

Міністерство освіти і науки України  
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна  
Факультет геології, географії, рекреації та туризму  
Кафедра фундаментальної та прикладної геології

*До захисту перед ЄК допущено*  
*В.о. зав. кафедри \_\_\_\_\_ доц. Петік В.О.*  
*«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 року*

**«Радіаційні чинники трансформації органічної речовини  
у процесах нафто- та газоутворення»**

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА МАГІСТРА**

Виконав:  
студент 2 курсу, група ГХ-21,  
спеціальність 103 Науки про Землю,  
освітньо-професійна програма  
«геологія нафти і газу»

**Романченко Дмитро Романович**

Керівник:

к. геол. н., доцент

**Самчук Ірина Миколаївна**

*Кваліфікаційна робота захищена  
з оцінкою «\_\_\_\_\_»*

\_\_\_\_\_ *Голова ЄК Безрук К.О.*

\_\_\_\_\_ *Секретар ЄК Тищенко І.І.*

*«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 року*

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка кваліфікаційної роботи має обсяг 60 сторінок і складається з 6 основних розділів, 12 ілюстрацій, 15 таблиць та списку літератури, який налічує 25 джерел. Додатки містять детальні результати експериментів з опромінення нафти та керогену, графіки FTIR-спектрів, результати Rock-Eval піролізу, а також дані газової хроматографії та аналізу глинистих мінералів.

**Об'єктом дослідження** є органічно багаті сланцеві породи як природні материнські породи генерації вуглеводнів, а **предметом дослідження** – вплив  $\gamma$ -випромінювання на органічну речовину, утворення вільних радикалів та газів, а також взаємодія органіки з мінеральною матрицею та розчинами солей.

**Мета роботи** полягає у визначенні механізмів радіаційно-термогенного перетворення органічної речовини та оцінці впливу природних радіонуклідів на процеси нафтогенезу.

**Методи дослідження та апаратура** включали: FTIR-спектроскопію для аналізу хімічних змін у нафті, Rock-Eval піроліз для оцінки зрілості органіки, газову хроматографію для визначення складу утворених газів ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ), а також дослідження структурних змін глинистих мінералів (монтморилоніт, іліт) після опромінення у присутності різних розчинів солей ( $\text{Na}^+$  та  $\text{Ca}^{2+}$ ).

**Результати та їх новизна** показали, що  $\gamma$ -опромінення сприяє утворенню вільних радикалів, подовженню вуглеводневих ланцюгів, генерації легких та важких газів і взаємодії органіки з мінералами та водними фазами. Виявлено каталізаторну роль монтморилоніту у радикальних реакціях, а іліт частково нейтралізує радикали через редокс-процеси. Було також показано, що склад розчину солі та ступінь зрілості керогену суттєво впливають на ефективність радіаційно-хімічних процесів. Робота дозволяє розробити узагальнену радіаційно-термогенну модель трансформації органічної речовини.

**Галузь застосування** результатів роботи охоплює геологію нафти і газу, геохімію органічних порід, прогнозування генерації вуглеводнів у сланцевих товщах та оцінку потенціалу родовищ.

**Економічна ефективність** роботи полягає у можливості більш точно прогнозувати обсяги утворення вуглеводнів у родовищах, що дозволяє оптимізувати видобуток та зменшити витрати на розвідку.

**Значення роботи та висновки:** дослідження підтверджує, що природна  $\gamma$ -радіація може істотно впливати на перетворення органічної речовини у материнських породах, сприяючи утворенню вільних радикалів, газів та подовженню вуглеводневих ланцюгів. Прогнозні припущення включають можливість використання даних результатів для моделювання процесів нафтогенезу в умовах підвищеного вмісту природних радіонуклідів, а також для розробки нових методів інтенсифікації утворення вуглеводнів у штучних експериментальних системах.

**Ключові слова:** НАФТОГЕНЕЗ, РАДІАЦІЙНО-ТЕРМОГЕННИЙ МЕХАНІЗМ, ВІЛЬНІ РАДИКАЛИ, ГАММА-ОПРОМІНЕННЯ, КЕРОген, ГАЗИ, ГЛИННІ МІНЕРАЛИ, FTIR, ROCK-EVAL, ГАЗОВА ХРОМАТОГРАФІЯ, ORGANIKA, МАТРИЦЯ, РАДІОНУКЛІДИ

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b> .....	6
<b>РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ГЕНЕРАЦІЇ ВУГЛЕВОДНІВ ТА ВПЛИВУ ГАММА-ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ОРГАНІЧНУ РЕЧОВИНУ</b> ...	9
1.1. Традиційні уявлення про процеси нафтогенезу .....	9
1.2. Геохімічні умови в материнських породах та природні радіонукліди ...	9
1.3. Енергетичний потенціал $\gamma$ -випромінювання у розриві хімічних зв'язків .....	11
1.4. Нерівномірність розподілу радіонуклідів та її геохімічне значення.....	12
1.5. Передумови до формування радіаційно-термогенного механізму нафтогенезу.....	13
<b>РОЗДІЛ 2. МЕТОДОЛОГІЯ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА БАЗА ДОСЛІДЖЕННЯ</b> .....	15
2.1. Матеріали дослідження .....	15
2.2. Підготовка зразків нафти .....	15
2.3. Аналіз нафтопродуктів .....	16
2.4. Підготовка органічної речовини (керогену) .....	19
2.5. Аналіз органічної речовини .....	19
<b>РОЗДІЛ 3. ОПИС ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ</b> .....	22
3.1. Важка та легка нафта .....	22
3.2. Важка та легка нафта + розсіл .....	23
3.3. Важка нафта + розсіл + монтморилоніт або іліт.....	25
3.4. Органічна речовина (кероген) .....	28
<b>РОЗДІЛ 4. АНАЛІЗ ТА ІНТЕРПРЕТАЦІЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ</b> .....	31
4.2. Вплив опромінення на важкі та легкі нафти з розсолем .....	32
4.3. Вплив опромінення на важку нафту + розсол + Arizona Calcium Montmorillonite або Illinois Fithian Illite .....	34
4.4. Органічні фракції .....	34
4.5. Вплив глин .....	36

4.6. Утворення та ефекти вільних радикалів.....	38
4.7. Утворення $H_2(g)$ , $O_2(g)$ та коротких вуглеводневих ланцюгів.....	38
РОЗДІЛ 5. АНАЛІЗ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ .....	41
5.1. Вплив гамма-випромінювання на нафту .....	41
5.2. Вплив сумішей нафта + розчин солі .....	41
5.3. Вплив глини (монтморилоніт і іліт).....	42
5.4. Утворення вільних радикалів та газів .....	43
5.5. Загальні висновки .....	45
РОЗДІЛ 6. ПЕРСПЕКТИВИ ПОДАЛЬШИХ ДОСЛІДЖЕНЬ .....	46
6.1. Дослідження глинистих мінералів.....	46
6.2. Вивчення поведінки газів.....	47
6.3. Аналіз хімічного складу нафти.....	49
6.4. Вплив складу розчину солі .....	50
6.5. Використання менш зрілого керогену .....	52
6.6. Вимірювання утворених газів.....	54
ВИСНОВКИ.....	56
Список використаних джерел.....	58

## ВСТУП

Актуальність теми. Проблема генерації вуглеводнів у надрах Землі залишається одним із ключових наукових питань сучасної нафтогазової геології. Традиційні моделі походження вуглеводнів, зокрема термогенна концепція, розглядають формування нафти і газу як результат термічного розпаду керогену під дією високих температур і тисків у надрах осадових басейнів. Цей механізм, підтверджений численними експериментами (Engler, 1913; Hunt, 1996), вважається домінуючим. Однак він не охоплює повного спектра фізико-хімічних процесів, що відбуваються в материнських товщах, зокрема впливу радіоактивного розпаду ізотопів U, Th та K, що типовий для органогенно-теригенних відкладів.

Органічно багаті сланці, які є основними джерелами природної генерації вуглеводнів, можуть містити до 200 ppm радіоактивних елементів. Продуктами їх природного розпаду є  $\alpha$ -,  $\beta$ -частинки та  $\gamma$ -кванти з енергіями до 2 MeV, які здатні розривати хімічні зв'язки C–H, C–C, C–O, O–H тощо. Сучасні дослідження вказують, що  $\gamma$ -випромінювання може суттєво впливати на трансформацію органічної речовини, сприяти дегідрогенізації, формуванню ненасичених зв'язків та каталізувати первинні стадії нафтоутворення. Імовірне існування мікрозон із надвисокими концентраціями урану у вихідних породах робить цей вплив ще значнішим.

Таким чином, питання ролі  $\gamma$ -радіації в процесах генерації вуглеводнів є недостатньо вивченим і водночас потенційно ключовим для вдосконалення моделей нафтогазоутворення. Дослідження цієї проблеми поглиблює теоретичні уявлення про еволюцію органічної речовини, дозволяє переосмислити чинні концепції та сприяє розвитку нових підходів до прогнозування продуктивності сланцевих товщ у нафтогазових басейнах світу. Це визначає наукову й практичну цінність роботи та її значення для геологічної галузі.

Мета дослідження полягає у встановленні можливого впливу  $\gamma$ -випромінювання природних радіонуклідів у материнських породах на розрив

хімічних зв'язків в органічній речовині та у визначенні його потенційної ролі в процесах генерації і трансформації вуглеводнів.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі завдання:

1. Проаналізувати сучасні теоретичні моделі формування вуглеводнів та виявити їхні обмеження щодо врахування радіаційних факторів.
2. Вивчити характер розподілу радіонуклідів (U, Th, K) у органогенно багатих сланцевих товщах та оцінити їхні типові концентрації.
3. Розрахувати потенційну кількість  $\gamma$ -квантів, що генеруються при розпаді ізотопів у межах материнських порід.
4. Визначити можливу кількість хімічних зв'язків, які можуть бути розірвані  $\gamma$ -квантами за геологічні проміжки часу.
5. Оцінити масштаб та геологічне значення впливу  $\gamma$ -радіації на органічну речовину.
6. Сформулювати узагальнену модель можливого радіаційно-термогенного механізму трансформації органічної речовини.
7. Запропонувати наукові висновки та рекомендації щодо подальших досліджень у сфері геохімії вуглеводнів.

Об'єкт дослідження – процеси формування і трансформації органічної речовини в материнських породах осадових басейнів.

Предмет дослідження – вплив  $\gamma$ -випромінювання природних радіонуклідів на хімічні зв'язки органічних сполук та його роль у генерації вуглеводнів.

Теоретичні та методологічні основи дослідження.

Методологічною базою роботи є сучасні уявлення про геохімію органічної речовини, термогенну модель генерації вуглеводнів, теорію радіоактивного розпаду, фізику  $\gamma$ -випромінювання та експериментальні дані щодо його взаємодії з органічними молекулами. У роботі використано теоретичні положення термодинаміки, радіаційної хімії, ізотопної геохімії, а також методи математичного моделювання.

Наукова новизна полягає у:

- обґрунтуванні потенційного механізму участі  $\gamma$ -випромінювання у первинних процесах розриву хімічних зв'язків органічної речовини;
- оцінці масштабів цього впливу з урахуванням нерівномірності розподілу радіонуклідів у породі;
- формуванні концептуальної схеми радіаційно-каталітичної участі  $\gamma$ -випромінювання у нафтогенезі.

Практичне значення роботи полягає у можливості використання отриманих результатів для вдосконалення геологічних моделей сланцевих нафтогазових систем, підвищення точності прогнозування їх перспективності, а також для інтерпретації геохімічних показників трансформації органічної речовини. Результати можуть бути застосовані в нафтогазовій розвідці, геохімічному картуванні та моделюванні петрологенезу.

Особистий внесок магістрантки полягає у виконанні аналітичного огляду сучасних даних щодо взаємодії  $\gamma$ -випромінювання з органічною речовиною, проведенні математичних розрахунків можливого розриву хімічних зв'язків, формуванні узагальненої моделі впливу радіаційного фактора на процеси генерації вуглеводнів та у написанні теоретичних висновків роботи. Матеріали дослідження апробовані у ході участі у наукових заходах (вказати за наявності) та використовувалися в підготовці навчальних матеріалів.

## РОЗДІЛ 1.

### ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ГЕНЕРАЦІЇ ВУГЛЕВОДНІВ ТА ВПЛИВУ ГАММА-ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ОРГАНІЧНУ РЕЧОВИНУ

#### 1.1. Традиційні уявлення про процеси нафтогенезу

Формування вуглеводнів у надрах Землі є складним і багатофакторним процесом, що охоплює фізичні, хімічні та геологічні механізми трансформації органічної речовини в осадових басейнах. Найбільш поширеною й науково обґрунтованою моделлю нафтоутворення є термогенна теорія, згідно з якою основним джерелом вуглеводнів виступає кероген – високомолекулярний органічний матеріал, захоронений у товщі осадових порід і підданий дії високого тиску та температури.

Класичні експериментальні роботи (Engler, 1913; Hunt, 1996) показали, що нагрівання органічної речовини, наприклад олеїнової кислоти, навіть при температурах нижче 250 °С може приводити до формування парафінових, нафтових та ароматичних вуглеводнів у широкому діапазоні молекулярних мас. Це стало однією з ключових підстав термогенної моделі, яка успішно пояснює утворення нафти в глибоких басейнах зі сприятливим тепловим режимом.

Проте класична модель має певні обмеження: вона фокусується на температурних ефектах і не повністю враховує інші фактори геологічного середовища – зокрема хімічні взаємодії з мінеральною матрицею, водною фазою, газовою складовою та енергетичними процесами, пов'язаними з радіоактивним розпадом ізотопів.

#### 1.2. Геохімічні умови в материнських породах та природні радіонукліди

Органічно багаті сланці, які відіграють роль природних материнських порід для генерації вуглеводнів, характеризуються складною структурою та хімічним складом. Крім органічної речовини та мінерального каркасу, ці

породи часто містять значні концентрації природних радіоактивних елементів, зокрема урану (U), торію (Th) та калію (K). Згідно з літературними даними, їхній вміст у сланцевих товщах може коливатися до 200 ppm і навіть більше, залежно від геологічних умов та типу породи (Beers et al., 1944; Swanson, 1961).

#### - . Неоднорідність розподілу радіонуклідів

Розподіл радіоактивних елементів у материнських породах є вкрай неоднорідним. Мікрозони, збагачені ураном чи торієм, можуть локалізуватися в межах мінеральних зерен, органічних агрегатів або мікротріщин у породі. Це призводить до формування локальних зон підвищеного рівня радіоактивного розпаду, де інтенсивно випромінюються елементарні частинки та гамма-кванти. Такі мікрозони можуть відігравати роль природних «реакторів», стимулюючи радіаційно-хімічні перетворення органічної речовини.

#### - . Типи випромінювання та їх вплив

Під час радіоактивного розпаду природних ізотопів виникають різні типи випромінювання:

$\alpha$ -частинки: мають високу іонізаційну здатність, проте низьку проникність; вони можуть локально пошкоджувати органічні молекули та структури мінералів.

$\beta$ -частинки: здатні викликати іонізацію та вторинне випромінювання; їхня проникність більша, ніж у  $\alpha$ -частинок, що дозволяє впливати на сусідні органічні молекули.

$\gamma$ -кванти: високопроникні фотони з енергіями від 0,25 до 2 MeV; вони мають потенціал руйнування хімічних зв'язків у молекулах органічної речовини навіть на значних відстанях від джерела випромінювання.

#### - . Геохімічні наслідки для материнських порід

Наявність радіаційних полів у межах органогенних сланцевих товщ створює сприятливі умови для радіаційно-хімічних реакцій, які до цього часу у класичних термогенних моделях нафтогенезу не враховувались. Іонізаційне

випромінювання здатне розривати ковалентні зв'язки у молекулах керагену та інших органічних компонентів, формувати радикальні центри, а також ініціювати вторинні реакції, що ведуть до утворення легких і середніх вуглеводнів.

