe, występujące w obrębie powierzchniowych kręgów (tzw. *fairy circles*). Zostały one zidentyfikowane w czerwcu 2023 r. na zdjęciach satelitarnych wykonanych przez amerykański system do wielokrotnego monitorowania globalnej powierzchni lądowej – Landsat 9 Operational Land Imager-2, wystrzelony w 2021 r. (NASA, 2023). Lokalizacja tych kręgów, o średnicy do kilkuset metrów, charakteryzujących się ubogą roślinnością i zwiększonym stężeniem wodoru naturalnego w próbkach powietrza glebowego, jest silnie związana z budową geologiczną obszaru, a ściślej – z obecnością tzw. kratonów. Struktury te, będące najstarszymi fragmentami ziemskich lądów, zbudowane są ze skał bogatych w żelazo, uformowanych w przypadku Australii około 3,6 mld lat temu.
- Zainteresowanie poszukiwaniem nagromadzeń wodorowych jest duże. Australia wydała pierwsze koncesje na

ww. poszukiwania. Podobne struktury powierzchniowe, w większości kołowe czy elipsoidalne, odkryto także w szeregu innych miejsc na Ziemi, m.in. u wschodnich wybrzeży **USA**, w **Rosji**, w **RPA**, **Namibii** czy w **Brazylii**. Wszystkie te miejsca są związane z obecnością podziemnych struktur kratonowych (zwłaszcza archaiku i neoproterozoiku) i znane są z powierzchniowych emanacji wodorowych (Moretti et al., 2002; NASA, 2023).

Istnieją zatem możliwości wstępnej identyfikacji miejsc potencjalnego występowania wodoru naturalnego poprzez interpretację zdjęć satelitarnych, a każda potwierdzona badaniami struktura powierzchniowa powinna służyć do doprecyzowania metod przetwarzania obrazu, przy wykorzystaniu sztucznej inteligencji, i do zwiększenia trafności ocen. Posiadanie wiedzy i umiejętności we współczesnym świecie wiąże się jednak ze środkami finansowymi, a to wówczas przestaje już być sprawą prostą czy oczywistą. Występowanie wodoru zostało także potwierdzone m.in.:

- **na obszarach oceanicznych**, gdzie występują grzbieity oceaniczne, powstające w miejscach rozsuwania się płyt litosfery, wznoszące się do 4000 m nad dnem oceanu, o długościach dochodzących do dziesiątek tysięcy kilometrów (np. Grzbiet Śród atlantycki, Wzniesienie Wschodniopacyficzne). W strukturach tych występują głębokie spękania i podwyższona aktywność wulkaniczna. Grzbieity te od wielu lat były obiektami badań, z uwagi m.in. na podwyższone ilości wodoru naturalnego w wodach oceanicznych. Niemniej bardzo trudne warunki techniczne i duże odległości od lądu jak dotąd eliminowały te miejsca jako predysponowane do pozyskiwania wodoru (McGee et al. 1983; McCollom i Bach, 2009; Gaucher et al., 2023);
- **na polach hydrotermalnych Islandii**, która dzięki swojemu szczególnemu położeniu na grzbieicie śródoceanicznym i występowaniu podwyższonej aktywności wulkanicznej wykorzystuje energię geotermalną w elektrowniach zarówno do produkcji energii elektrycznej, jak i ciepła. Obserwowane emisje wodoru z pól hydrotermalnych, jak i podwyższona ilość wodoru w wodach geotermalnych wskazują, że w przyszłości wodór, po jego odseparowaniu, mógłby stanowić dodatkowe źródło energii;
- **w Hiszpanii** – na Monzon Field w Aragonii, u podnóża Pirenejów, w ramach prac poszukiwawczych za węglowodorami, zarejestrowano na głębokości 3600 m obecność czystego wodoru w piaskowcach, uszczelnionych od stropu warstwą soli. Powstała w 2017 r. spółka Helios Aragon Exploration SL wykonała badania geochemiczne na ww. obszarze, które potwierdziły wysoki poziom wodoru w warstwach przypowierzchniowych. Zgodnie z realizowanym projektem Monzon Natural Hydrogen (Monzon Project, 2022) w II połowie 2024 r. ma być odwiercony otwór

