

doi: 10.19388/j.zgdzdc.2024.329

引用格式: 李强, 孟庆强, 韩超, 等. 天然氢赋存状态及转化机制[J]. 中国地质调查, 2024, 11(5): 9-20. (Li Q, Meng Q Q, Han C, et al. Occurrence states and transformation mechanism of natural hydrogen[J]. Geological Survey of China, 2024, 11(5): 9-20.)

天然氢赋存状态及转化机制

李强^{1,2}, 孟庆强^{1,2*}, 韩超¹, 周袁³, 吴晗¹, 代守瑞¹

(1. 山东科技大学, 山东 青岛 266590; 2. 中国石化石油勘探开发研究院, 北京 100083;
3. 中国石油大学(北京), 北京 102206)

摘要: 氢气作为清洁能源, 其大规模的开发利用被视为替代化石能源、解决环境问题的良好策略。基于国内外对于氢气赋存状态及相态的研究, 结合地质条件下的温度和压力变化, 得到以下认识: ①天然氢在地球浅部以游离态、溶解态和吸附态形式存在, 深层则以金属氢化物存在。其状态转化是影响氢资源开发利用的关键因素; ②地质条件下, 氢主要为超临界态, 仅在接近地表时以气态释放, 其特性研究仍有待深入; ③天然氢的勘探研究尚不充分。未来研究应聚焦于氢气的成藏模式、运移机制和保存条件, 从而充分探索其开发潜力。此外, 研究过程中还分析了各种赋存状态间的转化机制, 为理解地球氢循环提供了新视角。天然氢的赋存状态及其转化机制的研究能够为天然氢的富集成藏机制提供理论基础, 进一步为天然氢的开发利用提供参考。

关键词: 天然氢; 相态; 赋存状态; 相态转化; 资源潜力

中图分类号: 文献标志码: A 文章编号: 2095-8706(2024)05-0009-12

0 引言

世界正面临第三次能源转型, 全球能源结构正在向低碳、脱碳能源转变^[1-3]。氢气作为零碳能源, 成为当今世界能源研究的热点, *Science* 杂志将“寻找天然氢的热潮”列为“2023 年度的十大科技突破”^[4]。门捷列夫最早在 1888 年发现了天然氢的存在^[5]; 帕拉塞尔斯通过将硫酸倒在铁粉上制备出了氢气, 但当时尚不清楚这种氢气的具体性质; 拉瓦锡重复前人的实验, 并首次提出“hydrogène”一词。氢气可以根据获取方式划分为“灰氢”“蓝氢”“绿氢”“粉氢”和“白氢”^[6]。灰氢通常是指通过化石燃料重整获得的氢气; 蓝氢是灰氢的进一步发展, 利用碳捕捉和碳封存技术对化石燃料重整后产生的二氧化碳进行处理; 绿氢是通过清洁或可再生能源获得电力, 并通过电解水制氢; 粉氢通常是

通过核能电解水得到的氢气; 白氢又称“金氢”及“地质氢”, 是通过地质作用过程形成并天然存在的氢气。传统观点认为, 氢气密度小, 还原性较强, 极易发生逃逸或者被氧化, 所以在浅部环境中难以存在。但随着越来越多的氢气在勘探过程中被发现, 人们逐渐意识到天然氢的开发具有巨大的潜力^[7-9]。

氢气系统的地质模型也在氢气资源的勘探和开发过程中被建立起来, 最早的氢气形成和运移模式可以追溯到 20 世纪 80 年代 Hawkes 的讲座^[10]。此后 Ellis 等^[11]总结了全球地下天然氢的资源潜力, 提出了氢系统地质模型。Christopher 等^[12]通过对澳大利亚天然氢的分析也提出了天然氢成藏模型。中国学者也提出了天然氢富集的地质模型^[13-14]。这些模型普遍认为, 天然氢的来源多样, 广泛认可的成因主要包括水的辐照分解生氢、蛇纹石化生氢、微生物生氢和深部氢气来源等^[2, 15]。

收稿日期: 2024-10-09; 修订日期: 2024-10-22。

基金项目: 国家自然科学基金“有机质外氢分子强化生烃率的反应历程与关键特征产物的精细识别研究(编号: 42172168)”及中国石化石油勘探开发研究院“天然氢资源勘探及利用技术(编号: YK2024-018)”项目联合资助。

第一作者简介: 李强(2002—), 男, 硕士研究生, 主要从事天然氢和微生物矿化方面的研究。Email: liqiang079@163.com。

通信作者简介: 孟庆强(1978—), 男, 高级工程师, 主要从事天然氢形成机理与分布规律、油气成藏机理与分布预测方面的研究。Email: mengqq2004@163.com。

目前研究关注的天然氢的赋存状态主要包括游离态、溶解态和吸附态^[5]。从地球的形成历史^[16-17]、地球物理数据^[18-19]及分子动力学模拟^[20-21]角度,人们认为地球内部的地核是一个重要的氢储库,氢气从地球内部源源不断地释放出来,表现为“地球深部脱气”^[16,22-23]。研究氢气在地质条件下的赋存状态及不同状态之间的转化是氢气勘探开发和利用的理论基础,也是评估天然气资源潜力和完善能源结构的技术支撑。

1 天然氢的相态

氢原子在宇宙复合阶段首次出现,并在宇宙中广泛分布^[24]。在标准的温度(298.15 K)和压力(101.325 Pa)下,两个氢原子结合形成气态双原子分子,密度为0.8 g/L,俗称氢气^[25]。氢气虽然是宇宙中最为丰富的元素,但目前大气中氢气的含量相对较低,仅为0.000 5%^[26]。

氢的相态是随着温度和压力的变化而改变的(图1(a))。根据氢在不同温压条件下的状态,氢气能够以气相、液相、固相和超临界等状态存在^[27]。在标准压力下,液态氢的沸点为20.38 K^[28];气态、液态和固态三相共存的温度为13.96 K,压力为7.36 kPa^[28];液相和气相之间的

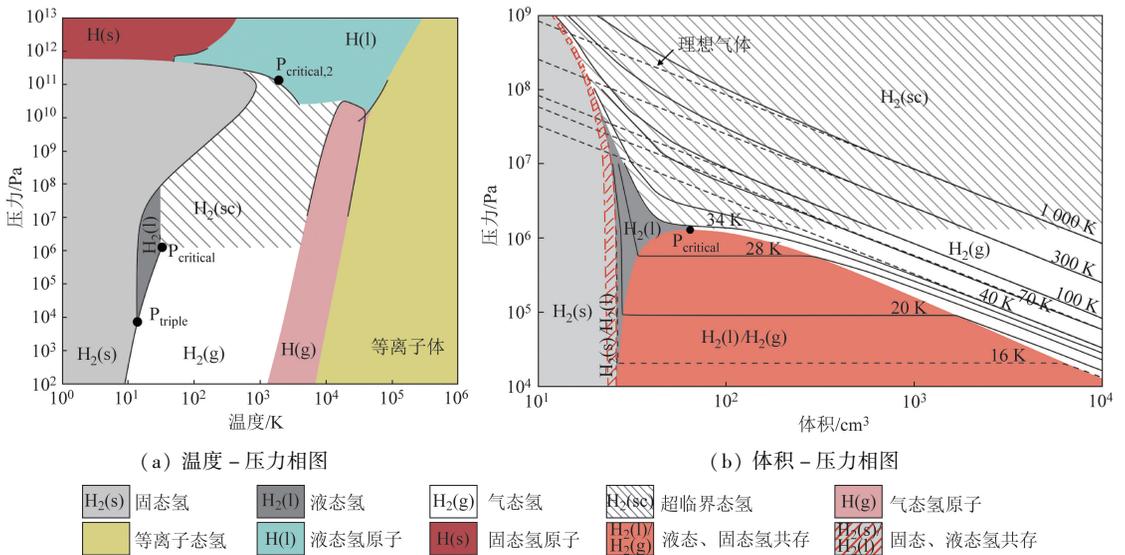
平衡线在临界点结束,温度为33.15 K,压力为1.30 MPa,在高于临界点的温度和压力下,气相和液相不再区分,氢气以超临界流体形式存在^[29]。在标准压力下,固态氢的熔点为14.2 K^[27];在极高的压力下,氢会发生相变,转变为由金属键和氢原子组成的金属相,在温度低于10² K和10³ K,压力达到8 × 10¹¹ Pa时,呈现为固态金属相^[30],在高温下则呈现为液态金属相^[31];在太阳等恒星中可以找到氢的高温高压的等离子体^[27]。