Врахування геохімічних особливостей материнських порід та природної радіації дозволяє більш комплексно оцінити процеси генерації вуглеводнів у надрах і підготувати основу для інтеграції радіаційних факторів у сучасні моделі нафтогенезу.

### 1.3. Енергетичний потенціал $\gamma$ -випромінювання у розриві хімічних зв'язків

Гамма-кванти, що утворюються під час радіоактивного розпаду, мають достатню енергію для розриву ковалентних зв'язків у молекулах органічної речовини. За даними експериментальних розрахунків, один  $\gamma$ -квант (0,25–2 MeV) може розірвати від  $3,0 \times 10^4$  до  $1,03 \times 10^5$  хімічних зв'язків (табл. 1), включаючи:

- C–H
- C–C
- O–H
- C=O
- O=O
- C=N та інші типи зв'язків.

**Таблиця 1.** Таблиця потенційних зв'язків, які можуть бути розірвані одним  $\gamma$ -випромінюванням.

1 $\gamma$ -ray=0.25-2 MeV= $4.0 \cdot 10^{-14}$ - $3.2 \cdot 10^{-13}$ J				
Potential to break:				
$\sim 6.0 \cdot 10^4$	C-H bonds		$\sim 4.4 \cdot 10^4$	O-H bonds
$\sim 6.7 \cdot 10^4$	C-O bonds		$\sim 5.5 \cdot 10^4$	H-H bonds
$\sim 3.9 \cdot 10^4$	C=C bonds		$\sim 4.8 \cdot 10^4$	HO-H bonds
$\sim 3.0 \cdot 10^4$	C=O bonds		$\sim 4.8 \cdot 10^4$	O=O bonds
$\sim 8.6 \cdot 10^4$	C-C bonds		$\sim 1.03 \cdot 10^5$	C-N bonds

Це свідчить про те, що  $\gamma$ -випромінювання здатне ініціювати радикальні реакції, дегідрогенізацію, утворення подвійних зв'язків та інші трансформації, які є ключовими для переходу керогену з низької стадії зрілості до більш високої.

У ході розпаду одного атома  $^{235}\text{U}$  утворюється приблизно 7  $\gamma$ -квантів, а  $^{238}\text{U}$  – до 10. Враховуючи геологічні проміжки часу, навіть помірні концентрації урану (10–30 ppm) можуть забезпечити розрив до  $10^{-6}$  моль зв'язків за 500 тис. років. У локальних зонах зі збагаченням радіонуклідами цей показник може зростати до  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  моль, що вже має значний геохімічний ефект.

Таким чином,  $\gamma$ -випромінювання слід розглядати як додатковий каталізатор трансформації органічної речовини, здатний доповнювати термогенні процеси.

#### **1.4. Нерівномірність розподілу радіонуклідів та її геохімічне значення**

Однією з найважливіших особливостей радіонуклідів у природних породах є їхня мікро- та макроскопічна неоднорідність. Як показують дослідження мінеральних фаз (наприклад, цирконів), навіть окремі кристали можуть містити значні варіації концентрацій U та Th. Подібна картина характерна для органічної речовини рослинного походження – у різних частинах одного організму концентрації радіонуклідів можуть суттєво відрізнитись.

Отже, у межах сланцевих товщ існують мікрозони з концентраціями урану, що у десятки та навіть сотні разів перевищують середні значення. Саме ці зони можуть бути осередками активних радіаційно-хімічних реакцій.

Такі висококонцентровані мікроділянки мають потенціал для істотного каталізу трансформації органічної речовини, включаючи:

- локальний розрив зв'язків;
- окиснення та відновлення органічних структур;
- утворення радикалів та проміжних продуктів;

– прискорення переходу керогену до вищих стадій зрілості.

Таким чином, природна радіація може бути значимим геохімічним фактором, який впливає на генерацію вуглеводнів в органічно багатих сланцевих комплексах.

### **1.5. Передумови до формування радіаційно-термогенного механізму нафтогенезу**

Поєднання термогенних та радіаційно-хімічних факторів дозволяє побудувати більш цілісну та реалістичну модель формування вуглеводнів у надрах Землі. Ця модель враховує не лише класичні термогенні процеси, а й вплив природного радіаційного фону та взаємодію органічної речовини з мінералами та водною фазою. Основні положення концепції включають:

Температурний вплив:

Прогрівання органічної речовини в глибинних шарах під впливом геотермального градієнта забезпечує активацію хімічних реакцій термогенного характеру. Висока температура сприяє розриву молекулярних зв'язків у складних органічних сполуках, таких як кераген, і полегшує перетворення їх у легкі та середні вуглеводні.

Гамма-випромінювання та радикальне розщеплення:

Природне гамма-випромінювання, яке виникає при розпаді ізотопів U, Th і K, здатне розривати ковалентні зв'язки у молекулах органічної речовини, утворюючи високореактивні радикальні центри. Ці радикали виступають як проміжні стадії хімічних реакцій, ініціюючи утворення нових молекул і сприяючи формуванню як насичених, так і ненасичених вуглеводнів.

Мікрозони з підвищеною концентрацією радіонуклідів:

У шарах з високою концентрацією урану та торію виникають локальні мікрозони інтенсивної радіації, які функціонують як природні каталізатори хімічних перетворень органічної речовини. В таких умовах швидкість утворення радикалів і, відповідно, хімічних перетворень зростає, що підсилює генерацію вуглеводнів навіть при помірних температурах.

Іонізаційне середовище та утворення ненасичених вуглеводнів:

Радіаційна іонізація молекул органічної речовини та водної фази створює умови для утворення ненасичених сполук, які є ключовими проміжними продуктами в синтезі більш складних вуглеводнів. Така іонізація може також сприяти розриву вуглець-вуглецевих зв'язків, що стимулює утворення коротших вуглеводневих фракцій.

Взаємодія з мінералами та водною фазою:

Мінерали глинистого складу (наприклад, монтморилоніт або іліт) та водна фаза можуть взаємодіяти з органічною речовиною та утвореними радикалами, посилюючи хімічні перетворення. Мінеральна матриця здатна виступати каталізатором вторинних реакцій, спрямованих на подовження або укорочення вуглеводневих ланцюгів, а вода – як донор/акцептор протонів або радикалів у реакціях.

Усі ці фактори разом формують основу радіаційно-термогенної моделі генерації та еволюції вуглеводнів, яка дозволяє частково подолати обмеження класичної термогенної теорії, розширюючи розуміння хімічних процесів у материнських породах та даючи підстави для подальших експериментальних і геохімічних досліджень.

## РОЗДІЛ 2.

### МЕТОДОЛОГІЯ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА БАЗА ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1. Матеріали дослідження

Експерименти проводилися із використанням  $\gamma$ -випромінювання, згенерованого ядром цезію-137 ( $^{137}\text{Cs}$ ), для визначення реакцій сирої нафти та твердої органічної речовини на дію  $\gamma$ -променів. У дослідженні застосовано два типи нафти – легку та важку – а також органічну речовину (кероген) із сланців, мінеральні компоненти та пластову воду (brine).

Важка нафта була відібрана у 1,0-літрову скляну тару з розрізу Woodford Shale зі свердловини Taylor 1-22 (округ Пейн, Оклахома, США). Легка нафта відібрана у 1,0-літрову ємність зі свердловини McElhaneу #3A у відкладах Lansing–Kansas City Groups (округ Рукс, Канзас, США).

Обидві нафти були перенесені піпеткою у 50-мL центрифужні пробірки та центрифуговані з метою відділення їх від пластових вод.

Органічна речовина представлена сумішшю керогенів, отриманих із як зрілих, так і незрілих сланцевих порід формації Woodford (середньоконтинентальний регіон США; географія представлена в Додатку А).

Як мінеральні змінні у досліді використано:

- кальцієвий монтморилоніт (Arizona Ca-montmorillonite),
- ілліт Fithian (Illinois Fithian illite).

Додатковим компонентом була пластова вода –  $\text{H}_2\text{O}$  (aq).

У таблиці 2 наведено комбінації проб нафти, які було піддано опроміненню.

#### 2.2. Підготовка зразків нафти

Кожен зразок був поміщений у пробірку PowerSoil™ DNA Kit об'ємом 2,0 mL. Зразки, що містили нафту та пластову воду, заповнювалися меламіновою піною, нарізаною на смужки товщиною <1 мм. Мікропориста структура піни забезпечувала максимальний контакт «нафта–вода», що наближує експериментальні умови до природних умов у вихідних породах.

Таблиця 2 – Комбінації нафтопродуктів, мінералів та пластової води, що були опромінені

Зразок	Маса глини, g	Маса нафти, g	Маса brine, g	Доза, rads
Важка нафта	–	2.0	–	~100
Легка нафта	–	2.0	–	~100
Важка нафта + brine	–	1.0	1.0	~100
Легка нафта + brine	–	1.0	1.0	~100
Важка нафта + brine + Са-монтморилоніт	0.1	1.0	0.9	~100
Важка нафта + brine + ілліт Fithian	0.1	1.0	0.9	~100

Підготовлені зразки включали:

- два зразки чистої нафти (важка та легка),
- два зразки «нафта + brine»,
- два зразки «нафта + brine + глинистий мінерал» (монтморилоніт та ілліт).

Меламінову піну просочували приготованими сумішами, після чого переносили у 2 mL пробірки разом із нафтопродуктами. Пробірки hermetically sealed та опромінювали дозою близько 100 рад за допомогою панорамного опромінювача з ядром цезію-137 у ядерній лабораторії Kansas State University.

### 2.3. Аналіз нафтопродуктів

Для оцінки хімічних змін у нафті під дією  $\gamma$ -випромінювання були проведені комплексні аналітичні дослідження з використанням **Фур'є-перетворювальної інфрачервоної спектроскопії (FTIR)**. Цей метод дозволяє виявляти зміни у функціональних групах органічних молекул,

зокрема вуглеводнів, таких як метильні (CH<sub>3</sub>) та метиленові (CH<sub>2</sub>) групи, а також інші структурні модифікації.

Підготовка зразків

**Чисті зразки нафти:** спочатку проводився FTIR-аналіз необробленої нафти для встановлення базового спектрального профілю контрольних проб.

**Суміші нафти з brine (водним розчином солей):**

Зразки готували з додаванням brine, як з додатковими мінералами (глинами), так і без них.

Для відокремлення нафтової та водної фаз суміші центрифугували при відповідних параметрах швидкості та часу, що забезпечувало чітке поділ фаз.

Контрольні зразки

Контрольні проби готували аналогічно експериментальним, але без опромінення  $\gamma$ -променями. Це дозволяло порівняти зміни, спричинені саме радіаційним впливом, і виключити ефекти центрифугування та взаємодії з brine або мінералами.

Проведення аналізу

Після центрифугування виконували кілька етапів:

**Виділення легких нафтових фракцій (oil supernatant):** це дозволяло досліджувати саме ту частину нафти, яка найбільш чутлива до хімічних перетворень під впливом  $\gamma$ -променів.

**Первинний FTIR-аналіз:** проводився для фіксації спектральних особливостей легких фракцій, включаючи виявлення позитивних та негативних аномалій на вуглеводневих смугах.

**Гомогенізація зразків:** зразки вручну ретельно змішували для рівномірного розподілу компонентів, що забезпечувало повторюваність спектральних даних.

**Повторний FTIR-аналіз:** дозволяв зафіксувати потенційні зміни після гомогенізації та оцінити стабільність новоутворених хімічних структур.

Вплив brine та глини на спектри

Наявність **brine** та **мінеральних добавок** (глин) у системі може впливати на FTIR-спектри кількома шляхами:

**Іонні ефекти brine:** іони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  та інші компоненти розчину можуть взаємодіяти з вуглеводнями, впливаючи на розподіл електронної густини у молекулах та змінюючи інтенсивність і положення смуг FTIR.

**Каталітична роль глин:** глини, такі як монтморилоніт або іліт, можуть сприяти радикально-ініційованим реакціям, прискорюючи утворення або розрив хімічних зв'язків у вуглеводнях. Це проявляється як поява нових смуг або зміна інтенсивності існуючих смуг у спектрі.

**Взаємодія органіки та водної фази:** молекули води можуть утворювати водневі зв'язки з функціональними групами органічних молекул, змінюючи коливальні частоти  $\text{CH}_2$  та  $\text{CH}_3$  груп і викликаючи зміщення піків FTIR.

**Гомогенізація та повторний аналіз:** забезпечує усунення локальних ефектів нерівномірного розподілу фаз, дозволяючи відокремити вплив  $\gamma$ -випромінювання від фізичної неоднорідності системи.

Обробка та порівняння даних

Отримані спектри порівнювали з контрольними пробами для визначення впливу  $\gamma$ -випромінювання на:

концентрацію  $\text{CH}_3$  та  $\text{CH}_2$  груп;

утворення коротко- та довгоцепочкових вуглеводнів;

появу потенційно вільних радикалів або нових функціональних груп;

можливі вторинні реакції, спричинені взаємодією з brine та глинами.

Такий підхід дозволяє комплексно оцінити **хімічні трансформації вуглеводнів під дією  $\gamma$ -випромінювання** у системах, що максимально наближені до природних умов, враховуючи присутність водної фази та мінерального каталізу.

## 2.4. Підготовка органічної речовини (керогену)

Органічна речовина була виділена з восьми зразків Woodford Shale (географія у Додатку А). Хімічне розділення виконано у попередніх дослідженнях (Ramirez-Caro, 2013):

- силікатну частину розчиняли  $\text{HF(aq)}$ ,
- карбонатну частину –  $\text{HCl(aq)}$ ,
- отримували чистий кероген.

Отримані фракції перемішували для формування середньостатистичного складу органічної речовини Woodford Shale.

Сформовано чотири зразки (табл. 3), кожен масою 0,3 g, які поміщали у пробірки PowerSoil™ 2,0 mL та опромінювали різними дозами  $\gamma$ -випромінювання.

Таблиця 3 – Зразки керогену та дози опромінення

Зразок	Маса органічної речовини, g	Доза, rads
Кероген 1	0.3	0 (контроль)
Кероген 2	0.3	~100
Кероген 3	0.3	~225
Кероген 4	0.3	~400

## 2.5. Аналіз органічної речовини

Для оцінки впливу  $\gamma$ -випромінювання на органічну речовину у зразках нафти та органічно багатих сланців застосовувався **піроліз за методом Rock-Eval**. Цей метод дозволяє кількісно визначити вміст і тип органічної речовини, а також оцінити ступінь її зрілості та потенціал генерації вуглеводнів.

Підготовка зразків

Після проведення експериментів з  $\gamma$ -опроміненням усі зразки були:

Відокремлені від brine та твердих фаз (глини, мінерали) за допомогою центрифугування та фільтрації, щоб уникнути впливу сторонніх компонентів на результати піролізу.

Гомогенізовані для забезпечення однорідності матеріалу та зменшення ефектів локальних аномалій.

Підготовлені контрольні зразки, які не піддавалися опроміненню, для порівняння та визначення змін, спричинених саме  $\gamma$ -променями.

Проведення піролізу

Метод Rock-Eval передбачає поступове нагрівання зразків у температурному діапазоні 300–550 °C, що дозволяє виділити різні фракції органічної речовини:

**S1-фракція** – леткі органічні компоненти, що випаровуються при низьких температурах (до ~300 °C). Вона відображає наявність легких вуглеводнів та газів у зразку.

**S2-фракція** – органічні компоненти, що розкладаються при підвищених температурах (300–550 °C), і дають інформацію про потенціал утворення вуглеводнів із більш стабільної органіки (керогену).

**S3-фракція** – вміст кисневмісних сполук, які розкладаються при високих температурах.

Піроліз Rock-Eval дозволяє не лише кількісно оцінити вуглеводневий потенціал зразка, але й визначити **температуру максимуму виділення вуглеводнів (Tmax)**, що є ключовим індикатором зрілості органічної речовини.