Monzon-2 dla produkcji naturalnego wodoru. Szacunkowe zasoby wodoru na ww. złożu wynoszą 1,1 mln ton. Istnieje jednak duże prawdopodobieństwo, że w pobliżu znajduje się kilka podobnych zidentyfikowanych badaniami struktur, które pozwoliłyby na zwiększenie zasobów wodoru naturalnego do 5–10 mln ton. Zakłada się, że od 2029 r. koszt eksploatowanego wodoru kształtowałby się na poziomie <1 euro/kg.

Projekt ten został jednak oprotestowany, jako realizowany poza prawem. Brak jest bowiem w Hiszpanii odpowiednich uregulowań prawnych dotyczących eksploatacji wodoru. W krajach zainteresowanych poszukiwaniem wodoru naturalnego takie przepisy techniczne i prawne są na różnych etapach opracowania. Konflikt w Hiszpanii wskazuje jednak także na istniejący wyścig firm o pierwszeństwo w opanowaniu metod poszukiwania i eksploatacji wodoru naturalnego. W procesy te lokowane są bardzo duże fundusze prywatne, z myślą także o dużych zyskach.

Występowanie wodoru naturalnego zostało potwierdzone również m.in.:

- w rejonach kopalń rud złota, rtęci, żelaza, niklu miedzi czy uranu (m.in. RPA, Ukraina, Federacja Rosyjska);
- w basenach węglowych (m.in. Ukraina, Federacja Rosyjska);
- w sąsiedztwie złóż soli potasowych (m.in. Niemcy, Dania);
- na obszarze występowania złóż węglowodorów (m.in. USA, Estonia, Azerbejdżan, Federacja Rosyjska).

Powyższe przykłady świadczą o tym, że wodór jako gaz wolny może być dużo szerzej rozpowszechniony, niż dotychczas sądzono, może występować w różnych uwarunkowaniach stratygraficznych, litologicznych czy tektonicznych. Należy też zwrócić uwagę na fakt, że większość wierceń poszukiwawczych za złożami węglowodorów była prowadzona przede wszystkim w skałach osadowych. Jednak skały osadowe nie stanowią jedyne czy najważniejszego miejsca występowania wodoru naturalnego.

Aby odkryć potencjalne naturalne zasoby wodoru, należy podjąć odpowiednie badania eksploracyjne w celu wykrycia np. opisywanych „bajkowych kręgów”, podziemnej aktywności sejsmicznej i świeżo aktywowanych uskoków. Na przykład metody geofizyczne można zastosować do monitorowania stężeń wodoru w warstwach wodonośnych i wykreślenia stężeń H_2 w zależności od głębokości w różnych rejonach geologicznych. Takie badania mogą ujawnić ukryte powiązania pomiędzy naturalną obecnością wodoru a innymi cechami skały. Obecnie zauważalny jest brak niezawodnych instrumentów umożliwiających dokładny pomiar poziomu naturalnego H_2 . Niedobór ten dotyczy nawet najgłębszych odwiertów, wierconych w poszukiwaniu ropy i gazu. Źródła tego problemu można doszukiwać się w trudnościach związanych z oceną zawartości naturalnego wodoru w płuczce wiertniczej.

„Prawdziwym wyzwaniem jest obecnie znalezienie miejsc na świecie, w których strumień (wodoru) jest wystarczająco duży, a stężenie wystarczająco wysokie” – powiedział Nick Arndt (Hand, 2023), emerytowany profesor geochemii na Uniwersytecie w Grenoble.

