



Ocena możliwości występowania złóż geologicznego wodoru w bloku dolnośląskim

Jędrzej Jasielski¹, Grzegorz Lis¹, Piotr Wojtulek¹

J. Jasielski



G. Lis



P. Wojtulek

Assessment of the potential geological hydrogen occurrences in the Lower Silesian Block. *Prz. Geol.*, 72: 427–438; doi: 10.7306/2024.24

A b s t r a c t. The energy transformation encourages companies to invest in alternative energy sources, including hydrogen and related technologies. The article provides an overview of the current knowledge about selected occurrences of geological hydrogen worldwide and the processes responsible for its formation, such as serpentinization of ultramafic rocks and radiolysis of water. The Lower Silesian Block with various complexes of crystalline rocks (both igneous and metamorphic) is an interesting region for prospecting for geological hydrogen occurrences. The geological structure of the Lower Silesian Block resembles in many cases the geological settings known

from occurrence of natural H₂ around the world. Through comparison, three regions of potential geological hydrogen occurrences were selected: the Świeradów-Zdrój region in the Izera metamorphic complex, the Łądek-Zdrój region in the Orlica-Śnieżnik Dome (both regions associated with the occurrence of increased radioactive mineralization) and the Central Sudetic Ophiolites (SSO) underlying the Góry Sowie metamorphic complex (MKS). The mineral composition of Central Sudetic Ophiolites suggests that they could have generated hydrogen in the geological past. Currently, geophysical and geothermal data indicate that the optimal conditions for generating hydrogen in the serpentinization process exist in the rocks underlying the MKS. Estimated calculations were made of the amount of hydrogen potentially generated in the process of serpentinization of ultramafic rocks underlying the MKS.

Keywords: geological hydrogen, Lower Silesian Block, ophiolites, energy transformation

Transformacja europejskiej gospodarki prowadzona w celu redukcji emisji gazów cieplarnianych skłania przedsiębiorstwa energetyczne do inicjowania zmian służących zwiększeniu dostaw energii ze źródeł niskoemisyjnych. W odpowiedzi na to są dokonywane liczne inwestycje w rozwój energetyki odnawialnej, np. wiatrowej, słonecznej i wodnej. W nowym miksie energetycznym istotnymi źródłami energii mają być także energia jądrowa i geotermalna (zob. Gierszewski i in., 2021). Wdrożenie tych technologii i rozwiązań wymaga jednak znacznych inwestycji i czasu. Na dostępność surowców niezbędnych do produkcji energii niekorzystnie wpływają polityczne napięcia na świecie, destabilizujące m.in. handel niektórymi surowcami energetycznymi. Zmusza to przedsiębiorstwa do poszukiwań nowych źródeł energii lub reorganizacji łańcuchów jej dostaw. Czynniki decydującymi o powodzeniu transformacji energetycznej będą także świadomość społeczeństwa o wpływie produkcji energii na środowisko oraz uwarunkowania polityczne związane z rynkiem energii. Wzrost tej świadomości sprawia, że konsumenci energii coraz częściej preferują jej lokalne i odnawialne źródła. Przedsiębiorstwa energetyczne, aby utrzymać konkurencyjność, muszą się dostosować do oczekiwań społecznych.

W Polsce produkcja energii wciąż polega przede wszystkim na spalaniu paliw kopalnych, w tym głównie węgla kamiennego i brunatnego. Jednak w związku z rosnącymi kosztami wydobycia węgla, podwyższanymi opłatami za emisję gazów cieplarnianych oraz zmianami w łańcuchu dostaw węglowodorów część środowisk zajmujących się

polityką energetyczną od dawna postuluje reformę struktury sektora energetycznego w Polsce (Paska, Surma, 2013).

Realnym, alternatywnym źródłem energii dla naszego kraju może być energia atomowa oraz energia z odnawialnych źródeł energii (OZE), zwłaszcza wiatrowa i słoneczna. Rosnący udział OZE w miksie energetycznym mógłby mieć także wpływ na transformację rynku komunikacyjnego, jednak w tej dziedzinie wyzwaniem pozostaje przekształcenie rynku motoryzacyjnego na bardziej przyjazny środowisku, co jest związane z planowanym odejściem od silników spalinowych. Innym możliwym rozwiązaniem problemu jest wykorzystanie wodoru jako zielone źródło energii, w tym do napędzania pojazdów i zastąpienie nim węglowodorów. Po pierwsze, spalanie wodoru nie powoduje emisji CO₂ ani innych szkodliwych związków chemicznych, co przyczynia się do redukcji negatywnego wpływu energetyki na środowisko (zob. Lejda, Siedlecka, 2014). Po drugie, wodór jest powszechnie dostępny i obecny na Ziemi w ogromnych ilościach, aczkolwiek głównie w formie związanej chemicznie. Przydatne właściwości wodoru zostały dostrzeżone także przez przemysł. Dzięki temu technologie związane z generowaniem i magazynowaniem wodoru mogą się przyczynić do postrzegania tego pierwiastka jako zastępcy ropy naftowej i gazu ziemnego.

W maju 2023 r. samochód zasilany wodorem wziął udział w 24-godzinnym wyścigu i go ukończył (<https://newsroom.toyota.eu/liquid-hydrogen-fuelled-gr-corolla-to-participate-in-the-super-taiky-fuji-24h-race/>). Jednak nadal problemem pozostaje sposób magazynowania wodoru w pojazdach.

¹ Instytut Nauk Geologicznych, Uniwersytet Wrocławski, pl. Makska Borna 9, 50–204 Wrocław; jedrzejjasielski5@gmail.com; grzegorz.lis@uwr.edu.pl; piotr.wojtulek@uwr.edu.pl; ORCID ID: J. Jasielski – 0009-0008-8198-7770, G. Lis – 0000-0001-5796-7798, P. Wojtulek – 0000-0001-8359-4737

Istotną zaletą wykorzystania wodoru jako paliwo w motoryzacji jest natomiast możliwość konwersji konwencjonalnych silników zasilanych benzyną lub LPG na zasilanie wodorem (Puttaiah i in., 2012). W związku z tym wydaje się, że zapotrzebowanie na wodór w światowej gospodarce będzie wzrastało.

W Polsce potencjalne złoża wodoru mogą się znajdować w bloku dolnośląskim (sensu Żelaźniewicz i in., 2011), w którym lokalnie występują zserpentynizowane skały ultramaficzne (np. Gunia, 1997; Kryza, Pin, 2010; Cymerman, 2017) oraz skały o podwyższonej zawartości pierwiastków promieniotwórczych (np. rejon Łądka-Zdroju w Górach Złoty). Możliwości generowania wodoru można zatem badać w różnych kompleksach skał krystalicznych tego bloku (ryc. 1), zarówno magmowych, jak i metamorficznych (np. Cymerman, 2010; Żelaźniewicz i in., 2011).

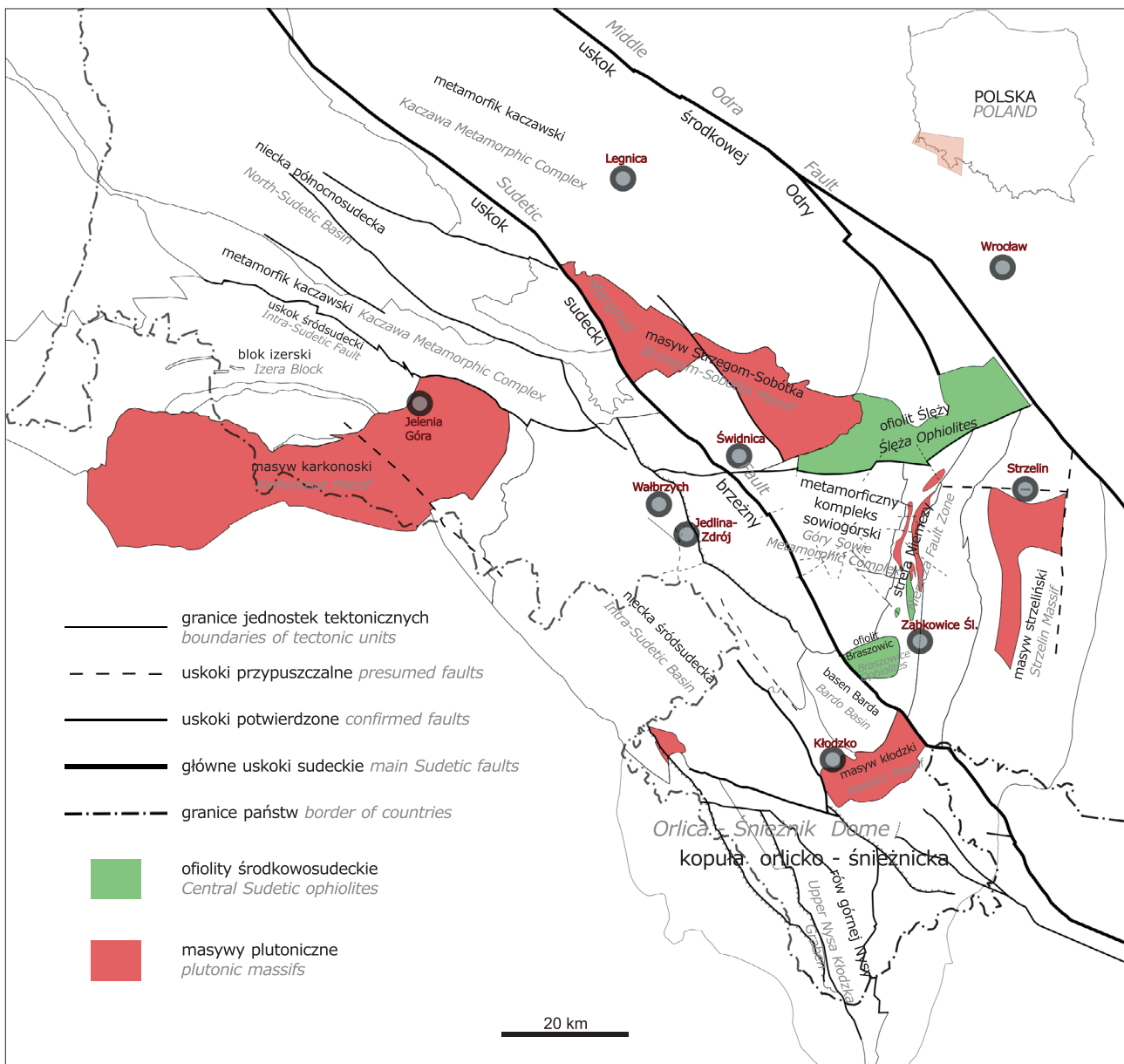
W niniejszym artykule opisano procesy geologiczne, w wyniku których jest generowany wodór, oraz możliwości występowania jego złóż na Dolnym Śląsku. Porównano też

geologiczne warunki występowania naturalnych ekshalacji tego gazu w różnych rejonach świata z budową geologiczną Sudetów i bloku przedsudeckiego (Cymerman, 2010).