在压力-体积相图中(图1(b)),当压力高于临界点 P_{critical}时,液相和气相无法区分,氢以超临界流体形式存在,在临界点时,密度为31.26 g/L。在更高压力下,固态氢和液氢存在共存的区域。在此压力以上,固态氢和密度为80~150 g/L的超临界流体共存。在超临界场中,等温线与理想气体行为有很大偏差。对于低于临界点的压力,亚临界气相与液相共存。在亚临界压力范围内,等温线可以用理想气体的状态方程很好地描述

$$pV_m = RT \quad (1)$$

式中: P 为压强,Pa; V_m 为单位摩尔气体的体积,m³; R 为摩尔气体常数,J/(mol · k); T 为温度,K。

在较高压力下,摩尔体积大于理想气体,因为颗粒体积不能忽略。在极低温和中等压力下,由于分子间吸引力增加,可以观察到与较低体积的偏差^[27]。



P_{triple}·三相点; P_{critical}·临界点; P_{critical,2}·临界点2

图1 氢气相图^[27]

Fig. 1 Hydrogen phase diagram^[27]

天然氢通常指由地质作用产生,在自然界各个系统中分布的氢气,这些系统包括大气圈、地壳、地

幔和地核等^[32]。在近地表条件下,天然氢以气态形式存在。随着深度的增加,温度和压力发生变

化,天然氢以超临界的形式存在。值得注意的是,多数学者认为液态氢和固态氢在天然条件下并不存在。然而,在氢气的工业存储和运输中,液态氢因其高能量密度的特性得到广泛应用。

2 天然氢的赋存状态

在当前天然氢的勘探与开发过程中,地表环境中的游离态的氢气受到广泛的关注,也是氢气利用的主要的途径。除此之外,包裹体氢、溶解态氢和吸附态氢也具有巨大的开发利用前景。值得注意的是,在讨论任何可能的氢气富集状态及区域时,首先必须有氢源的存在。由于氢气在近地表地层中的存在的时间较短,在无氢源的情况下考虑氢气的赋存状态是没有意义的^[14]。随着深度的增加,更容易检测到氢,且氢的含量更高,这一结果表明氢气可能来源于地球深部。这里的深部是指地球的内部(地幔和地核),而非地壳深处。

在地球地幔深部,含水流体中存在大量氢分子^[33]。地核更是被认为是地球上最大的氢储库,对液态外核成分估计显示,氢含量重量百分比从核幔边界(core-mantle boundary, CMB)的0.67%逐渐增加到内外核边界(inner core boundary, ICB)的3.04%^[21]。在高压下,氢表现出很强的亲铁性,易与地幔乃至地核中单质Fe化合形成Fe-H化合物^[34]。随着压力降低,这些可逆的金属氢化物又会逐渐释放出氢分子。因此,了解深部的氢源的释放对估算全球氢储量有着重要的意义。

2.1 游离态氢气

2.1.1 开放体系中的游离态氢气

游离态的氢气作为当今可以直接开发和利用的资源,是当今天然氢领域的核心研究对象,目前,可利用氢气资源量的估算通常基于游离态氢气进行。美国地质调查局(United States Geological Survey, USGS)研究结果表明,地球上的氢资源主要分布在海洋、裂谷带、火山岩等环境中,总含量约10 000 亿t。即便人类只能有效开采利用其中的1%,也足以满足人类百年以上的能源需求。Zgonnik^[5]通过对全球氢气的调查分析,保守估计天然氢的年总流量为23 百万t/a。

在全球范围内的天然氢调查和开发工作中,发现了大量高含量的游离态氢气。在美国堪萨斯州东北部,钻进过程中发现的游离态氢气的摩尔分数

超过80%^[35]。马里的天然氢气藏是成功开发利用的典范,其较浅部的主要储层的气相分析显示氢气含量高达98%^[36]。阿尔巴尼亚深层地下铬铁矿中也发现了体积分数达84%的氢气,每年约有200 t的氢气通过矿山内的管道和巷道排出^[37]。

游离态氢气在地表的渗漏迹象通常表现为无植被覆盖的椭圆形洼地,俗称“仙女圈”。这些洼地可能是氢气沿深部通道迁移的结果:氢气通道的岩石发生了蚀变,导致地表陷落,形成椭圆状凹陷。在非洲马里的氢气勘探中,高含量氢气井附近发现了“仙女圈”,其周围氢气含量约为0.001%~0.6%^[8]。西澳大利亚州Pingrupyi及其南部以及南澳大利亚州南部等地区的卫星图像也显示了“仙女圈”的典型特征^[12]。美国北卡罗莱纳州的土壤检测研究同样发现了伴有大量游离态氢气溢出的“仙女圈”^[38]。“仙女圈”在全球分布广泛,其附近常伴随高含量氢气的天然氢气藏。

除了上述的天然氢气藏和“仙女圈”,中国学者也对多个盆地地表的游离氢气含量进行了检测和分析。Jin等^[9]在三水盆地12条主要断层附近的地表1 m处取样,发现氢气浓度最高达6.948%。孙龙德等^[39]研究了松辽盆地天然氢的含量和空间分布特征,氢气体积分数范围为1.00%~85.54%。除了这些广泛研究的案例,游离态氢气在海洋、裂谷区和火山岩中也普遍存在。此外,油气田、前寒武纪地层、盐矿床和温泉等地区也发现了游离态氢气^[5]。

游离态氢气在全球范围内分布广泛,其空间分布主要受氢气藏和氢气通道的影响。游离态氢气的纵向分布在不同区域间差异较大,这是由于全球各地的地质条件极其复杂,不同区域和深度的温压条件存在巨大差异。因此,准确预估地下游离氢气状态存在困难。根据正常的地层系数(0.9~1.0)计算^[40],在80~100 m以下,氢气就从气态转变为超临界流体状态。实际上,天然氢体系中绝大部分的氢气以超临界状态存在。

2.1.2 封闭体系中的游离态氢

除了开放体系中的游离态氢外,部分游离态氢气因地质活动而被封闭在包裹体中(图2)。这些包裹体中的氢气在多种地质体中都有发现^[5]。不同地质体中的气体组分能够指示不同的地质体来源^[41-42]。但即使是相同的地质体环境中,氢气含量也存在巨大的差异。目前包裹体中氢气的研究多来自于上个世纪俄罗斯联邦的调查结果。在前

寒武纪、岩浆岩、火山岩和各种矿体中更容易观测到流体包裹体中氢气的存在,而在沉积岩和变质岩中观测到的案例较少^[5]。

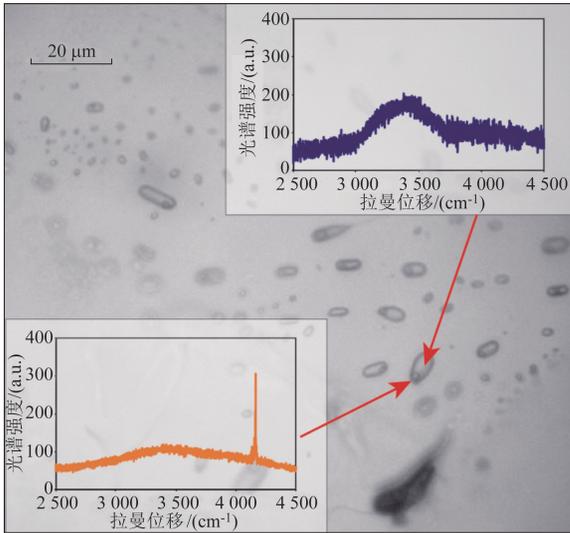


图2 流体包裹体中的水(蓝色光谱)和氢气(橙色光谱)^[33]