Źródła wodoru naturalnego

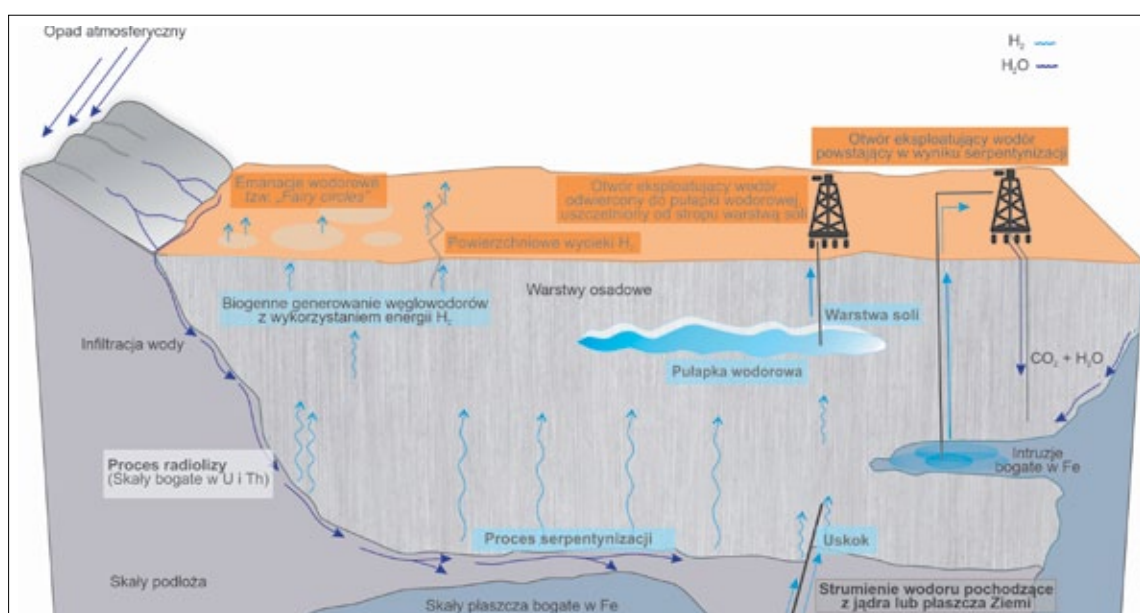
- Po przeprowadzeniu szeregu badań i analiz w ośrodkach naukowych obecnie przyjmuje się, że głównym procesem uczestniczącym w produkcji wodoru naturalnego jest metamorficzny proces serpentynizacji, typowy dla skał ultrazasadowych, zachodzący w skałach bogatych w żelazo, w obecności wody, w warunkach wysokiej temperatury. Takie warunki spełniają m.in. kratony prekambryjskie, z których zaobserwowano migracje wodoru. W wyniku reakcji chemicznych minerały takie jak m.in. pirokseny, oliwiny (bezwodne żelazomagnezowe minerały krzemianowe) przekształcają się w minerały z grupy serpentynitu, uwalniając wodór, metan – CH_4 i ciepło (Oze i Sharma, 2007; Zgonnik, 2020).
- Drugim znaczącym procesem uczestniczącym w produkcji wodoru jest radioliza. Śladowe pierwiastki promieniotwórcze, jak uran czy tor, zawarte w skałach emitują promieniowanie jonizujące, mogące powodować rozszczepienie cząsteczek wody. Powstały w tym procesie wodór może przemieszczać się w ośrodku skalnym poprzez szczeliny czy uskoki, a gdy napotka na dobrze uszczelniającą strukturę, może się w niej gromadzić w większych ilościach.

- Strumienie wodoru pochodzące z jądra lub płaszczu Ziemi mogą przemieszczać się wzdłuż granic i uskokiów płyt tektonicznych. Potwierdzone są liczne zjawiska emanacji wodoru z obszarów o podwyższonej aktywności wulkanicznej, m.in. ze szczelin grzbietów śródoceanicznych. Wodór może także pochodzić z reakcji z wodą ofiolitów – przeobrażonych skał wulkanicznych, powstałych pod powierzchnią oceanów w wyniku procesów wulkanicznych. Wodór jest często obecny w gazach wulkanicznych, w wulkanach błotnych czy w gejzerach (Prinzhofe i Battani, 2023).