ŹRÓDŁA POZYSKIWANIA WODORU

Źródła wodoru pozyskiwanego na potrzeby gospodarki mogą być wielorakie (zob. Siekierski i in., 2023a, b). W przemyśle do oznaczania jego pochodzenia stosuje się barwy. Wyróżnia się wodór:

- szary – otrzymywany z paliw kopalnych, głównie gazu ziemnego, bez stosowania technologii wychwytywania i składowania dwutlenku węgla (CCS);
- czarny – wytwarzany z węgla kamiennego;
- niebieski – produkowany z paliw kopalnych pozyskiwanych z zastosowaniem technologii wychwytywania i składowania dwutlenku węgla (CCS);
- różowy – uzyskiwany w procesie elektrolizy wody z zastosowaniem energii jądrowej;



Ryc. 1. Masywy plutoniczne i ofiolity środkowosudeckie na schematycznej mapie bloku dolnośląskiego (Żelaźniewicz i in., 2011), wykonanej na podstawie Mapy tektonicznej Sudetów i bloku przedsudeckiego Cymermana (2010)

Fig. 1. Plutonic massifs and Central Sudetic ophiolites on a schematic map of the Lower Silesian Block (Żelaźniewicz et al., 2011), based on the Tectonic Map of the Sudetes and the Fore-Sudetic Block by Cymerman (2010)

- ❑ zielony – otrzymywany w procesie elektrolizy wody z wykorzystaniem energii ze źródeł odnawialnych (zeroemisyjnych);
- ❑ biały/złoty – wydobywany z jego naturalnych podziemnych akumulacji;
- ❑ pomarańczowy – pozyskiwany w wyniku zatłaczania wody do skał macierzystych dla wodoru, czyli o dużej zawartości minerałów z Fe^{2+} (np. formacje BIF – *Banded Iron Formation*, perydotyty), co stymuluje lub nawet inicjuje reakcje chemiczne, w wyniku których jest wydzielany wodór (Handa, 2023).

W lipcu 2024 r. najtańszy był szary wodór – kosztował ok. 1 USD/kg. Koszt produkcji zielonego wodoru wynosi od 2,5 do 6,8 USD/kg – w zależności od sprawności elektrolizera (Chmielniak, 2021), natomiast koszt wydobycia białego wodoru szacuje się na 0,5–0,7 USD/kg. Warto podkreślić, że w przyszłości eksploatacja złóż białego wodoru mogłaby pomóc w istotnym skróceniu łańcucha dostaw tego surowca na potrzeby gospodarki, co przyczyniłoby się do redukcji emisji gazów cieplarnianych w przemyśle i transporcie. Dzięki temu można by było osiągnąć lepiej zrównoważony rozwój sektora energetycznego.

Geologiczne wystąpienia niewielkich ilości wodoru, objawiające się najczęściej na powierzchni ziemi w pobliżu stref ryftowych lub zserpentynizowanych skał ultramaficznych (Zgonnik, 2020; Milkov, 2022, <https://www.pv-magazine.com/2022/02/02/natural-hydrogen-exploration-boom-snaps-up-one-third-of-south-australia>), są znane od dawna (Bohdanowicz, 1934), mimo to dopiero stosunkowo niedawno biały wodór wzbudził zainteresowanie przemysłu. W wielu miejscach na świecie rozpoczęto ostatnio poszukiwania tego typu złóż (Geulard i in., 2017; Leufeuve i in., 2021). Występowanie nagromadzeń wodoru w strukturach geologicznych traktowano dotychczas raczej jako ciekawostkę, a nie jak potencjalne źródło energii, a jednak znane jest na świecie złożo wodoru o dużym potencjale do gospodarczego wykorzystania. Jest to dobrze rozpoznane złożo Bourakébougou w Mali (Afryka Zachodnia), jedyne na świecie eksploatowane złożo wodoru (<https://hydroma.ca>), które już od dekady zaopatruje w energię elektryczną pobliską wioskę. Co istotne, od czasu odkrycia tego złoża do dziś odnotowano wzrost ciśnienia gazu w złożu. Sugeruje to, że system wodorowy zasilający złożo jest dynamiczny, a wodór jest nieustannie produkowany ze skał (Maiga i in., 2023).

Niedawno ukazał się także artykuł o wpływie wodoru (200 t/rok) w kopalni chromitu w Albanii (<https://www.mining.com/hydrogen-jacuzzi-discovered-at-underground-chromite-mine-in-albania>).

GEOLOGICZNE PROCESY GENEROWANIA WODORU

Mechanizmy prowadzące do powstania złóż białego wodoru nie zostały jeszcze wystarczająco dobrze poznane. Zgonnik (2020) wymienia wśród nich:

- ❑ odgazowanie jądra i płaszcza Ziemi oraz głęboką migrację gazu wzdłuż uskoków;
- ❑ reakcję wody ze skałami ultramaficznymi lub zserpentynizację;
- ❑ kontakt wody z reduktorami w płaszczu Ziemi;
- ❑ reakcję wody ze świeżą powierzchnią skał zawierających Fe^{2+} ;
- ❑ rozkład grup hydroksylowych w strukturze sieciowej minerałów;

- ❑ radiolizę wody wskutek naturalnego promieniowania radionuklidów zawartych w skałach;
- ❑ wulkanizm i procesy hydrotermalne;
- ❑ rozkład materii organicznej;
- ❑ aktywność biologiczną.

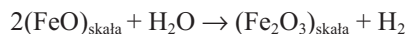
PROCESY WODOROTWÓRCZE W GEOLOGICZNEJ HISTORII BŁOKU DOLNOŚLĄSKIEGO

W historii geologicznej bloku dolnośląskiego zachodziły trzy procesy wymienione przez Zgonnika (2020), w wyniku których mógł wydzielać się wodór, są to: serpentynizacja, radioliza wody oraz procesy biochemiczne.

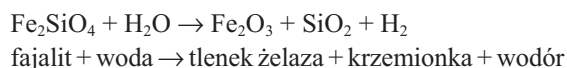
Serpentynizacja

Serpentynizacja jest procesem metamorficznym, w którym skały ultrazasadowe (głównie perydotyty składające się z oliwinu i piroksenu) podlegają utlenianiu przy udziale wody, wskutek czego pierwotne minerały skałotwórcze są zastępowane przez fazy uwodnione z grupy serpentynu. Dodatkowo w procesie tym wydziela się H_2 (McCollom, Bach, 2009).

Powstawanie H_2 podczas serpentynizacji wynika z reakcji wody z żelazem Fe^{2+} pochodzącym z minerałów, głównie oliwinu i piroksenu. Żelazo Fe^{2+} jest utleniane przez wodę do żelaza Fe^{3+} , które zazwyczaj wytrąca się w postaci tlenków żelaza, podczas gdy wodór z wody jest redukowany do H_2 (McCollom, Bach, 2009; Bach, Früh-Green, 2010). Proces ten można przedstawić za pomocą reakcji:



Oliwiny ($\text{Mg,Fe}_2\text{SiO}_4$) występują zazwyczaj w formie roztworu stałego pomiędzy członami skrajnymi: forsterytem (Mg_2SiO_4) a fajalitem (Fe_2SiO_4). Za generację wodoru odpowiada reakcja fajalitu z wodą:



Forsteryt, jako faza często dominująca w strukturze oliwinów, może reagować z nadmiarem krzemionki, produkując serpentyn i brucyt.



Opisane reakcje są zróżnicowane pod względem efektywności produkcji H_2 . W naturalnych warunkach podczas serpentynizacji większość Fe^{2+} jest włączana do faz serpentynowych i brucytu, a nie do magnetytu, co znacząco zmniejsza ilość produkowanego w tym procesie H_2 (McCollom, Bach, 2009). Właściwością skał ultramaficznych, dzięki której może nastąpić obfita produkcja H_2 podczas serpentynizacji, jest mała aktywność krzemionki w tych skałach (Frost, Beard, 2007). Czynnikiem wspomagającym obfite wydzielanie się wodoru w wyniku serpentynizacji jest także temperatura tego procesu w przedziale od 200 do 310°C (McCollom, Bach, 2009).

Warto dodać, że wodór może powstawać nie tylko na drodze interakcji skały ultramaficznej i wody (np. w procesie metamorfizmu dna morskiego). Wytwarzanie wodoru

jest także możliwe na drodze reakcji bazaltu z wodą (Stevens, McKinley, 2000). Duża zawartość krzemionki w bazalcie wymusza jednak o wiele większą zawartość Fe^{2+} w tej skale, konieczną do wydzielania się podobnej ilości wodoru jak ze skał ultramaficznych (McCollom, Bach, 2009). Minerale skałotwórcze skał maficznych i ultramaficznych nie są jednak jedynymi fazami, które mogą reagować z wodą i generować naturalny wodór. Innym przykładem takiego minerału jest syderyt, który pod pewnymi warunkami może być substratem w reakcjach prowadzących do wytworzenia się tego gazu (Milesi i in., 2016).

Radioliza wody

Kolejnym procesem prowadzącym do wydzielania się wodoru jest radioliza wody. Radiogeniczne cząsteczki H_2 powstają w wyniku dysocjacji wody wywołanej przez promieniowanie α , β i γ oraz uwalnianie podczas rozpadu promieniotwórczego: U, Th i K (Spinks, Woods, 1990). W tłumaczeniu zjawisk spowodowanych oddziaływaniem promieniowania jonizującego na wodę korzysta się z modelu dyfuzyjno-rodnikowego (Hamil, 1969). W pierwszym etapie radiolizy (trwającym 10^{-16} s) cząsteczka jonizująca generuje liczne cząsteczki i pary jonów. W drugim etapie (od 10^{-14} s) następuje dysocjacja pobudzonych cząsteczek wody na: e^- , H^+ oraz wolne rodniki HO i OH. Na koniec zachodzi wiele zwykłych reakcji chemicznych między powstałymi składnikami a resztą wody (10^{-13} s), w wyniku których powstają: H_2 , O_2 i H_2O_2 . Tempo generowania wodoru zależy w tym procesie głównie od zawartości U, Th i K w skałach. Skały o większej porowatości charakteryzują się wolniejszą produkcją wodoru. Warunki pH i Eh nie wpływają na ilość generowanego wodoru (Hoffmann, 1992).

Wydajność wydzielania się wodoru w trakcie radiolizy jest dość zróżnicowana. W przebiegu radiolizy wody pod wpływem cząstek α wydajność radiacyjna H_2 wynosi ok. 2 cząsteczek H_2 na 100 eV (Waleńczak, 1984) lub 10 molekuł H_2 na 100 eV zaabsorbowanej energii (Zgonnik, 2020). Wzdłuż toru jednej cząsteczki α o energii 4200 KeV może powstać ok. 40 tys. cząstek H_2 (Waleńczak, 1984).

Kolejny proces generowania wodoru jest związany z promieniotwórczym rozpadem pierwiastków i zmianami wartościowości atomów. Polega on na rozpadzie promieniotwórczym izotopów radiogenicznych, które przekształcają się w izotopy stabilne lub inne izotopy radiogeniczne wykazujące odmienne właściwości chemiczne. Nowo powstałe izotopy mogą być mniej lub bardziej reaktywne w stosunku do izotopów macierzystych. Mogą także reagować z wodą, wytwarzając wodór na drodze dysocjacji (Zgonnik, 2020).

