

Вариации концентраций молекулярного водорода в рыхлых отложениях Хибинского и Ловозерского массивов и их экзоконтактовых зон

Пуха В.В., Нивин В.А., Мокрушина О.Д.

Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, puhanot@gmail.com

Аннотация. Представлены результаты рекогносцировочной газовой съемки по H_2 в подпочвенном воздухе на отдельных участках Хибинского и Ловозерского нефелин-сиенитовых массивов и их непосредственного обрамления. Целью работы являлось получение хотя бы косвенных данных о характере локализации стока H_2 и летучих углеводородов с поверхностей этих массивов и прилежащих к ним территорий. Съемка включала проходку неглубоких скважин в рыхлых отложениях, определение в них портативным газоанализатором объемной концентрации H_2 и других компонентов, а также отбор проб подпочвенного воздуха для хроматографического анализа в лаборатории. Результаты приведены в форме пузырьковых диаграмм с отображением концентрации H_2 в точках опробования на геологических картах. Как в пределах Хибинского и Ловозерского нефелин-сиенитовых комплексов, так и на удалении от них (до 300 м от Хибинского и до 3 км от Ловозерского) установлено содержание H_2 в подпочвенном воздухе обычно в несколько десятков раз превышающее фоновое в атмосфере. Явной связи вариаций водорода и геологией массивов на данном этапе исследований пока не просматривается. Полученные данные не противоречат многолетним наблюдениям в горных выработках подземных рудников рассматриваемых массивов, где газовыделение связывается с повсеместно распространенными локальными участками трещиноватости (чаще микротрещиноватости) скальных пород.

Ключевые слова: молекулярный водород, газовая съемка, подпочвенный воздух, газовые компоненты, нефелин-сиенитовый массив.

Variations in molecular hydrogen concentrations in loose deposits of the Khibiny and Lovozero massifs and their exocontact zones

Pukha V.V., Nivin V.A., Mokrushina O.D.

Geological Institute KSC RAS, Apatity, puhanot@gmail.com

Abstract. Results of reconnaissance H_2 gas survey in the subsoil air in certain areas of the Khibiny and Lovozero nepheline-syenite massifs and their immediate frame are presented. The goal of the work was to obtain at least indirect data on the nature of the localization of H_2 and volatile hydrocarbons emanation from the surfaces of these massifs and adjacent territories. The survey included the percussive drilling of shallow wells in unconsolidated sediments and determination of the volume concentration of H_2 and other components in them with a portable gas analyzer, as well as sampling of subsurface air for chromatographic analysis in the laboratory. The results are presented in the form of bubble charts showing the concentration of H_2 at sampling points on geological maps. The content of H_2 in the subsoil air is usually several tens of times higher than the background in the atmosphere both within the Khibiny and Lovozero nepheline-syenite complexes and at a distance from them (up to 300 m from the Khibiny and up to 3 km from Lovozero). At this stage of research, there is no obvious connection between hydrogen variations and the geology of massifs. The data obtained do not contradict long-term observations in the underground mines of the massifs under consideration, where gas release is associated with ubiquitous local areas of fracturing (more often microfracturing) of rocks.

Keywords: molecular hydrogen, gas survey, subsurface air, gas components, nepheline-syenite massif.

Введение

Поведение молекулярного водорода (H_2) в земной коре, начиная с его генерации и до стока в океан или атмосферу, лежит в основе ряда важнейших современных научных и практических проблем (Tuche et al., 2020; Zgonnik, 2020 и ссылки в этих работах). Это, в частности, источники и механизмы формирования H_2 , его роль в развитии глубинной биосферы и происхождении жизни на Земле, формировании месторождений минерального сырья, в парниковом эффекте планеты и разрушении озонового слоя, необходимость разработки стратегии и методики поисков и количественной оценки ресурсов природного водорода, как перспективного энергетического ресурса в связи