Ponadto wodór może powstawać w wyniku reakcji zachodzącej pomiędzy wodami gruntowymi a skałami bogatymi w żelazo (Wakita et al., 1980; McGee et al., 1983). Tutaj należy za autorami nadmienić, że analiza izotopowa wodoru w gazie glebowym pozwala określić głębokość, na jakiej reakcje te pomiędzy wodą a skałami tworzącymi uskoki występowały. Dla takiego stwierdzenia posłużono się założeniem, że gradient geotermiczny wynosi 2°C lub 3°C na 100 m, co pozwala na przybliżoną ocenę wartości pożądanej temperatury. Jednakże ilość naturalnego wodoru wytwarzanego w tym procesie jest znacznie mniejsza niż w przypadku np. serpentynizacji. Sherwood Lollar et al. (2014), opisując badania składu ziemskich kratonów, podali, że serpentynizacja może być źródłem aż 80% wodoru występującego na Ziemi.

Takie scenariusze zostały omówione w wielu publikacjach z zakresu poszukiwania naturalnego wodoru (Proskurowski et al., 2006; Mahlstedt et al., 2022; Knez i Zamani, 2023).

Na rysunku 1 przedstawiono schemat obrazujący łączność genetyczną wodoru pojawiającego się na powierzchni ze źródłami wgłębnymi.



Rysunek 1. Schemat obrazujący łączność genetyczną wodoru pojawiającego się na powierzchni ze źródłami wgłębnymi (modyfikacja za USGS, 2023)

Figure 1. Scheme illustrating the genetic connectivity of surface hydrogen with subsurface sources (adapted from USGS, 2023)

Należy wziąć pod uwagę fakt, że wodór naturalny obecny w ośrodku skalnym jest nie tylko wytwarzany, ale także jest w nim zagospodarowywany, m.in. w procesie generowania węglowodorów ze skał macierzystych czy stanowiąc niezbędne źródło energii dla wielu mikroorganizmów.

Przykłady miejsc występowania wodoru naturalnego w Polsce

Wodór naturalny napotymano w Polsce od lat, głównie w trakcie prac poszukiwawczych za złożami węglowodorów, stanowił na ogół domieszkę do gazu ziemnego. Sam wodór nie był obiektem poszukiwań z uwagi na swoje walory energetyczne, lecz był jednym ze wskaźników procesów zachodzących w ośrodku skalnym, mającym wpływ na procesy generacyjne węglowodorów.

Należy podkreślić, że badania materiału rdzeniowego i płynów złożowych z ww. wierceń stanowiły i nadal stanowią podstawowe źródło informacji w aspekcie eksploracji wodoru naturalnego.

Poniżej zasygnalizowane zostały wybrane opublikowane prace badawcze zrealizowane na przestrzeni wielu lat, w których zwrócono uwagę na obecność wodoru naturalnego.

- Prof. Stanisław Depowski już przeszło 50 lat temu zwrócił uwagę na występowanie ww. wodoru w gazach ziemnych związanych ze złożami węglowodorów, złożami rud metali czy węgla, soli potasowych, a także występującego w kawernach i szczelinach skał magmowych, wylewnych i metamorficznych (Depowski, 1966). W publikacji autor podaje takie złoża węglowodorów jak m.in. Rybaki, Uciechów–Sulmierzyce, Tarchały–Ostrów Wielkopolski, a także zagłębia węglowe, jak m.in. Górnos Śląskie Zagłębie Węglowe czy Rybnicki Okręg Węglowy.
- Na początku lat 70. ubiegłego wieku prowadzone były w Instytucie Naftowym, przez zespół pod kierunkiem dr. inż. Tadeusza Bireckiego, badania składu gazu ziemnego w rdzeniach wiertniczych pochodzących ze strefy miedzionośnej monokliny przedsudeckiej, z rejonu Lubina i Sieroszowic. Wykonano wówczas 276 analiz gazu z rdzeni, z 16 otworów wiertniczych. W gazach tych średnia zawartość wodoru zmieniała się od 1,29% do 22,54%, zaś maksymalna wynosiła 73,06% (Birecki, 1965).
- W 2022 r. zostały opublikowane wyniki prac badawczych wykonanych w Instytucie Nafty i Gazu – PIB (Kania et al., 2020), a dotyczących zmienności ilości i składu gazów pochodzących z degazacji rdzeni z otworu odwierconego w obszarze Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego, w południowej części monokliny przedsudeckiej. Obecność wodoru, migrującego najprawdopodobniej

