

**Юрій ХОХА, Олександр ЛЮБЧАК, Мирослава ЯКОВЕНКО**

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів,  
e-mail: igggk@mail.lviv.ua

## **ЕНЕРГІЯ ГІББСА УТВОРЕННЯ КОМПОНЕНТІВ ПРИРОДНОГО ГАЗУ В ОСАДОВИХ ТОВЩАХ**

Розглянуто основні способи розрахунку складу геохімічних систем, які знаходяться в стані термодинамічної рівноваги. Показано, що основою для таких розрахунків є визначення енергії Гіббса кожного із компонентів системи за заданих температур і тиску. Проведено аналіз способів визначення енергій Гіббса за стандартного тиску та в умовах, які реалізуються в межах осадової товщі. Відібрано рівняння стану для індивідуальних компонентів природного газу та розраховано їхні енергії Гіббса для теплових потоків у межах 40–100 мВт/м<sup>2</sup> та глибин 0–20 км. Показано, що в діапазоні 2–6 км існує ділянка стабільності для вуглеводневих та неуглеводневих компонентів природного газу.

*Ключові слова:* енергія Гіббса, тепловий потік, природний газ, осадовий шар.

**Актуальність.** Розуміння фізико-хімічних процесів, які контролюють зміни органічної речовини в межах земної кори, важливе як у геохімії загалом, так і в нафтогазовій геології зокрема. Наявність адекватної моделі, яка надає інформацію про склад гіпотетичної системи органічних та неорганічних молекул, в умовах, що можуть реалізуватися в різних ділянках земної кори, дозволяє визначитися з вагою різноспрямованих факторів, що впливають на кожну сполуку в надрах Землі. Серед цих чинників слід відзначити тиск та температуру, які здійснюють основний вплив на речовину в процесі її перетворень (Чекалюк, 1967; Tissot, Welte, 1984). Решту чинників, які змінюють хімічний потенціал сполук, такі як гравітація чи магнітне поле, залишаємо поза увагою, оскільки їхній внесок у термодинамічні функції в розглянутому діапазоні глибин є незначним. В умовах осадової товщі вагомий вплив на рівноважні концентрації компонентів природного газу також можуть мати різні види роботи, які здійснюються системою, проте, щоб їх враховувати, потрібно вводити додаткові припущення та спрощення, що, імовірно, призведе до збільшення похибки розрахунків.

Тому ми приймемо, що на склад системи впливають температура та тиск, виконується лише робота, спрямована проти дії зовнішнього тиску, а сама термодинамічна система є закритою, але не ізольованою, що допускає обмін енергією з іншими системами або зовнішнім середовищем. Таке припущення цілком прийнятне для опису геологічних об'єктів, до прикладу, флюїду або керогену в породах чи мінералах, з огляду на тривалий час їхнього перебування в однакових термобаричних умовах.

Загалом, у кожної молекули в надрах Землі є декілька шляхів перетворення, що корелюють зі зміною молекулярної маси: деструкція, що супроводжується зменшенням молекулярної маси; синтез, унаслідок якого утворюється нова сполука із більшою молекулярною масою; рекомбінація, за якої маса залишається сталою. Усі зазначені процеси відбуваються зі зміною хімічного потенціалу задіяних сполук, де хімічний потенціал кількісно характеризує здатність сполуки до хімічних або фазових перетворень та являє собою часткову похідну термодинамічних потенціалів за кількістю речовини, яка виражена в молях. Згідно з другим законом термодинаміки, термодинамічна система із плином часу прямує до стану рівноваги, який характеризується максимальним значенням ентропії. На практиці часто використовують не ентропію, а енергію Гіббса; тоді приймають, що будь-яка самовільна реакція супроводжується зменшенням цієї енергії, а в стані рівноваги її значення (для системи) є найменшим.

Таким чином, створюються передумови для визначення складу геохімічної системи, зокрема природного газу, в умовах, що реалізуються в осадовій товщі та за її межами. Базисом для такої калькуляції є три методи: максимізація ентропії, мінімізація енергії Гіббса та мінімізація енергії Гемгольца (Sanford, McBride, 1994). Утім, способи одержання інформації про склад системи в стані термодинамічної рівноваги не обмежуються мінімізаційними чи максимізаційними способами. До прикладу, для розрахунку зміни складу простих систем під впливом зовнішніх енергетичних чинників застосовується метод констант незалежних хімічних реакцій (Чекалюк, 1967; Любчак, 2009).