Procesy biochemiczne

Częstym wyjaśnieniem występowania wodoru w próbkach gazu ziemnego są procesy biologiczne. Może być on wytwarzany w wyniku beztlenowego rozkładu materii organicznej (Morita, 1999), fermentacji (Conrad, 1996) oraz wiązania azotu przez bakterie (Conrad, Seiler, 1980). Wodór jest generowany na skutek działalności licznych szczepów bakterii, które są w stanie produkować ten gaz w warunkach laboratoryjnych (Nandi, Sengupta, 1998). W naturze jednak bakterie wytwarzające wodór koegzy-

stują z organizmami utylizującymi ten pierwiastek (Nealson i in., 2005), wskutek czego zazwyczaj cały biologicznie wytworzony wodór jest natychmiast przekształcany w inne związki chemiczne (Morita, 1999; Gregory i in., 2019), a większość wodoru o genezie biologicznej jest zużywana w odległości zaledwie ok. 1 cm od miejsca jego wygenerowania (Piché-Choquette i in., 2018).

WODÓR GEOLOGICZNY – WYSTĘPOWANIE NA ŚWIECIE

W kompleksach ofiolitowych

Ludzie już od czasów starożytnych mieli styczność z naturalnym wodorem. Jednym ze znanych rejonów, w których on występuje, jest stale płonący wyciek gazu Chimera w prowincji Antalya, w górach niedaleko miejscowości Çirali w Turcji (Etiope i in., 2011). Gaz wydobywający się z tego wycieku zawiera od 7,5 do 11,3% obj. H_2 . Ulatnianie się gazu w tym miejscu jest znane od ponad 2500 lat, a intensywność wydobywania się wodoru jest większa w miesiącach zimowych. Wyciek Chimera jest zlokalizowany nad strefą nasunięcia ofiolitu Tekirova na młodsze skały osadowe, głównie serie węglanowe (Hosgörmez i in., 2008).

Na Bliskim Wschodzie ekshalacje wolnego wodoru występują także w północno-wschodnim Omanie. Pochodzą one z kompleksu ofiolitowego Semail. Ekshalacje gazów występują tam wzdłuż uskoków i nieciągłości stratygraficznych, w skałach częściowo lub całkowicie zserpentyzowanych i są związane ze źródłami wód podziemnych. W wodach z tych źródeł dominuje typ Cl-Na-Ca o alkalicznym pH, czasami przekraczającym 12. Głównymi składnikami gazu wydostającego się z ofiolitów Semail są wodór (od 22 do 97%) oraz azot (od 2 do 50%; Neal, Stanger, 1983).

W podobnych warunkach geologicznych występuje H_2 w alkalicznych źródłach w Nowej Kaledonii (Daville, Prinzhofer, 2016). Cechą wyróżniającą wydobywający się z nich gaz jest wysoka zawartość N_2 (Vacquand i in., 2018).

Wyciek naturalnego wodoru pochodzącego z kompleksu ofiolitowego udokumentowano także w odkrytych 200 lat temu *Los Feugos Eternos* (wiecznych płomieniach) na Filipinach. Nieustannie płonące ekshalacje gazu zawierają od 41,4 do 44,5% wodoru, zależnie od miejsca wydobywania się na powierzchnię ziemi. Zawartość wodoru w tym gazie od 25 lat utrzymuje się na stałym poziomie (Abrajano i in., 1990).

Kolejnym obszarem, w którym udokumentowano występowanie wodoru, jest północno zachodnie przedgórze Pirenejów w południowej Francji. Zawartość H_2 , CO_2 oraz ^{222}Rn w gazach glebowych w regionie basenu Arzacq pomiędzy miejscowościami Peyrehorade, Orthez oraz Sauveterre-de-Bearn znacząco przekracza regionalne tło geochemiczne – o dwa rzędy wielkości (Lefèvre i in., 2021). Najbardziej prawdopodobnym procesem odpowiedzialnym za wysoką koncentrację H_2 w tym miejscu jest serpentyzacja stosunkowo płytko zalegających (ok. 10 km) skał ultramaficznych płaszczka Ziemi, ale jest także możliwe, że gaz ten został wygenerowany przy udziale radiolizy wody. W próbkach gazu wraz z wodorem występuje również radon. Podobnie jak w przypadku Chimery, także i tutaj

migracja wodoru następuje dzięki głębokim strefom uskokowym (Lefeuvre i in., 2021).

W 1963 r. w basenie Ebro na południowym przedgórzu Pirenejów, kilka kilometrów na południowy wschód od miejscowości Monzón, udokumentowano przyływ wodoru do otworu poszukiwawczego węglowodorów. Występowanie wodoru stwierdzono w gazie wydobywającym się z dwóch warstw osadów. Pierwszą warstwę stanowił paleo-geńsko-neogeński piaskowiec gruboziarnisty, znajdujący się na głębokości 400–600 m p.p.t. (wypełniający je gaz zawierał od 0,4 do 1,2% wodoru). Drugą warstwą były triasowe piaskowce Bunter, występujące na głębokości 3683–3714 m p.p.t., wypełnione gazem o zawartości 25% wodoru (Atkinson i in., 2022). Również w innym otworze odwierconym w tym rejonie w 1980 r. uzyskano przyływ wodoru z osadów na głębokości 984,5–1097 m p.p.t. Według Atkinsona i in. (2022) wodór wykryty w tym miejscu pochodzi najprawdopodobniej z płaszcza Ziemi, gdzie przedostał się, migrując przez system uskoków inwersyjnych.

W głębokich wierceniach

Wodór jest często składnikiem gazów ulatniających się z bardzo głębokich wierceń (5 km lub głębszych). Na przykład gaz opisywany z otworu wiertniczego SG-3 na półwyspie Kola był bogaty w wodór i azot (Voytov, 1990). Wodór był również głównym składnikiem gazów wykrytych podczas supergłębokiego wiercenia SG-4 na Uralu. Zawartość wodoru wzrastała w tych gazach wraz z głębokością (Bashta i in., 1991). Zgonnik (2020) na podstawie opisów licznych detekcji naturalnego wodoru w trakcie głębokich wierceń doszedł do wniosku, że gaz ten może pochodzić z jądra lub płaszcza Ziemi.

Na polach naftowych i w złożach węgla kamiennego

Wodór wykryto również w trakcie poszukiwania złóż węglowodorów w północno-wschodniej części stanu Kansas w USA. W gazie ziemnym ujętym z otworów wiertniczych *CFA Oil Company 1 Scott* oraz *CFA Oil Company 1 Heins* w Hrabstwie Morris i Gaery średnia zawartość wodoru wynosiła odpowiednio 29% i 37%. Pochodził on z paleozoicznych serii osadowych zalegających na prekambryjskich gnejsach (Coveney i in., 1987). W tym samym regionie wykryto również wodór w odwiercie WTW LLC #1 Wilson o głębokości 1759 m, którym przewiercono skały podłoża prekambryjskiego w celu zbadania możliwości pozyskania gazu ziemnego i ropy naftowej. Zawartość wodoru w gazie ziemnym pochodzącym z tych utworów wynosiła 17,22% (Newell i in., 2007).

Obecność H₂ udokumentowano także w prowincji naftowo-gazowej Wołga–Ural, która jest jednym z najbardziej obiecujących rejonów roponośnych w Rosji. Podwyższoną zawartość wodoru stwierdzono tam w skałach pokrywy osadowej – od podłoża krystalicznego do powierzchni ziemi (Shevchenko, Silkin, 2015). W niektórych lokalizacjach na dalekim wchodzie Rosji wodór jest jednym z głównych składników gazu w pokładach węgla kamiennego (Gresov i in., 2010). Gaz ten występuje również w pokładach węgla kamiennego w Lotaryngii (<https://www.weforum.org/agenda/2023/09/white-hydrogen-deposit-france>).

W strukturach kolistych w przypowierzchniowych warstwach gruntu

Występowanie wodoru w ilościach przekraczających tło geochemiczne udokumentowano także w gazach glebowych oraz tuż nad powierzchnią terenu (Zgonnik, 2020). W miejscach emanacji gazów glebowych o zwiększonej zawartości wodoru występują specyficzne, koliste i owalne zagłębienia terenu, czasami wypełnione wodą, o wymiarach od kilkudziesięciu do kilkuset metrów. Takie struktury koliste i towarzyszące im ekshalacje H₂ stwierdzono w: centralnej Rosji (Borisoglebsk–Nowochopiorsk; Larin i in., 2014), północnej Karolinie w USA (Zgonnik i in., 2015), basenie sedymentacyjnym Sao Francisco w Brazylii (Dozen i in., 2020), w Namibii (Morettii i in., 2022), północnej części basenu Perth w zachodniej Australii (Frey i in., 2021) oraz we Francji (Halas i in., 2021). Występowanie naturalnego H₂ w wymienionych rejonach jest związane z obecnością w nich krystalicznych skał zawierających minerały bogate w jony Fe²⁺ (Larin i in., 2014; Zgonnik i in., 2015; Dozen i in., 2020).

Jedyne na świecie eksploatowane złożo wodoru

Dotychczas wodór pozyskuje się tylko z jednego złoża Bourakébougou, które znajduje się w Mali w południowej części megabasenu Taoudeni (Briere i in., 2016). W 1987 r., podczas wiercenia studni (Bougou-1), która miała zaopatrzyć pobliską miejscowość w wodę, gdy otwór osiągnął 112 m głębokości, nastąpiła eksplozja gazu wydobywającego się z górotworu. Po tym incydencie otwór Bougou-1 zacementowano. Odblokowano go dopiero w 2011 r. w celu wykorzystania jako odwiert pilotażowy do pozyskiwania wodoru. Gaz wydobywający się wówczas z otworu składał się z H₂ (98%), N₂ (1%) i CH₄ (1%). Początkowo wydajność produkcji oszacowano na 1500 m³ H₂/dobę, mimo że otwór nie został zaprojektowany do eksploatacji gazu. Uzyskany wodór wykorzystano jako paliwo, które za pośrednictwem silnika spalinowego użyto do produkcji energii elektrycznej dla pobliskiej wioski.

W 2018 r. prace eksploracyjne w rejonie Bourakébougou rozpoczęła firma HYDROMA, która odwierciła 13 otworów (Maiga i in., 2023). We wszystkich wykonano kompleksowe badania złożowe. W wyniku tych prac udało się określić 5 stref skał zbiornikowych znajdujących się w przedziałach głębokości: 100–150, 330–390, 465–520 (Maiga i in., 2023) oraz 800–1040 i 1130–1460 m p.p.t. (Prinzhofer i in., 2018). Warstwy skał zbiornikowych w tym profilu, czyli węglanów i piaskowców, są od siebie izolowane sillami dolerytów. Najpłytszą, a zarazem główną warstwę zbiornikową tworzą dolomity, które w wyniku działania fluidów hydrotermalnych są mocno skrasowiałe. Największe nagromadzenia wodoru w tych skałach znajdują się w pustkach krasowych. Dolomity te są izolowane od powierzchni terenu przez formacje iłowe oraz sille dolerytowe. Obecność naturalnego wodoru zaobserwowano także w głębszych partiach profilu, m.in. w drobnoziarnistych piaskowcach bogatych w magnetyt i hematyt (są to prawdopodobnie wtęgowe formacje żelaziste – BIF) oraz w podłożu krystalicznym. Wodór występuje w tych utworach głównie jako gaz rozpuszczony w wodzie. W stropo-

wych częściach piaskowców i w węglanach zalegających ponad nimi następuje odgazowanie wody z wodoru, dlatego też najlepsze potencjalne strefy eksploatacji wodoru znajdują się w płytko usytuowanych warstwach węglanowych (Maiga i in., 2023).