dzięki sprzyjającym warunkom tektoniczno-facjalnym od spękanych utworów karbonu, stwierdzono w składzie gazu resztkowego (części gazu zamkniętego w przestrzeni porowej próbek i uwolnionego w procesie degazacji). Próbkami te, reprezentujące utwory czerwonego spągowca o bardzo dobrych własnościach zbiornikowych, wykazywały obecność wodoru w ilościach 6972–7120 $\mu\text{l}/\text{kg}$ skały, zaś mikroszczelinowate nadległe dolomity wapienia cechsztyńskiego – w ilościach 68,2–81,6 $\mu\text{l}/\text{kg}$ skały. Pozostałe próbki z poziomu anhydrytu dolnego i najstarszej soli kamiennej nie zawierały wodoru, stanowiąc najprawdopodobniej warstwę uszczelniającą dla pułapki wodorowej. Badania gazu desorbowanego nie wykazały obecności wodoru w próbkach piaskowca czerwonego spągowca, natomiast w dolomitach wapienia cechsztyńskiego zawartość wodoru zmieniała się w granicach 17,5–50,4 $\mu\text{l}/\text{kg}$ skały. Wyniki te świadczą o tym, że zdecydowanie większa ilość wodoru była nagromadzona w zamkniętej przestrzeni porowej ośrodka skalnego.

Wymienione przykłady dotyczą wyników badań składu gazu ziemnego zawartego w rdzeniach wiertniczych. Do analizy potencjalnych miejsc występowania wodoru należy jednak wziąć tysiące wyników badań gazu ziemnego, pobranego na przestrzeni całych dziesięcioleci przez przemysł naftowy w ramach prac poszukiwawczych prowadzonych na terenie całego kraju w bardzo zróżnicowanych strukturach litologiczno-stratygraficznych. Należy też wziąć pod uwagę to, że w dawnych okresach nie zawsze dysponowano odpowiednim sprzętem do pomiaru zawartości wodoru.

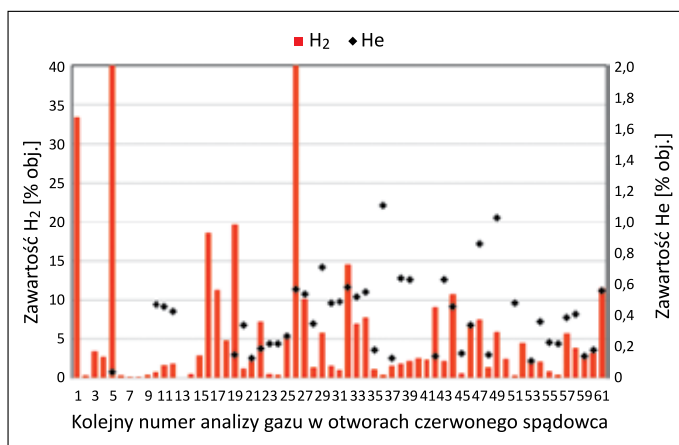
Na wyniki uzyskiwanych stężeń wodoru podczas opróbowania odwiertów należy patrzeć bardzo krytycznie, uwzględniając efekt tzw. artefaktów, czyli wodoru pojawiającego się jako efekt generowania na skutek wytworzenia wysokich temperatur podczas wiercenia. Wodór powstały w ten sposób może być dwójakiego pochodzenia:

- 1) z substancji organicznej zawartej w przewiercanych skałach łupkowych (w skałach macierzystych);
- 2) z płuczek sporządzanych na bazie oleju na skutek rozkładu składników węglowodorowych przy wytworzeniu wysokiej temperatury (proces błyskawicznej pirolizy płuczki).