Окремо слід зазначити, що точні відомості про зміни в складі системи як функцію часу, тиску та температури, можна одержати вирішуючи рівняння хімічної кінетики. Проте використання кінетики для розрахунків термодинамічної рівноваги є складним завданням. Хімічна рівновага може бути обчислена майже тривіально для кількох реакцій, що відбуваються в системі, але при збільшенні кількості реакцій калькуляція стає майже неможливою. Щоб одержати точне рішення, потрібно зібрати інформацію про велику кількість реакцій і пов'язати їх із відповідними швидкостями.

Перевага методів мінімізації або максимізації термодинамічних функцій полягає в тому, що інформація про кожну сполуку системи може бути оброблена незалежно, без складних наборів реакцій апіорі; отже, необхідно вирішити лише обмежений набір рівнянь (Blecic et al., 2016; Koukkari, 2014). Крім того, метод вимагає лише знання термодинамічних функцій індивідуальних речовин, які добре відомі, а для стандартного тиску (0,1 МПа) можуть бути легко інтерпольовані або екстрапольовані.

Усі зазначені методи потребують інформації про хімічний потенціал компонентів системи для заздалегідь заданих умов – температури, тиску та вихідного співвідношення компонентів або атомів, з яких вони складаються. Щоб визначити цей потенціал при калькуляції методом мінімізації енергії Гіббса, максимізації ентропії або констант незалежних хімічних реакцій, достатньо володіти інформацією про енергію Гіббса утворення кожної зі сполук, що складають систему (Koukkari, 2014). Цей потенціал за стандартного тиску може бути розрахований квантово-хімічними методами в широкому діапазоні температур (Stull et al., 1969; Глушко, 1979).

Розрахунок суттєво ускладнюється за умов, коли тиск є більшим за стандартний. Для геохімічних систем – це закономірність, адже із зануренням углиб осадової товщі тиск зростає разом із температурою. Вплив тиску може бути врахованим для кожної ділянки земної кори окремо, спираючись на відомості про геостатичний тиск, розрахований з допомогою рівняння гідростатики, як функцію густини і сили тяжіння. Для спрощення, у роботі функція розподілу тиску за глибиною запозичена з моделі PREM (Dziewonski, Anderson, 1981).

Для визначення енергії Гіббса утворення індивідуальних сполук за значень тиску, більшого за стандартний, слід застосувати рівняння стану (EOS), яке пов'язує між собою тиск ( $P$ ), температуру ( $T$ ) та об'єм ( $V$ ). Термодинамічні функції, у свою чергу, можна визначити із параметрів EOS. До прикладу, зміна енергії Гіббса для ізотермічного процесу ( $T = \text{const}$ ):

$$\Delta G_T = \int_1^2 V dP,$$

де індекси: 1 – стандартний тиск, 2 – тиск системи. Зрозуміло, що для одержання необхідного для розрахунку повного значення зміни енергії Гіббса необхідно додати до цього інтеграла стандартну енергію Гіббса утворення сполуки. Для одержання надійного результату слід обрати рівняння стану, що надають максимально точні відомості щодо екстенсивних параметрів компонентів природного газу в умовах, які розглядаються в роботі, а також визначитися із термодинамічними константами речовини, які застосовуються у квантово-механічних розрахунках.

**Мета роботи** – визначити і табулювати значення енергій Гіббса утворення індивідуальних компонентів, що складають природний газ, для ділянок земної кори глибиною до 20 км та з тепловими потоками 40, 60, 80 і 100 мВт/м<sup>2</sup>.

**Основна частина.** Геохімік, зазвичай, зацікавлений у кількісній оцінці зміни стану речовини, яка супроводжуються збільшенням та/або зменшенням однієї чи декількох форм енергії. Ці зміни можуть бути як фізичними, так і хімічними або обома одночасно, залежно від впливу зовнішнього середовища. Як зазначалося вище, склад систем, які є в стані рівноваги, можна розрахувати, спираючись на мінімальне число експериментальних даних. Енергія Гіббса утворення речовини є мірою тієї сили, яка визначає самовільне протікання процесів та реакцій у стані рівноваги (Stull et al., 1969).