с постепенным переходом человечества к низкоуглеродной энергетике. Хибинский и Ловозерский нефелин-сиенитовые массивы, одной из примечательных особенностей которых является необычно высокое для магматических комплексов содержание углеводородных газов и водорода разных морфологических типов, являются благоприятными объектами для понимания многих из перечисленных выше вопросов. В отличие от микровключенных, представляющие наибольший во многих отношениях интерес газы свободной фазы изучались здесь преимущественно в пределах обрабатываемых рудных месторождений, поскольку, будучи горючими и взрывчатыми, они осложняют безопасное ведение горных работ (Nivin, 2019 и др.). Достоверные данные о характере локализации этих газов в массивах в целом отсутствуют. В качестве первоочередного подхода для решения подобных задач чаще всего используется в тех или иных объемах газовая съемка по подпочвенному воздуху (Рудаков, 2009; Larin et al., 2015; Fu et al., 2017; Lefeuvre et al., 2021 и др.). Такая фрагментарная съемка по различно ориентированным коротким профилям была проведена в пределах рассматриваемых массивов и их непосредственного обрамления ходе полевых работ в 2021 году. В данном сообщении приводятся результаты этих работ, касающиеся распределения объемной концентрации H_2 (далее φH_2), в рыхлых отложениях.

Методы

Для изучения состава подпочвенного воздуха (ППВ) в рыхлых отложениях проходились без обсадки субвертикальные скважины глубиной от 48 до 125 см (медианное значение 81 см). Сразу после проходки, осуществлявшейся ударно-забивным способом (с помощью кувалды и заостренной металлической трубы диаметром 18 мм), в канал скважины помещался газоотборник – перфорированная трубка с герметизирующей резиновой конусовидной пробкой и коротким резиновым шлангом для подсоединения к измерительным приборам или насосу.

In situ для определения концентраций геогазов в ППВ использовался газоанализатор SKZ1050E (производства SKZ Industrial Co., Limited) со встроенным насосом, электрохимическими сенсорами на H_2 (диапазон измерения 0–5000 ppm, прецизионность 2 % от полной шкалы, повторяемость $< \pm 1$ %), CO_2 и оптическим – на CH_4 . Отбор проб ППВ для лабораторных исследований осуществлялся с помощью ручного насоса в стеклянные бутылки 0.25 л с запирающим раствором (насыщенный раствор NaCl в дистиллированной воде). Наблюдения начинались через 10 минут после герметизации скважины. Измерения переносным газоанализатором проводились до и/или после отбора пробы ППВ в бутылку.

В лаборатории анализ проб ППВ проводился на газовом хроматографе «Кристалл» 5000.2 (производства ЗАО СКБ «Хроматэк») с определением H_2 , CH_4 и его гомологов, алкенов, N_2 , O_2 , He, CO и CO_2 .

Из-за небольшого свободного объема канала скважины и неполной герметизации, лишь частично препятствующей свободному диффузионному обмену между ППВ и приземной атмосферой, как измерения содержания газовых компонентов in situ, так и отбор пробы приводили к разбавлению состава ППВ в скважине атмосферным воздухом (что подтверждается сопоставлением результатов анализов до и после отбора пробы, а также самой пробы). Выходом из этой ситуации стало использование в дальнейшем объединенной выборки данных по φH_2 , полученных только двумя способами: при первом измерении in situ до отбора пробы и при лабораторном анализе пробы, отобранной до первого полевого измерения.

Результаты и обсуждение

Газометрические наблюдения проведены на 8 участках Ловозерского массива (рис. 1) и на 2 участках в Хибинах (рис. 2), в общей сложности в 141 скважине. Водород зарегистрирован в большинстве скважин в пределах обоих массивов и над вмещающими породами на расстоянии до 3 км от контактов.

На данном этапе, при довольно малых относительно размеров изучаемых объектов участках газовой съемки, каких-то явных закономерностей вариаций подпочвенного водорода пока не про-