Dla oszacowania ewentualnego udziału nienaturalnego wodoru należy przeprowadzić dodatkowe badania na obecność helu, CO oraz alkenów, które nie są wytwarzane z płuczki podczas wiercenia.

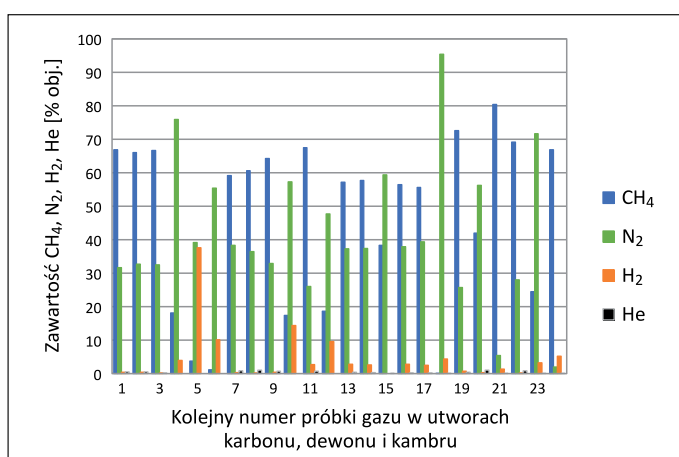
Autorki artykułu przeanalizowały skład gazów z około 160 analiz archiwalnych, co pozwala stwierdzić obecność wodoru w bardzo różnych stężeniach, a najczęściej występowanie jego związane było z utworami czerwonego spągowca (rysunek 2).

Naturalny wodór współwystępuje w tych gazach razem ze zmiennymi ilościami azotu oraz niewielkimi zawartościami helu (rysunek 3).



Rysunek 2. Zawartość wodoru i helu w gazach czerwonego spągowca Niżu Polskiego w rejonie północno-zachodniej Polski z interwału głębokościowego 2000–4000 m

Figure 2. Hydrogen and helium content in gases from the Rotliegendes formations of the Polish Lowlands in the north-western Poland region from the depth interval 2000–4000 m



Rysunek 3. Obecność wodoru i helu na tle zawartości metanu i azotu w gazach naturalnych występujących w utworach karbonu, dewonu i kambriu na obszarze północno-zachodniej Polski

Figure 3. Presence of hydrogen and helium against the methane and nitrogen content in natural gases occurring in Carboniferous, Devonian, and Cambrian formations in the north-western Poland region

Analizując skład gazów głównie z rejonów północno-zachodniej Polski, można zauważyć bardzo zmienne zawartości wodoru w gazie naturalnym; jego występowanie jest związane nie tylko z głębokością zalegania utworów czerwonego spągowca, ale też jest zależne od rejonu występowania, co wynika z budowy tektonicznej. Niemniej jednak te wyższe stężenia wodoru, przekraczające wartości 4% obj. w gazie, dotyczą raczej głębokości powyżej 3000 m. W pojedynczych próbkach odnotowywane były znacznie wyższe zawartości H_2 w gazie, przekraczające 30% obj., ale bez wykonania szczegółowych analiz nie można mieć pewności, że był to wodór występujący naturalnie.

W utworach dewonu zawartość wodoru była na ogół związana także z podwyższoną zawartością azotu w gazie, przy jednocześnie niższych zawartościach helu.