У загальній формі термохімічна енергія Гіббса ( $G$ ) виводиться так:

$$\sum_k \mu_k n_k = U + \sum_i L_i l_i - TS = H - TS \equiv G, \quad (1)$$

де  $\mu$  – хімічний потенціал;  $n$  – кількість речовини;  $U$  – внутрішня енергія системи;  $L$  – сила;  $l$  – вектор дії сили (добуток  $L \times l$  дорівнює роботі  $W$ , для простих систем зводиться лише до роботи проти зовнішнього тиску, тобто  $PdV$ );  $S$  – ентропія;  $H$  – ентальпія;  $k$  – кількість компонентів системи;  $i$  – види роботи.

Як впливає із залежності (1), абсолютні значення енергії Гіббса системи визначити неможливо, оскільки її складовою є ентальпія. Величину енергії Гіббса можна виразити лише у вигляді різниці енергій Гіббса для двох станів, один із яких слід прийняти за стандартний. У хімічній термодинаміці прийнято вважати стандартною енергією Гіббса утворення сполуки енергію, пов'язану з утворенням сполуки в стандартному стані ідеального газу,

чистої рідини або твердої фази за тиску 0,1 МПа з елементів, взятих у їхньому стандартному стані. Далі позначатимемо її  $\Delta G_f^\circ$ , де верхній індекс  $^\circ$  вказує на стандартний тиск. Для кількісного використання енергії Гіббса в хімічних перетвореннях, які відбуваються з компонентами природного газу в осадовій товщі, слід вивести вираз для оборотних процесів, які містять лише складову роботи ( $PdV$ ) та пов'язують перший ( $dE = \delta Q - PdV$ ) і другий ( $dS = \delta Q/T$ ) закони термодинаміки із урахуванням того, що  $dH = dE + d(PV)$ :

$$dG = -SdT + VdP. \quad (2)$$

Приймаємо, що процес відбувається за сталої температури ( $dT = 0$ ) та враховуємо рівняння стану ідеального газу для 1 моля речовини ( $V = RT/P$ ). Тоді із залежності (2) випливає:

$$dG = \frac{RT(dP)}{P} = RTd(\ln P). \quad (3)$$

Інтегруємо залежність (3) у межах тиску від  $P_1$  до  $P_2$ , приймаємо початковий тиск  $P_1$  рівним одиниці (стандартний тиск 1 бар або 0,1 МПа) та одержуємо залежність, яка пов'язує енергію Гіббса ідеального газу за тиску  $P - G(P)$  зі стандартною енергією Гіббса  $G^\circ$ :

$$G(P) = RT \ln \frac{P_2}{P_1} + G(P_1) = RT \ln P + G^\circ. \quad (4)$$

Для реальних газів у правій частині рівняння під логарифмом знаходиться фугітивність  $f$  – формальна функція, уведена Льюїсом, а для речовин у конденсованому стані – активність  $a$ .

У цій роботі складова енергії Гіббса утворення індивідуальної речовини за стандартного тиску та заданої температури  $T$ , позначена як  $\Delta G_f^\circ(T)$ , обиралася із результатів квантово-механічних розрахунків, детально описаних у роботах В. П. Глушка (1979), Д. Р. Сталла (Stull et al., 1969). У цих джерелах визначення  $\Delta G_f^\circ(T)$  проводилося після встановлення значень ентальпії  $\Delta H_f^\circ(T)$  та ентропії  $\Delta S_f^\circ(T)$  утворення за залежностями:

$$\Delta H_f^\circ(T) = \Delta H_f^\circ(298) + (H_T^\circ - H_{298}^\circ)(\text{сполука}) - \sum (H_T^\circ - H_{298}^\circ)(\text{елементи});$$

$$\Delta S_f^\circ(T) = S_T^\circ(\text{сполука}) - \sum S_T^\circ(\text{елементи}); \quad (5)$$

$$\Delta G_f^\circ(T) = \Delta H_f^\circ(T) - T\Delta S_f^\circ(T).$$

Зміни ентальпії вираховувалися з рівняння теплоємності (Stull et al., 1969) шляхом інтегрування, як і ентропія. Аналіз літературних відомостей засвідчив, що за стандартного тиску в межах температур, які реалізуються у всіх теплових потоках, що розглядалися, залежність енергії Гіббса утворення компонентів природного газу являла собою рівняння прямої з мінімальними середньоквадратичними відхиленнями. У табл. 1 наведено визначені нами коефіцієнти рівняння прямої ( $aT + b$ ), за якими в роботі розраховується стандартна енергія утворення компонентів природного газу. Рівняння надає надійні результати в межах температур 275–1000 К.