Fig. 2 Water (blue spectrum) and hydrogen (orange spectrum) in fluid inclusions^[33]

高含量的氢气包裹体在多种地质体中被发现。蛇绿岩中的氢气包裹体含量高达15%~100%,岩石中氢气含量最高可达 $6.3 \text{ cm}^3/\text{kg}$ 。Zgonnik等^[43]在阿曼蛇绿岩的调查中也证实了这一点。前寒武纪岩石包裹体中的氢气含量可超过90%,在整体岩石中最高含量超过 $40 \text{ cm}^3/\text{kg}$ ^[44-45]。在岩浆岩地区的包裹体中氢气浓度更高,有些甚至达到99.9%,已发现的包裹体中氢气在整个岩石中的含量可达 $0.3 \text{ m}^3/\text{m}^3$ ^[5,46]。然而,由于氢气在整体岩石中的含量有限,以及含流体包裹体岩石分布范围的限制,确定这些包裹体中的氢气是否可作为人类直接利用的天然氢仍存在困难。这需要我们找到以包裹体中的氢气为来源的氢气藏,并评估这些氢气藏是否具有经济开发价值。

2.2 溶解态氢

溶解态氢的研究主要集中在地下含水层、油气田水、温泉以及地热井中溶解的氢气。然而,常规分析并不包括溶解氢的测量,这种测量存在困难。中子测井工具能够识别游离态气相的氢气,其存在会导致中子孔隙度值出现异常。但当氢以溶解态形式存在时,中子工具无法反映出氢气的异常值。

在马里氢气勘探过程中,Maiga等^[36]认为800 m以下地层中的氢气主要以溶解态形式存在于砂岩

储层中,并在整个氢气动态补给系统中持续向浅部地层提供大量游离态氢气。王永才等^[47]在河北及邻近地区的地下水中氢的含量的检测工作中发现,地下水溶解气中氢的含量一般很低。热水井中的氢含量较高,含量为0.01‰~1‰,最高可达3.439‰;冷水井中的氢含量较低,多小于0.1‰。此外,河北及临近地区的溶解氢的富集带与二级分界线/深大断裂相重叠,说明氢气含量与断裂带之间存在内在联系。前苏联地区的氢气勘探也发现,近期构造活动活跃的地区氢气浓度较高,这些地区的地下水检测井中观察到高浓度的游离态氢气。南非24口高含量溶解氢的地下水井的分析表明,溶解氢浓度与深度、盐度、pH值、岩石类型、钻孔年龄、裂隙含水层年龄或其他测量值之间的关系尚不明确。然而,最高浓度通常出现在裂隙含水层中较深、高盐度、较老的水域^[48]。先前研究表明,油田附近地下水中的溶解氢含量高于气田附近地下水中的溶解氢含量^[5]。这可能是因为油田中的有机质具有更高的氢气生成潜力^[49],从而为油田水提供了更充足的氢气来源。

温泉和地热水系统中也发现了高浓度的游离氢。冰岛的温泉和地热井检测到了较高的氢气含量,最高可达46.4%^[5,50]。即墨温泉的气体样品中发现了异常高的氢气浓度,体积分数为2.4%~12.5%^[51]。新西兰的Wairakei和Tikitere温泉中也检测到0.51%~5.13%的氢气^[52]。这些气体样品的测量结果揭示了游离态氢气的含量,间接表明氢在高温水体中具有较高的溶解度。

总而言之,关于溶解态天然氢的研究相对较少,且大多数资料来源较早。然而,调查研究表明,地下水中的溶解态氢可作为临时氢气储存的缓冲层。这一缓冲层能暂时捕获来自氢源岩及其他来源的氢气,并在氢气系统中为浅部地层的游离态氢气提供补充。对于动态氢气系统而言,缓冲层的存在至关重要,这主要是由于氢气的特性(低密度、强还原性)。缓冲层通过捕获和释放各种来源的氢气,使天然氢的开采和利用成为可能。

2.3 吸附态氢

研究氢气在各种岩石中的吸附特性主要通过等温吸附实验和分子动力学模拟。等温吸附实验采用静态容量法测试样品,并结合朗格缪尔模型和比表面积等参数评估氢气吸附量。分子动力学模拟则运用经典蒙特卡洛法(monte carol method,

MC)、巨正则蒙特卡洛法(grand canonical monte carlo, GCMC)和密度泛函理论(density functional theory, DFT)。这些方法模拟矿物和氢分子模型,并结合朗格缪尔模型,揭示不同温压条件下氢分子在各类岩性矿物上的吸附特征。氢主要以吸附态形式存在于介孔和微孔中,其特征与岩性、孔隙结构、温度和压力等因素密切相关^[53]。目前,吸附态氢的研究重点集中在粘土矿物、煤岩和灰岩等岩石中。

黏土矿物种类繁多,在地下广泛分布。由于具有较大的比表面积,黏土矿物可能具有良好的氢气吸附潜力。加拿大萨斯喀彻温省北部雪茄湖铀矿床中富含黏土的岩石中,氢气富集量可高达0.5‰,主要黏土矿物包括伊利石、绿泥石和高岭石^[54]。Truche等^[54]认为,该矿床中的钠长石是氢气吸附的主要矿物,伊利石-亚氯酸盐颗粒间的纳米孔为氢提供了附着位点。Edge^[55]研究了不同类型锂藻土(Laponite,结构与天然蒙脱石类似,为2:1层状硅酸盐结构)对氢气的吸附特征及吸附点位,认为粘土在储氢方面前景广阔。Wang等^[56]研究了高压条件下不同种类黏土矿物中氢气的吸附特征,结果表明海泡石和绿泥石的过量吸附量最高,远超蒙脱石,而伊利石和高岭石的过量吸附量最低。这些差异主要源于不同黏土矿物的孔隙结构(比表面积)。在松辽盆地的氢气检测中,Wang等^[53]发现泥岩的介孔和微孔中吸附了氢气,证实了氢在黏土矿物中的吸附具有良好的开发和利用前景。

煤岩富含有机质,微孔发育良好,可能具有较高的氢气吸附效率。煤岩孔隙的高连通性有助于氢气进入并被吸附。在有机质热演化过程中,大量氢自由基被释放,使氢气作为烃类气体的伴生气体大量产出^[1]。此外,氢气能提高干酪根的生烃率,特别是在高过成熟阶段,外源氢气的加入可增加烷烃气的产量^[2]。煤岩样品主要由黏土矿物和高含量的有机质组成。韩双彪等^[49]的煤岩氢气吸附实验表明,氢气吸附量随变质程度、有机质丰度和微孔发育程度的增加而增加。变质程度和有机质丰度是影响微孔和比表面积的关键因素。

碳酸盐岩在全球分布广泛,易发生岩溶现象,形成不同的孔隙度和渗透率特征。马里的勘探发现,白云质碳酸盐岩构成了最浅的氢气主储层,其岩溶孔隙中保存了大量游离态氢气^[36]。分子动力学模拟实验显示,方解石表面的氢容量质量分数仅