Podsumowanie – inspiracje do poszukiwań wodoru naturalnego

Na obecnym etapie, uznając bezemisyjne paliwo wodorowe za potencjalny sposób walki z globalnym ociepleniem, zespoły z wielu krajów podjęły szereg prac badawczych, dotyczących m.in.:

- opisu procesu generowania wodoru naturalnego, jego migracji i akumulacji w strefie przypowierzchniowej czy w pułapkach geologicznych w różnych warunkach litologiczno-stratygraficznych czy tektonicznych dla pełnego zrozumienia zachodzących zjawisk, co ułatwi dobór właściwych technologii wiercen i metod pomiarowo-interpretacyjnych w otworach wiertniczych i w geochemicznych badaniach przypowierzchniowych;
- opracowania koncepcji poszukiwań geofizycznymi metodami powierzchniowymi i otworowymi pułapek wodorowych oraz interpretacji zintegrowanych danych dla identyfikacji systemu wodorowego;
- prac nad katalizatorami przyspieszającymi proces przemiany metamorficznej skały i uwalniania wodoru;
- metod skraplania wodoru naturalnego, opłacalnych ekonomicznie, w aspekcie transportu tego gazu (H_2 wymaga w tym procesie schłodzenia do $-253^\circ C$);
- analizy dostępnych materiałów geologicznych i geofizycznych z otworów wiertniczych dla oceny możliwości wystąpienia pułapek wodorowych, określenia wielkości i zasięgu potencjalnych zasobów wodoru.

W kraju prace badawczo-rozwojowe z powyższego zakresu są już prowadzone, m.in. przez instytuty badawcze, które przygotowują ofertę dla branży przemysłowej.

Literatura

- Abrajano T.A., Sturchio N.C., Bohlke J.K., Lyon G.L., Poreda R.J., Stevens C.M., 1988. Methane-hydrogen gas seeps, Zambales Ophiolite, Philippines: deep or shallow origin? *Chemical Geology*, 71(1–3): 211–222. DOI: 10.1016/0009-2541(88)90116-7.
- Angino E.E., Coveney R.M., Goebel E.D., Zeller E.J., Dreschoff G., 1984. Hydrogen and Nitrogen-origin, distribution and abundance, a follow up. *Oil & Gas Journal*, 82(3): 142–146.
- Birecki T., 1965. Badanie gazonośności osadów cechsztynu i czerwonego spągowca w rejonie Lubina i Sieroszowic. *Biuletyn Instytutu Naftowego*, 3–4: 7–8.
- Depowski S., 1966. Wodór w gazach ziemnych Niżu Polskiego w świetle ogólnych warunków występowania wolnego wodoru. *Kwartalnik Geologiczny*, 10(1): 194–202.
- Demming A., 2023. The hunt for natural hydrogen reserves. Natural Hydrogen Energy LCC. <<https://www.chemistryworld.com/>>