Щоб одержати значення енергії Гіббса утворення сполук, перелічених у табл. 1, в умовах земної кори, слід врахувати вплив тиску за температури на обраній глибині. За даними (Dziewonski, Anderson, 1981), ми вивели аналітичну залежність геостатичного тиску ( $P$ , МПа) від глибини ( $h$ , км):

$$P = 0,1 + 604,15 \left(\frac{h}{24}\right)^{1,64} \cdot e^{-0,02(h-24)}. \quad (6)$$

Т а б л и ц я 1. Коефіцієнти для розрахунку стандартної енергії Гіббса утворення компонентів природного газу за рівнянням  $\Delta G_f^\circ(T) = aT + b$ , кДж/моль

Речовина	$a$	$b$	Речовина	$a$	$b$
CO <sub>2</sub>	-0,00293	-393,572	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,30543	-116,512
H <sub>2</sub> O	0,04728	-242,689	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,40836	-141,214
H <sub>2</sub> S	-0,03473	-22,835	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,42342	-149,386
CH <sub>4</sub>	0,08870	-77,354	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,51338	-164,046
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,20251	-94,805	<i>i</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,51840	-172,001
—	—	—	<i>neo</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,55271	-182,372

Розподіл температур для кожного теплового потоку вираховувався за даними (Hasterok, Chapman, 2011). За результатами апроксимації даних для теплових потоків у діапазоні від 40 до 100 мВт/м<sup>2</sup> ми запропонували залежність температури ( $T$ , К) від глибини ( $h$ , км) та теплового потоку ( $q$ , мВт/м<sup>2</sup>):

$$T = 291,15 + h(0,355q - 3,02). \quad (7)$$

Надійність рівняння (6) обмежена глибиною 30 км, а залежності (7) – 20 км.

Розподіл тиску та температур у межах глибин 0–20 км, одержаний із використанням рівнянь (6) і (7), показано на рис. 1.

Для кожного з компонентів природного газу, наведених у табл. 1, обрано рівняння стану, яке надійно описує зв'язок між його екстенсивними властивостями на всьому діапазоні тисків та температур (див. рис. 1). Якщо межі застосування рівняння стану менші, ніж тиск та/або температура у відповідній ділянці земної кори, то ми оцінювали можливість екстраполяції рівняння стану.

Для більшої частини рівнянь стану, наведених у табл. 2, діапазони тисків та температур, для яких вони складені, відповідають глибинам 0–20 км для теплових потоків 40–100 мВт/м<sup>2</sup>.

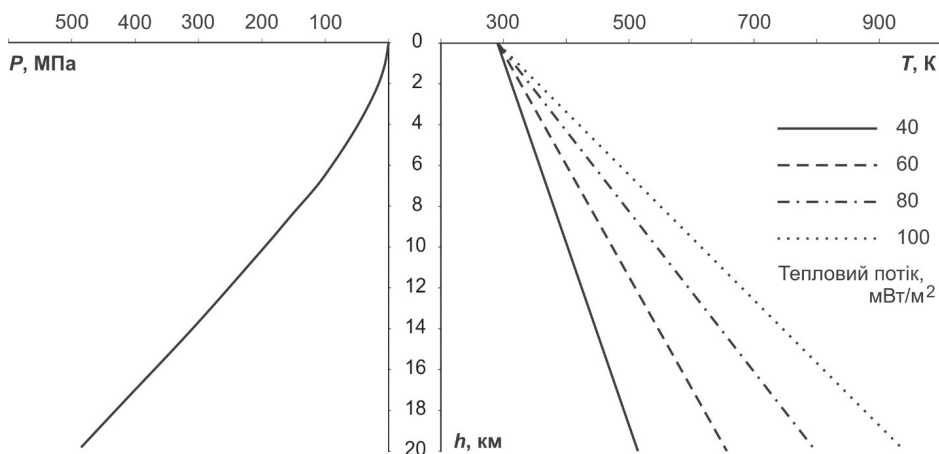


Рис. 1. Залежність тиску і температури в межах глибин 0–20 км та теплового потоку 40–100 мВт/м<sup>2</sup>, за (Dziewonski, Anderson, 1981; Hasterok, Chapman, 2011)