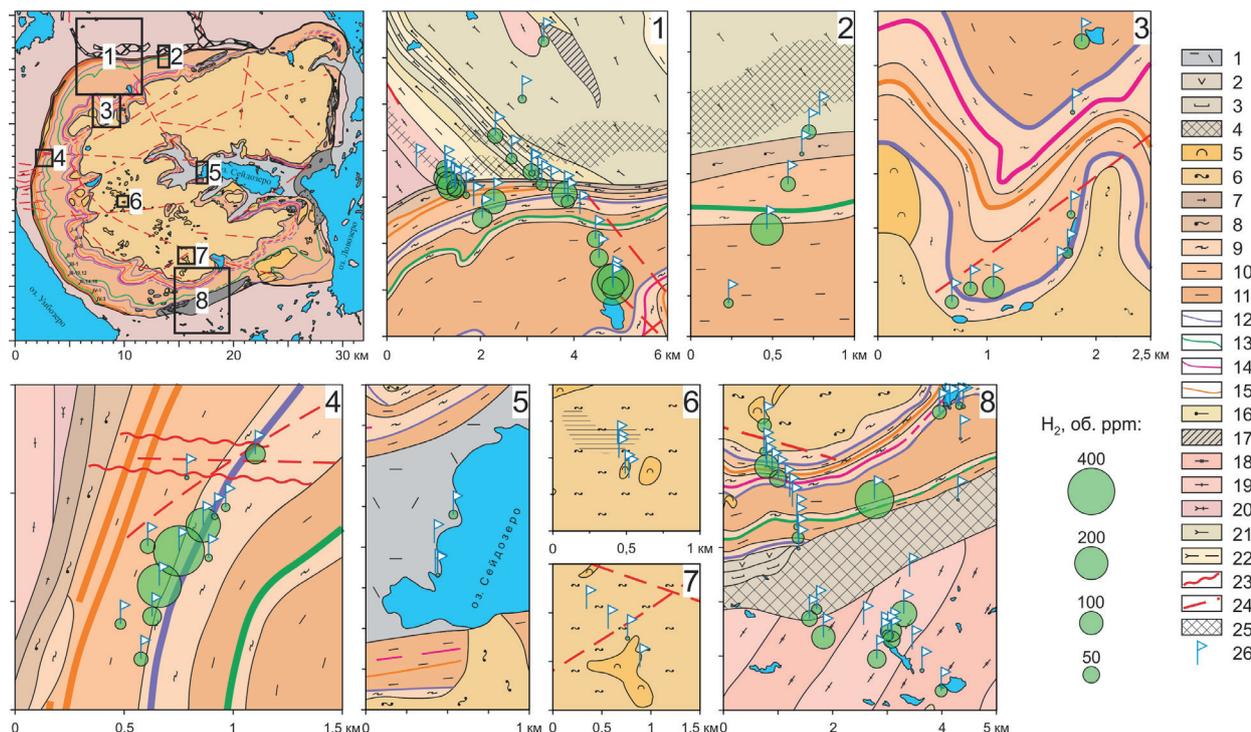


Рис. 1. Схема расположения (вверху слева) и участки работ с визуализацией результатов наблюдений объемной концентрации H_2 в подпочвенном воздухе в районе Ловозерского массива. Геологическая основа заимствована (с упрощениями) из (Калинкин и др., 1981).

1 – четвертичные отложения; 2–4 – осадочные и вулканические породы ловозерской серии; 5 – пойкилитовые и неравномернотекстурированные фельдшпатоидные сиениты; 6 – породы эвдиалитового комплекса; 7 – щелочные сиениты; 8 – пегматоидные нефелиновые сиениты; фойяиты (9), лужавриты (10–11), уртиты, ийолит-уртиты и ювиты (12–13, 15), малиньиты (14) дифференцированного комплекса; породы архейского фундамента: железорудная толща (16–17), габбро-диориты, диориты, гранодиориты и граниты, а также гнейсы по ним (18–22); 23 – зоны интенсивной трещиноватости; 24 – зоны дробления, шпреуштейнизации; 25 – разломы фундамента по электроразведочным данным, подтвержденные бурением; 26 – наблюдательные скважины.