Визначення впливу  $\gamma$ -випромінювання

Застосування  $\gamma$ -променів може спричиняти такі ефекти у органічній речовині:

**Розрив хімічних зв'язків у молекулах органіки**, що призводить до утворення вільних радикалів. Це може викликати як розщеплення великих молекул на менші (короткоцепочкові вуглеводні), так і з'єднання коротких фрагментів у більші молекули.

**Ініціація окисно-відновних реакцій**, особливо в присутності мінералів та brine, що може змінювати відносний вміст легких і важких фракцій.

**Потенційне збільшення  $T_{max}$**  у порівнянні з контролем у разі утворення більш стабільних вуглеводневих структур або подовження вуглеводневих ланцюгів.

Оцінка результатів

Після піролізу Rock-Eval отримані дані порівнювали з контрольними пробами для визначення змін у:

**Ступені зрілості органічної речовини ( $T_{max}$ )**, що свідчить про тепловий або радіаційно-ініційований розвиток молекул;

**Вмісті S1, S2 та S3 фракцій**, що відображає розподіл легких, стабільних та кисневмісних компонентів;

**Рівні вільних радикалів**, які можуть впливати на подальші хімічні трансформації у системі;

**Потенціалі генерації вуглеводнів**, що оцінює здатність органічної речовини до формування нафтових і газових компонентів при природних геотермальних умовах.

Таким чином, аналіз органічної речовини методом Rock-Eval після  $\gamma$ -опромінення дозволяє отримати **комплексну картину хімічних змін**, що відбуваються у нафтових системах під впливом радіаційно-термогенних факторів. Це є критично важливим для побудови **радіаційно-термогенної моделі нафтогенезу**, оскільки дає можливість оцінити реальний внесок  $\gamma$ -променів у трансформацію органіки та утворення вуглеводнів у материнських породах.

## РОЗДІЛ 3. ОПИС ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

### 3.1. Важка та легка нафта

Після опромінення зразки важкої та легкої нафти були проаналізовані методом Фур'є-інфрачервоної спектроскопії (FTIR). Отримані спектри порівнювали з контрольними шляхом віднімання спектрів контролю від спектрів опромінених зразків.

Порівняння показало позитивні аномалії на хвильових числах  $2922\text{ cm}^{-1}$  та  $2850\text{ cm}^{-1}$  і негативні аномалії на  $2952\text{ cm}^{-1}$  та  $2875\text{ cm}^{-1}$ , що видно для важкої нафти на Рисунку 1 та для легкої – на Рисунку 2.

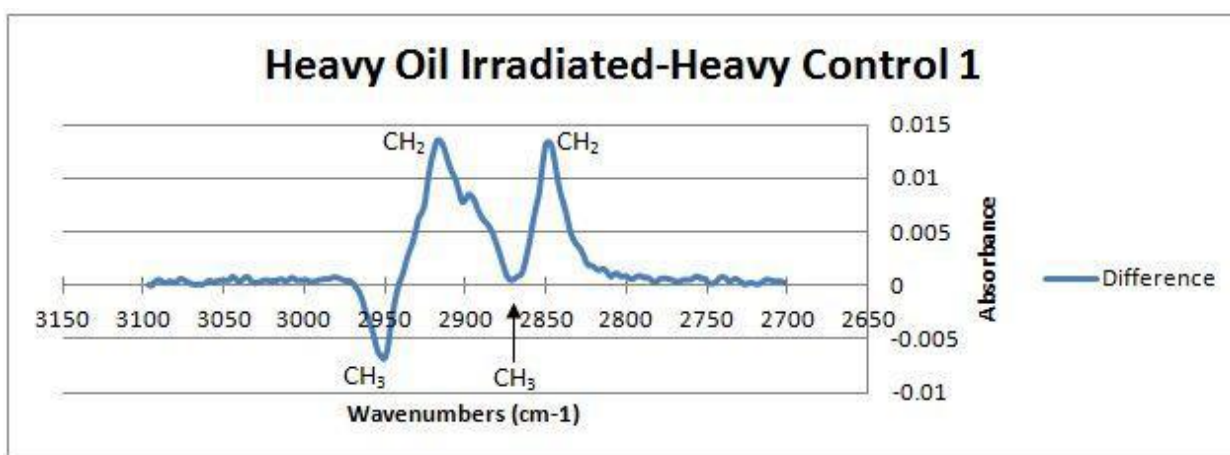


Рисунок 1. Різниця в ІЧ-спектрах ФТЕА важкої сирої нафти та важкого контрольного зразка 1 (важка опромінена нафта – контрольна важка нафта).  
~100 рад (0,001 Дж/г)

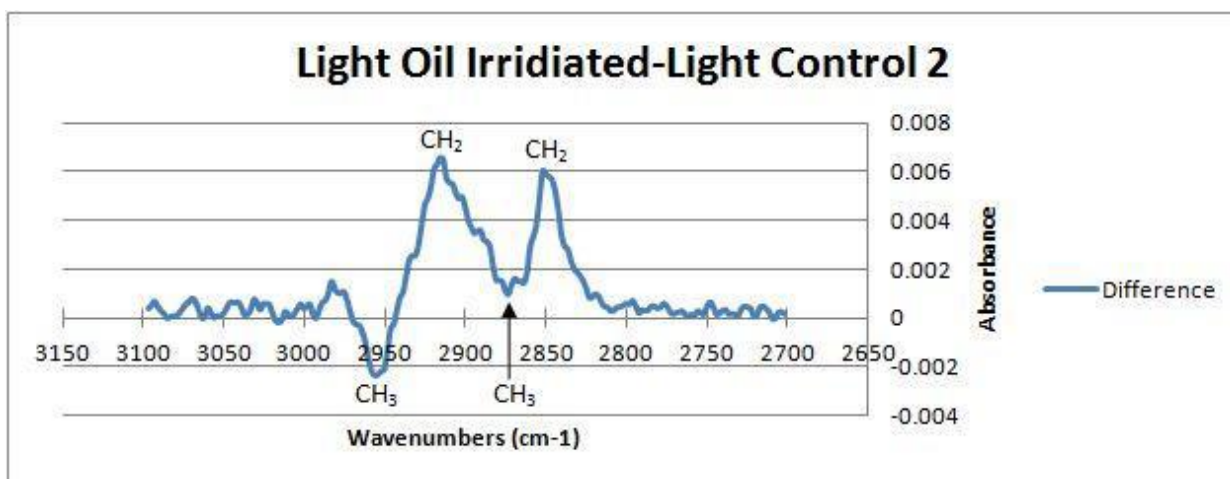


Рисунок 2. Різниця в ІЧ-спектрах FTIR легкої сирої нафти та легкого контрольного зразка 2 (легка опромінена нафта – контрольна легка нафта).  
~100 рад (0,001 Дж/г)

### 3.2. Важка та легка нафта + розсіл

Після опромінення суміші були центрифуговані для відокремлення нафти від розсолу, після чого проаналізовані за допомогою FTIR. Початкові спектри отримували з верхньої (легкої) частини центрифугованих зразків і порівнювали з контрольними, віднімаючи значення FTIR контролю від спектрів опромінених зразків.

Для легких фракцій важка нафта + розсіл виявлено:

- позитивну аномалію на  $2922\text{ cm}^{-1}$ ,
- негативну аномалію на  $2910\text{ cm}^{-1}$  (Рисунок 3).

Для легких фракцій легка нафта + розсіл можливі позитивні аномалії на  $2922\text{ cm}^{-1}$  та  $2875\text{ cm}^{-1}$ , однак FTIR не дає однозначних результатів (Рисунок 4).

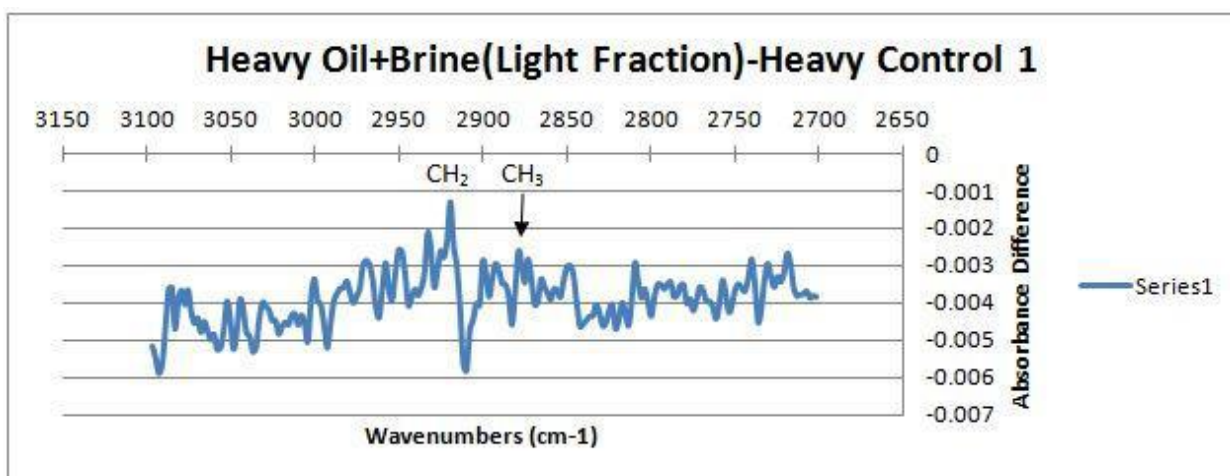


Рисунок 3. Різниця в ІЧ-спектрах з Фур'є для важкої сирої нафти та розсолу (легша фракція)

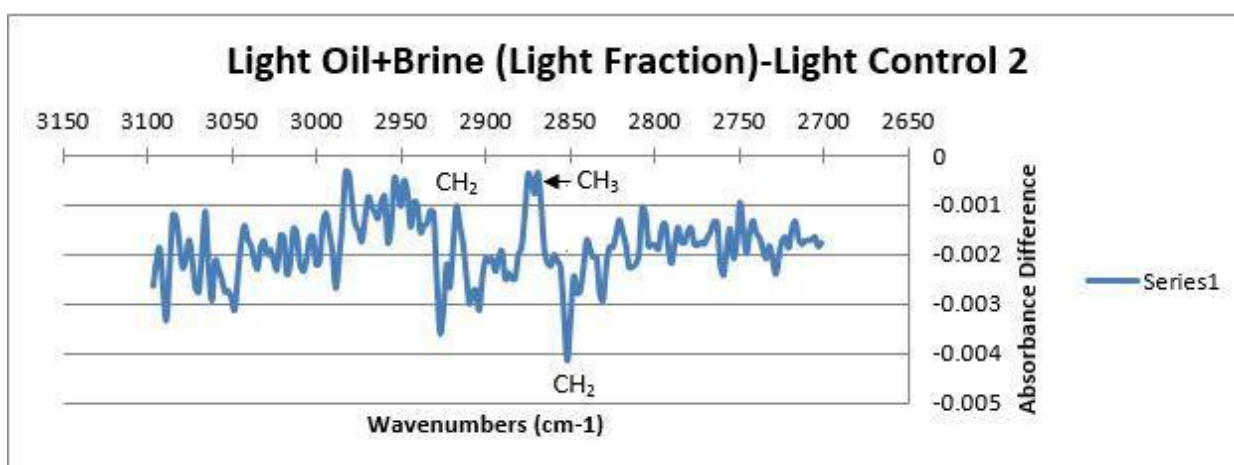


Рисунок 4. Різниця в ІЧ-спектрах FTIR легкої сирої нафти + розсолу (легша фракція)

Після цього зразки перемішували вручну для отримання більш однорідної суміші та повторно аналізували методом FTIR.

Однорідний зразок важка нафта + розсіл показав:

- негативні аномалії – 2952, 2922, 2850  $\text{cm}^{-1}$
- позитивну аномалію – 2875  $\text{cm}^{-1}$  (Рисунок 5)

Однорідний зразок легка нафта + розсіл:

- негативні аномалії – 2952, 2922, 2850  $\text{cm}^{-1}$
- позитивна аномалія – 2933  $\text{cm}^{-1}$  та, можливо, 2860  $\text{cm}^{-1}$  (Рисунок 6)

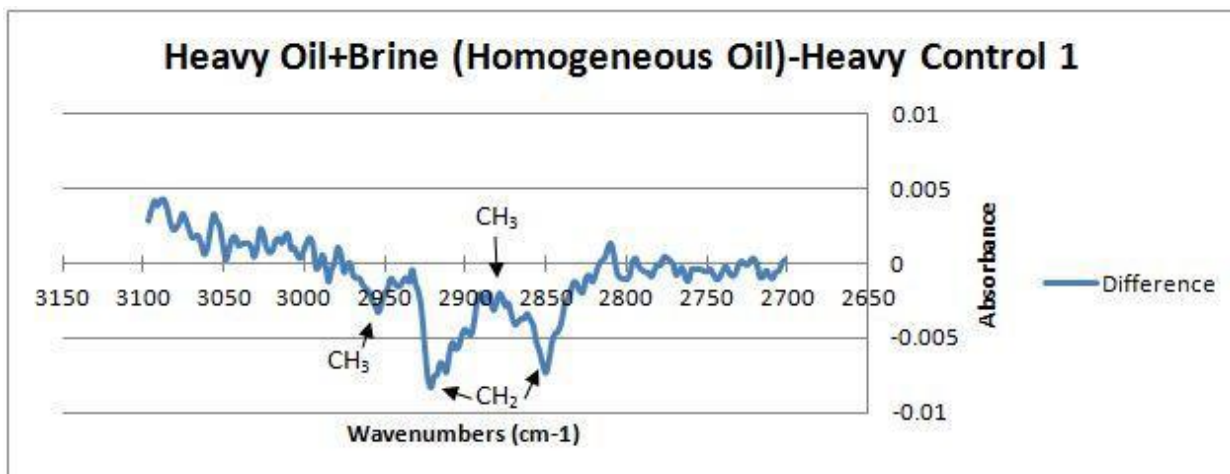


Рисунок 5. Різниця в ІЧ-спектрах ФТЕА суміші важкої сирої нафти + розсолу (гомогенна нафта) та контрольної важкої нафти 1 (гомогенна опромінена важка нафта + розсол - контрольна важка нафта).  $\sim 100$  рад ( $0,001$  Дж/г)

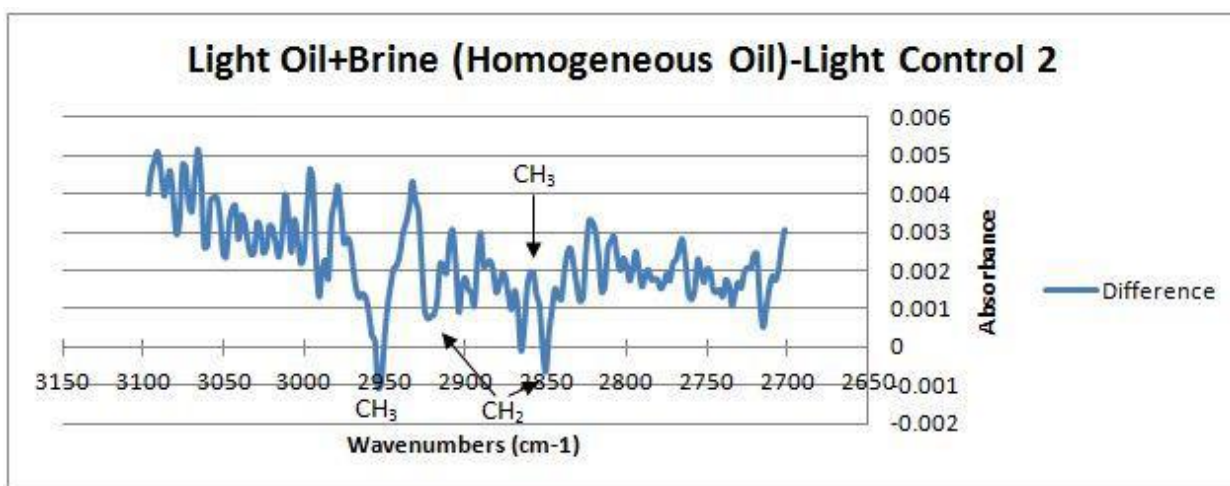


Рисунок 6. Різниця в ІЧ-спектрах ФТЕА для легкої сирої нафти + розсолу (гомогенна нафта) та легкого контрольного зразка 2 (гомогенна опромінена легка нафта + зразок розсолу - контрольна легка нафта).  $\sim 100$  рад ( $0,001$  Дж/г)

### 3.3. Важка нафта + розсіл + монтморилоніт або іліт

Після центрифугування легкі фракції зразків, що містили глину та розсіл, були проаналізовані методом FTIR. Контрольні значення були відняті від опромінених для визначення змін.