Т а б л и ц я 2. Рівняння стану, використані для розрахунку енергій Гіббса утворення індивідуальних компонентів природного газу

Речовина	Джерело	Речовина	Джерело
CO <sub>2</sub>	Span, Wagner, 1996	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Wagner, Buecker, 2006
H <sub>2</sub> O	Wagner, Pruß, 2002	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Lemmon et al., 2009
H <sub>2</sub> S, <i>i</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> , <i>neo</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Lemmon, Span, 2006	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Buecker, Wagner, 2006
CH <sub>4</sub>	Setzmann, Wagner, 1991	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Span, 2000

Проте для сірководню, кисню, обох бутанів та неопентану граничні значення тиску менші за геостатичні вже на глибині 3 км. Аналіз рівнянь стану для перелічених компонентів природного газу засвідчив, що автори передбачали можливість екстраполяції на ділянку більших тисків із незначним збільшенням похибки.

Розрахунок енергії Гіббса утворення компонентів природного газу з елементів  $\Delta G_f^P(T)$  за температур та тисків земної кори здійснювався за формулою:

$$\Delta G_f^P(T) = \Delta G_f^\circ(T) + \left[ (G_T^P - G_T^\circ)_{\text{сполуки}} - \sum (G_T^P - G_T^\circ)_{\text{елемента}} \right], \quad (8)$$

у якій  $\Delta G_f^\circ(T)$  розраховувалася за даними табл. 1,  $P$  та  $T$  для заданої глибини визначалися за рівняннями (6) і (7) відповідно, а значення енергій Гіббса  $G_T^P$  та  $G_T^\circ$  визначали за рівнянням стану з табл. 2 із використанням програмного комплексу CoolProp (Bell et al., 2014).

Результати підтвердили вагомий вплив тиску на термодинамічні функції речовин навіть в умовах помірних тисків та температур, що реалізуються в осадовій товщі земної кори. Для ілюстрації цього твердження на рис. 2 показано  $\Delta G_f^P(T)$  та  $\Delta G_f^\circ(T)$  метану для двох теплових потоків (40 та 100 мВт/м<sup>2</sup>) і глибини до 10 км.

З рис. 2 випливає, що тиск, як ми сподівалися, є консолідуючим фактором в умовах високих температур. Більше того, для зони з тепловим потоком

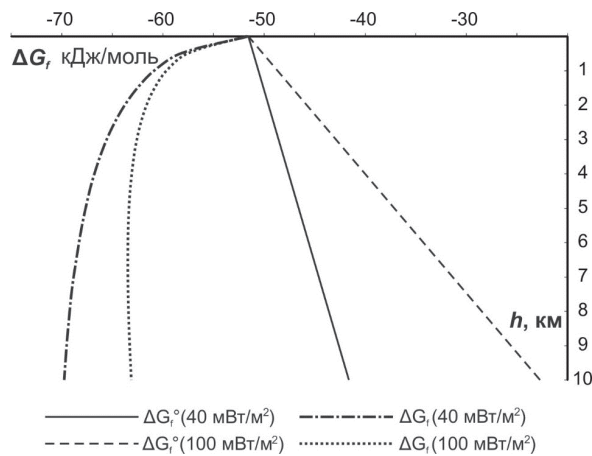


Рис. 2. Відмінність між  $\Delta G_f^P(T)$  та  $\Delta G_f^\circ(T)$  метану для теплових потоків 40 і 100 мВт/м<sup>2</sup>

40 мВт/м<sup>2</sup> із заглибленням значення енергії Гіббса утворення лише зменшується, що можна наближено трактувати як зсув сукупності реакції в геохімічній системі в бік утворення метану, аніж його деструкції. Зрозуміло, що це наближення є досить умовним, оскільки на склад геохімічної системи, окрім енергій Гіббса, суттєво впливає співвідношення елементів, з яких складаються його компоненти. Збільшення температурного градієнта, яке керується тепловим потоком, має вагомий вплив на енергію Гіббса. Тому із зануренням зменшення енергії Гіббса поступається її зростанню, що очевидно навіть для найстабільніших молекул, таких як вуглекислий газ (рис. 3).