- features/the-hunt-for-natural-hydrogen-reserves/4017747.article> (dostęp: 13.02.2024).
- Gaucher E.C., Moretti I., Pelissier N., Burrige G., Gonthier N., 2023. The place of natural hydrogen in the energy transition: A position paper. *European Geologist*, 55. DOI: 10.5281/zenodo.8108239.
- Goebel E.D., Coveney R.M., Angini Jr E.E., Zeller E.J., 1983. Naturally occurring hydrogen gas from a borehole on the western flank of Nemaha anticline in Kansas. *AAPG Bulletin*, 67: 1324–1367.
- Giannesini S., Prinzhofer A., Moreira M., Magnier C., Schneider F., 2009. The differential migration of noble gases as leakage proxy in CO₂ geological storage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73: A433–A433.
- Hand E., 2023. Hidden Hydrogen: Does Earth Hold Vast Stores of a Renewable, Carbon-Free Fuel? <<https://www.science.org/content/article/hidden-hydrogen-earth-may-hold-vast-stores-renewable-carbon-free-fuel>> (dostęp: 16.02.2023).
- Hosgormez H., Etiopie G., Yalcin M.N., 2008. New evidence for a mixed inorganic and organic origin of the Olympic Chimaera fire (Turkey): a large onshore seepage of abiogenic gas. *Geofluids*, 8(4): 263–273. DOI: 10.1111/j.1468-8123.2008.00226.x.
- Kania M., Janiga M., Wciślak A., 2020. Zmienności ilości i składu gazów pochodzących z degazacji rdzeni skalnych w profilu geologicznym otworu z obszaru LGOM. *Nafta-Gaz*, 76(1): 3–11. DOI: 10.18668/NG.2020.01.01.
- Knez D., Zamani O.A.M., 2023. Up-to-Date Status of Geoscience in the Field of Natural Hydrogen with Consideration of Petroleum Issues. *Energies*, 16: 6580. DOI: 10.3390/en16186580.
- Mateja-Furmanik M., 2023. Odkryto złoża wodoru we Francji. Są prawdopodobnie największe na świecie. *Globenergia*. <<https://globenergia.pl/odkryto-zloza-wodoru-we-francji-sa-prawdopodobnie-najwieksze-na-swiecie>> (dostęp: 16.02.2024).
- Mahlstedt N., Horsfield B., Weniger P., Misch D., Shi X., Noah M., Boreham Ch., 2022. Molecular hydrogen from organic sources in geological systems. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 105, 104704. DOI: 10.1016/j.jngse.2022.104704.
- McGee K.A., Sutton A.J., Sato M., 1983. Correlations of Hydrogen Gas Emissions and Seismic Activity at Long Valley Caldera, California, *EOS*, 45: 891.
- McCullom T.M., Bach W.G., 2009. Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73: 856–875.
- Monzon Project, 2022. <<https://helios-aragon.com/aragon-project/>> (dostęp: 5.02.2024).
- Moretti I., Geymond U., Pasquet G., Aimar L., Rabaute A., 2002. Natural hydrogen emanations in Namibia: Field acquisition and vegetation indexes from multispectral satellite image analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(38). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.08.135.
- NASA, 2023. Circular Depressions Seep Hydrogen Gas. <<https://earthobservatory.nasa.gov/images/151764/circular-depressions-seep-hydrogen-gas>> (dostęp: 08.05.2024).
- Neal C., Stanger G., 1983. Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman. *Earth and Planetary Science Letters*, 66: 315–320. DOI: 10.1016/0012-821X(83)90144-9.
- Oze C., Sharma M., 2007. Serpentinization and the inorganic synthesis of H₂ in planetary surfaces. *Icarus*, 186: 557–561. DOI: 10.1016/j.icarus.2006.09.012.
- Petersen H.C., 1990. Does natural hydrogen exist? *International Journal of Hydrogen Energy*, 15: 55.
- Prinzhofer A., Battani A., 2003. Gas isotopes tracing: an important tool for hydrocarbons exploration. *Oil & Gas Science and Technology – Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 58(2): 299–311. DOI: 10.2516/ogst:2003018.
- Prinzhofer A., Tahara Cissé C.S., Diallo A.B., 2018. Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(42): 19315–19326. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.08.193.
- Proskurowski G., Lilley M.D., Kelley D.S., Olson E.J., 2006. Low temperature volatile production at the Lost City Hydrothermal Field, evidence from a hydrogen stable isotope geothermometer. *Chemical Geology*, 229(4): 331–343. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2005.11.005.
- Sherwood Lollar B., Onstott T.C., Lacrampe-Couloume G., Ballentine C.J., 2014. The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global H₂ production. *Nature*, 516(7531): 379–382. DOI: 10.1038/nature14017.
- USGS, 2023. The potential for geologic hydrogen for next-generation energy. <<https://www.usgs.gov/news/featured-story/potential-geologic-hydrogen-next-generation-energy>> (dostęp: 13.02.2024).
- Wakita H., Nakamura Y., Kita I., Fujii N., Notsu K., 1980. Hydrogen release: New indicator of fault activity. *Science*, 210(4466): 188–190. DOI: 10.1126/science.210.4466.188.
- Zgonnik V., 2020. The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review. *Earth-Science Reviews*, 203(8): 103140. DOI: 10.1016/j.earscirev.2020.103140.



Dr hab. inż. Irena MATYASIK, prof. INiG – PIB
Zastępca Kierownika Zakładu Geologii i Geochemii
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: irena.matyasaki@inig.pl



Dr hab. inż. Maria CIECHANOWSKA,
prof. INiG – PIB
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: maria.ciechanowska@inig.pl