NATURALNE WYSTĄPIENIA WODORU W POLSCE

Na terenie Polski wystąpienia wodoru udokumentowano dotychczas tylko na monoklinie przedsudeckiej i w Karpatkach Zachodnich. Na monoklinie przedsudeckiej obecność naturalnego wodoru stwierdzono w kilku lokalizacjach. W rejonie miejscowości Rybak, w gazie uzyskanym z odgazowania rdzeni „melafirów” należących do czerwonego spągowca (cisiural) zawartość wodoru wynosiła 2,1%. W rejonie Uciechowa–Sulmierzyc, z wypływu z otworu wiertniczego w tzw. białym spągowcu (transgresywny osad morza cechsztyńskiego na monoklinie przedsudeckiej) uzyskano gaz zawierający 1,15% H₂. W rejonie Tarchały–Ostrów Wielkopolski z otworu wiertniczego uzyskano gaz o zawartości 1,6% wodoru (Depowski, 1966). Występowanie wodoru stwierdzono także w gazie ziemnym z utworów cechsztynu w rejonie Lubina. Z 16 otworów pobrano tam próbki gazu z odgazowania rdzeni, które zawierały średnio od 1,29 do 22,54% H₂. W otworach S-212 i S-283 o głębokości 940 m udokumentowano gaz o składzie 73,06% H₂, 26,51% N₂ i 0,43% węglowodorów (Depowski, 1966).

W Karpatkach Zachodnich, w otworze Głogoczów IG 1, wykonanym w 1974 r. na terenie Obniżenia Głogoczowskiego, obecność wodoru wykryto w kilku poziomach: 2963,5–3800 m p.p.t. (kambr?), 2210,0–2255,0 m p.p.t. (dewon), 1100,0–1114,0 i 1125,0–1135,0 m p.p.t. (karbon, wizen górny–namur A), o zawartości H₂ odpowiednio: 3,72%, 7,64% i 3,69%. Gaz ten występował w solance (poziomy 2963,5–3800; 1100,0–1114,0 i 1125,0–1135,0 m p.p.t.), a także w płuczce (2210,0–2255,0 m p.p.t.) jako wynik odgazowania (Marciniec, Wójcik, 2007). W odwiercie Brzegi Dolne IG 1, zlokalizowanym w wewnętrznej strefie płaszczowiny skolskiej, w utworach synkliny Kreców–Ropienka–Stebnik, z poziomu 4045–4330 m (kreda górna) pobrano gaz z odgazowania płuczki wiertniczej, zawierający 5,91% H₂ (Żyto, 2006).

Warto podkreślić, że obecność wodoru stwierdzono w Polsce w licznych wierceniach, których występował on jako: gaz wolny, gaz rozpuszczony w płynach złożowych, gaz z płuczki lub gaz z degazacji rdzeni, a także gaz w inkluzjach. Wodór towarzyszy również złożom węglowodorów, np. takim jak złożo Jeniniec na monoklinie przedsudeckiej, gdzie zawartość H₂ w gazie ziemnym osiąga do 10%.

W Polsce mogą ponadto występować naturalne emanacje wodoru na powierzchni ziemi, którym mogą towarzyszyć struktury koliste, szczególnie w rejonach wychodni karbonu dolnośląskiego, gdzie intrudowały skały magmowe. Przedstawione przykłady stanowią jedynie wycinek danych i badań prowadzonych w tej dziedzinie, mimo to nasza wiedza na temat wystąpień naturalnego wodoru w Polsce wciąż jest niekompletna. Zagadnienie to wymaga dalszych badań.

SYSTEM WODOROWY A SYSTEM NAFTOWY

Geologiczne uwarunkowania gromadzenia się wodoru, podobnie jak w przypadku systemu naftowego, można objąć zbiorczym pojęciem system wodorowy. Częste współwystępowanie nagromadzeń wodoru i węglowodorów (Raymond i in., 1987; Newell i in., 2007; Shevchenko, Silkin, 2015) wskazuje, że systemy te są ze sobą powiązane i podobne do siebie. Podobieństw jest faktycznie wiele. Na przykład H₂ w systemie wodorowym, podobnie jak węglowodory w systemie naftowym, powstaje w środowisku skalnym nazywanym skałą macierzystą. Jak już wspomniano skałami macierzystymi do generowania wodoru mogą być m.in. skały ultramaficzne (McCullom, Bach, 2009), skały zawierające Fe²⁺ (Stevens, McKinley, 2000; Milesi i in., 2016) oraz skały zawierające pierwiastki promieniotwórcze: U, Th i K (Waleńczak, 1984; Hoffmann, 1992; Zgonnik, 2020).

Drugą taką samą składową obu systemów są porowate skały zbiornikowe magazynujące gazy, które przemieściły się do nich ze skał macierzystych. W systemie wodorowym, podobnie jak w naftowym, skałami zbiornikowymi mogą być różnego rodzaju osady klastyczne albo skały węglanowe, co potwierdzają dane z wierceń eksploracyjnych złoża wodoru Bourakébougou w Mali, wykonanych w 2018 r. (Prinzhofer i in., 2018; Maiga i in., 2023). Dodatkowo wodór może być adsorbowany na powierzchni mineralów ilastych (Truche i in., 2019). Jednakże wskutek skomplikowanego procesu desorpcji H₂ ten rodzaj zbiornika wydaje się nieużyteczny dla przemysłu.

Ostatnim elementem wspólnym dla obu systemów, koniecznym do powstania złóż, jest bariera uniemożliwiająca dalszą migrację gazów. W eksploatowanym złożu Bourakébougou w Mali rolę warstwy uszczelniającej pełnią skały krystaliczne (dolerity) oraz wysokooporowe brekcje (Prinzhofer i in., 2018). Woda zawarta w porach tych skał pełni funkcję medium uszczelniającego. Jest to możliwe dzięki bardzo małej rozpuszczalności wodoru w wodzie (dwa razy mniejszej niż rozpuszczalność metanu i 50 razy mniejszej niż CO₂).

Tym, co różni oba systemy, są ścieżki migracji płynów złożowych. W migracji wodoru znaczącą rolę odgrywają głębokie rozłamy tektoniczne, co nie jest typowe dla systemów naftowych. Rozłamy te umożliwiają przemieszczanie się wodoru z płaszczu Ziemi przez jej skorupę aż do powierzchni. Kolejna istotna różnica między tymi systemami dotyczy skał macierzystych. W systemie naftowym są nimi różnego rodzaju skały osadowe zawierające materię organiczną, a w systemie wodorowym rolę tę pełnią skały krystaliczne lub osadowe zawierające minerały bogate w Fe²⁺.

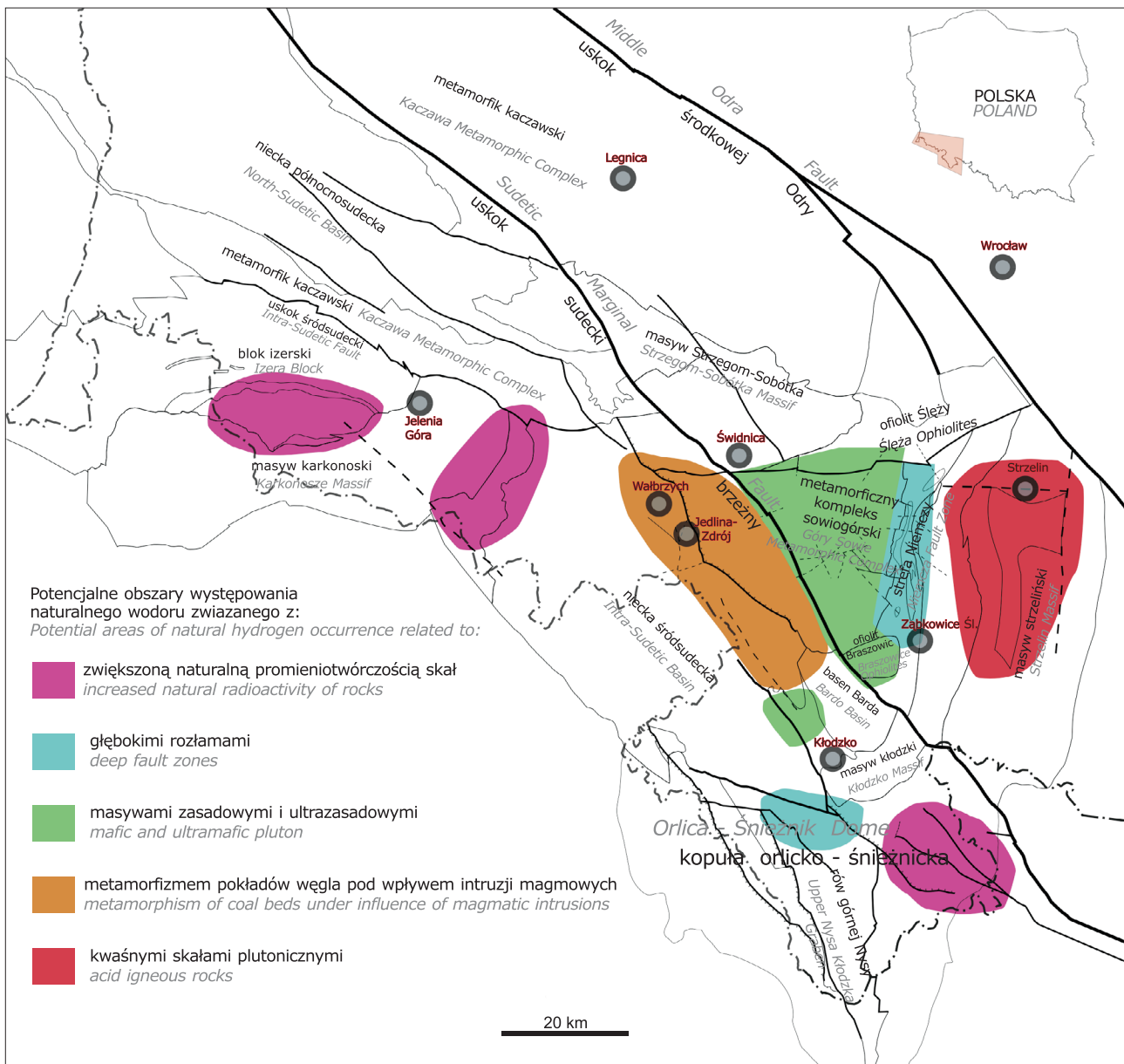
Co więcej, jak wskazuje Zgonnik (2020), wodór może być pierwotnym gazem powstałym w trakcie formowania się naszej planety, uwięzionym w płaszczu Ziemi, który migruje przez głębokie rozłamy, przez co rola skały macierzystej być może nie jest tak istotna. Na przykładzie złoża Bourakébougou w Mali można stwierdzić, że system wodorowy zachowuje się w sposób dynamiczny (Maiga i in., 2023), co umożliwia utrzymywanie ciśnienia złożowego na stałym poziomie. Może to wskazywać, że wodór jest generowany w sposób ciągły.