Fig. 1. Scheme of location (upper left) and areas of work with visualization of the observation results of the H_2 volume concentration in the subsoil air in the area of the Lovozero massif. The geological basis is borrowed (with simplifications) from (Kalinkin et al., 1981). Symbols: 1 – Quaternary deposits; 2–4 – sedimentary and volcanic rocks of the Lovozero series; 5 – poikilitic and uneven-grained feldspathoid syenites; 6 – rocks of the Eudialyte complex; 7 – alkaline syenites; 8 – pegmatoid nepheline syenites; foyaites (9), lujavrites (10–11), urtites, ijolite-urtites and juvites (12–13, 15), malignites (14) of a Differentiated complex; rocks of the Archaean basement: iron ore sequence (16–17), gabbrodiorites, diorites, granodiorites and granites, as well as gneisses after them (18–22); 23 – zones of intense fracturing; 24 – zones of crushing, spreusteinization; 25 – basement faults according to electrical prospecting data confirmed by drilling; 26 – observation wells.

считывается. Можно говорить лишь о крайней неравномерности его распределения. К примеру, максимально различающиеся по данному показателю скважины в пределах некоторых профилей могут оказаться соседними, с близким взаимным расположением.

Относительно повышенные концентрации H_2 зафиксированы в зонах контактов обоих массивов, вблизи некоторых разрывных нарушений и рудных горизонтов дифференцированного комплекса Ловозерского массива. В эвдиалитовом комплексе этого же массива лишь в 2 скважинах из 10 зарегистрированы, и то незначительные, содержания водорода. Не обнаруживается какой-либо зависимости концентраций H_2 от состава, оценочной мощности и других особенностей рыхлых отложений.

Статистическая обработка аналитических данных показала близость распределения концентраций H_2 к логнормальному. Не выявлено значимой корреляции содержания водорода ни с одним из других определяемых компонентов подпочвенной газовой смеси, тогда как в трещинных свободных газах рудных месторождений обоих массивов установлена тесная взаимосвязь пространственных и временных вариаций концентраций и интенсивности выделения H_2 , CH_4 и других угле-

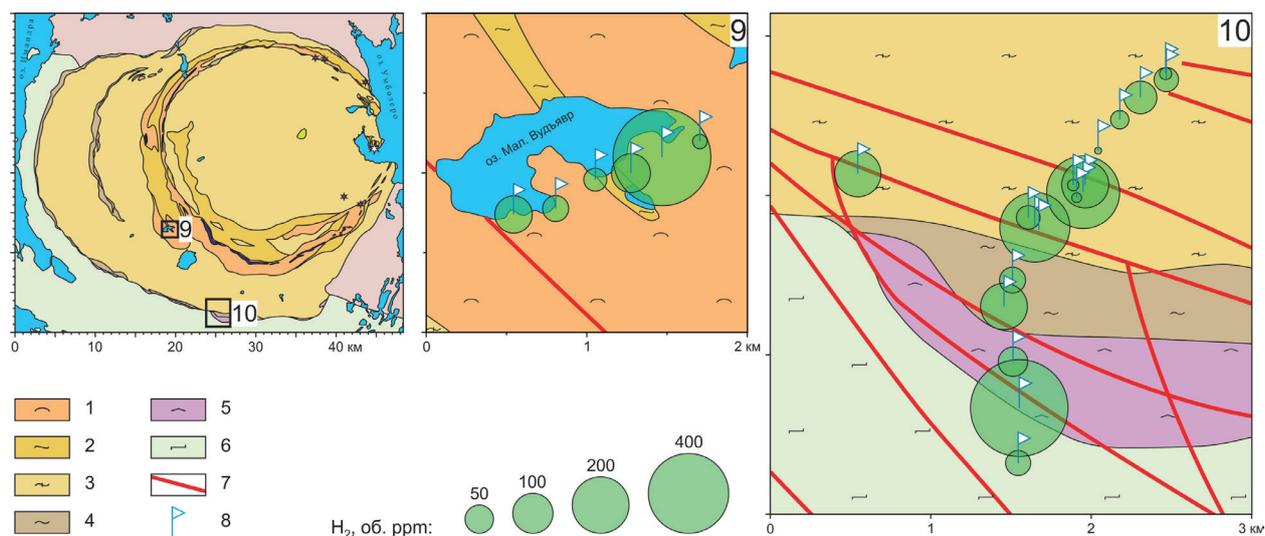


Рис. 2. Положение участков работ в районе Хибинского массива (слева) и визуализация на этих участках результатов наблюдений объемной концентрации H_2 в подпочвенном воздухе.