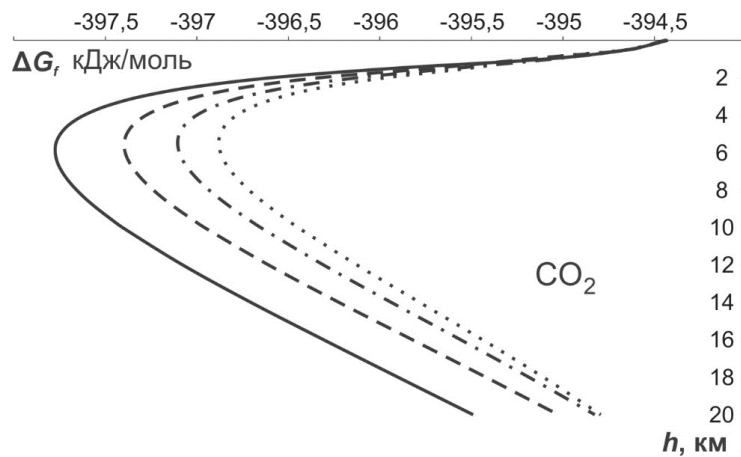


Рис. 3. Енергія Гіббса утворення вуглекислого газу  $\Delta G_f^p(T)$  як функція глибини і теплового потоку. Умовні позначення див. рис. 1

За даними, відображеними на рис. 3, можна стверджувати, що для вуглекислого газу існує ділянка максимальної стабільності, яка для всіх розглянутих теплових потоків знаходиться в межах 2–10 км із піком на 5,7 км. Дещо інакше змінюється  $\Delta G_f^p(T)$  для двох інших неорганічних компонентів природного газу (рис. 4).

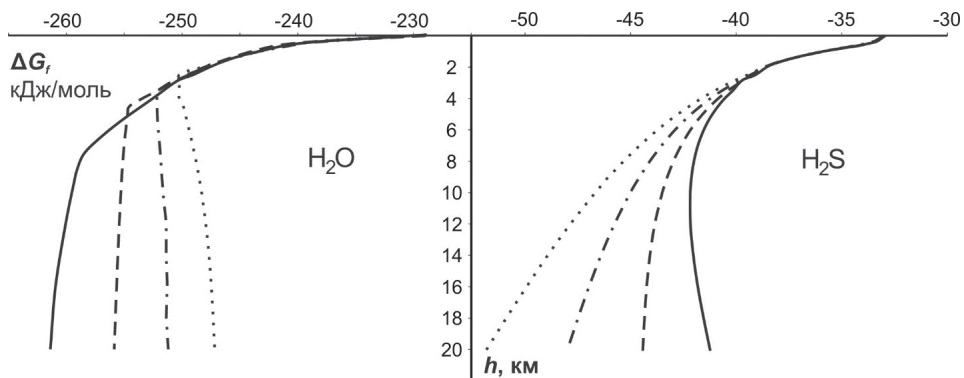


Рис. 4. Енергія Гіббса утворення  $\Delta G_f^p(T)$  води та сірководню як функція глибини і теплового потоку. Умовні позначення див. рис. 1

На рис. 4. видно, що для води існує певний критичний діапазон у межах 3–4 км для теплових потоків, більших за 60 мВт/м<sup>2</sup>. Досягнувши цієї глибини, енергія Гіббса утворення води починає повільно збільшуватися, а отже, її стабільність зменшується.

Зміна енергії Гіббса утворення вуглеводневих компонентів природного газу для двох теплових потоків (40 та 100 мВт/м<sup>2</sup>) показана на рис. 5.