PRZESŁANKI WYSTĘPOWANIA WODURU W BLOKU DOLNOŚLĄSKIM

Dotychczas najważniejszym źródłem wiedzy o geologicznych wystąpieniach wodoru na obszarze Polski pozostają głębokie wiercenia naftowe, jednak poszukiwania tego surowca mogą być prowadzone także na powierzchni. Wydaje się, że najlepszym regionem do takich poszukiwań jest obszar bloku dolnośląskiego (ryc. 2). Wynika to z faktu, że na terenie tego bloku można badać obecność wodoru w różnych kompleksach skał krystalicznych (magmaowych i metamorficznych). Potencjalne rejony występowania tego gazu na terenie bloku dolnośląskiego są związane z: ofiolitami środkowosudeckimi (ŚSO), obszarami o podwyższonej naturalnej promieniotwórczości skał, obszarami o możliwej migracji pierwotnego wodoru z płaszcza poprzez głębokie rozłamy (strefa Niemczy), obszarami o możliwej generacji wodoru wskutek metamorfizmu pokładów węgla kamiennego, w które intrudowały skały magmowe (niecka śródsu-

decka) oraz obszarami, w których w otoczeniu krystalicznych, kwaśnych skał bogatych w żelazo (np. masyw strzeleński) może zachodzić hydroliza wody.

Rozczłonkowany tektonicznie ofiolit środkowosudecki (ŚSO) jest najpełniejszym i najlepiej zachowanym kompleksem ofiolitowym środkowoeuropejskiego pasma waryscyjskiego (Kryza, Pin, 2010). Składa się on z kilku masywów: Śleży na NE, Braszowic na SE oraz Szklar i Nowej Rudy na południe od metamorficznego kompleksu sowiogórskiego (MKS; Cymerman, 2010, 2017). Analiza danych geofizycznych potwierdza podścielanie wschodniej części MKS przez skały maficzne i ultramaficzne ŚSO, które znajdują się na głębokości od 5 do 12 km (Znosko, 1981). Z tego względu wydaje się, że opisywany obszar może być szczególnie obiecujący, jeśli chodzi o występowanie w nim wodoru. Podstawowym argumentem przemawiającym za tym twierdzeniem jest fakt, że średni gradient temperatury w MKS mieści się w przedziale 2–2,5°C/100 m (Bruszevska, 2000). Prowadzi to do wniosku, że na głębo-



Ryc. 2. Potencjalne obszary występowania wodoru w bloku dolnośląskim
Fig. 2. Potential areas of natural hydrogen occurrence in the Lower Silesian Block

kości, na której są skały ŚSO, temperatura wynosi od 100 do 300°C, a to według McCollom, Bach (2009) służy najbardziej intensywnemu uwalnianiu się wodoru w procesie serpentynizacji perydotytów. Możliwymi drogami krążenia fluidów zawierających H₂, wyprodukowanymi w opisanej strefie ŚSO, mogą być regionalne uskoki wyznaczające granice MKS, na przykład: uskok Gogołowa, będący fragmentem uskoku Szczawienko–Łagiewniki (Cymerman, 2010), lokalne uskoki strefy Niemczy, uskoki zrębu Braszowic czy też uskoki stanowiące południową i południowo-zachodnią granicę MKS.

Ofiolity środkowosudeckie (Wojtulek i in., 2021), odsłaniające się na terenie bloku dolnośląskiego, są podobne do innych kompleksów ofiolitów, w których udokumentowano wypływy gazu zawierające znaczące ilości wodoru (patrz Truche i in., 2024). W związku z tym można przypuszczać, że w przeszłości geologicznej środkowosudeckie ofiolity mogły być skałami macierzystymi dla wodoru. Skład mineralny serpentynitów ŚSO sugeruje, że ich protolitami mogły być takie skały, jak harzburgit lub dunit (Dubieńska, Gunia, 1997), które biorą udział w generowaniu wodoru podczas procesów serpentynizacji – McCollom i Bach (2009) użyli np. harzburgitu do oszacowania warunków termodynamicznych generowania wodoru podczas serpentynizacji. Wyraźne podobieństwo skał ŚSO do znanych ofiolitów, w których udokumentowano ekshalacje wolnego wodoru (Neal, Stanger, 1983; Abrajano i in., 1990; Hosgormez i in., 2008; Truche i in., 2024) potwierdza też fakt, że we wszystkich wymienionych kompleksach skał występują mineralizacja chromitowa oraz stopy metali rodzimych.

Obecność w serpentynitach takich faz mineralnych, jak talk i tremolit (Dubieńska, Gunia, 1997; Wojtulek i in., 2016, 2017, 2021), sugeruje, że temperatura serpentynizacji skał ultramaficznych ŚSO wynosiła ok. 400°C, co według podstaw teoretycznych mogło powodować generowanie 75 mmol wodoru/kg skały (McCollom, Bach, 2009). Jest to ilość czterokrotnie mniejsza od maksymalnej ilości wodoru generowanej w temperaturze 315°C. Dodatkowo w ŚSO nie występuje brucyt, który rejestruje temperaturę metamorfizmu optymalną do produkcji wodoru podczas serpentynizacji (Wojtulek i in., 2022). Masywy serpentynitowe ŚSO zawierają różne paragenezy mineralne sugerujące maksymalne temperatury przemian metamorficznych w przedziale od ok. 350 do ponad 650°C (ryc. 3). Co wskazuje na możliwość wygenerowania około 85–65 mmol wodoru/kg skały w wyniku przemian serpentynitów Ślęży i Braszowic oraz na brak generacji wodoru we wschodniej części ŚSO.

Zakładając, że skały ultramaficzne ŚSO, które podścielały MKS, mogły ulec serpentynizacji z wydzielaniem H₂ w temperaturze ok. 375–400°C (ok. 75 mmol H₂/kg skały), głównie w strefach uskokowych na obrzeżach MKS (ok. 25 km obwodu), oraz że strefa przeobrażeń miała 1 km miąższości i szerokości, i przyjmując stosunek wody do skały równy 1, można szacować, że ilość wygenerowanego wodoru mogła wynosić na tym obszarze ok. 10,68 mln t.

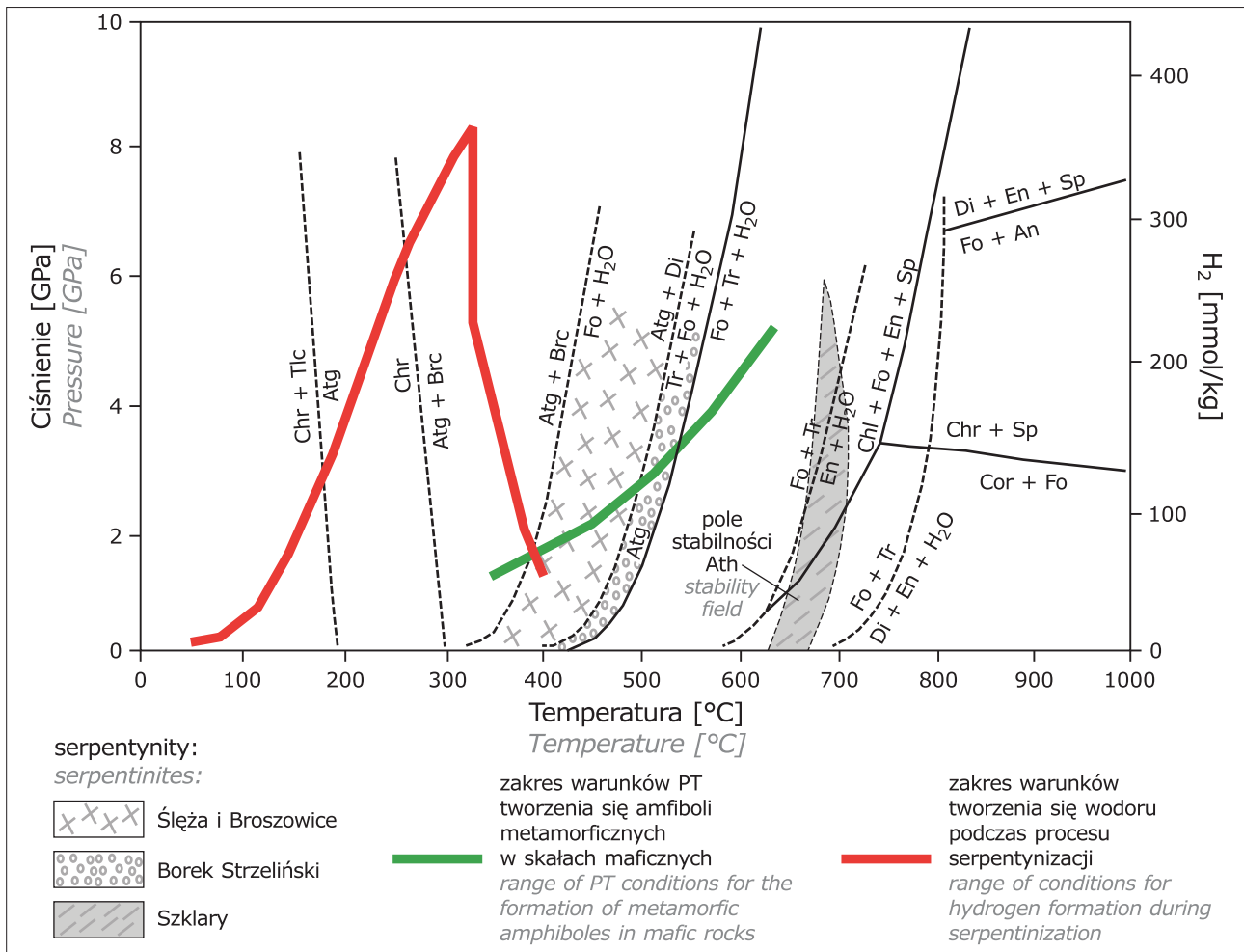
Drugim typem utworów geologicznych, z którymi mogą być związane emanacje wodoru na terenie bloku dolnośląskiego, są skały o naturalnej promieniotwórczości. W rejonach kompleksów takich skał H₂ obecny w wodach podziemnych współwystępuje często z CO₂ oraz ²²²Rn (Lefeuvre i in., 2021). Toteż zawartość ²²²Rn i CO₂ w wypływach wód podziemnych w Przerzeczynie-Zdroju (Walencik i in.,

2010), z masywu Ślęży (Przylibski i in., 2008), w Szczawnie-Zdroju (Przylibski i in., 2001; Kozłowska i in., 2010) oraz Jedlinie-Zdroju (Pachocki i in., 2009; Kozłowska i in., 2010), w proporcjach podobnych do opisanych przez (Lefeuvre i in., 2021), może wskazywać na prawdopodobne występowanie H₂ w tych rejonach.

W Sudetach miejsca, w których naturalny wodór mógł być wytworzony na skutek podwyższonej promieniotwórczości skał, wyznaczają przejawy mineralizacji pierwiastkami promieniotwórczymi, zwłaszcza uranem. Prawdopodobnymi rejonami, w których na obszarze bloku dolnośląskiego może występować H₂ pochodzący z naturalnej promieniotwórczości skał, są w związku z tym rejon Świeradowa-Zdroju (metamorficzny kompleks izerski) oraz Łądko-Zdroju (metamorficzny kompleks śnieżnicki).