1 – мельтейгит-уртиты; 2 – рисчорриты; 3 – фойайиты; 4 – нефелиновые сиениты мелкозернистые; 5 – щелочно-ультраосновные породы; 6 – протерозойские метавулканы зоны Имандра-Варзуга; 7 – разрывные нарушения; 8 – наблюдательные скважины.

Fig. 2. Location of work sites in the area of the Khibiny massif (left) and visualization of observations results of the H_2 volume concentration in the subsoil air at these sites. Symbols: 1 – melteigite-urtites; 2 – ristschorrites; 3 – foyaites; 4 – fine-grained nepheline syenites; 5 – alkaline-ultrabasic rocks; 6 – Proterozoic metavolcanites of the Imandra-Varzuga zone; 7 – fractures; 8 – observation wells.

водородных газов (Нивин, 2013; Nivin, 2019 и др.). В таблице 1 представлены основные статистики для φH_2 в ППВ для шести групп данных, выделяемых по единому основанию с двумя измерениями: первое измерение отвечает за положение места опробования относительно контакта неважно какого интрузива; второе измерение конкретизирует интрузив (Ловозерский или Хибинский).

Таблица 1. Некоторые статистики для наблюдаемой величины объемной концентрации H_2 , ppm.

Table 1. Some statistics for the observed volume concentration of H_2 , ppm.

Интрузив	В пределах интрузивов (более 100 м от контакта)		В зоне контакта (первые десятки метров в обе стороны)		Во вмещающих породах (от 100 м до первых километров от контакта)	
	Ловозерский	Хибины	Ловозерский	Хибины	Ловозерский	Хибины
Объем выборки	88	22	4	1	18	8
Среднее арифметическое	44	99	62	590	30	31
Стандартное отклонение, σ^2	82	142	53		35	73
Минимум	0	0	25		0	0
25 % процентиль	0	15	34		1	0
Медиана	10	42	41	590	22	0
75 % процентиль	53	123	69		48	10
Максимум	470	593	141		99	208

Более устойчивые к выбросам оценки «среднего» медианные значения φH_2 в ППВ для наблюдений в пределах Ловозерского (10 ppm), и Хибинского (42 ppm) интрузивов заметно различаются, что, учитывая относительно не малый объем соответствующих выборок, позволяет говорить о небольшой вероятности принадлежности данных выборок к общей генеральной совокупности.

На данном этапе исследований пока нет достаточных оснований определенно судить о происхождении H_2 , который в нашем случае может являться продуктом разнообразных абиогенных

и биогенных процессов (Zgonnik, 2020). Тем не менее, можно почти наверняка пренебречь вкладом его происхождения через механохимические (гидромеханохимические, механорадикальные) реакции (Kita et al., 1982; Hirose et al., 2011 и др.), которые могут иметь место при проходке скважин ударно-забивным методом. Как недавно было показано (Halas et al., 2021), при таком способе проходки, по сравнению с вращательным, новообразование водорода незначительное. Наши собственные наблюдения, кажется, подтверждают этот же вывод. Неоднократно фиксировались случаи регистрации весьма ощутимых перепадов концентрации H_2 в соседних скважинах (вплоть до нулевого значения φH_2 в одной скважине, и значительно превышающего медианное в другой), пройденных последовательно с небольшим временным лагом в близких по составу и влагонасыщенности отложениях. Есть и другие косвенные подтверждения, например, наблюдения неизменного роста φH_2 в ППВ (на фоне общего тренда к снижению в ходе опробования) в отклик на механические колебания, вызванные интенсивными ударами о поверхность рядом с устьем скважины.

Заключительные замечания

Результаты рекогносцировочной приповерхностной газовой съемки позволяют сделать следующие предварительные выводы и предположения.