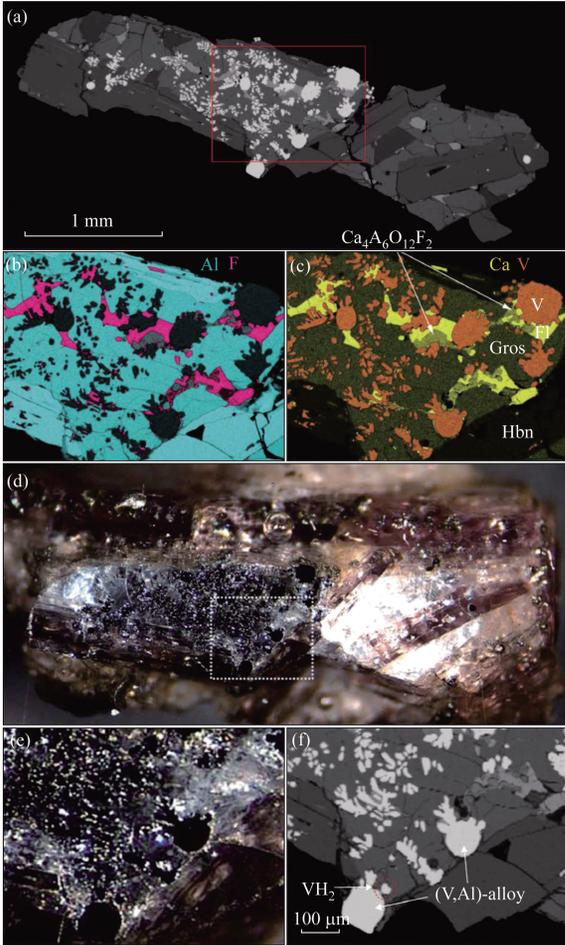
为0.42%^[57]。Muther等^[58]指出,压力增加提高了碳酸盐岩表面方解石的吸附量,而温度升高会增加氢分子的动能,从而减少吸附量。碳酸盐岩表面的竞争吸附实验表明,二氧化碳和甲烷的存在显著降低了氢的吸附量。此外,碳酸盐岩表面水膜的存在也会降低氢气的吸附量。因此,碳酸盐岩中吸附态的氢气含量较少,且受温度、压力、竞争吸附和水膜等因素的影响较大。

总体而言,在各类岩石中,压力增加通常会提高氢的吸附量,而温度升高则会降低吸附量。尽管吸附态氢的累积量较小,难以作为氢气的主要开发储层,但它与溶解态氢相似,可以充当优质的氢气缓冲层,富集来自不同来源的氢气。当温压条件发生变化或地质事件出现时,这些吸附态氢气能够转化为游离态氢气并被释放出来。

2.4 富氢环境与金属氢化物

约40亿a前,地球物质经历了径向分异,形成了我们现今熟知的大气圈、水圈、地壳、地幔和地核结构,这一过程增强了地壳以下区域对气体的保存能力。虽然大量氢气逃逸至太空,但地壳和地核的作用使得相当一部分氢仍然保留在地球内部^[16]。

氢气在地球深部的存在形式仍是一个未解之谜。Bali等^[33]通过人工合成流体包裹体模拟地幔温压条件,发现水和氢在这些包裹体中不相容。Bindi等^[59]发现了首例金属氢化物(VH₂)和高还原度矿物组合(图3),证实它们在高度还原的富氢流体环境中结晶。Rumyantsev^[21]估计液态外核中氢的质量分数从内外核边界的0.67%到核幔边界的3.04%不等,这些氢气源自金属核心暴露于含氢气云团中积累的非挥发性氢,这些高活性氢原子与金属反应,形成铁和镍的氢化物(FeH_x和NiH_x)。Yuan等^[60]运用密度泛函理论研究了核幔边界条件下氢在金属和硅酸盐熔体中的分配行为,认为在行星分化过程中,氢被大量封存于地核中。Liu等^[34]通过实验和第一性原理分析,发现含氢过氧化铁能在核幔边界形成并稳定存在,可能是核幔边界超低速带的成因。Suzuki在上地幔条件下(5 GPa, 1 000~1 300 °C)对过渡族金属氢化物进行了系统的高温高压实验模拟研究,发现在1.013 25 Pa, 20 °C条件下, Ti、V、Cr和Mn等金属氢化物可稳定存在,而Fe、Co和Ni等金属氢化物则不稳定。



Gros. 钙铝榴石; Hbn. 黑铝钙石; Ca. 钙; F. 氟; Al. 铝; V. 钒; VH₂. 氢化钒; Fl. 尖晶石; (V, Al) - alloy. 钒铝合金

图3 地幔高还原度矿物组合(a: 背散射电子图像, b-c: X射线成分图)及VH₂(d: 透射光照片, e: 背散射电子图像)^[59]

Fig.3 Mantle high-reducing mineral assemblages (a: backscatter electron image, b-c: X-ray composition map) and VH₂(d-e: transmitted photograph, f: backscatter electron image)^[59]

基于上述实验,我们可以推断地核可能是最大的氢储库。有力证据表明,地球内部(尤其是外核)正通过岩石裂隙向外排放气体。随着人类对地球深部的探索不断深入,以及钻井深度的增加,这一现象变得愈发明显^[16,61]。

3 天然氢赋存状态的转化

3.1 溶解态到游离态

常温常压下,氢气在水中饱和时的溶解度仅为0.001 6‰,因此通常认为氢气在水中的溶解度极

小。在低压条件下,气体在溶剂中的溶解度可用亨利定律^[62]表示

$$x_i = \frac{P_i}{H_i} = \frac{y_i P}{H_i} \quad (2)$$

式中: x_i 是溶剂中溶质 i 的摩尔分数; P 为总压力, Pa; P_i 是溶质在气相中的分压, Pa, 等于其气相摩尔分数 y_i 乘以总压力 P , H_i 是亨利定律常数。

$$H_i = \rho k_B T \exp\left(\frac{\mu_i^{excess}}{k_B T}\right) \quad (3)$$

式中: ρ 是饱和液相的密度, kg/m³; k_B 是玻尔兹曼常数; T 是温度, K; μ_i^{excess} 是溶质 i 在无限稀释时的过量化学势, J/mol。

在地质条件下,尤其是我们想要探讨的地下深处环境,需要考虑高压下的条件。此时就需要修改公式(1),引入逸度 φ_i 和坡印廷因子 Π , 分别用于校正气相和液相中的压力的影响

$$x_i = \frac{y_i P \varphi_i}{H_i \Pi} \quad (4)$$

其中

$$\Pi = \exp\left(\vartheta_i^\infty \frac{P - P_{solvent}^{sat}}{RT}\right) \quad (5)$$

式中: $P_{solvent}^{sat}$ 是溶剂的饱和压力, Pa; ϑ_i^∞ 是溶质 i 在无限稀释时的分摩尔体积, L/mol。

Kerkache 等^[62] 通过总结前人的数据^[63-77], 将不同形式的溶解度数据(如本生系数、库恩系数、奥斯特瓦尔德系数、摩尔组成、摩尔浓度等)统一为亨利系数^[62](图4)。尽管这些数据存在显著差异(在373 K时可达5%, 在473 K时可达20%), 亨利系数随温度变化的趋势是一致的。低温时, 亨利系数随温度升高而增加, 在320~330 K之间达到最大值, 此后随温度升高持续降低。Kerkache 等^[62]

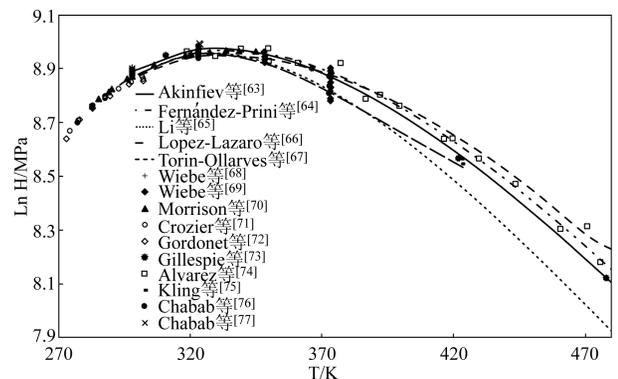


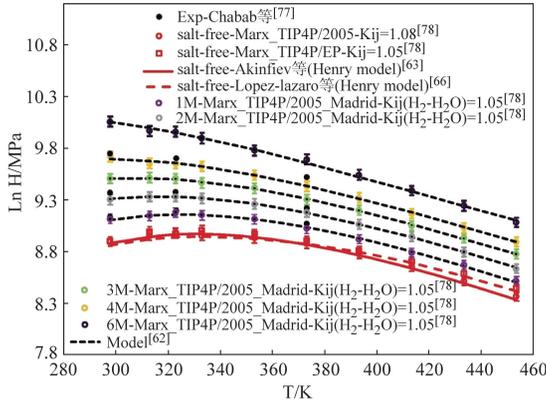
图4 纯水中氢气的亨利常数的实验数据与相关性^[62]