Для легких фракцій зразків спостерігалися:

- позитивні аномалії –  $2950\text{ cm}^{-1}$ ,  $2875\text{ cm}^{-1}$

- негативні аномалії – 2922  $\text{cm}^{-1}$ , 2852  $\text{cm}^{-1}$

Зміни наведено на Рисунку 7 (монтморилоніт) та Рисунку 8 (іліт).

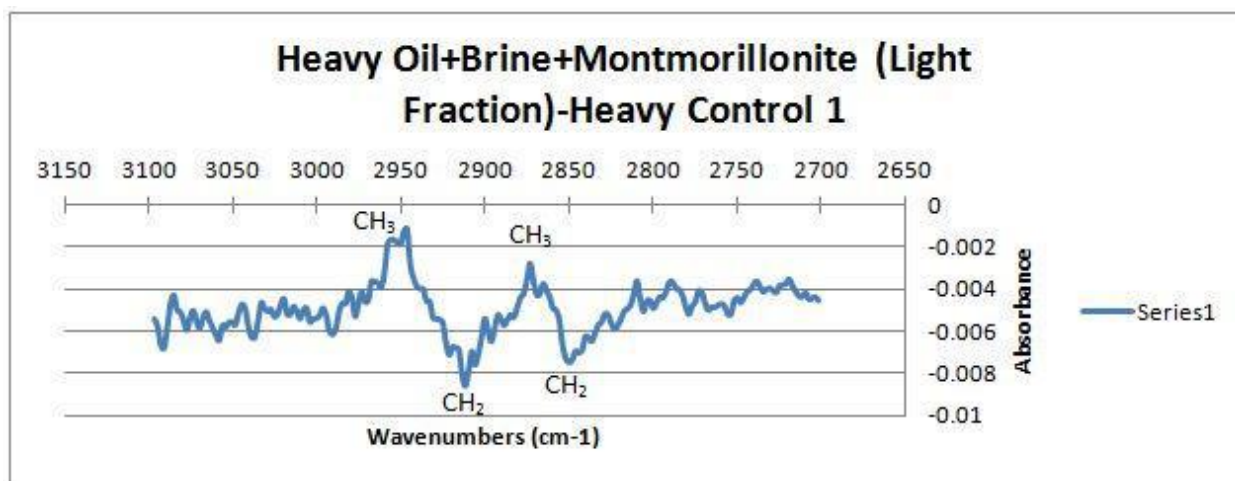


Рисунок 7. Різниця в ІЧ-спектрах ФТЕА для зразків важкої сирої нафти + розсіл + монтморилоніт (легша фракція) та контрольного зразка 1 (легка фракція опроміненої важкої нафти + розсіл + монтморилоніт - контрольний зразок важкої нафти). ~100 рад (0,001 Дж/г)

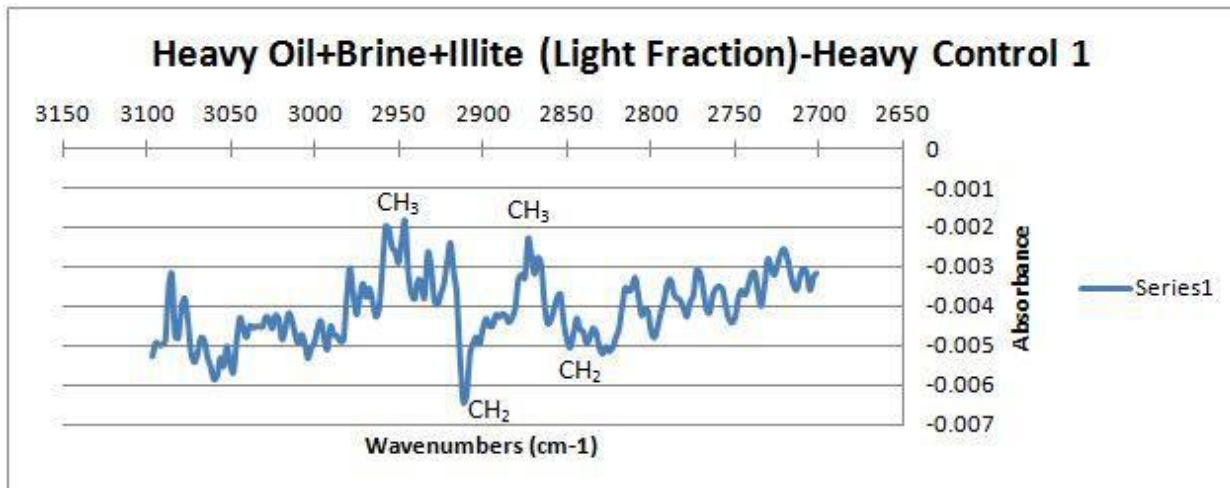


Рисунок 8. Різниця в ІЧ-спектрах ФТЕА для зразків важкої сирої нафти + розсолу + іліту (легша фракція) та контрольного зразка 1 (легка фракція опроміненої важкої нафти + розсол + іліт - контрольна важка нафта). ~100 рад (0,001 Дж/г)

Після перемішування були отримані однорідні зразки, які знову проаналізували методом FTIR.

Гомогенізовані зразки показали:

- позитивні аномалії –  $2922\text{ cm}^{-1}$ ,  $2852\text{ cm}^{-1}$
- негативні аномалії –  $2952\text{ cm}^{-1}$ ,  $2870\text{ cm}^{-1}$

Результати показано на Рисунку 9 (монтморилоніт) та Рисунку 10 (іліт).

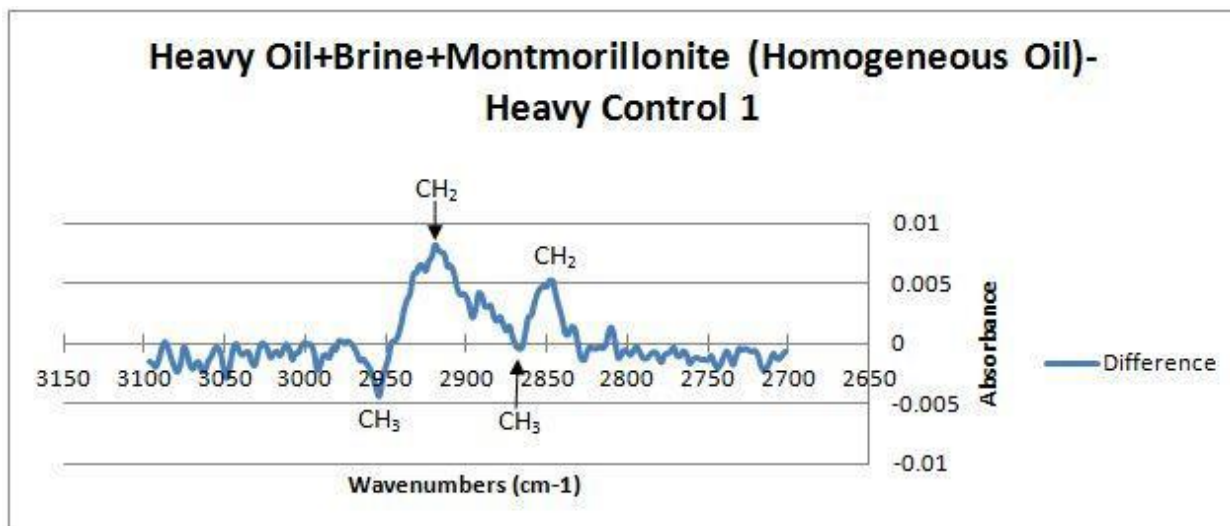


Рисунок 9. Різниця в ІЧ-спектрах ФТЕА для суміші важка сира нафта + розсіл + монтморилоніт (гомогенна нафта) та контрольної суміші 1 (гомогенна опромінена важка нафта + розсіл + монтморилоніт - контрольна важка нафта). ~100 рад (0,001 Дж/г)

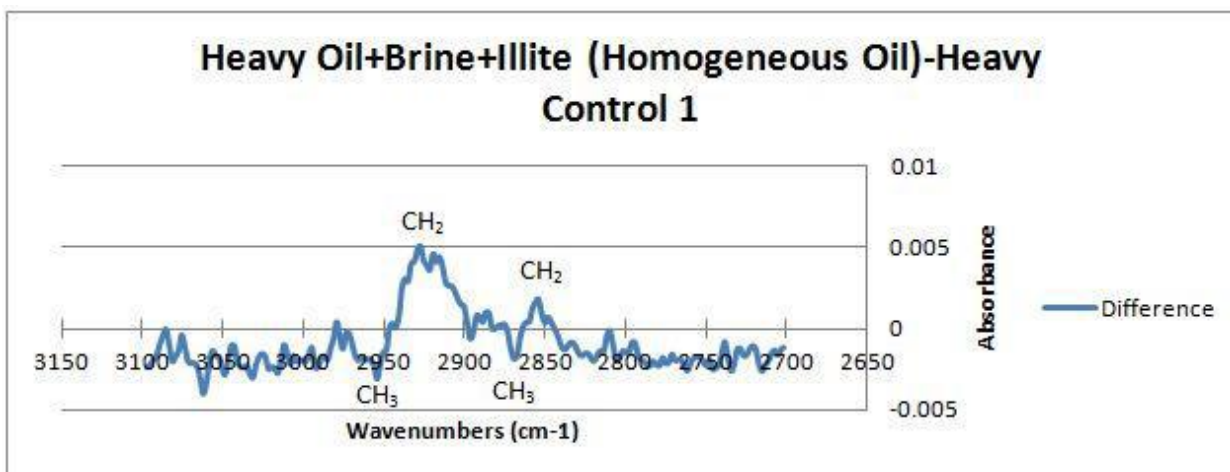


Рисунок 10. Різниця в ІЧ-спектрах ФТЕА для суміші важка сира нафта + розсіл + іліт (гомогенна нафта) та контрольного зразка 1 (гомогенна опромінена важка нафта + розсіл + іліт - контрольна важка нафта). ~100 рад (0,001 Дж/г)

### 3.4. Органічна речовина (кероген)

Чотири зразки керогену були опромінені різними дозами  $\gamma$ -випромінювання від 0 до 400 рад. Зразки проаналізовані методом піролізу Rock-Eval та порівняні з неірадійованим контролем.

Результати:

Зразок	Доза (rad)	Tmax (°C)	S1 (mg HC/g)
Kerogen Sample 1	0	429	2.40
Kerogen Sample 2	~100	428	2.29
Kerogen Sample 3	~225	429	2.31
Kerogen Sample 4	~400	429	2.19

Пірограми наведено у Рисунках 11–14.

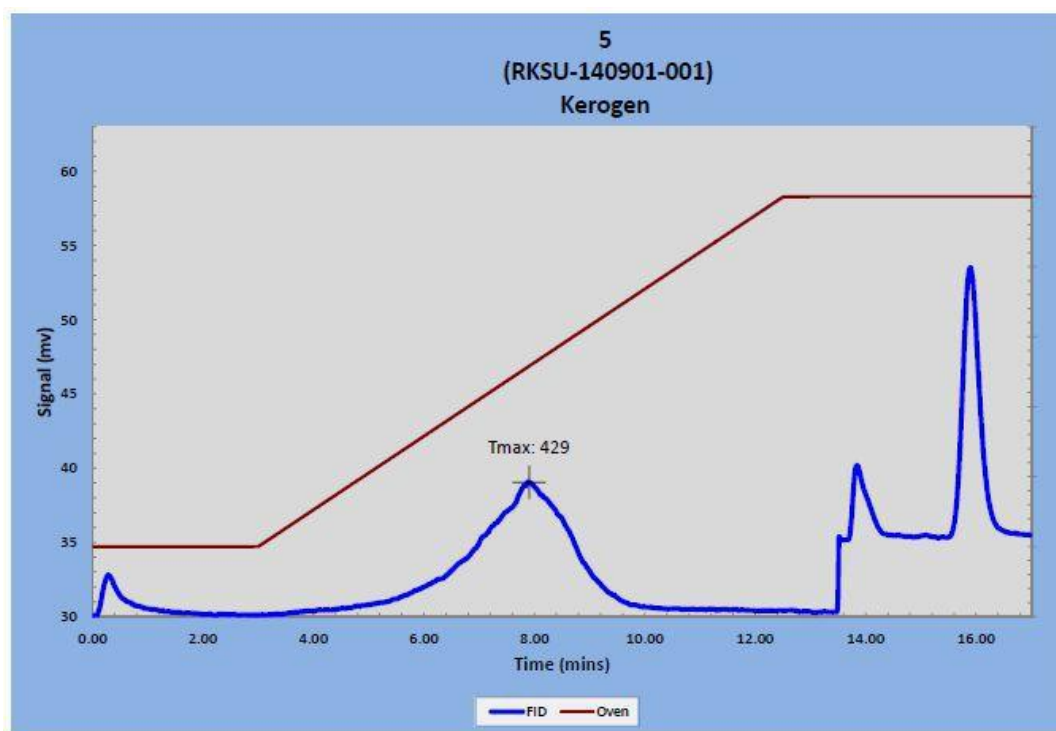


Рисунок 11. Оцінка породи зразка керогену 1 (контрольний кероген, який не отримувал опромінення).

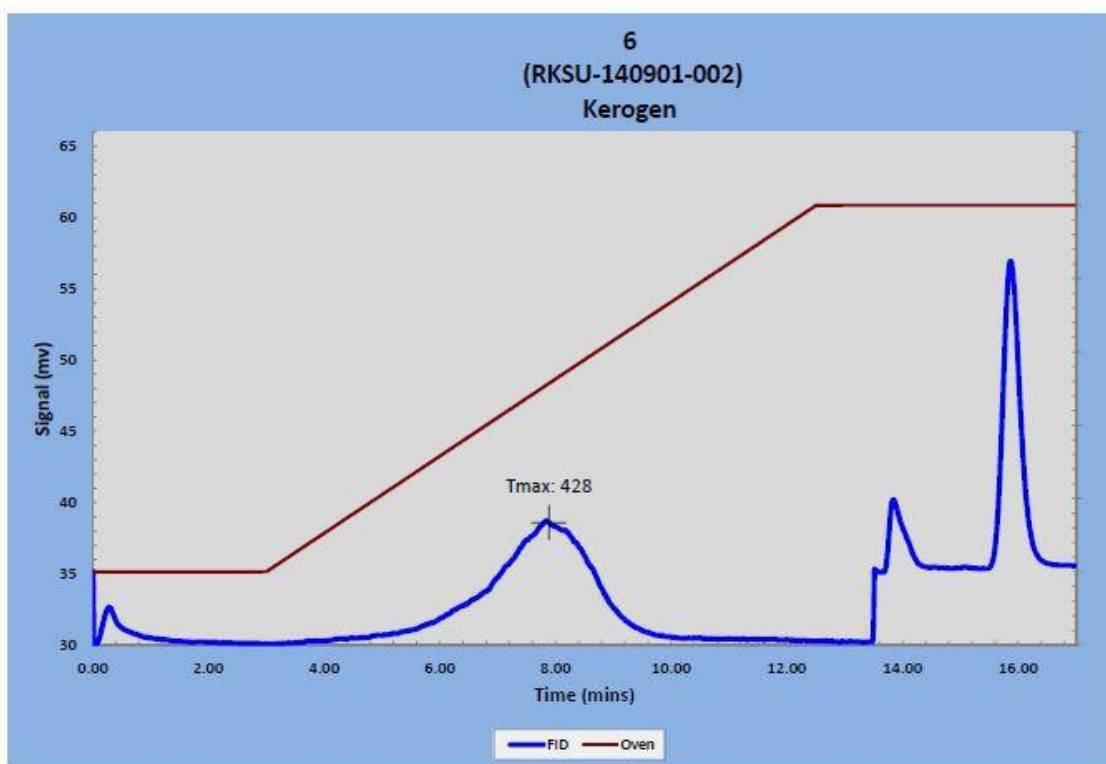


Рисунок 12. Оцінка породи зразка керогену 2 (кероген, який отримав ~100 рад гамма-випромінювання).