Rejon Świeradowa-Zdroju należy do bloku karkonosko-izerskiego (Cymerman, 2010), składającego się z różnych odmian paleozoicznych granitów i gnejsów izerskich (jednostki geologiczne Świeradowa-Zdroju i Leśnej) oraz z czterech równoleżnikowych pasm łupkowych (Szklarskiej Poręby, Starej Kamienicy, Mirska i Złotnik Lubańskich; Malczewski i in., 2005). Największy potencjał do generowania wodoru w procesie radiolizy wody na terenie bloku izerskiego mają gnejsy laminowane, grejzeny oraz gnejsy smużyste. Aktywność ²²⁶Ra (szereg ²³⁸U) w tych skałach wynosi odpowiednio 73,6 Bqkg⁻¹; 64,4 Bqkg⁻¹ i 60,1 Bqkg⁻¹ (Malczewski i in., 2005). Aktywność promieniotwórcza gnejsów laminowanych dwukrotnie przekracza średnią aktywność skał skorupy kontynentalnej, czyli 36 Bqkg⁻¹ (Eisenbud, Gesell, 1997). Co więcej, aktywność promieniotwórcza ⁴⁰K, jaką zanotowano w gnejsach laminowanych, wynosi 1256 Bqkg⁻¹ i tym samym jest większa niż średnia aktywność promieniotwórcza ⁴⁰K skorupy kontynentalnej, która wynosi 850 Bqkg⁻¹ (Eisenbud, Gesell, 1997). Koncentracja ²³⁸U, potasu K oraz ²³²Th w gnejsach laminowanych, obliczona według Malczewskiego i in. (2005), wynosi odpowiednio 5,92 ppm, 4,41% oraz 11,31 ppm. Zawartość uranu w gnejsach laminowanych jest zatem ponad dwa razy większa niż średnia koncentracja tego radionuklidu (2,8 ppm) przedstawiona przez Van Schums (1995). Dodatkową przesłanką, przemawiającą za generowaniem wodoru w rejonie Świeradowa-Zdroju, jest występowanie wód podziemnych o podobnej zawartości ²²²Rn i CO₂ (Przylibski, Żebrowski, 1996) jak w przypadku opisanym przez Lefeuvre i in. (2021).

Drugim potencjalnym obszarem występowania H₂ na terenie bloku dolnośląskiego jest kopuła orlicko-śnieżnicka (Cymerman, 1997), w której wyróżnia się skały serii strońskiej (łupki łyszczkowe, marmury, amfibolity, łupki amfibolitowe, kwarcyty), gnejsy gierałtowskie i gnejsy śnieżnickie. We wschodniej części tej kopuły rozpoznano kilka wystąpień mineralizacji uranowej, w tym o znaczeniu złożowym, które były w przeszłości eksploatowane. Dotyczy to na przykład złoża U-CaF₂ w Kletnie czy złoża Javornik w Czechach tuż przy granicy państwa (Nieć, 2009). Zawartość uranu w gnejsach gierałtowskich i w skałach serii strońskiej wynosi 5 g/t, w gnejsach śnieżnickich jest zaś większa i miejscami przekracza 11 g/t (Przeniosło, 1970). Na tym obszarze występują bazalty związane z aktywnością wulkaniczną z przełomu paleogenu i neogenu (Pańczyk i in., 2022), które również mogą brać udział w generowaniu wodoru w procesie serpentynizacji (McCollom, Bach, 2009). Kolejną przesłanką potencjalnego występowania H₂



Ryc. 3. Zakresy ciśnienia i temperatury metamorfizmu skał ultramaficznych i maficznych ofiolitu środkowosudeckiego na podstawie występowania faz metamorficznych (dane wg Wojtulka i in., 2022). Diagram opracowano na podstawie diagramu systemu CMASH dla skał ultramaficznych Evansa (1977), pole stabilności antofyllitu na podstawie Berman i in. (1986). Zielona linia pokazuje wyniki obliczeń termodynamicznych dla amfiboli na podstawie procedury Zenk i Schulz (2004). Czerwona linia wskazuje produktywność generowania wodoru w funkcji temperatury wg McCollom i Bach (2009)

Fig. 3. Pressure and temperature ranges of metamorphism of ultramafic and mafic rocks of the Central Sudetic ophiolite based on the occurrence of metamorphic phases, after Wojtulka et al. (2022), on the basis of equilibria in the CMASH ultrabasic system after Evans (1977), and the anthophyllite field after Berman et al. (1986). Green line shows results obtained from geothermobarometry after Zenk and Schulz (2004). Red line shows productivity of hydrogen generation according to changing temperature conditions based on McCollom and Bach (2009)

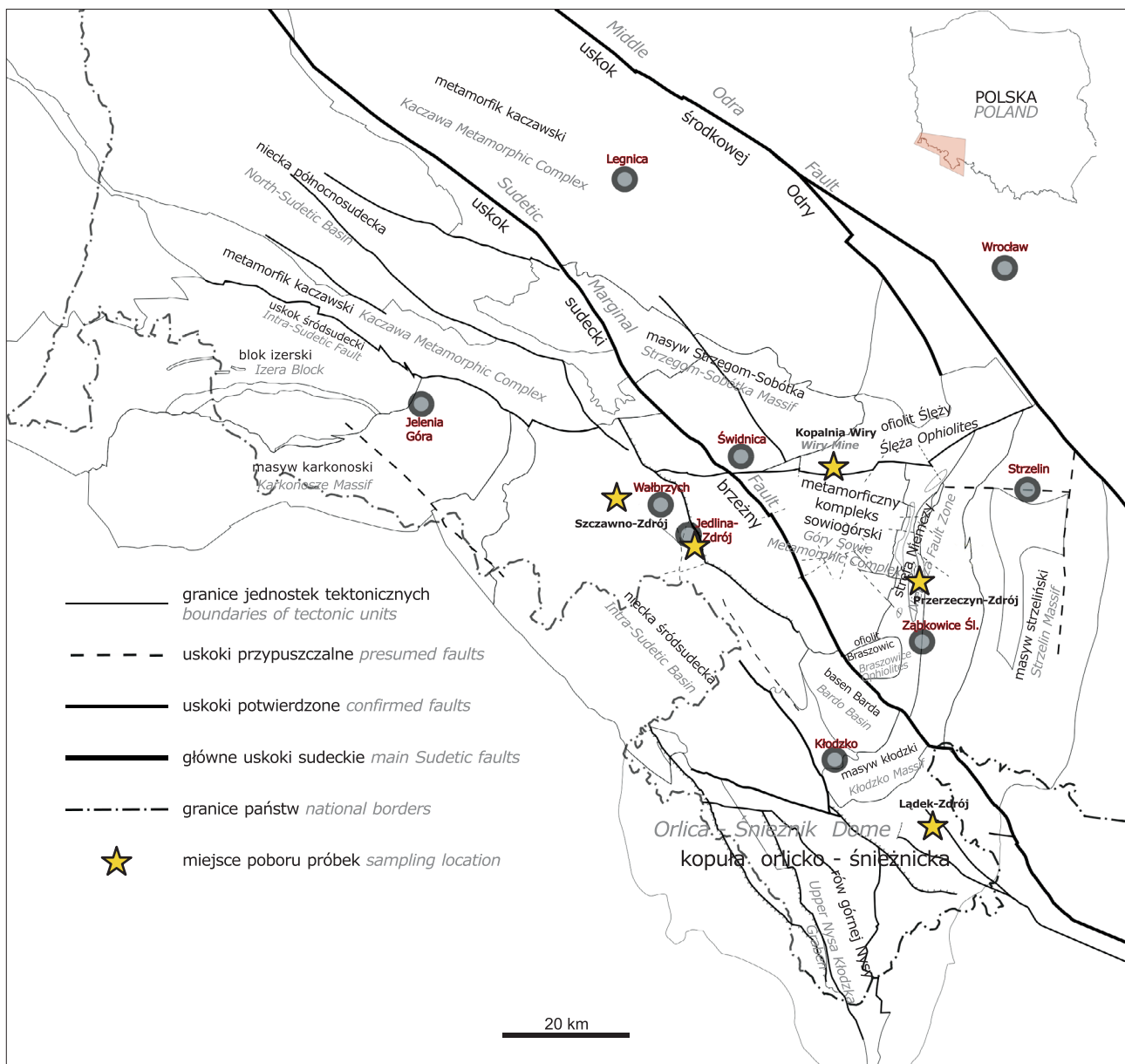
w obszarze kopuły orlicko-śnieżnickiej jest obecność systemu głębokiego krążenia termalnych wód podziemnych. Szacuje się, że głębokość formowania się tych wód wynosi około 2000–2500 m p.p.t. Naturalnymi ścieżkami ich wypływu mogą być duże strefy dyslokacyjne o kierunkach NW-SE oraz poprzeczny do nich uskoki Łądko-Zdroju (Przylibski, Żebrowski, 1999), określane także jako uskoki Łądko-Zdroju–Bielic (Cymerman, 1997). Co więcej, wody te są przesycone krzemianami magnezu, najprawdopodobniej pochodzącymi z wietrzenia bazaltów zawierających pirokseny, amfibole oraz oliwiny (Kielczawa, 2013).

WSTĘPNE POSZUKIWANIA GEOLOGICZNEGO WODORU NA TERENIE BLOKU DOLNOŚLĄSKIEGO

Z uwagi na to, że obszar bloku dolnośląskiego oferuje możliwość studiów nad ewentualnym występowaniem wodoru związanego z kompleksami skał krystalicznych,

w ostatnich latach sukcesywnie wykonywano opróbowanie wybranych wypływów wód podziemnych w celu zbadania, czy towarzyszą im emanacje wodoru. Badania te przeprowadzono za pomocą detektora gazowego *Micro IV firmy GfG smart GasDetection Technologies*, wyposażonego w sondę teleskopową. Detektor ten umożliwia pomiary koncentracji wodoru w próbkach gazowych w zakresie od 1 do 2000 ppm. W wyrobiskach podziemnych pomiarów dokonywano w pobliżu wypływów wód podziemnych pod stropem wyrobiska, gdzie mogło dojść do akumulacji wodoru. W ujęciach wód mierzono zawartość wodoru bezpośrednio w atmosferze przy ujęciu, jak również pobierano wodę z ujęcia do naczynia o pojemności około 1 litra, jednak napełniano je tylko do 2/3, pozostawiając 1/3 objętości naczynia wypełnioną atmosferą, zamykano naczynie, energicznie nim wstrząsano, a następnie dokonywano pomiaru zawartości wodoru w atmosferze naczynia tuż po jego otwarciu. Pomiary te wykonano (ryc. 4):

1) wokół metamorficznego kompleksu sowiogórskiego:



Ryc. 4. Miejsca poboru próbek gazu z wypływów wód podziemnych z kompleksów skał krystalicznych bloku dolnośląskiego
 Fig. 4. Gas sampling sites from groundwater outflows from crystalline rock complexes in the Lower Silesian Block

- ❑ w podziemnej kopalni magnezytu w Wirach – na różnych poziomach kopalni opróbowano wypływy wód z ofiolitu środkowosudeckiego;
- ❑ w uzdrowisku Szczawno-Zdrój (synklinorium śródsudeckie) opróbowano wody źródeł *Mieszko*, *Dąbrówka*, *Marta* i *Młynarz*;
- ❑ w uzdrowisku Jedlina-Zdrój (synklinorium śródsudeckie) zbadano wody źródła *Charlotta* oraz ujęcia J-300;
- ❑ w Przerzeczynie-Zdroju (blok przedsudecki) próbkę wody pobrano do badań w miejscu odprowadzania wód z samowypływu do pobliskiego ciekę wodnego;

2) we wschodniej części kopuły orlicko-śnieżnickiej, na terenie jednostki Trojaka (Cymerman, 1997), w ujęciach wód podziemnych w Łądku-Zdroju ze źródeł *Chrobry*, *Dąbrówka*, *Jerzy*, *Składowska-Curie*, *Wojciech* oraz z ujęcia L-2.