Fig.4 Experimental data and correlation of Henry's constant for hydrogen in pure water^[62]

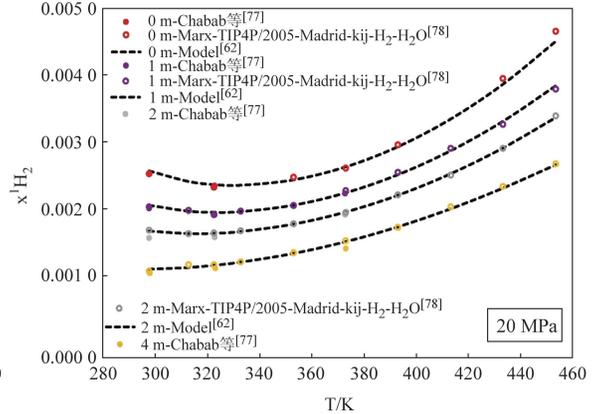
还结合蒙特卡洛模拟和前人的数据^[78] 计算了高压条件下, 温度范围 298 ~ 453 K, 每千克水中的盐度最高可达 6 mol 的平衡数据(图 5)。

随着温度、压力和盐度条件的改变, 氢分子的溶解度也会发生变化。氢分子在水中的溶解度随温度升高先减小后增加, 随分压增加而增

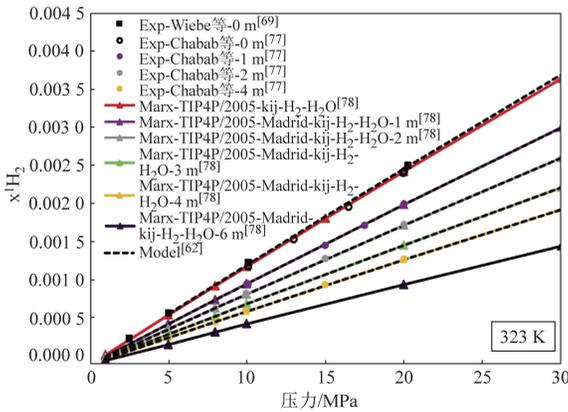
加。此外, 氢分子在水中的溶解度还会随盐度增加而降低^[62]。在实际地质条件下, 随深度增加, 温度和压力随之升高, 这意味着氢气从深部向浅部运移过程中, 温度压力降低, 氢分子在水中的溶解度逐渐降低, 溶解态的氢气会从含水层中释放出来。



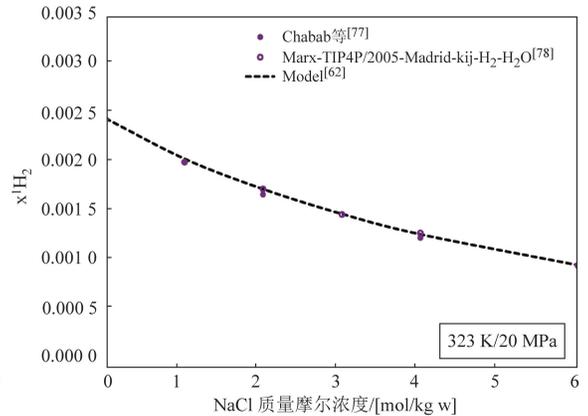
(a) 不同温度和盐度下的氢的亨利常数



(b) 溶解度与温度的关系



(c) 溶解度与压力的关系



(d) 溶解度与盐度的关系

图 5 氢在水和 NaCl 盐水中的溶解度^[62]

Fig. 5 Solubility of hydrogen in water and NaCl brine^[62]

3.2 吸附与解吸附

氢在矿物表面的吸附通常指物理吸附^[79]。地质条件下, 氢的物理吸附过程是超临界氢接近矿物表面, 被微弱的范德华力吸引, 不涉及任何化学键(图 6)。范德华力源于相邻分子轨道中的感应电荷波动, 使分子瞬间电极化。在距矿物表面 8 ~ 10 Å (0.1 nm) 及更远处, 范德华力将氢分子吸附到更靠近表面的位置。在短距离 (< 2 Å) 时, 两个分子轨道开始重合并发生排斥。这两种相反的力在能量最小值时达到平衡, 通常在矿物表面 3 Å 处^[80]。以这种形式吸附在矿物表面的氢分子被称为吸附相。物理吸附的主要优点是其可逆性和快速动力学特性^[55]。

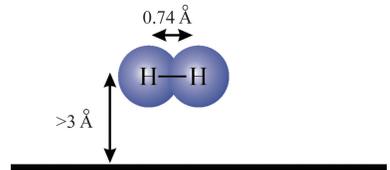


图 6 物理吸附涉及的典型构型和距离^[55]

Fig. 6 Typical configurations and distances involved in physical adsorption^[55]

物理吸附的焓变很小, 不足以破坏氢分子间的键。低温高压条件下, 氢的吸附效果较好。但在地质条件下, 通常是高温高压状态, 氢往往以超临界状态存在, 此时的物理吸附符合 Langmuir 曲线, 形

成单层吸附。吸附态氢气的密度最高为液态氢气的密度 (70.8 kg/m^3), 氢分子间的最小距离为液相氢分子间的距离 (3.79 \AA)^[31]。

在温度和压力恒定条件下, 氢气吸附量取决于矿物表面的可吸附面积以及矿物与氢气间的结合强度 (Eads)。介孔和微孔的形成能扩大比表面积, 使矿物具有更大的可吸附面积。因此, 氢的吸附过程主要在介孔和微孔中进行, 宏孔的氢气吸附能力较弱。Abdulelah 等^[81]通过室内模拟和 GCMC 模拟实验发现吸附氢量顺序为: 伊利石 > 干酪根 > 高岭石 > 石英 > 方解石 (图 7); 吉布斯能变、焓变和等温线热能表明, 吸附氢的自发性依次为: 伊利石 > 干酪根 > 高岭石 > 方解石 > 石英。当温度和压力条件变化时, 氢气在岩石中的吸附量随温度升高而降低, 随压力增加而增加。

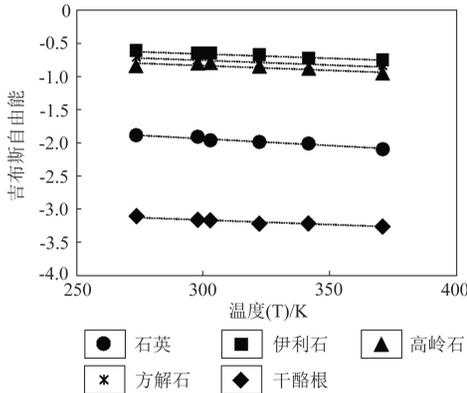


图 7 石英、伊利石、高岭石、方解石和干酪根中吸附 H_2 的吉布斯自由能随温度的变化^[81]

Fig. 7 Relationship between Gibbs free energy and temperature for quartz, illite, kaolinite, calcite, and casein^[81]

3.4 金属氢化物的形成与氢气的释放

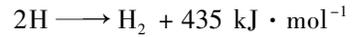
地核主要由密度最大的矿物相 (Fe、Ni) 组成^[82], 地核形成后, 铁和镍的凝聚粒子与氢 (原行星云的主要成分) 直接接触, 导致氢被遮蔽吸收。氢气的本体封闭受温度升高和铁在氢气中暴露时间的影响。在正常条件 ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, 101.325 kPa) 下持续 55 d 的实验中, 与短期实验相比, 封闭的氢量增加了约 200 倍。考虑到这种趋势以及铁镍核心长期 (数百万年) 形成缺乏动力学限制, 可以假设地球的金属核心在冷却的原行星云中形成时, 以质子形式遮蔽了大量氢, 且无法精确估计被遮蔽的量^[21]。