1. Сколько-нибудь явная связь между H_2 в подпочвенном воздухе и геологией как массивов, так и их обрамления, не прослеживается.
2. Полученные данные по эманации H_2 с поверхности не противоречат многолетним наблюдениям в горных выработках подземных рудников Ловозерского и Хибинского массивов, где газовыделение связывается с локальными участками трещиноватости (чаще микро-трещиноватости) скальных пород.
3. Для выяснения происхождения H_2 (абиогенного, биогенного или смешанного) в подпочвенном воздухе необходимо изучение изотопного состава газообразующих элементов, микробиологии почв и подпочвенных отложений.
4. В условиях крайне неравномерного газовыделения, большой площади объектов исследования, значительного объема глыбового и валунного материала в рыхлых отложениях использованная методика газовой съемки показала себя трудоемкой и недостаточно эффективной. Дальнейшие исследования площадного выделения газов нуждаются в привлечении высокотехнологичных экспрессных и дистанционных методов, например, беспилотных летательных аппаратов с различными газовыми сенсорами, для определения концентрации геогазов в колонне приповерхностного воздуха.

Работа проводилась в рамках проекта фундаментальных исследований РНФ № 21-47-09010 (рук. Ю.А. Михайлова). Хроматографические анализы газов выполнены А.М. Паншиным.

Литература

1. Калинин М.М., Семенов Е.Н., Дуракова А.Б., и др. Геологическое доизучение м-ба 1:50000 и геохимические поиски на редкие металлы и апатит м-ба 1:50000 в пределах Ловозерского массива и его обрамления на площади 1000 кв. км. Мончегорск. 1981. 781 с. Росгеолфонд. инв. № 392793.
2. Нивин В.А. Газовые компоненты в магматических породах: геохимические, минерогенические и экологические аспекты и следствия. Диссертация на соис. уч. ст. д.г.-м.н.: 25.00.09. М. 2013. 354 с.
3. Рудаков В.П. Эманиационный мониторинг геосред и процессов. М. Изд-во: Научный мир. 2009. 176 с.
4. Fu C.-C., Yang T.F., Chen C.-H., Lee L.-C., Wu Y.-M., Liu T.-K., Walia V., Kumar A., Lai T.-H. Spatial and temporal anomalies of soil gas in northern Taiwan and its tectonic and seismic implications // Journal of Asian Earth Sciences. 2017. V. 149. P. 64–77. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2017.02.032>.
5. Halas P., Dupuy A., Franceschi M., Bordmann V., Fleury J.-M., Duclerc D. Hydrogen gas in circular depressions in South Gironde, France: Flux, stock, or artefact? // Applied Geochemistry. 2021. V. 127. P. 104928. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.104928>.
6. Hirose T., Kawagucci S., Suzuki K. Mechanoradical H_2 generation during simulated faulting: Implications for an earthquake-driven subsurface biosphere // Geophysical Research Letters. 2011. 38. <https://doi.org/10.1029/2011GL048850>.

7. Kita I., Matsuo S., Wakita H. H₂ generation by reaction between H₂O and crushed rock: An experimental study on H₂ degassing from the active fault zone // *Journal of Geophysical Research Solid Earth*. 1982. V. 87. P. 10789–10795. <https://doi.org/10.1029/JB087iB13p10789>.
8. Larin N., Zgonnik V., Rodina S., Deville E., Prinzhofer A., Larin V.N. Natural molecular hydrogen seepage associated with surficial, rounded depressions on the European Craton in Russia // *Natural Resources Research*. 2015. V. 24. P. 369–383. <https://doi.org/10.1007/s11053-014-9257-5>.
9. Lefeuvre N., Truche L., Donzé F.V., Ducoux M., Barré G., Fakoury R.-A., Calassou S., Gaucher E. Native H₂ exploration in the western Pyrenean foothills // *Earth and Space Science Open Archive*. 2021. <https://doi.org/10.1002/essoar.10507102.1>.
10. Nivin V.A. Occurrence forms, composition, distribution, origin and potential hazard of natural hydrogen–hydrocarbon gases in ore deposits of the Khibiny and Lovozero Massifs: A review // *Minerals*. 2019. V. 9. P. 535. <https://doi.org/10.3390/min9090535>.
11. Truche L., McCollom T.M., Martinez I. Hydrogen and abiotic hydrocarbons: Molecules that change the world // *Elements*. 2020. V. 16. P. 13–18. <https://doi.org/10.2138/gselements.16.1.13>.
12. Zgonnik V. The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review // *Earth-Science Reviews*. 2020. V. 203. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103140>.