W żadnym z badanych wypływów wód podziemnych nie stwierdzono obecności wodoru.

PODSUMOWANIE

W sytuacji, gdy w gospodarce panuje trend do odchodzenia od paliw kopalnych i zastępowania ich bardziej ekologicznymi źródłami energii, istotnym elementem jej nowego miksu może się stać wodór jako gaz nie generujący efektu cieplarnianego. W celu skrócenia łańcucha dostaw wodoru oraz zwiększenia podaży tego surowca warto zwrócić uwagę na możliwości pozyskiwania go z naturalnych zasobów geologicznych.

Biały wodór może być wytwarzany w wyniku wielu różnych procesów geologicznych, np.: serpentynizacji, radiolizy wody, metamorfizmu termicznego pokładów węgla, redukcji wody przy udziale minerałów bogatych w Fe^{2+} oraz migracji wodoru z płaszczą Ziemi przez głębokie rozłamy i uskoki.

W Polsce obiecującym obszarem poszukiwania nagromadzeń wodoru jest blok dolnośląski, ponieważ w historii tej jednostki tektonicznej zachodziły procesy geologiczne

prowadzące do generowania wodoru i występują rejonu, które charakteryzują się warunkami geologicznymi podobnymi do miejsc, w których na świecie udokumentowano wystąpienia wodoru. Jednym z takich obiecujących rejonów jest metamorficzny kompleks sowiogórski (MKS) wraz ze stowarzyszonym z nim ofiolitowym kompleksem śródsudeckim. Skład mineralny ofiolitów sugeruje jednak, że w przeszłości geologicznej mogły one wygenerować jedynie niewielką ilość wolnego wodoru, głównie w rejonach o niższej temperaturze metamorfizmu regionalnego lub metamorfizmu dna morskiego. Dane geofizyczne i geotermalne wskazują natomiast, że korzystne warunki do generowania wodoru w procesie serpentynizacji mogły panować w skałach ofiolitowego kompleksu śródsudeckiego, w części podścielającej MKS. Kolejnymi obszarami bloku dolnośląskiego, w których mógł być generowany wodór, są rejonu o podwyższonej aktywności pierwiastków promieniotwórczych w kompleksach metamorficznych, np. w rejonie Świeradowa-Zdroju w Górach Izerskich oraz Łądko-Zdroju w Górach Złoty. Warto również zbadać pod tym kątem obszary, które nie zostały opisane w niniejszym artykule, ale także mogła w nich zachodzić generacja naturalnego wodoru. Należą do nich między innymi: strefa uskoku Niemczy, masywy granitoidowe Dolnego Śląska oraz złoża węgla kamiennego w niecce śródsudeckiej. W celu lepszej oceny możliwości występowania złóż wodoru warto byłoby także wykonać szczegółowe analizy gazów pochodzących z wód podziemnych licznych dolnośląskich uzdrowisk.

Badania nad występowaniem geologicznego wodoru związanego ze skałami krystalicznymi obszaru Sudetów zostały sfinansowane z funduszy statutowych Instytutu Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego. Autorzy dziękują Recenzentom artykułu – prof. Zbigniewowi Cymermanowi oraz dr. Krystianowi Wójcikowi (PIG-PIB) – za cenne uwagi. Badania nad geologicznym wodorem na Dolnym Śląsku zostały przeprowadzone z inspiracji dr. Wojciecha Śliwińskiego z Instytutu Nauk Geologicznych UWr, któremu Autorzy są wdzięczni za wszelkie dyskusje na ten temat.

LITERATURA

- ABRAJANO T.A., STURCHIO N.C., KENNEDY B.M., LYON G.L., MUEHLENBACHS K., BOHLKE J.K. 1990 – Geochemistry of reduced gas related to serpentinization of the Zambales ophiolite, Philippines. *Appl. Geochem.* 5: 625–630.
- ATKINSON C., MATCHETTE-DOWNES C., GARCIA-CURIEL S. 2022 – Natural hydrogen in the Monzon-I well, Ebro basin, northern Spain. *Geologues, Geosci. Soc.*, 12: 96–105.
- BACH W., FRÜH-GREEN G. 2010 – Alteration of the Oceanic Lithosphere and Implications of Seafloor Processes. *Elements*, 6 (3): 173–178.
- BASHTA K., GORBACHEV V., SHAKHTORINA L. 1991 – Zadachi i pervye rezul'taty bureniya Ural'skoy sverkhglubokoy skvazhiny. *Sovetskaya Geologiya*, 58: 51–63.
- BOHDANOWICZ C. 1934 – Natural gas occurrence in Russia (U.S.S.R.). *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, 18 (6): 750–760.
- BRIERE D., JERZYKIEWICZ T., ŚLIWIŃSKI W. 2016 – On generating a Geological Model for Hydrogen Gas in the Southern Taoudeni Megabasin (Bourakébougou area, Mali). *Search and Discovery Article #42041 BRUSZEWSKA B.* 2000 – Warunki geotermiczne Dolnego Śląska. *Prz. Geol.*, 48 (7): 2000.
- CHMIELNIAK T. 2021 – Wodór w energetyce. *Academia – magazyn Polskiej Akademii Nauk*, 1 (65): 72–78.
- CONRAD R. 1996 – Soil microorganisms as controllers of atmospheric trace gases (H₂, CO, CH₄, OCS, N₂O, and NO). *Microbiol. Rev.*, 60: 609–640.
- CONRAD R., SEILER W. 1980 – Contribution of hydrogen production by biological nitrogen fixation to the global hydrogen budget. *J. Geophys. Res.*, 85: 5493.
- COVENEY R.M.JR., GOEBEL E.D., ZELLER E.J., DRESCHHOFF G.A.M., ANGINO E.E. 1987 – Serpentinization and the origin of hydrogen gas in Kansas. *Am. Assoc. Pet. Geol., Bull.*, 71(1): 39–48.
- CYMERMAN Z. 1997 – Structure, kinematics and evolution of the Orlica-Śnieżnik Dome. *Sudetes. Pr. Państw. Inst. Geol.*, 156: 5–120.
- CYMERMAN Z. 2010 – Tectonic Map of the Sudetes and Fore-Sudetic Block 1:200 000 2nd edition. *Państw. Inst. Geol.*
- CYMERMAN Z. 2017 – Skorupa oceaniczna i ofiolity w Sudetach Środkowych w świetle rozważań tektonicznych. *Prz. Geol.*, 65 (12): 1540–1547.
- DEPOWSKI S. 1966 – Wodór w gazach ziemnych Niżu Polskiego w świetle ogólnych warunków występowania wolnego wodoru. *Kwart. Geol.*, 10 (1): 194–202.
- DEVILLE E., PRINZHOFER A. 2016 – The origin of N₂-H₂-CH₄-rich natural gas seepages in ophiolitic context: a major and noble gases study of fluid seepages in New Caledonia. *Chem. Geol.*, 440: 139–147.
- DONZÉ F.V., TRUCHE L., NAMIN P.S., LEFEUVRE N., BAZARKINA E.F. 2020 – Migration of natural hydrogen from deep-seated sources in the Sao Francisco Basin, Brazil. *Geosciences*, 10: 346.
- DUBIŃSKA E., GUNIA P. 1997 – The Sudetic ophiolite: current view on its geodynamics model. *Geol. Quart.*, 41 (1): 1–20.
- EISENBUD M., GESELL T. 1997 – Environmental radioactivity from natural, industrial, and military sources. *San Diego. Academic Press: 134–200.*
- ETIOPE G., SCHOELL M., HOSGÖRMEZ H. 2011 – Abiotic methane flux from the Chimaera seep and Tekirova ophiolites (Turkey): understanding gas exhalation from low temperature serpentinization and implications for Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 310: 96–104.
- EVANS B.W. 1977 – Metamorphism of alpine peridotite and serpentine. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 5: 397–447.
- FRERY E., LANGHI L., MAISON M., MORETTI I. 2021 – Natural hydrogen seeps identified in the North Perth Basin, Western Australia. *Intern. J. Hydrogen Energy*; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.023>
- FROST B.R., BEARD J.S. 2007 – On silica activity and serpentinization. *J. Petrology*, 48: 1351–1368.
- GIERSZEWSKI J., MŁYNARKIEWICZ Ł., NOWACKI T.R., DWORZECKI J. 2021 – Nuclear Power in Poland's Energy Transition. *Energies*, 14 (12): 3626.
- GREGORY S., BARNETT M., FIELD L., MIŁODOWSKI A. 2019 – Subsurface microbial hydrogen cycling: natural occurrence and implications for industry. *Microorganisms*, 7: 53.
- GRESOV A., OBZHIROV A., YATSUK A. 2010 – K voprosu vodorodnosti ugol'nykh basseynov Dal'nego Vostoka. *Vestnik Kraunts Nauki o Zemle*, 1: 19–32.
- GUÉLARD J., BEAUMONT V., ROUCHON V., GUYOT F., PILLOT D., JÉZÉQUEL D., ADER M., NEWELL K.D., DEVILLE E. 2017 – Natural H₂ in Kansas: Deep or shallow origin? *Geochem. Geophys. Geosys.*, 18 (5): 1841–1865.
- GUNIA P. 1997 – Petrologia skał ultrazasadowych bloku sowiogórskiego. *Acta Univ. Wratsils., Pr. Geol.-Mineral.*, 65: 1–78.
- HALAS P., DUPUY A., FRANCESCHI M., BORDMANN V., FLEURY J.M., DUCLERC D. 2021 – Hydrogen gas in circular depressions in South Gironde, France: Flux, stock, or artefact? *Appl. Geochem.*, 127: 104928.
- HAMILL W.H. 1969 – A model for the radiolysis of water. *J. Phys. Chem.*, 73 (5): 1341–1347.
- HANDA E. 2023 – Hidden Hydrogen. Does Earth hold vast stores of a renewable, carbon-free fuel? *Science*, 379: 6633.
- HOFFMANN B.A. 1992 – Isolated reduction phenomenon in red beds: A result of porewater radiolysis. [W:] Y.K. Kharaka, A.S. Maestlin (red.), *Water-Rock Interaction*, t. 5. A.A. Balkema, Brookfield: 503–506.
- HOSGÖRMEZ H., ETIOPE G., YALÇIN 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*, 4: 263–273. <https://hydroma.ca>
- <https://transformacja2050.pl/project/1-usd-za-kg-zielonego-paliwa-wodorowego/>
- <https://www.pv-magazine.com/2022/02/02/natural-hydrogen-exploration-boom-snaps-up-one-third-of-south-australia/>
- <https://www.weforum.org/agenda/2023/09/white-hydrogen-deposit-france>
- <https://www.mining.com/hydrogen-jacuzzi-discovered-at-underground-chromite-mine-in-albania/>
- KIĘLCZAWA B. 2013 – Charakterystyka hydrochemiczna wód termalnych Łądko-Zdroju. *Tech. Poszukiwań Geol.*, 52 (2): 105–116.
- KOZŁOWSKA B., WALENCIK A., DORDA J., ZIPPER W. 2010 – Radon in groundwaters and dose estimation for inhabitants in Spas of the Sudety Mountain area, Poland. *Applied Radiation and Isotopes*, 68: 854–857.