高温高压实验研究发现, 氢在高压下表现出很强的亲铁性, 极易与地幔乃至地核中单质 Fe 化合

形成 Fe-H 化合物^[34]。在核幔界面上, 氢化物中的氢向分子形式的转化可根据界面本身的特殊地球动力学特征来解释, 包括由于地球受外力影响导致的边缘层高度剥离和位移, 从而使系统中的压力降低^[83]。高压实验研究也证实 H 在 Fe 中的溶解度与压力呈显著正相关, 即随压力降低, 深部地幔和地核中的 Fe-H 化合物会逐渐分解产生氢气分子。铁氢化物分解形成分子氢和金属可表示为



氢气重新结合成氢分子^[84]



上述反应伴随大量热量释放^[85]。在向上和横向迁移过程中, 氢分子充当传热剂, 在地球的构造和岩浆活动中起重要作用。铁和镍颗粒沉入液芯中, 使内部固体核心生长, 结晶过程伴随热量散发。

然而, 目前我们对地球内部各类金属氢化物 (包括 VH_2 和 FeH) 性质仍知之甚少。因此, 研究高温高压下不同金属氢化物的形成条件和相态转变, 对估算地球深部氢气储量及运移过程具有重要启示。

4 结论与展望

4.1 结论

(1) 天然氢在地球浅部主要以游离态、溶解态和吸附态存在, 在地球深部则以金属氢化物形式存在。这些赋存状态之间的转化过程对氢气的勘探和开发至关重要, 氢的释放与这些状态的相互作用可能是影响地球氢资源的关键因素。

(2) 在地质条件下, 天然氢主要以超临界状态存在, 仅在接近地表时以气态形式释放。地下超临界氢气的特性研究仍有巨大的发展空间。

(3) 天然氢的开发尚未充分。未来研究应聚焦于氢气的成藏模式、运移机制和保存条件, 以充分探索其开发潜力。对天然氢的全面系统研究, 尤其是在地质条件、物理化学性质及其与其他元素的相互作用方面, 将为天然氢的有效利用和经济评估提供重要支持。

4.2 展望

理解地球内部氢赋存相态及其向浅部运移过程中的相转变过程是探究地球内部氢储量的关键科学问题。尽管目前利用的天然氢以游离态为主,

全球各地区都有大量游离态氢气资源的发现,这些氢气藏含量不一,存在于不同的构造背景和沉积模式下^[86-87]。结合氢气的特性(低密度、高还原性),原本不应在地表或近地表存在的氢气却不断被发现,这使我们有理由相信目前发现和研究的天然氢仅是极小的一部分^[88-89]。

结合地球发展历史、地球物理数据、分子动力学模拟数据和生氢模拟实验,我们可以推断深部是巨大的氢气储库。地核提供了氢气原始积累的物质条件,地幔的超还原性环境为氢气提供了有利的保存条件,吸附态和游离态氢气作为缓冲层使氢气的利用成为可能^[20]。除原始氢气外,地球内部正在生成的氢也是氢资源量的重要部分。辐照分解水生氢、蛇纹石化和微生物生氢是持续进行的过程,了解这些过程的资源量和资源潜力对正确认识和评估天然氢的能源和经济价值具有重大意义^[13]。

“首先找到石油的地方是在人们的脑海里”,美国石油地质学家华莱士·普拉特在《找油的哲学》中提出了这一理论^[90]。天然氢的探索也是如此,解放思想是发现天然氢的第一步。针对天然氢气的来源、成藏模式、运移机制、保存模式、动力学机理和开发开采潜力进行系统研究是未来天然氢发展的重要方向。

参考文献(References):

- [1] 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 S B, Tang Z Y, Yang C L, et al. Genesis and energy significance of hydrogen in natural gas[J]. Natural Gas Geoscience, 2021, 32(9): 1270-1284.
- [2] 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 Q Q, Jin Z J, Liu W H, et al. Distribution and genesis of hydrogen gas in natural gas[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2014, 36(6): 712-717, 724.
- [3] 刘全有,吴小奇,孟庆强,等.天然氢气:一种潜在的零碳能源[J].科学通报,2024,69(17):2344-2350.
Liu Q Y, Wu X Q, Meng Q Q, et al. Natural hydrogen: A potential carbon-free energy source[J]. Chinese Science Bulletin, 2024, 69(17): 2344-2350.
- [4] Hand E. Hidden hydrogen[J]. Science, 2023, 379(6633): 630-636.
- [5] Zgonnik V. The occurrence and geoscience of natural hydrogen: a comprehensive review[J]. Earth - Science Reviews, 2020, 203: 103140.
- [6] 钟治奇,周文,章威,等.无机成因天然氢气的形成机理与中国天然氢气潜力分析[J/OL].成都理工大学学报:自然科学版,(2024-08-28).<http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1634.N.20240828.1012.002.html>.
Zhong Z Q, Zhou W, Zhang W, et al. The formation mechanism of inorganic-genetic natural hydrogen and the analysis on the potential of natural hydrogen in China[J/OL]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), (2024-08-28). <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1634.N.20240828.1012.002.html>.
- [7] Petersen H C. Does natural hydrogen exist? [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1990, 15(1): 55.
- [8] 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.
- [9] Jin Z J, Zhang P P, Liu R C, et al. Discovery of anomalous hydrogen leakage sites in the Sanshui Basin, South China [J]. Science Bulletin, 2024, 69(9): 1217-1220.
- [10] Herbert E H. Geothermal Hydrogen - 1980 Jackling Lecture [R]. The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1981.
- [11] Ellis G, Gelman S. A preliminary model of global subsurface natural hydrogen resource potential [C]//Proceedings of GSA Connects 2022 Meeting. Denver, Colorado: GSA, 2022: 380270.
- [12] 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(1): 163.
- [13] 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 L R, Liu H Q, Li B, et al. Global natural hydrogen exploration and development situation and prospects in China [J]. Lithologic Reservoirs, 2024, 36(2): 1-14.
- [14] 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 Q Q, Jin Z J, Sun D S. Geological background and exploration prospects for the occurrence of high-content hydrogen [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2021, 43(2): 208-216.
- [15] 房大任,裴秋明,王海华,等.天然氢气成因与全球氢资源勘探进展[J/OL].成都理工大学学报:自然科学版,(2024-08-14).<http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1634.N.20240813.1627.004.html>.
Fang D R, Pei Q M, Wang H H, et al. Genesis of natural hydrogen and progress in global hydrogen resource exploration [J/OL]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), (2024-08-14). <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1634.N.20240813.1627.004.html>.
- [16] 杨文采.地球内部可能利用的天然氢气[J].科技导报,2024,42(15):7-14.
Yang W C. The natural hydrogen inside the Earth [J]. Science & Technology Review, 2024, 42(15): 7-14.