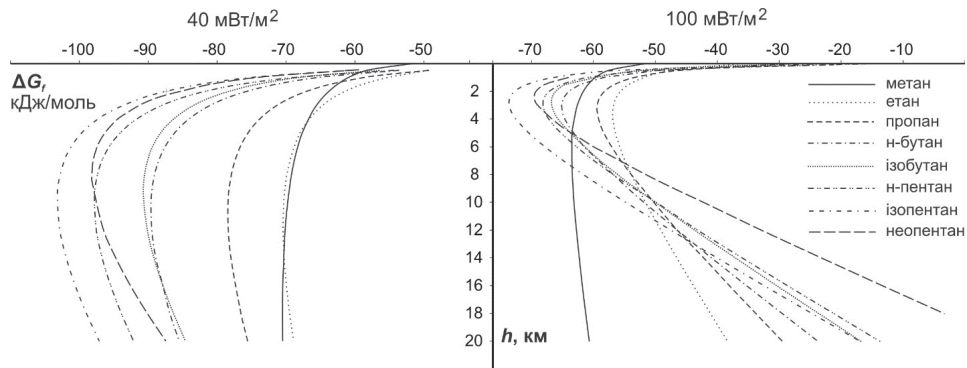


Рис. 5. Енергія Гіббса утворення  $\Delta G_f^P(T)$  вуглеводневих складових природного газу як функція глибини і теплових потоків 40 та 100 мВт/м<sup>2</sup>

Загалом, як видно на рис. 5, зміна  $\Delta G_f^P(T)$  з глибиною підпорядковується однаковим законам для кожної сполуки. Ця закономірність краще виражена в більш прогрітих ділянках. Із зануренням  $\Delta G_f^P(T)$  спочатку різко зменшується; при досягненні певної глибини, більшої для зон із малим значенням теплового потоку, швидкість зменшення  $\Delta G_f^P(T)$  сповільнюється, після чого спостерігається її поступове зростання в межах розглянутих глибин. Тенденція зростання на глибинах, більших за 3–6 км, спостерігається для всіх вуглеводневих складових, вона більш виражена в зонах значних теплових потоків.

Привертає увагу те (див. рис. 5), що із збільшенням кількості Карбону у вуглеводневому ланцюзі, значення енергії Гіббса утворення вуглеводневих складових природного газу зменшується. Із цього випливає наявність зони стабільності для важких компонентів природного газу (слід чекати, що і нафти) у межах глибин 2–6 км. Із зростанням інтенсивності теплового потоку спостерігається монотонне зменшення глибини цієї зони стабільності. Одночасно, із подальшим зануренням, імовірність утворення важких алканів стрімко зменшується із зростанням енергії Гіббса, і лише метан зберігає чітко виражену стабільність. Такі закономірності добре корелюються із гіпотезою «нафтового вікна», де зона максимального генерування важких вуглеводнів шляхом деструктивних змін органічної речовини знаходиться в межах 2–4 км, яка, за В. А. Соколовим (1971), називається «термокаталітична зона». На глибинах, більших за 6 км, продуктом деструкції переважно є метан (т. зв. «газова зона», за В. А. Соколовим), що підтверджується значенням його  $\Delta G_f^P(T)$ .

Із одержаних даних випливають такі висновки:

1. Тиск суттєво впливає на енергію Гіббса утворення  $\Delta G_f^P(T)$  компонентів природного газу в межах осадової товщі.



2. Зі збільшенням глибини  $\Delta G_f^p(T)$  спочатку стрімко зменшується і сягає свого максимуму в діапазоні 2–6 км; при цьому із зростанням значення теплового потоку максимум значення  $\Delta G_f^p(T)$ , вираженого в кілометрах, зменшується.

3. При подальшому зануренні на глибини, більші за 6 км, енергія Гіббса утворення компонентів природного газу поступово зростає, для ділянок з більшою прогрітістю характерне різке зростання, а з меншою – повільне і слабо виражене.

4. Із сукупності даних випливає, що в діапазоні 2–6 км існує ділянка стабільності для вуглеводневих та неуглеводневих компонентів природного газу.

Глушко, В. П. (1979). *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*. Т. 1 (1). Москва: Наука.

Любчак, О. В. (2009). Термобаричні умови утворення природного газу в надрах Землі. *Геологія геохімія горючих копалин*, 1, 18–24.

Соколов, В. А. (1971). *Геохимия природных газов*. Москва: Недра.

Чекалюк, Э. Б. (1967). *Нефть верхней мантии Земли*. Киев: Наукова думка.

Bell, I. H., Wronski, J., Quoilin, S., & Lemort, V. (2014). Pure and Pseudo-pure Fluid Thermophysical Property Evaluation and the Open-Source Thermophysical Property Library CoolProp. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (6), 2498–2508.