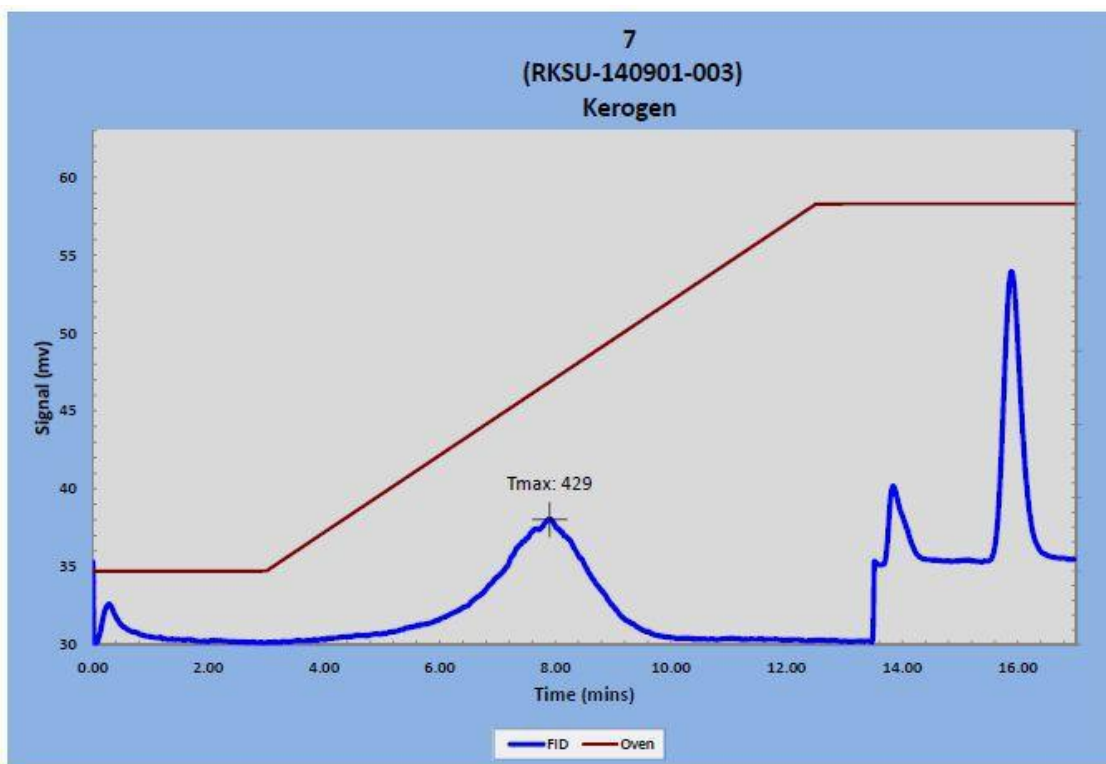


Рисунок 13. Оцінка породи зразка керогену №3 (кероген, який отримав ~225 рад гамма-випромінювання).

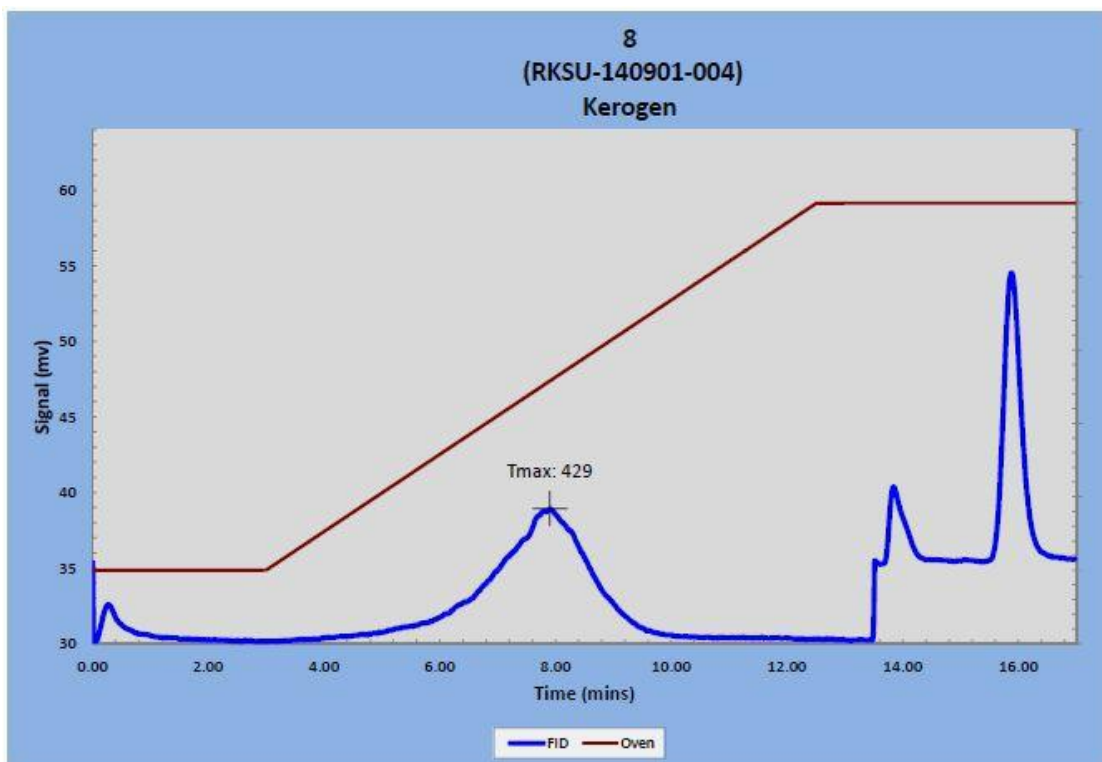


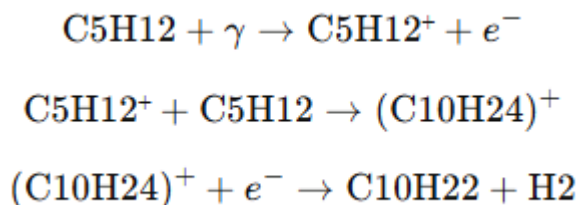
Рисунок 14. Оцінка породи зразка 4 керогену (кероген, який отримав  $\sim 400$  рад гамма-випромінювання).

## РОЗДІЛ 4

### АНАЛІЗ ТА ІНТЕРПРЕТАЦІЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

Результати FTIR-аналізу показали, що гамма-опромінення призводить до помітних змін у хімічному складі як важких, так і легких нафт. Зокрема, позитивні аномалії на хвильових числах  $2922\text{ см}^{-1}$  та  $2850\text{ см}^{-1}$  свідчать про збільшення кількості метиленових груп ( $\text{CH}_2$ ), що відображає подовження вуглеводневих ланцюгів. Одночасно, негативні аномалії на хвильових числах  $2952\text{ см}^{-1}$  та  $2875\text{ см}^{-1}$  вказують на зменшення кількості метильних груп ( $\text{CH}_3$ ), що може бути результатом їх участі у формуванні більш довгих вуглеводневих ланцюгів.

Ці спостереження свідчать, що гамма-промені здатні ініціювати реакції радикального типу, у яких короткі молекули або фрагменти вуглеводнів з'єднуються, утворюючи більш довгі молекули. Процес можна описати за допомогою наступного спрощеного схематичного рівняння:



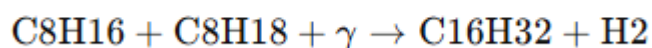
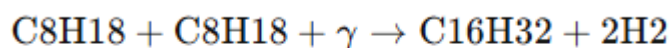
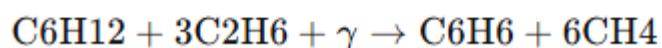
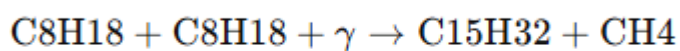
Цей ланцюг реакцій демонструє ключові механізми, які відбуваються під час опромінення:

Ініціація радикалів –  $\gamma$ -кванти призводять до утворення позитивно заряджених і радикальних частинок.

Конденсація молекул – короткі вуглеводневі ланцюги з'єднуються, утворюючи більші молекули.

Вторинні реакції – електрони, що утворилися при іонізації, можуть знову взаємодіяти з молекулами, стабілізуючи їх або утворюючи  $\text{H}_2$  як побічний продукт.

Подібні реакції можуть відбуватися і для інших вуглеводнів у системі, що ілюструється такими прикладами:



Таким чином, гамма-опромінення не лише сприяє подовженню вуглеводневих ланцюгів, але й може приводити до утворення легких газів (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) та невеликих молекул вуглеводнів як побічних продуктів.

Варто також зазначити, що такі процеси можуть відбуватися вибірково, залежно від хімічної структури вихідних вуглеводнів. Наприклад, насичені вуглеводні (парафіни) більш схильні до радикального конденсації, тоді як присутність ненасичених або ароматичних сполук може призводити до побічних реакцій з утворенням менш стабільних продуктів.

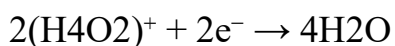
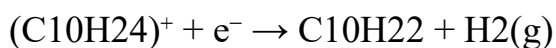
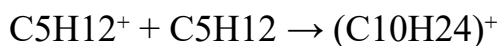
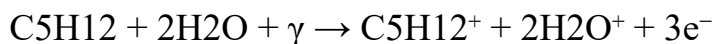
Крім того, спостережувані зміни в FTIR-спектрах можуть відображати геометричні та структурні зміни молекул, такі як збільшення числа метиленових груп, що впливає на фізичні властивості нафти (в'язкість, щільність) і потенційно на її подальшу трансформацію у надрах.

Загалом, отримані результати свідчать про те, що  $\gamma$ -випромінення може виступати активним чинником хімічної трансформації вуглеводнів, ініціюючи реакції подовження та розщеплення вуглеводневих ланцюгів і формуючи умови для генерації легких газів та нових молекулярних структур у нафтопродуктах.

#### **4.2. Вплив опромінення на важкі та легкі нафти з розсолем**

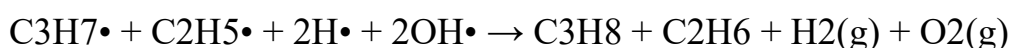
Позитивна аномалія у легкій фракції зразка важкої нафти з розсолем на хвильовому числі 2922 см<sup>-1</sup> свідчить про збільшення груп CH<sub>2</sub>. Можливі

позитивні аномалії у легкій фракції легкої нафти з розсолем на хвильових числах  $2922\text{ см}^{-1}$  та  $2875\text{ см}^{-1}$  свідчать про збільшення груп  $\text{CH}_2$  та  $\text{CH}_3$  відповідно. Збільшення груп  $\text{CH}_2$  означає подовження вуглеводневих ланцюгів і може бути представлено у вигляді таких реакцій:



Ця реакція включає утворення довшого вуглеводневого ланцюга з двох коротших. Вона також включає утворення  $\text{H}_2(\text{g})$  та розрив із наступним відновленням  $\text{H}_2\text{O}$  внаслідок руху електронів. Можливе збільшення груп  $\text{CH}_3$  свідчить про утворення легкої фракції вуглеводнів або укорочення вуглеводневих ланцюгів.

Негативна аномалія у гомогенізованій суміші важкої нафти з розсолем на хвильовому числі  $2952\text{ см}^{-1}$  свідчить про зменшення груп  $\text{CH}_3$ , а негативні аномалії на  $2922\text{ см}^{-1}$  та  $2850\text{ см}^{-1}$  – про зменшення груп  $\text{CH}_2$ . Позитивна аномалія на  $2875\text{ см}^{-1}$  свідчить про збільшення груп  $\text{CH}_3$ . Негативні аномалії у гомогенізованих зразках легкої нафти на  $2952\text{ см}^{-1}$  свідчать про зменшення  $\text{CH}_3$ , а на  $2922\text{ см}^{-1}$  та  $2850\text{ см}^{-1}$  – про зменшення  $\text{CH}_2$ . Позитивна аномалія на  $2860\text{ см}^{-1}$  свідчить про збільшення груп  $\text{CH}_3$ . Це може бути представлено реакцією:



Початковий розрив  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  та  $\text{H}_2\text{O}$  утворює вільні радикали, які далі реагують випадково, утворюючи  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$  та укорочені вуглеводневі ланцюги.

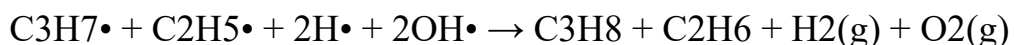
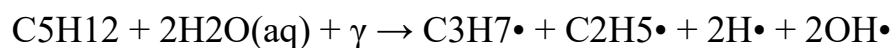
Варто зазначити, що різниця між контрольними та опроміненими зразками легкої нафти з розсолем (Фігури 15-17) дуже мала, і можливо, що інтерференції смуги поглинання або різна маса нафти, створена під час

опромінення, може вплинути на результати FTIR-аналізу. Незважаючи на це, різниця між опроміненими та неопроміненими зразками показує, що радіація може змінювати молекулярний склад і геометрію нафти шляхом випадкового розриву та утворення нових зв'язків.

Склад розсолу також може впливати на ефект гамма-опромінення. Під час опромінення утворюються різні радикальні види, які можуть реагувати по-різному залежно від складу розсолу, наприклад, збагаченого Na або Ca.

### **4.3. Вплив опромінення на важку нафту + розсол + Arizona Calcium Montmorillonite або Illinois Fithian Illite**

Позитивні аномалії у легкій фракції зразків нафти/розсолу/глини на хвильових числах  $2950\text{ cm}^{-1}$  та  $2875\text{ cm}^{-1}$  свідчать про збільшення груп  $\text{CH}_3$ . Негативні аномалії на  $2922\text{ cm}^{-1}$  та  $2852\text{ cm}^{-1}$  свідчать про зменшення груп  $\text{CH}_2$ . Ці аномалії означають укорочення вуглеводневих ланцюгів у зразках нафти разом з утворенням  $\text{H}_2(\text{g})$  та  $\text{O}_2(\text{g})$  з розсолу. Реакція може бути представлена як:



Початковий розрив  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  та  $\text{H}_2\text{O}$  утворює радикали, які далі випадково реагують, утворюючи  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$  та коротші вуглеводневі ланцюги.

Позитивні аномалії у гомогенізованих зразках нафти/розсолу/глини на хвильових числах  $2922\text{ cm}^{-1}$  та  $2852\text{ cm}^{-1}$  свідчать про збільшення  $\text{CH}_2$ , а негативні аномалії на  $2952\text{ cm}^{-1}$  та  $2870\text{ cm}^{-1}$  – про зменшення  $\text{CH}_3$  (Рис. 15-17). Це свідчить про подовження вуглеводневих ланцюгів разом з утворенням  $\text{H}_2(\text{g})$  та  $\text{H}_2\text{O}$ .