- [17] 刘全有,朱东亚,孟庆强,等.地球多层圈有机-无机相互作用资源效应[J].天然气地球科学,2024,35(5):741-762.
Liu Q Y,Zhu D Y,Meng Q Q, et al. Organic-inorganic interactions in the Earth's multi-spheres and resources effects[J]. Natural Gas Geoscience,2024,35(5):741-762.
- [18] 杨文采,杨午阳,程振炎.中国大陆科学钻探孔区地震反射的标定[J].地球物理学报,2006,49(6):1682-1692.
Yang W C,Yang W Y,Cheng Z Y. Calibration of seismic reflectors at the Chinese continental scientific drilling site[J]. Chinese Journal of Geophysics,2006,49(6):1682-1692.
- [19] 杨文采,金振民,于常青.结晶岩中天然气异常的地震响应[J].中国科学D辑:地球科学,2008,38(9):1057-1067.
Yang W C,Jin Z M,Yu C Q. Seismic response to natural gas anomalies in crystalline rocks[J]. Science in China Series D:Earth Sciences,2008,51(12):1726-1736.
- [20] Li Y G,Vo ěadlo L,Sun T, et al. The Earth's core as a reservoir of water[J]. Nature Geoscience,2020,13(6):453-458.
- [21] Rumyantsev V N. Hydrogen in the earth's outer core, and its role in the deep earth geodynamics[J]. Geodynamics & Tectonophysics,2016,7(1):119-135.
- [22] Mitrofanov F P, Yakovlev Y N, Ikorsky S V, et al. A change in composition of rocks, mineral phases and trapped gases in the kola super-deep borehole(SD-3) section of the archaean complex with depth[C]//Proceedings of Super-Deep Continental Drilling and Deep Geophysical Sounding. Berlin, Heidelberg: Springer, 1990:353-363.
- [23] Faber E, Gerling P, Dumke I. Gaseous hydrocarbons of unknown origin found while drilling[J]. Organic Geochemistry,1988,13(4-6):875-879.
- [24] 李星国. 氢与氢能[M]. 北京:机械工业出版社,2012.
Li X G. Hydrogen and Hydrogen Energy[M]. Beijing: Machinery Industry Press,2012.
- [25] Wiberg N. Lehrbuch der Anorganischen Chemie[M]. Berlin, Boston: De Gruyter,2008.
- [26] 孙学军,康志敏,刘文武. 氢分子生物学[M]. 上海:第二军医大学出版社,2013.
Sun X J,Kang Z M,Liu W W. Molecular Hydrogen Biology[M]. Shanghai:Second Military Medical University Press,2013.
- [27] Stolten D,Emonts B. Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology[M]. Wiley,2016.
- [28] Leachman J W, Jacobsen R T, Penoncello S G, et al. Fundamental equations of state for parahydrogen, normal hydrogen, and orthohydrogen[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2009,38(3):721-748.
- [29] Silvera I F, Cole J W. Metallic hydrogen: The most powerful rocket fuel yet to exist[J]. Journal of Physics: Conference Series,2010, 215:012194.
- [30] Young D A. Phase Diagrams of the Elements[M]. Berkeley, Calif: University of California Press,1991.
- [31] Silvera I F. The solid molecular hydrogens in the condensed phase: Fundamentals and static properties[J]. Reviews of Modern Physics,1980,52(2):393-452.
- [32] 魏琪珣,朱如凯,杨智,等.天然氢气藏地质特征、形成分布与资源前景[J].天然气地球科学,2024,35(6):1113-1122.
Wei Q Z,Zhu R K,Yang Z, et al. Geological characteristics, formation distribution and resource prospects of natural hydrogen reservoir[J]. Natural Gas Geoscience,2024,35(6):1113-1122.
- [33] Bali E, Audétat A, Keppler H. Water and hydrogen are immiscible in Earth's mantle[J]. Nature,2013,495(7440):220-222.
- [34] Liu J, Hu Q Y, Young Kim D, et al. Hydrogen-bearing iron peroxide and the origin of ultralow-velocity zones[J]. Nature, 2017,551(7681):494-497.
- [35] Guélard J, Beaumont V, Rouchon V, et al. Natural H₂ in Kansas: deep or shallow origin? [J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems,2017,18(5):1841-1865.
- [36] Maiga O, Deville E, Laval J, et al. Characterization of the spontaneously recharging natural hydrogen reservoirs of Bourakebougou in Mali[J]. Scientific Reports,2023,13(1):11876.
- [37] Truche L, Donzé F V, Goskollé E, et al. A deep reservoir for hydrogen drives intense degassing in the Bulqizë ophiolite[J]. Science, 2024,383(6683):618-621.
- [38] Zgonnik V, Beaumont V, Deville E, et al. Evidence for natural molecular hydrogen seepage associated with Carolina bays (surficial, ovoid depressions on the Atlantic Coastal Plain, Province of the USA)[J]. Progress in Earth and Planetary Science,2015,2(1):31.
- [39] 孙龙德,冯子辉,江航,等.松辽盆地富氢天然气地质调查与研究[J].大庆石油地质与开发,2024,43(3):7-16.
Sun L D,Feng Z H,Jiang H, et al. Geological survey and study of hydrogen-rich natural gas in Songliao Basin[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing,2024,43(3):7-16.
- [40] 金之钧,谢方克.中国典型含油气盆地地层压力分布特征[J].石油大学学报:自然科学版,2002,26(6):1-6,16.
Jin Z J,Xie F K. Distribution features of formation pressure in typical petroliferous basin of China[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science),2002,26(6):1-6,16.
- [41] Giardini A A, Subbarayudu G V, Melton C E. The emission of occluded gas from rocks as a function of stress: its possible use as a tool for predicting earthquakes[J]. Geophysical Research Letters, 1976,3(6):355-358.
- [42] Jiang F L, Li G R. Experimental studies of the mechanisms of seismic-geochemical precursors[J]. Geophysical Research Letters, 1981,8(5):473-476.
- [43] Zgonnik V, Beaumont V, Larin N, et al. Diffused flow of molecular hydrogen through the Western Hajar mountains, Northern Oman[J]. Arabian Journal of Geosciences,2019,12(3):71.
- [44] Молчанов В И. Генерация Водорода В Литогенезе [M]. Наука,1981.
- [45] Petersilie I A, Sörensen H. Hydrocarbon gases and bituminous substances in rocks from the Ilímaussaq alkaline intrusion, South Greenland: (contribution to the mineralogy of Ilímaussaq No. 18) [J]. Lithos,1970,3(1):59-76.