- KRYZA R., PIN C. 2010 – The Central-Sudetic ophiolites (SW Poland): Petrogenetic issues, geochronology and paleotectonic implications. *Gondwana Res.*, 17: 292–305.
- LARIN N.V., ZGONNIK V., RODINA S., DEVILLE E., PRINZHOFER A., LARIN V.N. 2015 – Natural molecular hydrogen seepage associated with surficial, rounded depressions on the European craton in Russia. *Nat. Resour. Res.*, 24: 369–383.
- LEFEUVRE N., TRUCHE L., DONZÉ F.-V., DUCOUX M., BARRÉ G., FAKOURY R.-A., CALASSOU S., GAUCHER E.C. 2021 – Native H₂ exploration in the western Pyrenean foothills. *Geochem., Geophys., Geosys.*, 22: e2021GC009917. <https://doi.org/10.1029/2021GC009917>
- LEJDA K., SIEDLECKA S. 2014 – Wodór jako proekologiczne źródło energii w aplikacjach do pojazdów samochodowych. *Logistyka*, 6: 190–200.
- MAIGA O., DEVILLE E., LAVAL J., PRINZHOFER A., DIALLO A.B. 2023 – Characterization of the spontaneously recharging natural hydrogen reservoirs of Bourakébougou in Mali. *Scientific Rep.*, 13: 11876; <https://doi.org/10.1038/s41598-023-38977-y>
- MALCZEWski D., SITAREK A., ŻABA J., DORDA J. 2005 – Promieniotwórczość naturalna wybranych skał krystalicznych bloku izerskiego. *Prz. Geol.*, 53 (3): 237–244.
- MARCINIEC P., WÓJCIK A. 2007 – Głogoczów IG 1. Informacje o objawach węglowodorów w czasie wiercenia oraz wynikach prób złożowych i badań poziomów wodonośnych. *Profile Głęb. Otw. Wiert.*, 115: 35–41.
- McCOLLUM T.M., BACH W. 2009 – Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73: 856–875.
- MILESI V., PRINZHOFER A., GUYOT F., BENEDETTI M., RODRIGUES R. 2016 – Contribution of siderite – water interaction for the unconventional generation of hydrocarbon gases in the Solimoes basin, north-west Brazil. *Marine and Petroleum Geol.*, 71: 168–182.
- MILKOV A.V. 2022 – Molecular hydrogen in surface and subsurface natural gases: Abundance, origins and ideas for deliberate exploration. *Earth-Science Rev.* 230 (2022): 104063.
- MORETTI I., GEYMOND U., PASQUET G., AIMAR L., RABAUTE A. 2022 – Natural hydrogen emanations in Namibia: Field acquisition and vegetation indexes from multispectral satellite image analysis. *Intern. J. Hydrogen Energy*, 47 (84): 35541–35946.
- MORITA R.Y. 1999 – Is H₂ the universal energy source for long-term survival? *Microb. Ecol.*, 38: 307–320.
- NANDI R., SENGUPTA S. 1998 – Microbial production of hydrogen: an overview. *Crit. Rev. Microbiol.*, 24: 61–84.
- NEAL C., STANGER G. 1983 – Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 66: 315–320.
- NEALSON K.H., INAGAKI F., TAKAI K. 2005 – Hydrogen-driven subsurface lithoautotrophic microbial ecosystems (SLiMEs): do they exist and why should we care? *Trends Microbiol.*, 13: 405–410.
- NEWELL K.D., DOVETON J.H., MERRIAM D.F., SHERWOOD LOLLAR B., WAGGONER W.M., MAGNUSON L.M. 2007 – H₂-rich and hydrocarbon gas recovered in a deep Precambrian well in Northeastern Kansas. *Nat. Resour. Res.*, 16: 277–292.
- NIEĆ M. 2009 – Występowanie rud uranu i perspektywy ich poszukiwań w Polsce. *Polit. Energet.*, 12: 435–451.
- PACHOCKI K.A., WIEPRZOWSKI K., BEKAS M., RÓŻYCKI Z., 2009 – Występowanie radonu ²²²Rn w wodach leczniczych. *Rocz. PZH*, 60 (2): 129–136.
- PAŃCZYK M., NAWROCKI J., ALEKSANDROWSKI P., PRZYBYLSKI B. 2022 – Three age ranges of Cenozoic basaltic rocks from Lower Silesia (SW Poland) based on ⁴⁰Ar/³⁹Ar step-heating data. *Intern. J. Earth Sci.*, 112 (2): 725–740.
- PASKA J., SURMA T. 2013 – Polityka energetyczna Polski na tle polityki energetycznej Unii Europejskiej. *Polit. Energet.*, 16 (4): 7–19.
- PICHÉ-CHOQUETTE S., KHDHIRI M., CONSTANT P. 2018 – Dose-response relationships between environmentally-relevant H₂ concentrations and the biological sinks of H₂, CH₄ and CO in soil. *Soil Biol. Biochem.*, 123: 190–199.
- PRINZHOFER A., TAHARA CISSÉ C.S., DIALLO A.B. 2018 – Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakébougou (Mali). *Int. J. Hydrog. Energy*, 43: 19315–19326.
- PRZENIOSŁO S. 1970 – Geochemia uranu w aluwjach wschodniej części obszaru metamorfiku Łądku i Śnieżnika Kłodzkiego. *Biul. Inst. Geol.*, 224: 205–298.
- PRZYLIBSKI T.A., ŻEBROWSKI A. 1996 – Origin of radon in medicinal waters of Świeradów-Zdrój. *Nukleonika*, 41 (4): 109–116.
- PRZYLIBSKI T.A., ŻEBROWSKI A. 1999 – Origin of radon in medicinal waters of Łądek Zdrój (Sudety Mountains, SW Poland). *J. Environm. Radioac.*, 46: 121–129.
- PRZYLIBSKI T.A., MROCZKOWSKI K., ŻEBROWSKI A., FILBIER P. 2001 – Radon²²² in medicinal groundwaters of Szczawno-Zdrój (Sudety Mountains, SW Poland). *Environmental Geol.*, 40 (4–5): 429–439.
- PRZYLIBSKI T.A., FIJAŁKOWSKA L., BIELECKA A. 2008 – Potencjalne lecznicze wody radonowe Masywu Ślęży. *Prz. Geol.*, 56 (8/2), 763–771.
- PUTTAIAH G., DRENNEN T.A., BRUNETTI S.C., TAYLOR C.M. 2012 – Conversion of a Gasoline Internal Combustion Engine to a Hydrogen Engine. 2012 ASEE Annual Conference & Exposition, San Antonio, Texas, 25.346.1–25.346.18.
- SHEVCHENKO I., SILKIN S. 2015 – Izuchenie raspredeleniya kontsentratsy vodoroda v osadochnom chekhle yugo-zapadnoy chasti Volgo-Ural'skoy neftegazonosnoy provintsii. *Ekspozitsiya Neft' Gaz*: 49–51.
- SIEKIERSKI M., MAJEWSKA K., MROCZKOWSKA-SZERSZEŃ M. 2023a – Metody efektywnego i bezpiecznego magazynowania wodoru jako warunek powszechnego jego wykorzystania w transporcie i energetyce. *Nafta-Gaz* 2023, 2: 114–130.
- SIEKIERSKI M., RYŚ P., WIECZOREK A. 2023b – Pozyskiwanie energii – technologie wodorowe. Wodór z biomasy i odpadów. *Mazowsze Studia Regionalne*, 44: 47–62.
- SPINKS J.W.T., WOODS R.J. 1990 – An Introduction to Radiation Chemistry. John Wiley, New York: 574.
- STEVENS T.O., MCKINLEY J.P. 2000 – Abiotic controls on H₂ production from basalts – water reactions and implications for aquifer biogeochemistry. *Environmental Science & Technology*, 34 (5): 826–831.
- TRUCHE L., BAZARKINA E.F. 2019 – Natural Hydrogen the fuel of the 21st century, E3S Web of Conferences, 98: 03006.
- TRUCHE L., DONZE F.V., GOSKOLLI E., MUCEKU B., LOISY C., MONNIN C., DUTOIT H., CERPEI A. 2024 – A deep reservoir for hydrogen drives intense degassing in the Bulqizë. *Science*, 383 (6683): 618–621.
- VACQUAND C., DEVILLE E., BEAUMONT V., GUYOT F., SISSMANN O., PILLOT D., ARCILLA C., PRINZHOFER A. 2018 – Reduced gas seepages in ophiolitic complexes: evidences for multiple origins of the H₂-CH₄-N₂ gas mixtures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 223: 437–461.
- VAN SCHMUS W.R. 1995 – Natural radioactivity of the crust and mantle. [W:] T.J. Ahrens (red.), *Global Earth Physics*. American Geophysical Union: 283–291.
- WALENCIK A., KOZŁOWSKA B., PRZYLIBSKI T.A., DORDA J., ZIPPER W. 2010 – Natural radioactivity of groundwater from the Przerzeczyn-Zdrój Spa. *Nukleonika*, 55 (2): 169–175.
- WALEŃCZAK Z. 1984 – Radioliza wody – niedoceniony czynnik geologiczny. *Kwart. Geol.*, 28 (3/4): 717–734.
- WOJTULEK P.M., PUZIEWICZ J., NTAFLS T., BUKAŁA M. 2016 – Podiform chromitites from the Variscan ophiolite serpentinites of Lower Silesia (SW Poland) – petrologic and tectonic settings implications. *Geol. Quart.*, 60 (1): 56–66.
- WOJTULEK P.M., PUZIEWICZ J., NTAFLS T. 2017 – MORB melt metasomatism and deserpentinization in the peridotitic member of Variscan ophiolite: an example of the Braszowice-Brzeźnica serpentinites (SW Poland). *J. Geosciences*, 62: 147–164.
- WOJTULEK P.M., SCHULZ B., KLEMD R., GIL G., DAJEK M., DELURA K. 2022 – The Central-Sudetic ophiolites – Remnants of the SSZ-type Devonian oceanic lithosphere in the European part of the Variscan Orogen. *Gondwana Res.*, 105: 343–365.
- ZENK M., SCHULZ B. 2004 – Zoned Ca-amphiboles and related P-T evolution in metabasites from the classical Barrovian metamorphic zones in Scotland. *Mineral Mag.*, 68 (5): 769–786.
- ZGONNIK V. 2020 – The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review. *Earth-Science Rev.*, 203: 103140.
- ZGONNIK V., BEAUMONT V., DEVILLE E., LARIN N., PILLOT D., FARRELL K.M. 2015 – Evidence for natural molecular hydrogen seepage associated with Carolina bays (surficial, ovoid depressions on the Atlantic Coastal Plain, Province of the USA). *Prog. Earth Planet Sci.*, 2 (31): 1–15.
- ZNOSKO J. 1981 – The problem of the oceanic crust and of ophiolites in the Sudetes. *Bull. Polish Acad. Sci., Earth Sci.*, 29 (3): 185–197.
- ŻELAŻNIEWICZ A., ALEKSANDROWSKI P., BUŁA Z., KARKOWSKI P.H., KONON A., OSZCZYPKO N., ŚLĄCZKA A., ŻABA J., ŻYTKO K. 2011 – Regionalizacja tektoniczna Polski. Komitet Nauk Geologicznych PAN, Wrocław.
- ŻYTKO K. 2006 – Brzegi Dolne IG 1. *Profile Głęb. Otw. Wiert.*, 107.

Praca wpłynęła do redakcji 12.04.2024 r.
Akceptowano do druku 5.09.2024 r.