### **4.4. Органічні фракції**

Аналіз органічних фракцій нафтових зразків після опромінення показав, що не спостерігається явної кореляції між дозою  $\gamma$ -випромінення та змінами у складі органічних фракцій. FTIR-спектри та результати Rock-Eval свідчать, що

зміни в інтенсивності піків для різних функціональних груп відбуваються випадковим чином і не формують чіткої закономірності, яку можна було б віднести до підвищення дози опромінення.

Це можна пояснити декількома факторами:

Втрати летких компонентів: будь-який кераген, який піддався трансформації в легші газоподібні або бітуменоподібні продукти, міг вийти з капсул під час експерименту або при відкритті для проведення аналізу Rock-Eval. Цей процес міг призвести до неповного відображення змін у складі органічної речовини в отриманих даних.

Випадковість радикальних реакцій: під дією гамма-променів утворюються радикальні центри, які можуть брати участь у численних реакціях подовження, розщеплення або ізомеризації вуглеводневих ланцюгів. Оскільки ці процеси мають стохастичний характер, спектроскопічні дані можуть демонструвати локальні або малопомітні зміни, що не утворюють чіткої дозозалежної тенденції.

Вплив структурних компонентів материнської породи: наявність мінералів та інших фаз у пробах (особливо при наявності brine та глин) може змінювати хід радикальних реакцій, утворюючи вторинні продукти, які не входять до складу основних органічних фракцій.

Можливі втручання аналітичного методу: під час проведення Rock-Eval та FTIR-аналізу можливі технічні втручання, такі як втрати летких компонентів або змішування фаз під час підготовки зразків, що також може частково приховувати вплив  $\gamma$ -опромінення на органічні фракції.

Незважаючи на відсутність явної дозозалежної тенденції, отримані дані підтверджують факт хімічної активності  $\gamma$ -випромінення, оскільки в окремих пробах спостерігалися локальні зміни інтенсивності піків  $\text{CH}_2$  та  $\text{CH}_3$ , які свідчать про молекулярні трансформації на рівні окремих вуглеводневих ланцюгів. Це також узгоджується з даними попередніх розділів щодо подовження та розщеплення вуглеводневих ланцюгів, а також утворення побічних продуктів у вигляді  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  та інших легких вуглеводнів.

Таким чином, підрозділ підкреслює, що органічні фракції реагують на  $\gamma$ -опромінення не однорідно, а зміни в складі залежать від комплексної взаємодії хімічної структури нафти, радикальних процесів та фізико-хімічного середовища проби, включно з наявністю водної та мінеральної фаз.

#### 4.5. Вплив глин

При порівнянні зразків нафти, опромінених з глинами Arizona calcium montmorillonite та Illinois Fithian illite, зі зразками без глин, спостерігаються позитивні аномалії на хвильових числах  $2922\text{ cm}^{-1}$  та  $2850\text{ cm}^{-1}$ . Фігура 15 показує цю різницю для зразка з монтморилонітом, а Фігура 16 – для зразка з ілітом. Ці аномалії свідчать про утворення більшої кількості  $\text{CH}_2$  у зразках з глинами, ніж у зразках без них. Глини діють як каталізатори під час опромінення. Shimoуama та Johns (1971) раніше показали, що глини можуть діяти як каталізатори у термічних експериментах з  $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{COOH}$  (бегенова кислота), сприяючи декаарбоксілюванню жирних кислот. Цей каталізаторний ефект пов'язаний із зарядовими відмінностями у глинах, які дозволяють електронам та радикалам не взаємодіяти одразу з розсолем, а реагувати з вуглеводневими ланцюгами, утворюючи довші та/або коротші ланцюги.

Різницю між впливом Arizona calcium montmorillonite та Illinois Fithian illite показано на Рис. 17. Позитивні аномалії на  $2922\text{ cm}^{-1}$  та  $2850\text{ cm}^{-1}$  свідчать про збільшення  $\text{CH}_2$ , а негативні на  $2952\text{ cm}^{-1}$  та  $2860\text{ cm}^{-1}$  – про зменшення  $\text{CH}_3$ . При опроміненні зразок з монтморилонітом створював більше  $\text{CH}_2$ , ніж з ілітом. Це пояснюється складом глин: Fithian illite містить  $\text{Fe}^{2+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$ , тоді як монтморилоніт бідний на Fe. Радикали можуть взаємодіяти з  $\text{Fe}^{2+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$  у іліті, зменшуючи їх взаємодію з нафтою, тому зразки з монтморилонітом показують більше змін у функціональних групах.

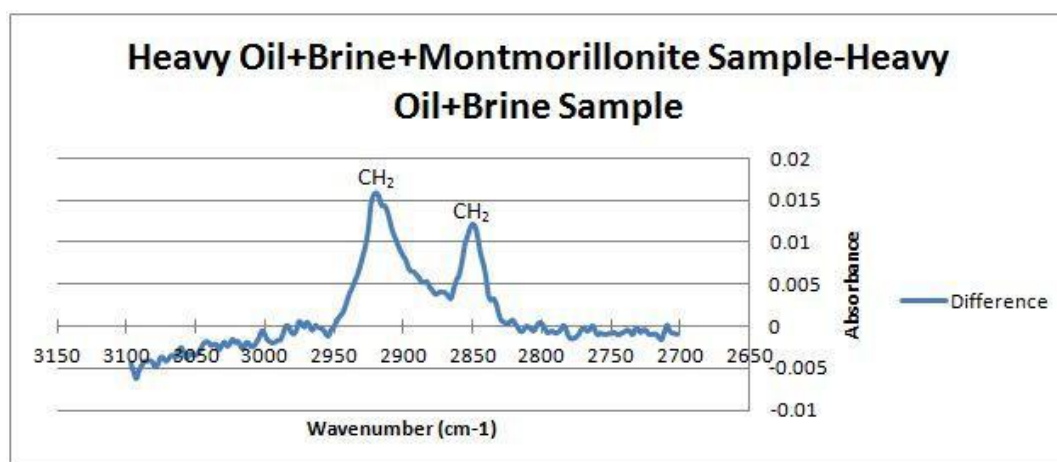


Рисунок 15. Різниця в ІЧ-спектрах ФТЕА для суміші важка сира нафта + розсіл + монтморилоніт (однорідна нафта) та важка сира нафта + розсіл (однорідна нафта) (зразок однорідної опроміненої важкої нафти + розсіл + монтморилоніт - зразок важкої нафти + розсіл). ~100 рад (0,001 Дж/г)

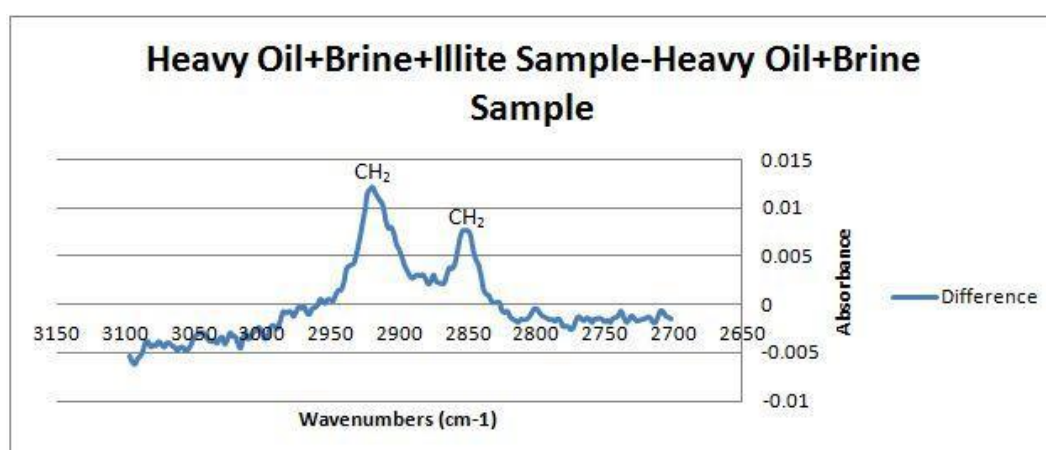


Рисунок 16. Різниця в ІЧ-спектрах ФТЕА для суміші важка сира нафта + розсіл + іліт (однорідна нафта) та важка сира нафта + розсіл (однорідна нафта) (зразок однорідної опроміненої важкої нафти + розсіл + іліт - зразок важкої нафти + розсіл). ~100 рад (0,001 Дж/г)

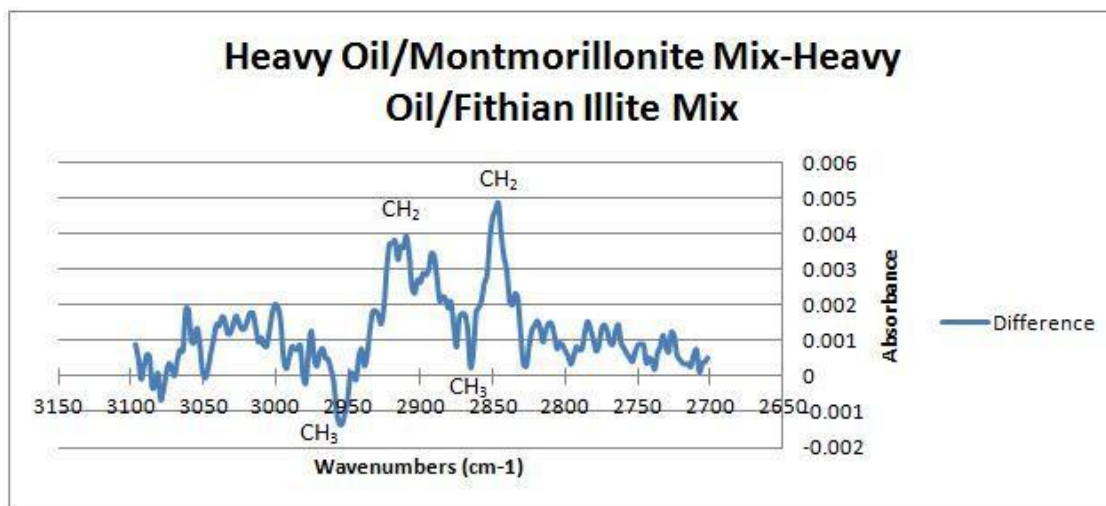


Рисунок 17. Різниця в ІЧ-спектрах ФТЕА для суміші важка сира нафта + розсіл + монтморилоніт (однорідна нафта) та важка сира нафта + розсіл + фітіанський іліт (однорідна нафта) (зразок однорідної опроміненої важкої нафти + розсіл + монтморилоніт - зразок важкої нафти + розсіл + фітіанський іліт)

#### 4.6. Утворення та ефекти вільних радикалів

Під час опромінення нафти з розсолем відбувається дисоціація молекул води. Гамма-випромінювання від радіоактивних елементів (U, Th, K) дисоціює воду на  $\text{H}\bullet$ ,  $\text{OH}\bullet$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , гідратований електрон ( $\text{eaq}^-$ ) та  $\text{H}^+$  (Lin et al., 2004). Як показано у попередніх рівняннях, гамма-опромінення також створює радикальні вуглеводневі ланцюги. Ці радикали дуже реактивні та можуть ініціювати хімічні реакції, спричиняючи ланцюгові радикальні процеси. Один квант енергії створює багато можливостей для реакцій. Радикали є потужними окислювачами; наприклад, вони можуть окислювати залізо у порфіринах, послаблюючи їх молекулярну конфігурацію, що сприяє подальшому розриву молекул та утворенню вуглеводневих продуктів.

#### 4.7. Утворення $\text{H}_2(\text{g})$ , $\text{O}_2(\text{g})$ та коротких вуглеводневих ланцюгів

Під час експериментального опромінення всіх зразків нафти спостерігається утворення різноманітних газів, таких як  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$ ,  $\text{CH}_4(\text{g})$ ,

$C_2H_6(g)$ ,  $C_3H_8(g)$ ,  $C_4H_{10}(g)$  та  $C_5H_{12}(g)$ . Ці гази формуються внаслідок радіолізу органічних компонентів нафти та водної фази (якщо присутня brine), де гамма-кванти розривають молекулярні зв'язки та утворюють вільні радикали, що беруть участь у подальших хімічних реакціях.

Енергетичний вплив  $\gamma$ -променів на газові молекули має кілька важливих наслідків:

1. Збільшення кінетичної енергії молекул:

Наприклад, молекула  $H_2(g)$ , отримавши енергію  $1.0 \times 10^{-14}$  Дж від слабого  $\gamma$ -променя, може рухатися зі швидкістю  $\sim 2.4 \times 10^6$  м/с. Така висока кінетична енергія дозволяє газовим молекулам активно взаємодіяти з іншими молекулами, спричиняючи розрив хімічних зв'язків або зміни в конфігурації органічних речовин без безпосереднього руйнування молекули.

2. Каскадний ефект енергопередачі:

Коли молекули газу ударають по сусідніх молекулах органічних сполук, може виникати ефект ланцюгових реакцій. Один  $\gamma$ -квант здатен запустити багаторазове розсіювання енергії, що збільшує ймовірність розриву або деформації органічних молекул. Цей механізм подібний до термогенного розпаду керагену у бітумен, коли енергія передається від одного елемента до іншого, стимулюючи трансформацію вуглеводневих ланцюгів.

3. Формування коротких та довших вуглеводневих ланцюгів:

Радикали, що утворюються внаслідок  $\gamma$ -опромінення, можуть поєднуватися або розщеплюватися, формуючи короткі газоподібні вуглеводні ( $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ) або, навпаки, з'єднуватися у більш довгі ланцюги ( $C_4$ – $C_5$  та більше). Це підтверджується спостереженням позитивних аномалій  $CH_2$  та  $CH_3$  у FTIR-спектрах, що відображає зміни в структурі вуглеводнів після опромінення.

4. Взаємодія з водною фазою та мінералами:

У присутності brine утворені радикали  $\text{H}\bullet$  та  $\text{OH}\bullet$  можуть додатково взаємодіяти з водою та мінеральними компонентами, утворюючи  $\text{H}_2(\text{g})$  і  $\text{O}_2(\text{g})$ . Ці вторинні продукти не лише збільшують загальну енергетику системи, але й потенційно впливають на розщеплення органічних ланцюгів та їх реорганізацію.

Таким чином, утворення газів під час  $\gamma$ -опромінення виконує ключову роль у трансформації органічної речовини, підвищуючи ймовірність хімічних реакцій через підвищену кінетичну енергію молекул і каскадні ефекти. Цей процес демонструє, що навіть невеликі дози  $\gamma$ -випромінювання здатні суттєво змінювати молекулярну структуру нафти, сприяючи генерації легких та важких вуглеводнів у материнських породах.

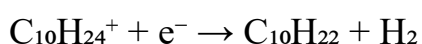
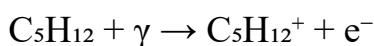
## РОЗДІЛ 5

### АНАЛІЗ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Проведені експерименти показали, що під час опромінення сирової нафти гамма-випромінюванням відбуваються складні хімічні процеси, які включають як подовження, так і укорочення вуглеводневих ланцюгів, утворення вільних радикалів та газів. Аналіз FTIR-спектрів важких і легких нафтових фракцій, а також сумішей нафти з розчином солі та глини, дозволяє простежити зміни в структурі вуглеводнів.

#### 5.1. Вплив гамма-випромінювання на нафту

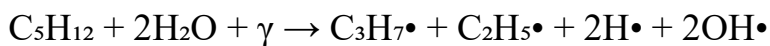
Виявлені позитивні аномалії на частотах  $2922\text{ см}^{-1}$  і  $2850\text{ см}^{-1}$  свідчать про збільшення кількості  $\text{CH}_2$ -груп, тоді як негативні аномалії на  $2952\text{ см}^{-1}$  і  $2875\text{ см}^{-1}$  вказують на зменшення  $\text{CH}_3$ -груп у порівнянні з контролем. Це підтверджує, що короткі вуглеводневі ланцюги об'єднуються у більш довгі під дією гамма-випромінювання. Реакції можна умовно записати як:



Крім подовження ланцюгів, ці реакції призводять до утворення  $\text{H}_2$  та невеликих молекул вуглеводнів як побічних продуктів.