- [46] Соколов В А. Геохимия Природных Газов [М]. Москва: Недра, 1971.
- [47] 王永才,孙香荣.河北及邻近地区地下水溶解二氧化碳、氢和氦分布的地震地质特征[J].华北地震科学,1992,10(2):58-66.
Wang Y C, Sun X R. Seismogeological features of the dissolved CO₂, H₂ and He in groundwater in Hebei Province and its adjacent area[J]. North China Earthquake Sciences, 1992, 10(2): 58-66.
- [48] Lin L H, Hall J, Lippmann - Pipke J, et al. Radiolytic H₂ in continental crust: Nuclear power for deep subsurface microbial communities[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2005, 6(7): 13.
- [49] 韩双彪,王缙,黄劼,等.煤岩吸附氢气特征及其地质意义[J].煤炭学报,2024,49(3):1501-1517.
Han S B, Wang J, Huang J, et al. Hydrogen adsorption characteristics of coal rock and its geological significance[J]. *Journal of China Coal Society*, 2024, 49(3): 1501-1517.
- [50] Кононов В И. Геохимия Термальных Вод ОБЛАСТЕЙ АКТИВНОГО Вулканизма (Рифтовых Зон И Островных Дуг)[М]. Наука, 1983.
- [51] Hao Y L, Pang Z H, Tian J, 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.
- [52] 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.
- [53] Wang L, Jin Z J, Liu Q Y, 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: 261-275.
- [54] Truche L, Joubert G, Dargent M, et al. Clay minerals trap hydrogen in the Earth's crust: Evidence from the Cigar Lake uranium deposit, Athabasca[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 493: 186-197.
- [55] Edge J S. Hydrogen Adsorption and Dynamics in Clay Minerals[D]. London: UCL (University College London), 2015.
- [56] Wang L, Cheng J W, Jin Z J, et al. High - pressure hydrogen adsorption in clay minerals: Insights on natural hydrogen exploration[J]. *Fuel*, 2023, 344: 127919.
- [57] López - Chávez E, Garcia - Quiroz A, Peña - Castañeda Y A, et al. Modeling and simulation of the adsorption and storage of hydrogen in calcite rock oil fields[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2020, 26(9): 248.
- [58] Muther T, Dahaghi A K. Hydrogen adsorption on calcite mineral surface in the presence of CO₂ and CH₄: A key factor in hydrogen storage in carbonate rocks[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 58: 583-595.
- [59] Bindi L, Cámara F, Griffin W L, et al. Discovery of the first natural hydride [J]. *American Mineralogist*, 2019, 104(4): 611-614.
- [60] Yuan L, Steinle - Neumann G. Strong sequestration of hydrogen into the Earth's core during planetary differentiation[J]. *Geophysical Research Letters*, 2020, 47(15): e2020GL088303.
- [61] Fuchs K, Kozlovsky Y A, Krivtsov A I, et al. Super - Deep Continental Drilling and Deep Geophysical Sounding[M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 1990.
- [62] Kerkache H, Hoang H, Cézac P, et al. The solubility of H₂ in NaCl brine at high pressures and high temperatures: Molecular simulation study and thermodynamic modeling[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 400: 124497.
- [63] Akinfiev N N, Diamond L W. Thermodynamic description of aqueous nonelectrolytes at infinite dilution over a wide range of state parameters[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(4): 613-629.
- [64] Fernández - Prini R, Alvarez J L, Harvey A H. Henry's constants and vapor - liquid distribution constants for gaseous solutes in H₂O and D₂O at high temperatures[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2003, 32(2): 903-916.
- [65] Li D D, Beyer C, Bauer S. A unified phase equilibrium model for hydrogen solubility and solution density[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(1): 512-529.
- [66] Lopez - Lazaro C, Bachaud P, Moretti I, et al. Predicting the phase behavior of hydrogen in NaCl brines by molecular simulation for geological applications [J]. *BSGF - Earth Sciences Bulletin*, 2019, 190: 7.
- [67] Torín - Ollarves G A, Trusler J P M. Solubility of hydrogen in sodium chloride brine at high pressures[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2021, 539: 113025.
- [68] Wiebe R. Solubility of hydrogen in water at 250c from 25 to 1000 atmospheres [J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1932, 24(7): 823-825.
- [69] Wiebe R, Gaddy V L. The solubility of hydrogen in water at 0, 50, 75 and 100° from 25 to 1000 atmospheres [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1934, 56(1): 76-79.
- [70] Morrison T J, Billett F. The salting - out of non - electrolytes. Part II. The effect of variation in non - electrolyte [J]. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1952, 3819-3822.
- [71] Crozier T E, Yamamoto S. Solubility of hydrogen in water, seawater, and NaCl solutions [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1974, 19(3): 242-244.
- [72] Gordon L I, Cohen Y, Standley D R. The solubility of molecular hydrogen in seawater [J]. *Deep Sea Research*, 1977, 24(10): 937-941.
- [73] Gillespie P, Wilson G. Vapor - liquid equilibrium data on water - substitute gas components: N₂ - H₂O, H₂ - H₂O, CO - H₂O, H₂ - CO - H₂O, and H₂S - H₂O [R]. 1980.
- [74] Alvarez J, Crovetto R, Fernández - Prini R. The Dissolution of N₂ and of H₂ in water from room temperature to 640 K [J]. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1988, 92(8): 935-940.
- [75] Kling G, Maurer G. The solubility of hydrogen in water and in 2 - aminoethanol at temperatures between 323 K and 423 K and pres-

- sures up to 16 MPa [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1991, 23(6): 531–541.
- [76] Chabab S, Théveneau P, Coquelet C, et al. Measurements and predictive models of high – pressure H₂ solubility in brine (H₂O + NaCl) for underground hydrogen storage application [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(56): 32206–32220.
- [77] Chabab S, Kerkache H, Bouchkira I, et al. Solubility of H₂ in water and NaCl brine under subsurface storage conditions: Measurements and thermodynamic modeling [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 50: 648–658.
- [78] Marx D, Nielaba P. Path – integral Monte Carlo techniques for rotational motion in two dimensions; quenched, annealed, and no – spin quantum – statistical averages [J]. Physical Review A, 1992, 45(12): 8968–8971.
- [79] 张峰, 冯翠红, 张丽鹏, 等. 物理吸附储氢材料的研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(9): 1785–1789, 1793.
Zhang F, Feng C H, Zhang L P, et al. Study progress on the hydrogen storage material by physical absorption [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2013, 32(9): 1785–1789, 1793.
- [80] Jena P. Materials for hydrogen storage: past, present, and future [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2011, 2(3): 206–211.
- [81] Abdulelah H, Keshavarz A, Hoteit H, et al. Hydrogen physisorption in earth – minerals: Insights for hydrogen subsurface storage [J]. Journal of Energy Storage, 2023, 66: 107440.
- [82] Stixrude L, Lithgow – Bertelloni C. Thermodynamics of the Earth's mantle [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2010, 71(1): 465–484.
- [83] Мелихов В, Лыгин И. Тектонические катастрофы и их место в эволюционном развитии Земли [J]. Геофизика, 2008(2): 11–19.
- [84] Арчаков Ю. Водородная коррозия стали [J]. 1985.
- [85] Буалло Г. Геология Окраин Континентов [M]. Мир, 1985.
- [86] 金之钧, 王璐. 自然界有氢气藏吗? [J]. 地球科学, 2022, 47(10): 3858–3859.
Jin Z J, Wang L. Does hydrogen reservoir exist in nature? [J]. Earth Science, 2022, 47(10): 3858–3859.
- [87] 余琪祥. 自然界中的氢气藏 [J]. 石油知识, 2024(3): 10–12.
Yu Q X. Hydrogen deposits in nature [J]. Petroleum Knowledge, 2024(3): 10–12.
- [88] 毛宗强. 天然氢开发前景引业界关注 [J]. 中国石化, 2024(2): 45.
Mao Z Q. The development prospect of natural hydrogen has attracted the attention of the industry [J]. Sinopec Monthly, 2024(2): 45.
- [89] 田黔宁, 付刚, 刘延明, 等. 天然氢: 不可忽视的无碳新型能源宝藏 [J]. 自然资源科普与文化, 2024(1): 4–11.
Tian Q N, Fu G, Liu Y M, et al. Natural hydrogen: a new carbon – free energy treasure that cannot be ignored [J]. Scientific and Cultural Popularization of Natural Resources, 2024(1): 4–11.
- [90] Pratt W E. Toward a philosophy of oil – finding [J]. AAPG Bulletin, 1952, 36(12): 2231–2236.

Occurrence states and transformation of natural hydrogen mechanism

LI Qiang^{1,2}, MENG Qingqiang^{1,2}, HAN Chao¹, ZHOU Yuan³, WU Han¹, DAI Shourui¹

(1. Shandong University of Science and Technology, Shandong Qingdao 266590, China; 2. Petroleum Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 100083, China; 3. China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102206, China)

Abstract: As a clean energy source, hydrogen is widely regarded as an effective strategy for replacing fossil fuels and mitigating environmental issues. Based on the domestic and international research on the occurrence state and phase of hydrogen, and combined with the variations in temperature and pressure under geological conditions, the authors concluded the following insights. ① Natural hydrogen is found in free, dissolved, and adsorbed states in earth's shallow layers and in metal hydrides state in earth's deeper layers. The transformation among these states constitutes a pivotal factor influencing the availability of hydrogen resources. ② In geological settings, natural hydrogen predominantly exists in a supercritical state, and it only transitions to a gaseous form near the surface. Further research is warranted to investigate its characteristics. ③ The potential for natural hydrogen development remains largely unrealized. Future research should focus on the accumulation patterns, migration mechanisms, and preservation conditions of hydrogen to thoroughly explore its development potential. Additionally, the transformation processes between different states provides a novel perspective on understanding the earth's hydrogen cycle. The study on the occurrence state and transformation processes of natural hydrogen could provide theory basis for the accumulation patterns of natural hydrogen, and references for further development and exploitation of natural hydrogen.

Keywords: natural hydrogen; phase; occurrence state; phase transformation; resource potential

(责任编辑: 常艳)