Blecic, J., Harrington, J., & Bowman, M. O. (2016). TEA: A code for calculating thermochemical equilibrium abundances. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 225 (1), Web. doi:10.3847/0067-0049/225/1/4.

Buecker, D., & Wagner, W. (2006). Reference Equations of State for the Thermodynamic Properties of Fluid Phase n-Butane and Isobutane. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 35 (2), 929–1019.

Dziewonski, A. M., & Anderson, D. L. (1981). Preliminary reference Earth model. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 25 (4), 297–356.

Hasterok, D., & Chapman, D. S. (2011). Heat production and geotherms for the continental lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 307, 59–70.

Koukkari, P. (2014). *Introduction to constrained Gibbs energy methods in process and materials research*. Espoo: VTT Technical Research Centre of Finland. VTT Technology, N 160

Lemmon, E. W., & Span, R. (2006). Short Fundamental Equations of State for 20 Industrial Fluids. *J. Chem. Eng. Data*, 51, 785–850.

Lemmon, E. W., McLinden, & M. O., Wagner, W. (2009) Thermodynamic Properties of Propane. III. A Reference Equation of State for Temperatures from the Melting Line to 650 K and Pressures up to 1000 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, 54, 3141–3180.

Sanford, G., & McBride, B. J. (1994). Computer program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Composition and Application. NASA Reference Publication 1311, 58.

Setzmann, U., & Wagner W. (1991). A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 20 (6), 1061–1151.

Span, R., & Wagner, W. (1996). A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 25, 1509–1596.

Span, R., (2000). *Multiparameter Equations of State – An Accurate Source of Thermodynamic Property Data*. Berlin: Springer.

Stull, D. R., Westrum Jr., E. F., & Sinke, G. C. (1969). The chemical thermodynamics of organic compounds. New York: John Wiley and Sons, Inc.

- Tissot, B. P., & Welte, D. H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence*. Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer-Verlag.
- Wagner, W., & Pruß, A. (2002). The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 31, 387–535.
- Wagner, W., & Buecker, D. (2006). A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Ethane for Temperatures from the Melting Line to 675 K and Pressures up to 900 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 35 (1), 205–266.

Стаття надійшла:  
19.06.2019

**Yuri KHOKHA, Oleksandr LYUBCHAK, Myroslava YAKOVENKO**

### **GIBBS FREE ENERGY OF NATURAL GAS COMPONENTS FORMATION IN SEDIMENTARY STRATA**

The main methods of calculating the composition of geochemical systems in the thermodynamic equilibrium state were considered in the article. It was shown that the basis for such calculations was the determination of the Gibbs Free Energy of each system components at given temperatures and pressures. The methods of Gibbs Free Energy calculation at standard pressure and under conditions that are realized within the sedimentary strata were analyzed. The equations of state for natural gas individual components were selected and their Gibbs Free Energies for heat fluxes ranging from 40 to 100 mW/m<sup>2</sup> and depths of 0–20 km were calculated. The results showed that the pressure significantly affects the value of Gibbs Free Energies formation of natural gas components within the sedimentary strata. Changes of the Gibbs Free Energies of natural gas components formation, as a function of depth, subordinated to the same laws for each compound. This regularity was better expressed in more heated areas.

It was shown that with depth increasing the Gibbs Free Energy of natural gas components formation first rapidly decreases and reaches its minimum ranging from 2 to 6 km. Moreover, as the value of the heat flux increases, the maximum value of the Gibbs Free Energy of formation of natural gas components, expressed in kilometers, decreases. With further immersion/deepening to depths greater than 6 km, the Gibbs Free Energy of the formation of natural gas components gradually increases, and in areas with greater heat flux, a sharp increase was characteristic, and with less, it was slow and weakly expressed. There is a stability area for hydrocarbon and non-hydrocarbon components of natural gas ranging from 2 to 6 km. With the increase of Carbon number in the hydrocarbon chain, the value of Gibbs Free Energy of the natural gas hydrocarbon components formation decreases, which indicates the presence of a stability zone for heavy natural gas components (it should be expected that oil also) within the depths of 2–6 km.

*Keywords:* Gibbs Free Energy, heat flow, natural gas, sedimentary strata.