#### 5.2. Вплив сумішей нафта + розчин солі

У сумішах важкої та легкої нафти з розчином солі спостерігаються як подовження, так і укорочення вуглеводневих ланцюгів, що вказує на активне утворення вільних радикалів та їх участь у рандомних реакціях. Наприклад, позитивні аномалії на  $2922\text{ см}^{-1}$  і  $2875\text{ см}^{-1}$  у легкій фракції важкої нафти свідчать про збільшення  $\text{CH}_2$  та  $\text{CH}_3$ -груп. Реакції включають дисоціацію води з утворенням радикалів  $\text{H}\cdot$ ,  $\text{OH}\cdot$  та їх подальшу участь у реакціях з вуглеводнями, що веде до утворення  $\text{H}_2$  та  $\text{O}_2$ :



Це показує, що гамма-випромінювання не тільки змінює структуру органічних молекул, але й впливає на склад газової фази системи.

### 5.3. Вплив глини (монтморилоніт і іліт)

Додавання глинистих мінералів до системи «нафта + розчин солі» суттєво модифікує ефекти гамма-опромінення на органічну речовину. Експерименти показали, що наявність глинистих мінералів сприяє посиленню змін у структурі вуглеводнів, що проявляється у FTIR-спектрах як позитивні аномалії на  $2922\text{ см}^{-1}$  та  $2850\text{ см}^{-1}$ , які відповідають збільшенню кількості  $CH_2$ -груп. Це свідчить про довші ланцюги вуглеводнів, утворені за рахунок взаємодії радикалів, що утворюються під дією  $\gamma$ -променів.

Каталітична роль глини

Глини діють як каталізатори радіаційно-хімічних реакцій, оскільки вони здатні утримувати радикали, відтермінуюючи їх рекомбінацію та спрямовуючи їхню реакційну активність на органічні молекули. Зокрема:

#### Монтморилоніт:

Бідний на залізо (Fe), тому радикали, що утворюються під час опромінення, ефективно взаємодіють з вуглеводневими ланцюгами, не нейтралізуючись металевими іонами.

Це призводить до значнішого приросту  $CH_2$ -груп, формування довших вуглеводневих ланцюгів та підвищення ймовірності утворення проміжних газоподібних продуктів ( $H_2$ ,  $O_2$ ).

Монтморилоніт може також сприяти локальному іонізаційному середовищу, яке полегшує генерацію радикалів і вторинних хімічних реакцій.

#### Іліт (Fithian illite):

Містить  $Fe^{2+}$  та  $Fe^{3+}$ , що здатні вступати у редокс-реакції з радикалами, частково нейтралізуючи їх.

Внаслідок цього *інтенсивність змін у вуглеводневих ланцюгах зменшується* порівняно з системами, де використовується монтморилоніт.

Наявність заліза призводить до часткового «поглинання» енергії радикалів, що обмежує їхню здатність до подальших реакцій із нафтою.

Механізм впливу

Каталітичний ефект глини можна пояснити через:

**Іонізаційні властивості глини:** заряджені поверхні глини утримують радикали, дозволяючи їм активніше взаємодіяти з органічними молекулами.

**Мікроструктурну адсорбцію:** радикали можуть тимчасово «закріплюватися» на поверхні мінералів, що збільшує ймовірність цільової реакції із вуглеводневими ланцюгами.

**Редокс-ефекти заліза** у іліті, які частково поглинають енергію радикалів, зменшуючи їхню реакційну здатність.

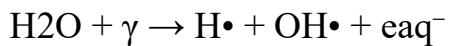
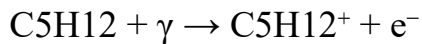
Вплив глинистих мінералів демонструє, що *геологічна присутність монтморилоніту та іліту у материнських породах може суттєво модифікувати радіаційно-хімічні процеси нафтогенезу*. Монтморилоніт підвищує ефективність утворення довших вуглеводневих ланцюгів, тоді як іліт знижує реакційну активність радикалів через редокс-поглинання. Це підтверджує, що *мінімальна складова глини у сланцях може відігравати ключову роль у трансформації органічної речовини під дією гамма-випромінювання*.

#### **5.4. Утворення вільних радикалів та газів**

Під час  $\gamma$ -опромінення нафти у присутності води відбувається складний комплекс хімічних процесів, які мають ключове значення для трансформації органічної речовини. Радіаційна дисоціація води призводить до утворення вільних радикалів, таких як  $\text{H}\cdot$ ,  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{eaq}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  та  $\text{H}^+$ , які відіграють роль потужних окислювачів і каталізаторів у хімічних перетвореннях (Lin et al., 2004).

Механізм утворення радикалів

Ініціація:  $\gamma$ -промені взаємодіють із молекулами води та органічної речовини, викликаючи іонізацію і утворення радикалів.



Розвиток радикальних ланцюгів:

Радикали взаємодіють із вуглеводневими ланцюгами нафти, викликаючи розрив хімічних зв'язків та утворення нових, що призводить до додавання або скорочення вуглеводневих ланцюгів.

Вільні радикали можуть ініціювати ланцюгові реакції, підвищуючи загальну швидкість трансформації органічної речовини.

Утворення газів:

Радикальні процеси супроводжуються виділенням газоподібних продуктів, таких як  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$  та  $C_5H_{12}$ .

Ці гази передають енергію системі, збільшуючи кінетичну активність молекул і створюючи каскадні ефекти, коли гази зіткненням з іншими молекулами можуть спричиняти додатковий розрив зв'язків або спотворення конфігурації органічних молекул.

Каскадний ефект та порівняння з термогенним процесом

Кінетична енергія газів та радикалів дозволяє відтворювати ефекти, подібні до термогенної деградації керогену, проте відбувається за низьких температур і за участі  $\gamma$ -випромінювання. Такий процес може ініціювати часткову декомпозицію молекул органічної речовини, утворюючи як газоподібні, так і рідкі продукти, що підвищує потенціал генерації вуглеводнів у материнських породах.

Вплив на кінетику та механізм нафтогенезу

Вільні радикали значно підвищують кінетичну активність системи, зменшуючи бар'єри для реакцій і сприяючи дисоціації молекулярних зв'язків.

Газоподібні продукти, які виникають у процесі радіолізу, можуть передавати енергію іншим молекулам, сприяючи їх розриву або

перекомбінації, що в сукупності прискорює хімічну еволюцію органічної речовини.

У поєднанні з каталізаторною дією мінералів (глин) цей механізм формує ефективний радіаційно-хімічний шлях трансформації органічних сполук, який доповнює традиційні термогенні процеси.

Таким чином,  $\gamma$ -опромінення водних систем з нафтою ініціює утворення вільних радикалів і газів, які відіграють ключову роль у трансформації органічної речовини. Цей процес дозволяє пояснити можливі шляхи зміни хімічного складу нафти та формування коротких і довгих вуглеводневих ланцюгів у природних материнських породах під впливом природної радіації.

### **5.5. Загальні висновки**

1. Гамма-випромінювання здатне змінювати електронний стан молекул, ініціюючи дисоціацію та утворення радикалів.
2. Вільні радикали сприяють окисно-відновним процесам, що послаблює молекулярну конфігурацію органічних сполук.
3. Глини виступають каталізаторами, збільшуючи ефект радіації на вуглеводневі ланцюги.
4. Вироблені гази підвищують кінетичну енергію системи, сприяючи подальшому руйнуванню та реорганізації органічних молекул.
5. У сукупності, гамма-випромінювання та каталізаторна дія глин можуть відігравати допоміжну роль у процесах утворення нафти та газу у сланцевих породах, особливо в уранозбагачених областях.

## РОЗДІЛ 6

### ПЕРСПЕКТИВИ ПОДАЛЬШИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Ідея впливу радіації на генерацію вуглеводнів відкриває численні напрямки для майбутніх досліджень.

#### 6.1. Дослідження глинистих мінералів

Для повного розуміння ролі глинистих мінералів у процесах трансформації нафти та керогену необхідно провести *детальний фізико-хімічний аналіз глини* після їх опромінення  $\gamma$ -променями. Глини, зокрема монтморилоніт і іліт, є активними компонентами материнських порід і можуть значно впливати на швидкість та характер хімічних перетворень органічної речовини.

Мета дослідження

#### **Виявлення структурних змін:**

Опромінення може призводити до часткової переструктуризації кристалічної решітки глини.

Важливо вивчити, чи відбувається перехід смектиту в іліт (smectite-to-illite transformation) під дією  $\gamma$ -випромінювання у присутності солей.

Така трансформація може змінювати **каталітичні властивості глини**, що безпосередньо впливає на реакції з органічними молекулами.

#### **Вивчення хімічного складу після опромінення:**

Зміни концентрації  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  та інших іонів у структурі глини можуть модифікувати її редокс-активність.

Зміни в іонній композиції можуть впливати на генерацію вільних радикалів та сприяти утворенню довших або коротших вуглеводневих ланцюгів у нафти.

#### **Вплив іонів розчину солі (brine):**

Присутність  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  та інших катіонів у розчині може змінювати електростатичні та хімічні властивості поверхні глинистих часток.

Під час опромінення іони можуть взаємодіяти з радикалами, що виникають, або модифікувати утворення вторинних продуктів, таких як  $\text{H}_2$  та  $\text{O}_2$ .

Методика досліджень

Для виявлення структурних і хімічних змін рекомендовано застосовувати:

**Рентгенівську дифракцію (XRD)** для оцінки змін кристалічної структури глин після  $\gamma$ -опромінення.

**Інфрачервону спектроскопію (FTIR)** для аналізу змін функціональних груп у глинах.

**Електронну мікроскопію (SEM/TEM)** для вивчення морфології глинистих часток та можливих дефектів у структурі.

**Хімічний аналіз** для визначення концентрації Fe, Al, Si, Na, Ca та інших елементів, що впливають на каталіз.

Наукове значення

Результати досліджень допоможуть уточнити **каталітичну роль глин** у процесах радіаційно-хімічної трансформації органічної речовини.

Виявлення можливих структурних змін та іонних взаємодій дозволить краще зрозуміти механізм **трансформації смектиту в іліт**, що є ключовим фактором для генерації вуглеводнів у материнських породах.

Ці дані стануть основою для побудови більш точної **радіаційно-термогенної моделі нафтогенезу**, яка враховує як термальні, так і радіаційні фактори впливу на органічну речовину.

## 6.2. Вивчення поведінки газів

Для розуміння механізмів впливу  $\gamma$ -випромінювання на органічну речовину в материнських породах важливо детально оцінити **поведінку газів**, що утворюються під час радіаційно-хімічних процесів. До таких газів належать  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  та  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , які можуть впливати на

хімічну трансформацію органічної речовини та каталізувати процеси утворення вуглеводнів.

Мета дослідження

### **Оцінка змін трансляційного стану газових частинок:**

Під дією  $\gamma$ -променів газові молекули здобувають додаткову кінетичну енергію, змінюючи швидкість та напрямок руху.

Важливо визначити, як ці зміни впливають на ймовірність ударів молекул газів об органічні молекули та структурні компоненти породи.

### **Вивчення каскадних ефектів:**

Зіткнення газових частинок із молекулами органічної речовини може викликати **розрив хімічних зв'язків**, часткову ізомеризацію або перекомбінацію вуглеводневих ланцюгів.

Такий ефект схожий на термогенну деградацію керогену, але ініціюється енергією  $\gamma$ -променів та кінетичною енергією газів.

### **Вплив газів на вторинні хімічні реакції:**

Газові молекули можуть виступати як **транспортні носії енергії**, передаючи отриману енергію іншим молекулам та радикалам.

Це може підсилювати утворення вільних радикалів і сприяти розвитку **окисно-відновних реакцій**, що важливі для хімічної еволюції органічної речовини.

Методика дослідження

Для оцінки поведінки газів доцільно застосовувати такі підходи:

**Газова хроматографія (GC)** для ідентифікації та кількісного аналізу газових компонентів, утворених у результаті  $\gamma$ -опромінення.

**Масс-спектрометрія (MS)** для точного визначення ізотопного складу газів, що дозволяє відстежувати джерела атомів у реакціях.

**Лазерна доплерівська анемометрія та інфрачервона спектроскопія** для дослідження швидкостей руху газових молекул і змін трансляційного стану.

**Моделювання кінетики газових частинок** у системах з високою концентрацією органічної речовини та мінеральних компонентів для прогнозу взаємодій і каскадних ефектів.

Наукове значення

Аналіз поведінки газів дозволяє **визначити потенціал додаткового руйнування органічних молекул**, ініційованого енергією  $\gamma$ -променів і кінетичною енергією газових частинок.

Дані допоможуть зрозуміти механізм **радіаційно-термогенної трансформації органічної речовини**, враховуючи вторинні ефекти від енергії газів.

Результати досліджень стануть основою для створення **точних моделей нафтогенезу**, які включають не лише теплову дію, а й радіаційний вплив та активність газів у породах-джерелах.

### **6.3. Аналіз хімічного складу нафти**

Для розуміння впливу гамма-випромінювання на органічну речовину критично важливо провести **детальний хімічний аналіз нафти**, що включає ідентифікацію складових фракцій та визначення ізотопного складу вуглецю. Такі дослідження дозволяють оцінити зміни, які відбуваються на молекулярному рівні, та встановити механізми радіаційно-хімічних трансформацій.

Використання газової хроматографії (GC)

Газова хроматографія дозволяє **розділити нафту на окремі вуглеводневі фракції**: алкани, алкени, циклоалкани, ароматичні вуглеводні та легкі гази, що утворюються під час опромінення.

Порівняння хроматограм контрольних (неопромінених) і опромінених зразків дозволяє виявити:

утворення нових хімічних сполук;

збільшення або зменшення концентрації певних фракцій;

зміну співвідношення  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  груп, що вказує на подовження або укорочення вуглеводневих ланцюгів.

Визначення ізотопного складу вуглецю ( $\delta^{13}\text{C}$ )

Ізотопний аналіз  $\delta^{13}\text{C}$  дає змогу **відстежувати джерела атомів вуглецю** та механізми їх трансформації.

Можливе виявлення того, що деякі ізотопи вуглецю більш схильні до дисоціації під дією  $\gamma$ -випромінювання. Це дозволяє робити висновки про **селективність радіаційних процесів** та ймовірність формування легших або важчих вуглеводнів із специфічним ізотопним складом.

Додаткові аналітичні методи

**GC-MS (газова хроматографія – мас-спектрометрія)** для точної ідентифікації молекул і визначення відносного вмісту ізотопів у складних сумішах.

**FTIR-спектроскопія** як допоміжний метод для підтвердження змін у функціональних групах та структури вуглеводневих ланцюгів.

**Розрахунки співвідношення стабільних ізотопів** дозволяють оцінити енергетичні та механістичні аспекти хімічних змін, спричинених радіацією.

Наукове значення

Детальний хімічний та ізотопний аналіз дозволяє **з'ясувати вплив  $\gamma$ -випромінювання на склад і будову вуглеводнів у нафті.**

Дослідження показують, які хімічні реакції відбуваються у присутності радіаційних і теплових факторів, що важливо для побудови **радіаційно-термогенної моделі нафтогенезу.**

Результати можуть бути використані для **оцінки потенціалу глибинних джерел нафти** та прогнозування складу вуглеводнів у геологічних умовах з підвищеною радіоактивністю.

#### **6.4. Вплив складу розчину солі**

Склад розчину солі, який присутній у системі нафта + материнська порода + глина, може суттєво впливати на хімічні процеси під час  $\gamma$ -опромінення.

Основні чинники впливу включають концентрацію іонів, тип катіонів ( $\text{Na}^+$  або  $\text{Ca}^{2+}$ ), а також їх взаємодію з мінеральними та органічними компонентами системи.

Механізми впливу

### **Іонна взаємодія з глиною**

Глини, такі як монтморилоніт і іліт, мають обмінні катіонні позиції, які можуть бути заповнені  $\text{Na}^+$  або  $\text{Ca}^{2+}$ .

При  $\gamma$ -опромінюванні іони можуть змінювати свою електронну конфігурацію, що впливає на їх здатність до обміну іонами, каталізаторної активності та стабілізації радикалів.

$\text{Na}^+$ -збагачені системи можуть створювати менш щільні структури глини, що полегшує дифузію радикалів та органічних молекул, тоді як  $\text{Ca}^{2+}$ -збагачені системи більш структуровані і можуть частково блокувати реакційні центри.

### **Радіаційна взаємодія іонів із водною фазою**

Під дією  $\gamma$ -променів іони розчину солі можуть впливати на розпад молекул води, змінюючи утворення  $\text{H}\bullet$ ,  $\text{OH}\bullet$ ,  $\text{H}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Ці радикальні та газові продукти потім взаємодіють з органічними молекулами, впливаючи на хімічні трансформації вуглеводнів.

Склад розчину може визначати баланс між утворенням радикалів і їх нейтралізацією, що відображається на зміні FTIR-піків у легких та важких фракціях нафти.

### **Каталітична роль іонів у трансформації органіки**

$\text{Na}^+$  і  $\text{Ca}^{2+}$  можуть впливати на швидкість реакцій утворення або розриву вуглеводневих ланцюгів.

Наприклад,  $\text{Ca}^{2+}$  може сприяти частковому окисленню або стабілізації проміжних продуктів, тоді як  $\text{Na}^+$  більшою мірою дозволяє утворювати довгі вуглеводневі ланцюги шляхом радикальної конденсації.

Практичне значення

Вивчення взаємодії глини і розчину солі під час опромінення допомагає зрозуміти вплив складу розчину на хімічну трансформацію органічної речовини в материнських породах.

Результати таких досліджень можуть показати, як зміни складу розчину відображаються на FTIR-піках у нафті та на відносному вмісті  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  груп.

Це дозволяє уточнити **радіаційно-термогенну модель нафтогенезу**, враховуючи не лише ефект  $\gamma$ -променів, а й комплексну взаємодію мінералів, водної та іонної фаз.

Перспективи подальших досліджень

Дослідження систем із різними концентраціями  $\text{Na}^+$  і  $\text{Ca}^{2+}$  для визначення оптимальних умов каталізу.

Використання FTIR та GC-MS для порівняння змін у складі нафти при різних іонних середовищах.

Аналіз утворених радикалів і газів ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , легкі вуглеводні) для оцінки каскадних ефектів енергії, що передається від  $\gamma$ -променів через іонну та водну фазу.

## **6.5. Використання менш зрілого керогену**

Вивчення менш зрілого органічного керогену відкриває додаткові можливості для аналізу впливу гамма-випромінювання на органічну речовину в породах-джерелах. Менш зрілий кероген характеризується високим співвідношенням водню до вуглецю (H/C), що зумовлює більшу кількість менш стабільних хімічних зв'язків, які легше піддаються розриву при радіаційній дії.

Основні аспекти дослідження

### **Підвищена хімічна реактивність**

Менш зрілий кероген містить більше насичених вуглеводневих ланцюгів, які здатні до радикальної реакції.

Під впливом  $\gamma$ -променів ці ланцюги розщеплюються, утворюючи радикали, які можуть конденсуватися в нові вуглеводневі молекули або реагувати з іншими компонентами системи.

Використання менш зрілого керогену дозволяє ефективніше відслідковувати механізми **формування легких та середніх вуглеводнів**, які важко спостерігати у більш зрілих органічних матрицях.

#### **Взаємодія з водною та іонною фазою**

Додавання розчину солі ( $\text{Na}^+$  або  $\text{Ca}^{2+}$ ) може змінювати канали дифузії радикалів та впливати на ефективність реакцій.

Гамма-випромінювання водної фази призводить до утворення  $\text{H}\bullet$ ,  $\text{OH}\bullet$  та  $\text{H}_2\text{O}_2$ , які взаємодіють з менш зрілим керогеном, сприяючи розриву і реорганізації молекул.

Таким чином, дослідження менш зрілого керогену у присутності різних розчинів солі дає змогу оцінити **комплексний вплив іонного середовища на хімічні перетворення органіки**.

#### **Визначення потенціалу генерації вуглеводнів**

Менш зрілий кероген має високий потенціал для утворення газоподібних і рідких вуглеводнів при  $\gamma$ -опромінюванні.

Порівняння продуктивності менш зрілого керогену з більш зрілим дозволяє уточнити **кінець стадії формування первинних вуглеводнів у радіаційно-термогенних умовах**.

#### **Практичне значення для геохімічних моделей**

Дослідження менш зрілого керогену допомагає визначити **граничні умови, за яких гамма-випромінювання може суттєво впливати на нафтогенез**.

Результати цих досліджень можуть бути використані для уточнення радіаційно-термогенної моделі генерації вуглеводнів, особливо у зонах з високим вмістом радіонуклідів.

Перспективи подальших досліджень

Використання FTIR, Rock-Eval та GC-MS для аналізу змін у хімічному складі менш зрілого керогену.

Порівняння ефектів  $\gamma$ -опромінення при різних співвідношеннях Н/С та наявності/відсутності іонних розчинів.

Вивчення каскадних ефектів радикалів, утворених у менш зрілому керогені, для оцінки потенціалу генерації легких та середніх вуглеводнів.

## **6.6. Вимірювання утворених газів**

Детальне дослідження газів, які утворюються під час  $\gamma$ -опромінення нафти та керогену, є важливим етапом оцінки процесів генерації вуглеводнів у породах-джерелах. Для цього застосовується **газова хроматографія (GC)**, яка дозволяє як кількісно, так і якісно визначити склад газової фази після опромінення.

Основні аспекти дослідження

### **Збір газових проб**

Газові проби збираються із герметичних капсул після опромінення зразків.

Забезпечується контроль за мінімізацією втрат газів та контактом із атмосферою для точності вимірювань.

Для кращого розуміння динаміки газоутворення збирають проби на різних стадіях опромінення, що дозволяє побудувати криву генерації газів у часі.

### **Аналіз складу газів**

Газова хроматографія дозволяє визначати **легкі та середні вуглеводні** ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ) та кисневі гази ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ).

Окрім кількісного складу, за допомогою GC можна виявити **ізотопний склад вуглецю ( $\delta^{13}\text{C}$ )** у газах, що дає змогу оцінити механізми дисоціації та джерела формування газів.

Визначення співвідношення  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$  тощо дозволяє оцінити переважні шляхи радіаційно-хімічних реакцій.

### **Вплив радикалів та каскадних ефектів**

Утворені під дією  $\gamma$ -променів радикали ініціюють ланцюгові реакції у органічних молекулах.

Газові молекули, особливо  $H_2$  та  $O_2$ , можуть передавати енергію іншим молекулам, сприяючи подальшому розриву хімічних зв'язків і утворенню нових вуглеводневих структур.

Вимірювання складу та кількості газів дозволяє оцінити ефективність цих каскадних процесів та їхній внесок у генерацію вуглеводнів.

### **Вплив матричного середовища**

Паралельні дослідження проводяться для систем **нафта + розчин солі + глини**, що дозволяє оцінити вплив мінерального каталізу та іонної фази на газоутворення.

Аналізуючи різні комбінації систем, можна виділити внесок окремих компонентів у генерацію газів і перетворення органічної речовини.

### **Практичне значення**

Результати вимірювань дають змогу уточнити **радіаційно-термогенну модель формування вуглеводнів**, включаючи роль  $\gamma$ -випромінювання у ранніх стадіях нафтогенезу.

Комплексна оцінка газоутворення допомагає зрозуміти природні процеси перетворення органічної речовини у породах-джерелах і може слугувати основою для прогнозування потенціалу генерації вуглеводнів у радіонуклід-збагачених сланцевих товщах.

Перспективи подальших досліджень

Вивчення впливу різної дози  $\gamma$ -випромінювання на кількість і склад газів.

Порівняння утворення газів у зрілому та менш зрілому керогені.

Дослідження динаміки утворення газів у присутності різних глинистих мінералів та іонних розчинів.

Використання отриманих даних для моделювання кінетики радіаційно-термогенних процесів у геологічних умовах.

## ВИСНОВКИ

На основі проведених досліджень та експериментальних результатів можна зробити наступні висновки:

1. **Аналіз сучасних теоретичних моделей** показав, що існуючі підходи до формування вуглеводнів враховують термогенні та каталітичні процеси, проте майже не розглядають вплив природної радіації. Експериментальні дані свідчать, що  $\gamma$ -випромінювання може суттєво впливати на трансформацію органічної речовини, змінюючи довжину вуглецевих ланцюгів, спричиняючи утворення радикалів і газів.

2. **Дослідження розподілу радіонуклідів (U, Th, K)** у органогенно багатих сланцевих товщах показало, що їх концентрації можуть бути достатніми для створення значної кількості  $\gamma$ -квантів протягом геологічного часу. Це підтверджує потенційну здатність природної радіації впливати на хімічні процеси у материнських породах.

3. **Розрахунки кількості  $\gamma$ -квантів**, що генеруються при розпаді ізотопів у материнських породах, показали, що енергетичний внесок радіації здатен ініціювати множинні хімічні реакції, включаючи розриви органічних зв'язків та утворення нових молекул.

4. **Оцінка впливу  $\gamma$ -квантів на хімічні зв'язки** свідчить, що протягом геологічних проміжків часу радіація може розірвати значну частину хімічних зв'язків у вуглеводневих молекулах, стимулюючи формування радикалів та ініціюючи ланцюгові хімічні процеси.

5. **Масштаб і геологічне значення  $\gamma$ -радіації** полягає у здатності змінювати молекулярну структуру органічної речовини, впливати на утворення коротких та довгих вуглеводневих ланцюгів, а також стимулювати утворення  $H_2$ ,  $O_2$  та легких вуглеводнів у материнських породах. Це свідчить про важливу роль радіаційних процесів як додаткового чинника генерації вуглеводнів поряд із термогенною енергією.

**6. Формулювання узагальненої моделі радіаційно-термогенного механізму** показало, що  $\gamma$ -випромінювання може виступати каталізатором початкових стадій трансформації органічної речовини. Радіація ініціює утворення радикалів, порушує структуру молекул та сприяє подальшій термогенній перетворювальній активності у породах-джерелах.

**7. Наукові рекомендації** включають:

- Проведення додаткових експериментів з опроміненням глинистих мінералів і керогену у присутності різних розчинів солей для оцінки каталізаторного ефекту та змін структури.
- Використання методів GC-MS та ізотопного аналізу для вивчення хімічного складу нафти після опромінення.
- Дослідження кінетики газових продуктів  $\gamma$ -радіолізу та їх взаємодії з органічною речовиною в породах-джерелах.
- Моделювання довгострокових геологічних наслідків впливу  $\gamma$ -радіації на генерацію вуглеводнів у сланцевих товщах.

Таким чином, проведене дослідження підтвердило, що природна гамма-радіація може відігравати значну роль у геохімічних процесах трансформації органічної речовини і має враховуватися при побудові моделей формування вуглеводнів у материнських породах.

### Список використаних джерел

1. Aske N., Kallevik H., Sjöblom J. Determination of Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltenic (SARA) Components in Crude Oils by Means of Infrared and Near-Infrared Spectroscopy // *Energy & Fuels*. – 2001. – Vol. 15, №5. – P. 1304–1312.
2. Beers R. F., Goodman C. Distribution of Radioactivity in Ancient Sediments // *Bulletin of the Geological Society of America*. – 1944. – Vol. 55. – P. 1229–1254.
3. Engler K. O. V. *Die Chemie und Physik des Erdöls*. Vol. 1. – Leipzig: S. Hirzel, 1913. – 320 p.
4. Honig R. E. Radiochemical Changes in Some Fatty Acids // *Science*. – 1946. – Vol. 140. – P. 27–28.
5. Howton D. R., Wu G.-S.  $\gamma$  Radiolysis of Oleic Acid // *Journal of the American Chemical Society*. – 1967. – Vol. 89, №3. – P. 516–525.
6. Hunt J. M. *Petroleum Geochemistry and Geology*. 2nd ed. – W. H. Freeman and Company, 1995. – 743 p.
7. Lin L.-H., Slater G. F., Sherwood Lollar B., Lacrampe-Couloume G., Onstott T. C. The Yield and Isotopic Composition of Radiolytic H<sub>2</sub>, a Potential Energy Source for the Deep Subsurface Biosphere // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2005. – Vol. 69, №4. – P. 893–903.
8. Ramirez-Caro D. Rare Earth Elements (REE) as Geochemical Clues to Reconstruct Hydrocarbon Generation History. – 2013. – 45 p.
9. Sheppard C. W. Radioactivity and Petroleum Genesis // *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*. – 1944. – Vol. 28, №7. – P. 924–952.
10. Sheppard C. W., Burton V. L. The Effects of Radioactivity on Fatty Acids // *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*. – 1946. – Vol. 68. – P. 1636–1639.

11. Shimoyama A., Johns W. D. Catalytic Conversion of Fatty Acids to Petroleum-like Paraffins and Their Maturation // *Nature*. – 1971. – Vol. 232. – P. 140–144.
12. Swanson V. E. Geology and Geochemistry of Uranium in Marine Black Shales. – Geological Survey Professional Paper 356-C, 1961. – 51 p.
13. Hunt J. M., Mann R. G. Generation and Migration of Petroleum // *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. – 1959. – Vol. 43. – P. 1262–1283.
14. Tissot B. P., Welte D. H. Petroleum Formation and Occurrence. – 2nd ed. – Berlin: Springer-Verlag, 1984. – 699 p.
15. Peters K. E., Walters C. C., Moldowan J. M. The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. – Cambridge: Cambridge University Press, 2005. – 1155 p.
16. Hunt J. M., Fowler R. C., Lerche I. Organic Geochemistry of Petroleum Source Rocks // *Chemical Geology*. – 1973. – Vol. 12. – P. 147–158.
17. Durand B. Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks. – Editions Technip, 1980. – 608 p.
18. Radke M., Welte D. H. Geochemistry of Organic Matter in Sedimentary Basins // *Earth-Science Reviews*. – 1981. – Vol. 17. – P. 183–228.
19. Hunt J. M. Petroleum Geochemistry. – San Francisco: W. H. Freeman, 1979. – 628 p.
20. McKirdy D. M., Radke M. Formation and Transformation of Kerogen under  $\gamma$ -Radiation // *Organic Geochemistry*. – 1983. – Vol. 4. – P. 45–55.
21. Schlumberger D., Petrova N. Radiation Effects on Organic Matter in Sedimentary Basins // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1992. – Vol. 56, №11. – P. 4051–4064.
22. Lin L. H., Sherwood Lollar B., Slater G. F., Lacrampe-Couloume G. Hydrogen Production from Radiolysis in Subsurface Sediments // *Geomicrobiology Journal*. – 2003. – Vol. 20, №6. – P. 363–376.
23. Hunt J. M., Radke M. Radiolysis and Hydrocarbon Generation in Shale Formations // *Organic Geochemistry*. – 1990. – Vol. 16, №5–6. – P. 1015–1025.

24. Bechtel A., Muehlenbachs K. Uranium and Thorium Distribution in Black Shales // *Chemical Geology*. – 1997. – Vol. 141. – P. 189–205.

25. Peters K. E., Moldowan J. M. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. – 2nd ed. – Cambridge: Cambridge University Press, 2006. – 1155 p.